

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ВЕРМЛАНДИТА

© 2025 г. Д. чл. Е. С. Житова*

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
б-р Пуйна 9, Петропавловск-Камчатский, 683006, Россия*** e-mail: zhitova_es@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.04.2025

После доработки: 04.05.2025

Принята к публикации: 05.05.2025

В работе рассмотрены кристаллохимические особенности минералов группы вермландита, которые отнесены к двум структурным типам — мотукореаитовому и вермландитовому. Путем сравнения геометрических параметров подъячек и топологии металл-гидроксильных слоев для минералов с разными анионами показано отсутствие адаптивности металл-гидроксильного слоя к заряду и/или геометрии межслоевого аниона. Кристаллические структуры минералов группы вермландита, как и других слоистых двойных гидроксидов, состоят из «жестких» металл-гидроксильных слоев, передающих заряд (валентные усилия) отрицательно заряженным (анион-водным или анион-катион-водным) слоям через систему водородных связей, в которой кислород металл-гидроксильного слоя — донор, а акцепторами выступают анионы, молекулы воды и, как в случае минералов группы вермландита, катионные комплексы $A(H_2O)_6$, расположенные между металл-гидроксильными слоями. В отличие от большинства слоистых двойных гидроксидов, межслоевое расстояние в минералах группы вермландита и их синтетических аналогов не показывает как линейной зависимости от заряда, так и линейной связи с размером межслоевого катиона A (хотя это постулировалось ранее). Это вызвано тем, что межслоевое расстояние в данном случае определяется главным образом (1) зарядом слоя, то есть высотой просвета между слоями двух типов, и (2) высотой анион-катион-водных слоев, а именно высотой сульфатных тетраэдров, расположенных на двух уровнях (по координате z) и связанных с остальными структурными блоками водородными связями. Наложение этих параметров приводит к нелинейному характеру зависимости d_{00n} от заряда слоя и размера катиона A . Линейная корреляция наблюдается между радиусом двухвалентного катиона (r) и параметром подъячейки a' (диапазон 3.05–3.35 Å), согласно уравнению $a' = 0.9614r + 2.2328$ ($R^2 = 0.99$), что можно использовать для диагностики слоистых двойных гидроксидов с $M^{3+} = Al$. Межслоевые расстояния минералов группы вермландита и их синтетических аналогов лежат в диапазоне 10.9–11.4 Å. Карчевскиит, который по кристаллографическим характеристикам не соответствует остальным членам группы, требует ревизионного исследования.

Ключевые слова: вермландит, эрссонит, натроглаукокеринит, шигаит, никишерит, мотукореаит, карчевскиит, гидроталькит, слоистые двойные гидроксиды

DOI: 10.31857/S0869605525030074

ВВЕДЕНИЕ

Группа вермландита (табл. 1) входит в состав надгруппы гидроталькита, которая объединяет природные слоистые двойные гидроксиды (СДГ) (Mills et al., 2012).

Минералы группы вермландита выделены по следующим критериям: (1) одновременное присутствие межслоевых сульфатных групп, молекул воды и комплексов $[A(H_2O)_6]$, где $A = Na^+$, Ca^{2+} , Sr^{2+} или другие крупные катионы; (2) большое межслоевое расстояние, которое составляет $\sim 11 \text{ \AA}$; тогда как (3) соотношение $M^{2+}: M^{3+}$ может варьировать (где M^{2+} — двухвалентный катион, M^{3+} — трехвалентный катион) (Mills et al., 2012).

Первое описание минералов группы вермландита датируется 1930-ми гг. (Dittler, Koeschlin, 1932), однако надежная характеристика таких фаз с последующим официальным утверждением их Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА как самостоятельных минеральных видов стала возможна лишь в 1970-х гг. (табл. 1).

Первым среди минералов этой группы был описан собственно вермландит $Mg_7Al_2(OH)_{18}[Ca(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, обнаруженный в образцах из Лонгбана — метаморфизованного марганцево-железного месторождения в округе Вермланд в Швеции (Mooge, 1971); для него же впервые среди членов этой группы выполнено структурное определение (Rius, Allmann, 1984) (табл. 2).

Fe^{3+} -аналог вермландита — эрссонит $Mg_7Fe_2^{3+}(OH)_{18}[Ca(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ был открыт существенно позже в образцах из того же месторождения (Zhitova et al., 2021). В настоящий момент помимо двух описанных выше минералов к группе вермландита отнесено еще 6 минеральных видов: никшерит, шигаит, мотукореаит, карчевскиит, натроглаукокеринит и пельманнит, отличающиеся от вермландита отношением $M^{2+}: M^{3+}$, которое составляет 2:1 (вместо 3.5:1), и межслоевым катионом: $A = Sr$ для карчевскиита и $A = Na$ для остальных пяти минералов (табл. 1).

В наши дни интерес к вермландитоподобным соединениям существенно повысился со стороны материаловедов ввиду наличия одновременно анионо- и катионообменных свойств. Это открывает возможности создания материалов с новыми функциональными свойствами, которые могут быть использованы для концентрирования щелочных и щелочноземельных металлов, включая сорбцию радиоактивного Cs из растворов (Christiansen et al., 2014).

Синтез вермландитоподобных соединений и их структурная характеристика впервые выполнены для соединения $Fe_6^{II}Fe_3^{III}(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Christiansen et al., 2009) из группы так называемой «зеленой ржавчины» — green rust (Chaves, 2005; Génin et al., 2006). Позже были получены аналогичные соединения с межслоевыми катионами K, Rb и Cs (Christiansen et al., 2014). Совсем недавно синтезированы аналоги мотукореаита, натроглаукокеринита и шигаита, а также их Li-, K- и Cs/ NH_4 -замещенные формы (табл. 1) (Sotiles et al., 2018, 2020, 2022; Sotiles, Wypych, 2022).

Целью нашего исследования является систематизация данных о строении (кристаллических структурах) природных и синтетических вермландитоподобных фаз как быстрорастущего класса СДГ с новыми функциональными свойствами.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ГИДРОТАЛЬКИТА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Вермландит $Mg_7Al_2(OH)_{18}[Ca(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и эрссонит $Mg_7Fe_2^{3+}(OH)_{18}[Ca(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в месторождении Лонгбан являются низкотемпературными гидротермальными минералами. Оба они имеют отношение $M^{2+}: M^{3+} = 7:2$ (или 3.5:1), которое нехарактерно для других минералов надгруппы гидроталькита. Синтетические аналоги у этих минералов неизвестны.

Мотукореаит $Mg_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ впервые был описан как цемент в базальтовых вулканических туфах на о. Браунс в Новой Зеландии

Таблица 1. Минералы группы вермландита и их синтетические аналоги
Table 1. Wermlandite group minerals and their synthetic analogues

| Минерал | Химическая формула | Литературная ссылка | Синтетический аналог | Литературная ссылка |
|-----------------------------------|--|---|--|---|
| Вермландит | $Mg_7Al_2(OH)_{18}[Ca(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ | Moore, 1971 | Нет | — |
| Эрссонит | $Mg_2Fe^{III}(OH)_{18}[Ca(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ | Zhitova et al., 2021 | | |
| Мотукореаит ⁽¹⁾ | $Mg_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | Rodgers et al., 1977 | Да + Li- и K-аналоги | Sotiles et al., 2018 |
| Натроглаукокеринит ⁽¹⁾ | $Zn_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | Dittler, Koechlin (1932); Raade et al. (1985) | Да + Li-, K- и Cs/ NH ₄ -аналоги | Sotiles et al., 2018; Sotiles, Wypych, 2022 |
| Никишерит | $Fe_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | Huminicki, Hawthorne, 2003 | Да | Dideriksen et al., 2022 |
| Шигаит | $Mn_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | Соопер, Hawthorne, 1996 | Да + Li-, K- и Cs/ NH ₄ -аналоги | Sotiles et al., 2018; Sotiles, Wypych, 2022 |
| Карчевскиит | $Mg_{18}Al_9(OH)_{54}Sr_5(CO_3)_2PO_4(OH)_2O \cdot H_2O$ | Бритвин и др., 2007 | Нет | — |
| Пельманнит | $Ca_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | Britvin et al., 2022 | | |

Примечание. ⁽¹⁾ Имеют, согласно данным ММА, статус минеральных видов, требующих дополнительного исследования (questionable).

Таблица 2. Кристаллографические характеристики минералов группы вермландита и их синтетических аналогов с известными кристаллическими структурами⁽¹⁾

Table 2. Crystallographic parameters of wermlandite group minerals and their synthetic analogues with determined crystal structures

| Параметр | Вермландит | Эрссонит | Шигаит | Никишерит | Мотукореаит | Натроглаукокеринит | Пельманнит | Карчевскиит | Синтетическое соединение ⁽²⁾ |
|-----------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------|---------------------|----------------------------------|---|
| | | | | | | | | | |
| Пр. группа | <i>P</i> -3с1 | <i>P</i> -3с1 | <i>R</i> -3 | <i>R</i> -3 | <i>R</i> -3 <i>m</i> | <i>P</i> -3 | <i>R</i> -3 | ? ⁽²⁾ | <i>P</i> -3 |
| <i>a</i> , Å | 9.303 | 9.355 | 9.512 | 9.347 | 9.172 | 9.191—9.199 | 3.082 | 9.964 | 16.055 |
| <i>c</i> , Å | 22.570 | 22.546 | 33.074 | 33.000 | 33.51 | 33.53—33.56 | 11.116 | 30.22 | 25.66 |
| <i>a'</i> , Å | 3.101 | 3.118 | 3.171 | 3.116 | 3.057 | 3.063—3.066 | 3.082 | 3.321 | 3.09 |
| <i>d</i> ₀₀₁ , Å | 11.28 | 11.28 | 11.02 | 11.00 | 11.17 | 11.17—11.19 | 11.12 | 10.12 | 8.52 |
| Политип | 2 <i>T</i> | 2 <i>T</i> | 3 <i>T</i> | 3 <i>T</i> | 3 <i>T</i> | 1 <i>T</i> ? | 1 <i>T</i> ? | ? | ? |
| Литературная ссылка | Rius, Allmann, 1984 | Zhitova et al., 2021 | Соопер, Hawthorne, 1996 | Huminicki, Hawthorne, 2003 | Rius, Placzek, 1986 | Wachowiak, Pieczka, 2016 | Witzke et al., 1995 | Britvin et al., 2022 и др., 2007 | Christiansen et al., 2009 |

Примечание. ⁽¹⁾ Химическая формула этого соединения $Fe_6^{II}Fe^{III}_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;

⁽²⁾ Пространственная группа достоверно неизвестна, поскольку кристаллическая структура не определена.

(Rodgers et al., 1977). Впоследствии на образцах из Средиземноморья показано, что мотукореит является распространенным продуктом изменения подводных базальтов (Zamagreño et al., 1989). Кристаллическая структура мотукореита определена на материале из Средиземноморья (Rius, Plana, 1986; табл. 2). Недавно мотукореит был также описан в эвапоритовых отложениях, где его образование связано с диагенетическими/метаморфическими процессами (Wachowiak, Pieczka, 2016). Синтетический аналог мотукореита получен гидротермальным методом при температуре 90 °C и рН в диапазоне от 3.5 до 9 (Sotiles et al., 2018).

Натроглауккеринит $Zn_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ описан на образцах из рудного района Лаврион (Аттика, Греция) (Dittler, Koechlin, 1932; Raade et al., 1985), где он образует почковидные агрегаты и псевдосталактиты. Там же описаны его аналоги с другими анионами: заккагнаит с карбонатным анионом $Zn_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$, новая фаза с хлор-анионом $Zn_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 3H_2O$ (Житова и др., 2025), цинковудвардит $Zn_{1-x}Al_x(OH)_2[SO_4]_{x/2} \cdot nH_2O$ ($x < 0.5$, $n < 3x/2$) (Witzke, Raade, 2000) и глауккеринит $Zn_{1-x}Al_x(OH)_2[SO_4]_{x/2} \cdot nH_2O$ ($x < 0.5$, $n > 3x/2$) (Raade et al., 1985) с сульфатным анионом. Кристаллическая структура натроглауккеринита неизвестна, и этот минерал отнесен к требующим дополнительного исследования, в т. ч. структурного: кроме того, его полное описание не было опубликовано. Натроглауккеринит имеет синтетический аналог, полученный при температуре 90 °C и рН в диапазоне от 3.5 до 9.5 (Sotiles et al., 2018).

Никишерит $Fe_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — низкотемпературный гидротермальный минерал. Его кристаллическая структура определена по данным монокристаллической рентгеновской дифрактометрии, данные приведены в табл. 2 (Humnicki, Hawthorne, 2003). Синтетический аналог получен методом соосаждения при комнатной температуре и рН = 7.

Шигаит $Mn_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ образуется в зоне окисления марганцевых руд. Его кристаллическая структура решена на материале из рудника Н'Чванинг, Куруман (Южная Африка) (Cooper, Hawthorne, 1996; см. табл. 2). Синтетический аналог получен гидротермальным методом при 90 °C и рН в диапазоне от 3.5 до 9 (Sotiles et al., 2018).

Карчевскиит $Mg_{18}Al_9(OH)_{54}Sr_2(CO_3)_9(H_2O)_6(H_3O)_5$ образует тесные сростания с квинтинитом $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ в карбонатитах Ковдорского комплекса (Кольский п-ов, Россия), где оба являются низкотемпературными гидротермальными минералами (Britvin et al., 2008). Кристаллическая структура его неизвестна, как и синтетический аналог.

Пелльманнит $Ca_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — Ca-Al член группы, открытый совсем недавно в пирометаморфических породах комплекса Хатрурим (пустыня Негев, Израиль), и полное описание минерала еще не опубликовано, но отмечено, что его кристаллическая структура определена (Britvin et al., 2022). Синтетический аналог пелльманнита неизвестен.

ТОПОЛОГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Кристаллические структуры минералов группы вермландита образованы чередованием слоев двух типов, связанных водородными связями (рис. 1): (1) металл-гидроксильные слои состава $\{M_7^II M_2^{III}(OH)_{18}\}^{2+}$ (вермландитовый структурный тип) или $\{M_6^II M_3^{III}(OH)_{18}\}^{3+}$ (мотукореитовый структурный тип) и (2) анион-катион-водные слои состава $\{Ca(H_2O)_6(SO_4)_2(H_2O)_6\}^{2-}$ (вермландитовый структурный тип) или $\{Na(H_2O)_6(SO_4)_2(H_2O)_6\}^{3-}$ мотукореитовый структурный тип).

Металл-гидроксильные слои сложены реберно связанными октаэдрами $M^{2+}(OH)_6$ и $M^{3+}(OH)_6$, формирующими триоктаэдрический (бруситоподобный) слой. Заряд

таких слоев контролируется содержанием трехвалентного катиона в слое, который и несет видоопределяющую функцию. В вермландитовом структурном типе (вермландит, эрссонит) металл-гидроксильный слой включает в себя четыре симметрично независимые позиции, три из которых заняты преимущественно двухвалентным катионом, а четвертая имеет смешанную заселенность с превалированием трехвалентного катиона над двухвалентным.

Распределение двух- и трехвалентных катионов в металл-гидроксильном слое укладывается в сверхструктуру 3×3 (рис. 1, а), которая нехарактерна для всех остальных

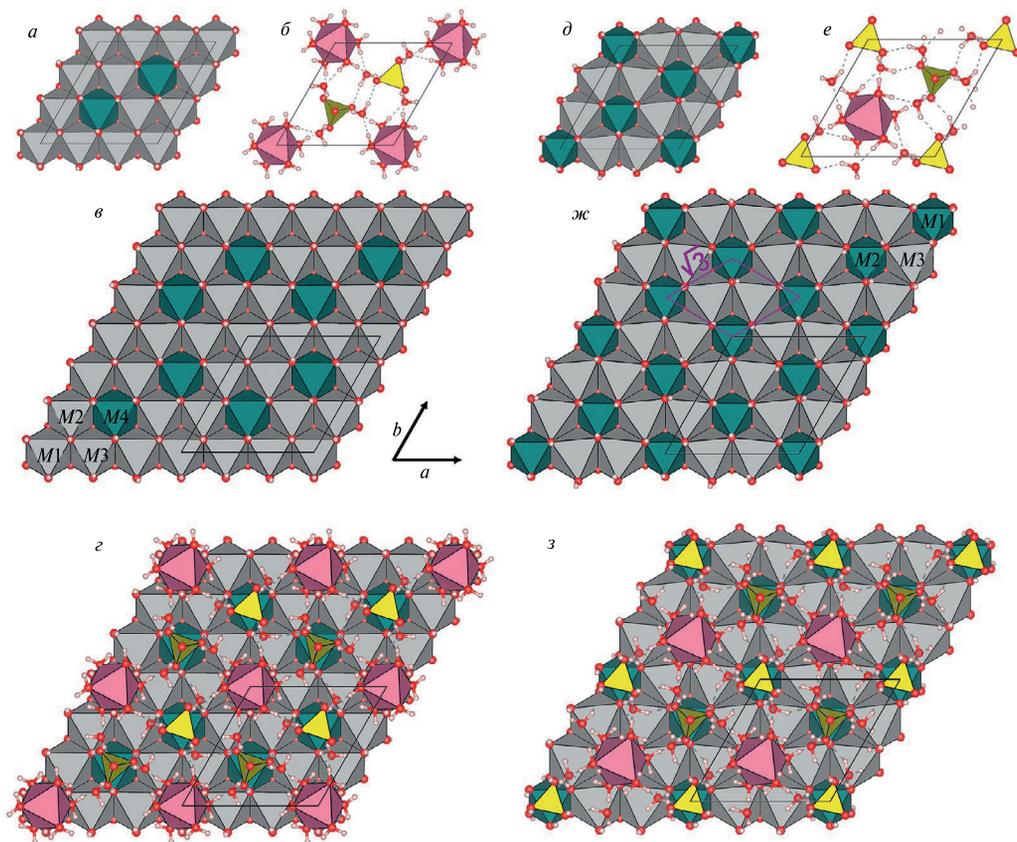


Рис. 1. Кристаллические структуры минералов группы вермландита: вермландитовый (слева) и мотукореитовый тип (справа). Металл-гидроксильный слой ($z = 0.1-0.2$) и анион-катион-водный слой ($z = 0.23-0.4$) в пределах одной элементарной ячейки (а, б — вермландит; д, е — шигаит); топология металл-гидроксильного слоя в пределах четырех элементарных ячеек (в — вермландит; ж — шигаит); топология металл-гидроксильного слоя в пределах четырех элементарных ячеек и наложенного на него анион-катион-водного слоя (з — вермландит; з — шигаит). M^{2+} — серый, M^{3+} — бирюзовый, О — красный, Н — белый; $A(H_2O)_6$ — розовый, SO_4 — желтый. Пунктирной линией показаны водородные связи; черной линией показаны элементарные ячейки.

Fig. 1. Crystal structures of minerals of the wermlandite group: wermlandite (left) and motukoreaite type (right). Metal-hydroxyl layer ($z = 0.1-0.2$) and anion-cation-water layer ($z = 0.23-0.4$) within one unit cell (a, b — wermlandite; d, e — shigaite); topology of the metal-hydroxyl layer within four unit cells (в — wermlandite; ж — shigaite); topology of the metal-hydroxyl layer within four unit cells and the anion-cation-water layer superimposed on it (з — wermlandite; з — shigaite). M^{2+} — gray, M^{3+} — turquoise, O — red, H — white; $A(H_2O)_6$ — pink, SO_4 — yellow. The dotted line shows hydrogen bonds; the black line shows the unit cells.

минералов надгруппы гидроталькита. В мотукореаитовом структурном типе (никишерит, шигаит, мотукореаит) трехвалентные катионы расположены в слоях согласно сотовой, или $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ сверхструктуре (рис. 1, ж), что приводит к отношению $M^{2+}: M^{3+} = 2:1$, которое широко распространена у СДГ с разным составом анионной части (табл. 3). Упорядочение двух- и трехвалентных катионов при отношении $M^{2+}: M^{3+} = 2:1$ широко регистрируется у природных (группы квинтинита, куалстибита) и синтетических СДГ. Наиболее распространенные составы металл-гидроксильных слоев с разными анионами охватывают $Zn_2Al(OH)_6$, $Ca_2Al(OH)_6$, $Mg_2Al(OH)_6$; менее распространены пары $Fe_2Al(OH)_6$ и $Mn_2Al(OH)_6$ (табл. 3).

Таблица 3. Металл-гидроксильные слои у минералов группы вермландита в сочетании с различными анионами

Table 3. Metal-hydroxide layers of wermlandite-group minerals in combination with various anions

| Минерал | $A(H_2O)_6, (SO_4)^{2-}$ | $(CO_3)^{2-}$ | Cl^- | $(SO_4)^{2-}$ | $Sb(OH)^-$ |
|---------------------|--------------------------|--|---|---|--------------|
| $Mg_7Al_2(OH)_{18}$ | Вермландит | Стехиометрия близка к гидроталькиту, $Mg_{6.75}Al_{2.25}(OH)_{18}$ * | — | — | — |
| $Mg_7Fe_2(OH)_{18}$ | Эрссонит | Стехиометрия близка к пироауриту, $Mg_{6.75}Fe_{2.25}(OH)_{18}$ * | Стехиометрия близка к айоваиту, $Mg_{6.75}Fe_{2.25}(OH)_{18}$ * | Стехиометрия близка к маунткейтиту, $Mg_{1-x}Fe_x^{3+}(OH)_2$, $x \sim 0.25$ и $n \sim 3x$ * | — |
| $Mg_6Al_3(OH)_{18}$ | Мотукореаит | Квинтинит | Хлормагальминит | — | — |
| | Карчевскиит | | | | |
| $Zn_6Al_3(OH)_{18}$ | Натроглауккеринит | Заккагнаит | Новая природная фаза из Лавриона | Цинковудвардит / глаукокеринит / цинкалюминит | Цинкалстибит |
| $Fe_6Al_3(OH)_{18}$ | Никишерит | Каресит | — | — | — |
| $Mn_6Al_3(OH)_{18}$ | Шигаит | Чармарит | | | |
| $Ca_6Al_3(OH)_{18}$ | Пельманнит | Карбокалюмит | Гидрокалюмит | Куцелит | — |

Примечание. Прочерк «—» означает, что минерал такого состава неизвестен. * Прямого аналога нет, дана формула металл-гидроксильного слоя у химически близкого минерала, рассчитанная на 9 октаэдров (по аналогии с минералами группы вермландита); при этом в минералах, отмеченных знаком *, сверхструктур, вызванных упорядочением двух- и трехвалентных катионов внутри металл-гидроксильных слоев, не регистрируется.

Анион-катион-водные слои у представителей вермландитового и мотукореаитового структурных типов топологически идентичны (рис. 1) и сложены октаэдрами $A(H_2O)_6$, тетраэдрами SO_4 и молекулами H_2O , соединенными посредством (горизонтальных) водородных связей, тогда как связь анион-катион-водных слоев с металл-гидроксильными слоями реализуется через (вертикальные) водородные связи (рис. 2). Сульфатные тетраэдры расположены на двух уровнях (по координате z): половина на верхнем уровне, где тетраэдры SO_4 повернуты базальной плоскостью к верхнему металл-гидроксильному слою, а другая половина на нижнем уровне, где тетраэдры SO_4 повернуты базальной плоскостью к нижнему металл-гидроксильному слою.

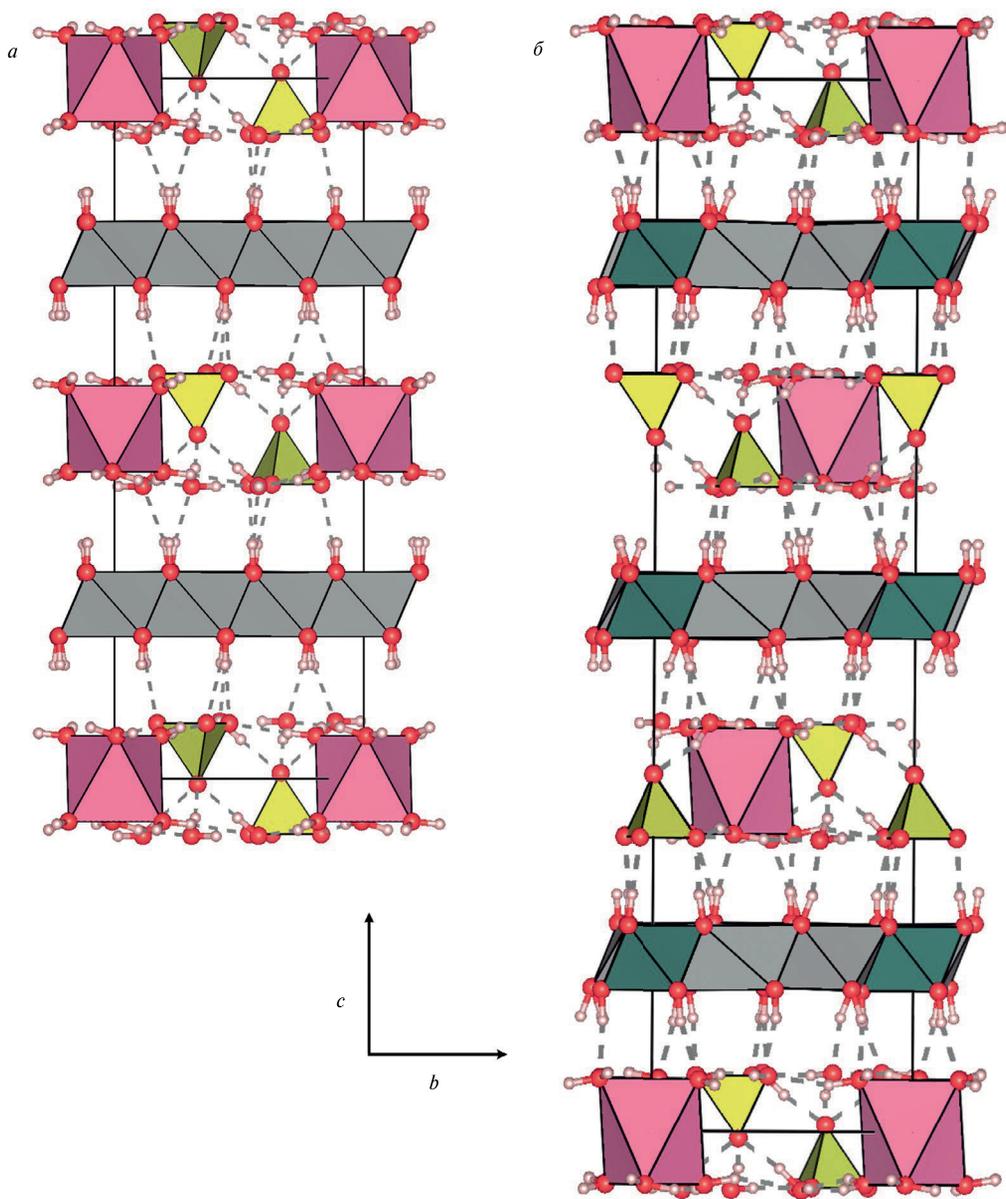


Рис. 2. Кристаллическая структура минералов группы вермландита: (а) двухслойный политип — 2Т или структурный тип вермландита и (б) трехслойный политип — 3Т или структурный тип мотукореаита. Легенда — как на рис. 1.

Fig. 2. Crystal structure of wermlandite-group minerals: (а) two-layer polytype, 2Т or wermlandite structure type, and (б) three-layer polytype, 3Т or motukoreaite structure type. Legend as in Fig. 1.

Базальные атомы кислорода тетраэдра SO_4 являются акцепторами для Н-связей, образуемых атомами водорода металл-гидроксильного слоя. Апикальный атом кислорода тетраэдра SO_4 связан с металл-гидроксильным слоем через межслоевые молекулы воды.

Все члены группы вермландита с известной кристаллической структурой характеризуются наличием сверхструктуры 3×3 в плоскости $xу$ (то есть параметром $a = 9.2\text{—}10.0 \text{ \AA}$, см. табл. 2), которая вызвана упорядоченным распределением полиэдров катион-анион-водного слоя, в то время как сверхструктура в плоскости металл-гидроксильного слоя может быть $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (для минералов с отношением $M^{2+}: M^{3+} = 2:1$) или 3×3 (для минералов с отношением $M^{2+}: M^{3+} = 3.5:1$).

В направлении слоистости расположение металл-гидроксильных слоев у членов группы вермландита идентично, что нехарактерно для других минералов надгруппы гидроталькита. Таким образом, межслоевое пространство может быть представлено как состоящее из искаженных октаэдров, включающих атомы водорода верхнего и нижнего металл-гидроксильных слоев (Bookin, Drits, 1993), что также нетипично для других минералов надгруппы гидроталькита. Политипное разнообразие минералов группы вермландита определяется различиями в чередовании анион-катион-водных слоев. В вермландитовом структурном типе чередование октаэдров $A(\text{H}_2\text{O})_6$ и тетраэдров SO_4 вдоль направления z идет по принципу зеркального отражения, что определяет ячейку как двухслойную, а политип как $2T$ (тригональный). В мотукореаитовом структурном типе чередование анион-катион-водных слоев идет со смещением октаэдров $A(\text{H}_2\text{O})_6$, тетраэдров SO_4 и молекул H_2O на $1/3$ по диагонали элементарной ячейки в плоскости $xу$ (рис. 1, $d-z$), и, таким образом, элементарная ячейка содержит три слоя, а политип обозначается как $3T$ (рис. 2).

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И ПОДЪЯЧЕЙКИ

От топологии кристаллических структур перейдем к метрическим характеристикам кристаллических структур минералов группы вермландита, таким как кратчайшее расстояние между двумя соседними атомами в металл-гидроксильном слое, то есть a' , и период повторяемости вдоль направления z , то есть межслоевое расстояние d_{00n} .

Металл-гидроксильные слои являются более жесткими структурными единицами, чем анион-водные или анион-катион-водные слои. Исходя из этого, можно ожидать отсутствие адаптивности металл-гидроксильного слоя под межслоевой анион, а именно его заряд и/или геометрию. Сравнение значений a' показывает интервал $3.05\text{—}3.07 \text{ \AA}$ для Mg-Al членов ($M^{2+}: M^{3+} = 2:1$), вариации значений вызваны примесями других катионов, главным образом, Fe; для карчевскиита обнаружено наибольшее значение $a' = 3.09 \text{ \AA}$, что может быть вызвано присутствием других примесных катионов (рис. 3). Для Zn-Al членов с $M^{2+}: M^{3+} = 2:1$ диапазон характерных значений a' смещен в область больших значений и составляет $3.065\text{—}3.085 \text{ \AA}$ (ионный радиус Zn 0.74 \AA против радиуса Mg 0.72 \AA). Среди минералов надгруппы гидроталькита известно по два Mn^{2+} -Al и Fe^{2+} -Al представителя: чармарит (группа квинтинита), шигаит (группа вермландита); каресит (группа квинтинита) и никишерит (группа вермландита) (табл. 4), и параметры a' практически идентичны для каждой пары. Наибольшие значения параметра a' характерны для Ca-Al членов ввиду большого ($r = 1.00 \text{ \AA}$) ионного радиуса Ca в семерной координации, диапазон значений от 3.32 до 3.34 \AA (рис. 3). Несмотря на некоторые вариации значения a' за счет примесей, данный параметр достаточно выдержан и отражает радиус видеоопределяющего двухвалентного катиона (или усредненный радиус двух- и трехвалентных катионов). Соответственно, параметр a' несет определенную диагностическую функцию.

Диапазон значений межслоевых расстояний d_{00n} для минералов группы вермландита составляет $11.0\text{—}11.3 \text{ \AA}$ (табл. 2, 5), в то время как для карчевскиита это значение существенно меньше и составляет 8.52 \AA [что в оригинальной работе объяснено дегидроксилизацией металл-гидроксильного слоя и соединением межслоевых атомов Sg с атомами кислорода металл-гидроксильного слоя напрямую без атомов

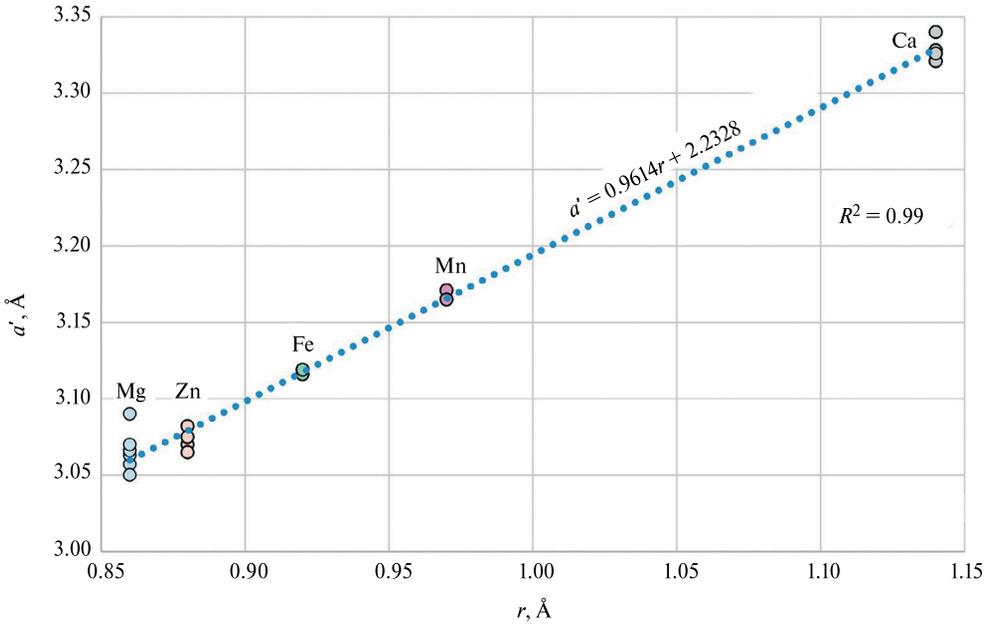


Рис. 3. Корреляция между параметром a' и радиусом (r) двухвалентного катиона для минералов группы вермландита (по данным табл. 4).

Fig. 3. Correlation between the subcell parameter a' and the Shannon crystal radius (r) of the divalent cation for minerals of the wermlandite group (according to data from Table 4).

Таблица 4. Параметр a' для минералов надгруппы гидроталькита с идентичным идеальным составом металл-гидроксильного слоев

Table 4. The a' subcell parameter for hydrotalcite-supergroup minerals with identical idealized composition of metal-hydroxide layers

| Mg ₆ Al ₃ (OH) ₁₈ | | | | | |
|--|--------------------|--------------|--|---|--------------|
| Минерал | Мотукореаит | Квинтинит | Хлормагальюминит | Карчевскиит | — |
| a' , Å | 3.057, 3.063—3.066 | 3.05—3.07* | 3.05 | 3.09** | — |
| Zn ₆ Al ₃ (OH) ₁₈ | | | | | |
| Минерал | Натроглаукокеринит | Заккагнаит | Новая природная фаза из Лавриона | Цинковудвардит / глаукокеринит / цинкалюминит | Цинкалстибит |
| a' , Å | 3.082 | 3.07 | 3.07 | 3.065/3.07/? | 3.075 |
| Fe ₆ Al ₃ (OH) ₁₈ | | | Mn ₆ Al ₃ (OH) ₁₈ | | |
| Минерал | Никишерит | Каресит | Шигаит | Чармарит | — |
| a' , Å | 3.116 | 3.119 | 3.171 | 3.165 | — |
| Ca ₆ Al ₃ (OH) ₁₈ | | | | | |
| Минерал | Пельманнит | Карбокалюмит | Гидрокалюмит | Куцелит | — |
| a' , Å | 3.321 | 3.328 | 3.340 | 3.326 | — |

Примечание. * Значение 3.07 Å характерно для значительно Fe-обогащенного квинтинита. ** Немного большее значение параметра a' может свидетельствовать о примеси более крупного, чем Mg и Al, катиона в металл-гидроксильных слоях.

водорода]. Синтетические аналоги минералов группы вермландита ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) характеризуются диапазоном межслоевых расстояний от 10.9 до 11.4 Å (Sotiles et al., 2018; Christiansen et al., 2014).

В работе Б. Кристиансена с соавторами (2014) показана линейная корреляция между радиусом межслоевого катиона (Na, K, Rb, Cs) и межслоевым расстоянием d_{00n} для структурно и химических близких соединений из семейства «зеленой ржавчины», хотя из приведенных авторами этой работы рентгенограмм такая четкая корреляция между положением базальных линий и межслоевым катионом не прослеживается. В работах А. Сотилес с соавторами (2018, 2020 и 2022) расширен ряд синтетических аналогов минералов группы вермландита, однако приводимые межслоевые расстояния не укладываются в какую-либо корреляцию (в зависимости от радиуса интеркалированного катиона), что объяснено возможными вариациями в содержании межслоевых молекул H_2O .

На основании изложенного представляется резонным проанализировать размеры отдельных структурных блоков и расстояний между плоскостями в направлении слоистости z (табл. 5) на примере известных структур минералов группы вермландита. Межслоевое расстояние d_{00n} складывается из высоты октаэдрического слоя h_{oct} , высоты анион-катион-водного слоя h_{int} и удвоенного расстояния между плоскостью атомов кислорода металла-гидроксильного слоя и плоскостью базальных атомов кислорода сульфатного тетраэдра, $h_{\text{O-O}}$, т. е. величины просвета между слоями двух типов (рис. 4).

Таблица 5. Составляющие межслоевого расстояния для минералов группы вермландита с известной кристаллической структурой

Table 5. Components of the interlayer distance for minerals of the wermlandite group with determined crystal structures

| Параметр | Вермландит | Эрссонит | Шигаит | Никишерит | Мотукореаит |
|--|------------|----------|--------|-----------|-------------|
| $h_{\text{oct}}, \text{Å}$ | 2.06 | 2.06 | 2.02 | 1.99 | 1.98 |
| $h_{\text{O-O}}, \text{Å}$ | 2.81 | 2.81 | 2.73 | 2.71 | 2.71 |
| $h_{\text{int}}, \text{Å}$ | 3.56 | 3.56 | 3.54 | 3.58 | 3.77 |
| $h_{A(\text{H}_2\text{O})_6}, \text{Å}$ | 2.76 | 2.76 | 3.31 | 3.33 | 3.48 |
| $h_{\text{SO}_4}, \text{Å}$ | 1.95 | 2.02 | 1.98 | 2.02 | 2.03 |
| $^{(1)} d_{00n} = h_{\text{oct}} + 2 \times h_{\text{O-O}} + h_{\text{int}}$ | 11.24 | 11.24 | 11.02 | 10.99 | 11.17 |
| $^{(2)} d_{00n}, \text{Å}$ | 11.28 | 11.27 | 11.02 | 11.00 | 11.17 |

Примечание. Расчетное значение $d_{00n} = h_{\text{oct}} + 2 \times h_{\text{O-O}} + h_{\text{int}}$. Экспериментальное значение d_{00n} , опубликованное для минерала ранее.

Выборка представлена всего пятью структурными определениями, однако сравнение значений, представленных в табл. 5, показывает практически идентичные параметры для пар вермландит — эрссонит и шигаит — никшерит, тогда как мотукореаит имеет и сходство, и отличия от своих химических аналогов (шигаит, никшерит), что может быть вызвано отклонением его стехиометрии от идеальной.

Высота металл-гидроксильного слоя у минералов группы вермландита и большинства СДГ (за исключением Са-членов) составляет $\sim 2 \text{ Å}$, что типично для слоистых двойных гидроксидов (Richardson, 2013; Zhitova et al., 2016). Вермландитовый и мотукореаитивый структурный тип отличаются зарядом слоя, так что структурные формулы вермландита и мотукореаита могут быть записаны как $[\text{Mg}_7\text{Al}_2(\text{OH})_{18}]^{2+}[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2]^{2-}$

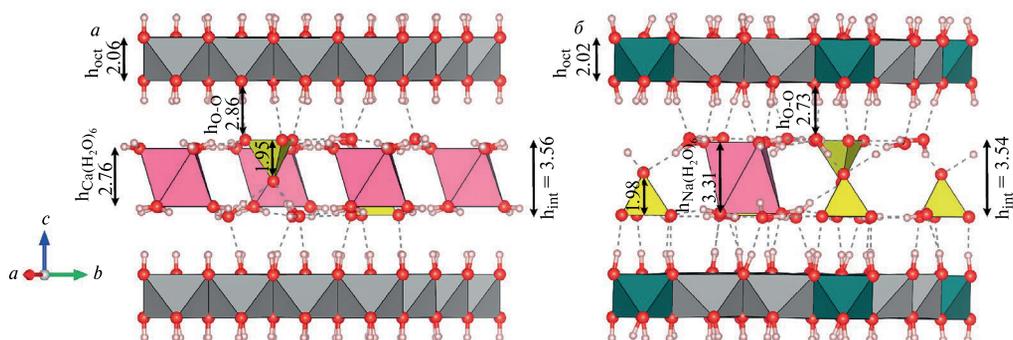


Рис. 4. Сравнение высоты различных строительных блоков кристаллической структуры в направлении z : (а) вермландит и (б) шигаит.

Fig. 4. Comparison of the heights of different building blocks of the crystal structure in the z -direction: (a) wermilandite and (b) shigaite.

и $[\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}]^{3+}[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2]^{3-}$. Соответственно, взаимодействие между слоями слабее для представителей вермландитового структурного типа, что выражается в большей величине $h_{\text{o-o}}$, которая составляет 2.81 Å для вермландита и 2.71–2.73 Å для структурного типа мотукореайта (рис. 4). Высота анион-катион-водного слоя определяется базальными гранями противоположно ориентированных сульфатных тетраэдров, а не размером межслоевого катиона, и составляет 3.54–3.58 Å для вермландита, эрссонита, шигаита и никшерита несмотря на разницу в структурных типах, составах и зарядах слоев, однако отличается для мотукореайта: 3.77 Å (что может быть вызвано отклонением его состава от идеального).

Рассмотрим высоту составных частей анион-катион-водного слоя: (1) высота сульфатного тетраэдра составляет 1.95–2.03 Å; (2) высота полиэдра $A(\text{H}_2\text{O})_6$ составляет 2.76 Å для $A = \text{Ca}$ (вермландит, эрссонит); 3.31–3.33 Å для $A = \text{Na}$ (шигаит, никшерит) и 3.48 Å для мотукореайта ($A = \text{Na}$). Несмотря на то, что в мотукореайте по каким-то причинам октаэдр $A(\text{H}_2\text{O})_6$ более вытянут в направлении z , чем в других минералах и анион-катион-водный слой имеет большую высоту, все же сравнение параметров, приведенных в табл. 5, позволяет проследить определенные закономерности. Так, автором выявлено, что: (1) межслоевое расстояние минералов группы вермландита в основном определяется высотой противоположно ориентированных сульфатных тетраэдров, расположенных на двух уровнях координат по оси z , и не коррелирует с размером межслоевого катиона (A); (2) в отличие от слоистых двойных гидроксидов с такими анионами как CO_3 , Cl , межслоевое расстояние в минералах группы вермландита не обнаруживает линейной зависимости от заряда металл-гидроксильного слоя, поскольку существенный вклад здесь вносит высота катион-анион-водного слоя.

ОБСУЖДЕНИЕ

В нашей работе обобщены принципы внутреннего строения минералов группы вермландита. Анализ кристаллических структур показывает, что атомы кислорода октаэдров $A(\text{H}_2\text{O})_6$ являются акцепторами водородных связей О–Н металл-гидроксильного слоя (рис. 5, а). Аналогичная ситуация характерна для базальных атомов кислорода сульфатных тетраэдров, которые являются акцепторами водородных связей О–Н металл-гидроксильного слоя (рис. 5, б, в). В то же время апикальные

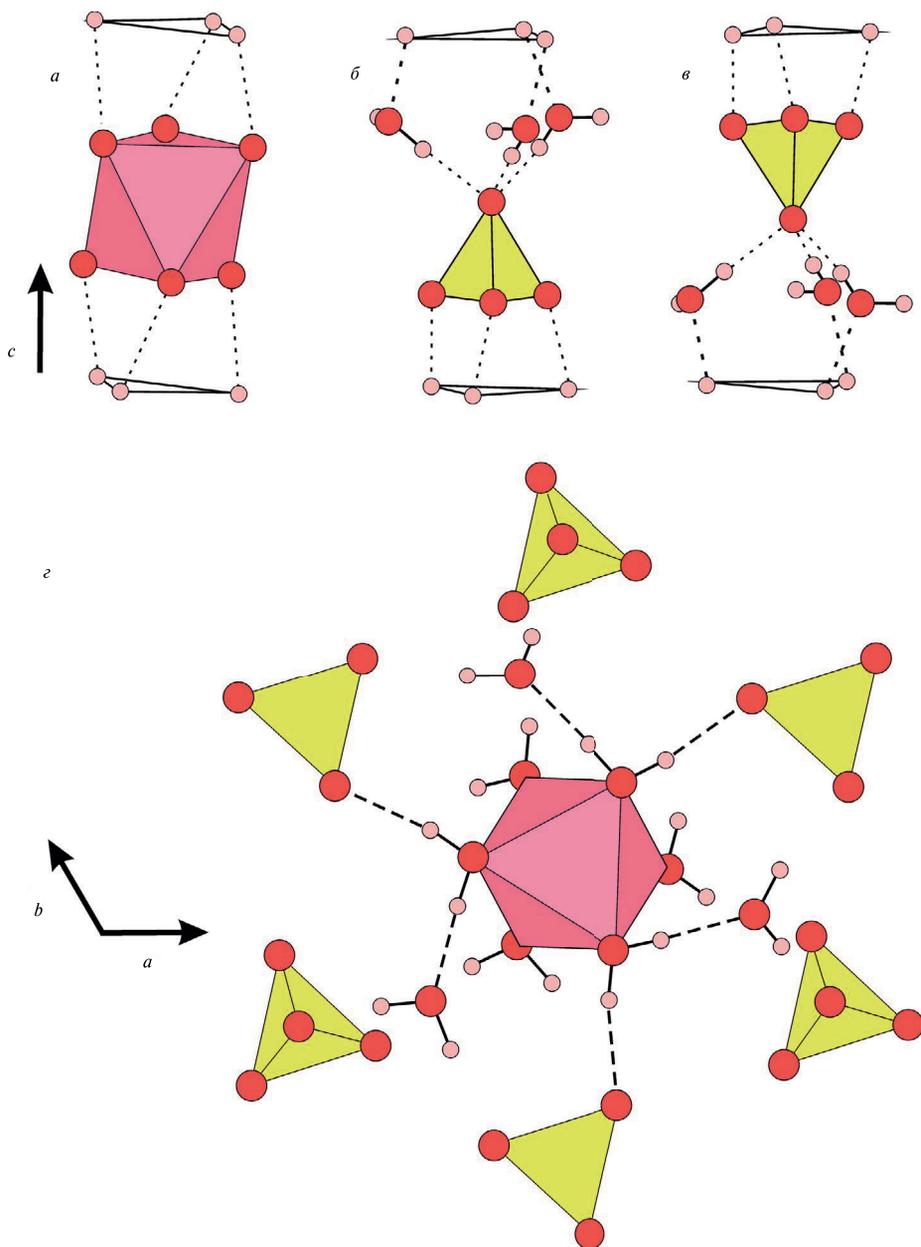


Рис. 5. Составляющие анион-катион-водных слоев: (а) октаэдр $A(H_2O)_6$ в окружении атомов водорода металл-гидроксильного слоя согласно О-типу; (б) и (в) сульфатные тетраэдры, расположенные на двух уровнях по координате z , апикальный атом кислорода тетраэдра связан с тремя молекулами воды, через которые реализуется связь с металл-гидроксильным слоем; (г) распределение водородных связей между атомами верхней грани октаэдра $A(H_2O)_6$, верхним подслоем сульфатных тетраэдров (в) и межслоевых молекул воды (б). Водородные связи нижнего уровня анион-катион-водного слоя идентичны, но не показаны для упрощения рисунка.

Fig. 5. Components of the anion-cation-water layers: (а) $A(H_2O)_6$ octahedron surrounded by hydrogen atoms of the metal-hydroxyl layer according to the O-type; (б) and (в) sulfate tetrahedra located at two levels along the z coordinate, the apical oxygen atom of the tetrahedron is linked to three water molecules, through which the bond with the metal-hydroxyl layer is realized; (г) distribution of hydrogen bonds between the atoms of the upper face of the $A(H_2O)_6$ octahedron, the upper sublayer of sulfate tetrahedra (в) and interlayer water molecules (б). The hydrogen bonds of the lower level of the anion-cation-water layer are identical, but are not shown to simplify the figure.

атомы кислорода сульфатных тетраэдров соединены с металл-гидроксильным слоем через молекулы H_2O или двойную систему водородных связей. На один сульфатный тетраэдр приходится три молекулы воды, что определяет стехиометрию минералов группы вермландита и отражено в их химических формулах (табл. 1).

Известно, что сульфат-ион не является для СДГ предпочтительным ввиду несоответствия его геометрии и валентных усилий металл-гидроксильному слою (Radha, Kamath, 2009, 2013; Radha et al., 2007). Минералы группы вермландита являются исключением и образуют стабильные и упорядоченные кристаллические структуры, а также известны в кристаллах. Примерная оценка распределения валентных усилий может быть выполнена следующим образом: для атомов водорода металл-гидроксильного слоя — как отношение заряда слоя к числу $\text{O}-\text{H}$ связей, что составляет $3/18 = 0.17$ единицы валентных усилий (в. у.) для структурного типа мотукореита и 0.11 в. у. ($2/18$) для структурного типа вермландита.

Однако в структурном типе вермландита распределение трехвалентных катионов в металл-гидроксильном слое неравномерное. Соответственно, значение 0.11 в. у. является усредненным, в реальности же часть OH групп имеет окружение $2M^{2+} + M^{3+}$ и несет 0.17 в. у., а другая часть, имеющая окружение $3M^{3+}$, не транслирует валентные усилия (как в брусите). При этом валентные усилия на атомах кислорода сульфатных тетраэдров могут быть оценены как $2/4 = 0.5$ в. у. Соответствие валентных усилий металл-гидроксильного и анион-катион-водного слоев реализуется через посредничество молекул H_2O . Так, апикальный атом кислорода сульфатного тетраэдра имеет 0.5 в. у., но связан с металл-гидроксильным слоем через три молекулы H_2O , лежащих в одной плоскости (рис. 5, б, в); каждая из них транслирует по $0.5/3 = 0.17$ в. у., что соответствует 0.17 в. у. OH -групп металл-гидроксильного слоя.

Аналогичная ситуация реализуется и для базальных атомов кислорода сульфатного тетраэдра, которые помимо акцептора водородной $\text{O}-\text{H}$ -связи металл-гидроксильного слоя, являются также акцепторами связей $\text{O}-\text{H}$ межслоевых молекул H_2O и молекул H_2O октаэдра $A(\text{H}_2\text{O})_6$ (рис. 1). Таким образом, важно то, что стабильность кристаллических структур минералов группы вермландита достигается за счет водородных связей, которые имеют вертикальное (между отрицательно и положительно заряженными слоями) и горизонтальное (внутри анион-катион-водных слоев) расположение. Трансформация валентных усилий от одних структурных единиц к другим происходит через молекулы H_2O , которые и приводят межатомные взаимодействия в стабильное состояние.

Важным следствием из этого является то, что количество межслоевых молекул H_2O , традиционно считающихся эфемерными, на самом деле строго определено. Исходя из этого сомнительно, что содержание молекул H_2O может влиять на межслоевое расстояние, которое, что примечательно, идентично у изоструктурных минералов из разных мест (пары вермландит—эрссонит и шигаит—никишерит, табл. 5). Все это говорит о необходимости пересмотра структурной роли воды в слоистых двойных гидроксидах. Среди кристаллохимических факторов, влияющих на межслоевое расстояние у минералов группы вермландита стоит выделить: (1) заряд металл-гидроксильного слоя; (2) высоту анион-катион-водного слоя.

Межслоевое расстояние у карчевскиита значительно (на $2.4-2.9 \text{ \AA}$) меньше, чем у остальных минералов группы вермландита: оно составляет 8.5 \AA . В оригинальной работе это несоответствие объясняется депротонированием металл-гидроксильных слоев с формированием прямых связей между межслоевым стронцием и атомами кислорода металл-гидроксильного слоя (Britivin et al., 2008). Такое поведение, в целом, нехарактерно для слоистых двойных гидроксилов, в которых межатомное

взаимодействие между слоями разных типов строится на водородных связях (рис. 5). Имеющиеся экспериментальные данные о строении слоистых двойных гидроксидов показывают, что депротонирование происходит в случаях (1) их нагрева выше 300 °С, что запускает разложение исходного минерала (Zhitova et al., 2020), и (2) окисления железа внутри металл-гидроксильного слоя, что показано для богатых Fe минералов группы фужерита (Mills et al., 2012).

Важно подчеркнуть, что процесс дегидроксилирования запускается за счет преобразования в металл-гидроксильном слое, а не в межслоевом пространстве. Отдельно отметим, что механизм дегидроксилирования в ряду фужерит — треберденит — мессбауэрит структурно и химически подобен таковым для других слоистых минералов — слюд и гетерофиллосиликатов (Russell, Guggenheim, 1999; Chon et al., 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010; Murad, Wagner, 1996; Güttler et al., 1989; Veith, Jackson, 1974; Zhitova et al., 2017, 2019, 2025).

Карчевскиит имеет отношение $M^{2+}: M^{3+} = 2:1$, как и у шигаита, никишерита и мотукореита, однако межслоевой катион у него двухвалентный, что характерно не для этих Na-содержащих СДГ, а для вермландита и эрсонита, у которых слои менее заряженные положительно, поскольку у них $M^{2+}: M^{3+} = 3.5:1$. Несколько увеличенный параметр a' для карчевскиита относительно других Mg-Al СДГ может свидетельствовать о вхождении крупного катиона в металл-гидроксильные слои; теоретический расчет, основанный на атомных радиусах, показывает, что замещение около 10 % Mg на Sr дает $a' = 3.09 \text{ \AA}$, и такое отношение Mg: Sr совпадает с экспериментальной формулой карчевскиита, где Mg: Sr = 9:1 (табл. 1).

Таким образом, оба параметра, a' и d_{00n} , ставят под сомнение нахождение катионов Sr в межслоевом пространстве карчевскиита и свидетельствуют о более вероятном нахождении Sr в металл-гидроксильных слоях. В то же время карчевскиит характеризуется уникальными среди минералов надгруппы гидроталькита параметрами элементарной ячейки и химическим составом и не имеет аналогов среди известных минералов. Характеристика карчевскиита была весьма осложнена его тесным параллельным срастанием с квинтинитом (Britvin et al., 2008). Имеющиеся кристаллографические данные указывают на близость карчевскиита к слоистым двойным гидроксидам с межслоевыми тетраэдрическими катионами (без дополнительных катионов). Комбинируя эти данные с химическим составом (табл. 1), можно предположить, что карчевскиит может оказаться первым природным слоистым двойным гидроксидом с межслоевыми фосфатными группами, тогда как стронций может не нести видоопределяющую функцию.

Исследования выполнены в рамках проекта РНФ 22-77-10036 «Минералы и минералоподобные соединения со слоистыми кристаллическими структурами: состав, строение, свойства». Автор благодарит рецензентов и редколлегию журнала за анализ рукописи и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бритвин С. Н., Чуканов Н. В., Бекенова Г. К., Яговкина М. А., Антонов А. В., Богданова А. Н., Краснова Н. И. Карчевскиит $[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}][\text{Sr}_2(\text{CO}_3, \text{PO}_4)_9(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O})_{11}]$ — новый минерал из семейства слоистых двойных гидроксидов // ЗРМО. 2007. Т. 136. № 4. С. 52—64.

Житова Е. С., Чуканов Н. В., Пеков И. В., Шефер К., Белаковский Д. И., Ван К. В., Золотарев А. А. Новый природный $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{Cl}$ слоистый двойной гидроксид из Лаурионского рудного региона (Греция) // ЗРМО. 2025. Т. 153. № 2. С. 75—87.

Crystal Chemistry of Wermlandite-Group Minerals

E. S. Zhitova*

Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

* e-mail: zhitova_es@mail.ru

Crystal chemical features of wermlandite group minerals are discussed that are assigned to motukoreaite and wermlandite structure types. By comparing the geometric parameters of subcells and the topology of metal-hydroxyl layers for minerals with different anions, it is shown that the metal-hydroxyl layer exhibits no adaptability to the charge and/or geometry of the interlayer anion. The crystal structures of the wermlandite group minerals, like those of other layered double hydroxides, consist of “rigid” metal-hydroxyl layers that transfer the charge (valence forces) to the negatively charged (anion-water or anion-cation-water) layers through a system of hydrogen bonds in which the oxygen of the metal-hydroxyl layer is a donor, and the acceptors are anions, water molecules, and, as in the case of the wermlandite group minerals, cationic complexes $A(H_2O)_6$ located between the metal-hydroxyl layers. Unlike most layered double hydroxides, the interlayer distance in the wermlandite group minerals and their synthetic analogues shows neither a linear dependence on the charge nor a linear relationship with the size of the interlayer cation A (although this has been postulated previously). This is because the interlayer distance in this case is determined mainly by (1) the layer charge, i. e. the height of the gap between the two types of layers, and (2) the height of the anion-cation-water layers, namely the height of the sulfate tetrahedra located at two levels of z coordinates and linked to other structural blocks by hydrogen bonds. The superposition of these parameters leads to a nonlinear character of d_{00n} on the layer charge, nor on radii of A cation. A linear correlation is observed between the divalent cation radius (r) and the sub-cell parameter a' (range 3.05–3.35 Å), according to the equation $a' = 0.9614r + 2.2328$ ($R^2 = 0.99$), which can be used to diagnose layered double hydroxides with $M^{2+} = Al$. The interlayer distances of the wermlandite group minerals and their synthetic analogues are in the range 10.9–11.4 Å. Karchevskyite, which does not correspond to the other members of the group in crystallographic characteristics, requires revision research.

Keywords: wermlandite, erssonite, natroglaucozerinite, shigaite, nikischerite, motukoreaite, karchevskyite, hydrotalcite, layered double hydroxides

REFERENCES

Britvin S. N., Murashko M. N., Krzhizhanovskaya M. G., Vapnik Y., Vereshchagin O. S., Vlasenko N. S. Poellmannite, IMA 2021-109, in: CNMNC Newsletter 66. *Eur. J. Mineral.* **2022**. Vol. 34. P. 253–257. DOI: 10.5194/ejm-34-253-2022

Bookin A. S., Drits V. A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features. *Clays Clay Miner.* **1993**. Vol. 41 (5). P. 551–557.

Britvin S. N., Chukanov N. V., Bekenova G. K., Yagovkina M. A., Antonov A. V., Bogdanova A. N., Krasnova N. I. Karchevskyite $[Mg_{18}Al_9(OH)_{54}][Sr_2(CO_3, PO_4)_9(H_2O, H_3O)_{11}]$, a new mineral species of the layered double hydroxide family. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2007**. Vol. 136. N 4. P. 52–64 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Depos.* **2008**. Vol. 50. P. 556–564).

Chaves L. H. The role of green rust in the environment: a review. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. **2005**. Vol. 9. P. 284–288.

Chon C.-M., Lee C.-K., Song Y., Kim S. A. Structural changes and oxidation of ferroan phlogopite with increasing temperature: in situ neutron powder diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.* **2006**. Vol. 33. P. 289–299.

Christiansen B. C., Balic-Zunic T., Petit P. O., Frandsen C., Mørup S., Geckeis H., Katerinopoulou A., Stipp S. S. Composition and structure of an iron-bearing, layered double hydroxide (LDH)—Green rust sodium sulphate. *Geoch. Cosm. Acta*. **2009**. Vol. 73 (12). P. 3579—3592.

Christiansen B. C., Dideriksen K., Katz A., Nedel S., Bovet N., Sørensen H. O., Frandsen C., Gundlach C., Andersson M. P., Stip S. L. Incorporation of monovalent cations in sulfate green rust. *Inorg. Chem.* **2014**. Vol. 53 (17). P. 8887—8894.

Cooper M. A., Hawthorne F. C. The crystal structure of shigaite, $[\text{AlMn}_2^{2+}(\text{OH})_6]_3(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6$, hydrotalcite-group mineral. *Canad. Miner.* **1996**. Vol. 34 (1). P. 91—97.

Dideriksen K., Voigt L., Mangayayam M. C., Eiby S. H., van Genuchten C. M., Frandsen C., Kirsten M. Ø., Jensen S. L., Stipp S., Tobler D. J. Order and Disorder in Layered Double Hydroxides: Lessons Learned from the Green Rust Sulfate — Nikischerite Series. *ACS Earth Space Chem.* **2022**. Vol. 6 (2). P. 322—332.

Dittler E., Koechlin R. Über Glaukokerinit, ein neues Mineral von Laurion. *Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologi.* **1932**. Vol. 1. P. 13—17.

Génin J. M. R., Abdelmoula M., Ruby C., Upadhyay C. Speciation of iron; characterisation and structure of green rusts and FeII—III oxyhydroxycarbonate fougerite. *Comptes Rendus Geoscience.* **2006**. Vol. 338 (6—7). P. 402—419.

Güttler B., Niemann W., Redfern S. A. T. EXAFS and XANES spectroscopy study of the oxidation and deprotonation of biotite. *Miner. Mag.* **1989**. Vol. 53. P. 591—602.

Humnicki, D. M., Hawthorne F. C. The crystal structure of nikischerite, $\text{NaFe}_6^{2+}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{12}$, a mineral of the shigaite group. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41 (1). P. 79—82.

Mills S. J., Christy A. G., Génin J. M. R., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. P. 1289—1336.

Moore P. B. Wermlandite, a new mineral from Långban, Sweden. *Lithos.* **1971**. Vol. 4. P. 213—217.

Murad E., Wagner U. The thermal behaviour of an Fe-rich illite. *Clay Miner.* **1996**. Vol. 31. P. 45—52.

Raade G., Elliott C. J., Din V. K. New data on glaucocerinite. *Miner. Mag.* **1985**. Vol. 49 (353). P. 583—590.

Radha A. V., Kamath P. V., Shivakumara C. Conservation of order, disorder, and “crystallinity” during anion-exchange reactions among layered double hydroxides (LDHs) of Zn with Al. *J. Phys. Chem. B.* **2007**. Vol. 111 (13). P. 3411—3418.

Radha S., Kamath P. V. Polytype selection and structural disorder mediated by intercalated sulfate ions among the layered double hydroxides of Zn with Al and Cr. *Cryst. Growth Des.* **2009**. Vol. 9 (7). P. 3197—3203.

Radha S., Kamath P. V. Polytypism in sulfate-intercalated layered double hydroxides of Zn and M(III) (M = Al, Cr): Observation of cation ordering in the metal hydroxide layers. *Inorg. Chem.* **2013**. Vol. 52 (9). P. 4834—4841.

Richardson I. G. The importance of proper crystal-chemical and geometrical reasoning demonstrated using layered single and double hydroxides. *Acta Cryst.* **2013**. Vol. B69 (2). P. 150—162.

Rius J., Allmann R. The superstructure of the double layer mineral wermlandite $[\text{Mg}_7(\text{Al}_{0.57}\text{Fe}_{0.43}^{3+})(\text{OH})_{18}]^{2+} \cdot (\text{Ca}_{0.6}, \text{Mg}_{0.4})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$. *Z. Krist.* **1984**. Vol. 168. P. 133—144.

Rius J., Plana F. Contribution to the superstructure resolution of the double layer mineral motukoreaite. *Neu. Jb. Mineral. Mh.* **1986**. P. 263—272.

Rodgers K. A., Chisholm J. E., Davis R. J., Nelson C. S. Motukoreaite, a new hydrated carbonate, sulphate, and hydroxide of Mg and Al from Auckland, New Zealand. *Miner. Mag.* **1977**. Vol. 41 (319). P. 389—390.

Russell R. L., Guggenheim S. Crystal structures of near-endmember phlogopite at high temperatures and heat-treated Fe-rich phlogopite: the influence of the O, OH, F site. *Canad. Miner.* **1999**. Vol. 37. P. 711—729.

Sotiles A. R., Baika L. M., Grassi M. T., Wypych F. Cation exchange reactions in layered double hydroxides intercalated with sulfate and alkaline cations $(\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6)[\text{M}_6^{2+}\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}$; $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). *JACS.* **2018**. Vol. 141 (1). P. 531—540.

Sotiles A. R., Gomez N. A. G., Wypych F. Thermogravimetric analysis of layered double hydroxides intercalated with sulfate and alkaline cations $[M_{6-x}^{2+}Al_3(OH)_{18}][A^+(SO_4)_2]_{12}H_2O$ ($M^{2+} = Mn, Mg, Zn$; $A^+ = Li, Na, K$). *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**. Vol. 140. P. 1715–1723.

Sotiles A. R., de Souza Machado V. V., Wypych F. New attempts to synthesize trimetallic layered double hydroxides with the composition $[M_{a-6-x}^{2+}M_b^{2+}Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na]_x y H_2O$ ($M_a^{2+}, M_b^{2+} = Zn, Mn, Mg$). *Inorg. Chem. Commun.* **2022**. Vol. 146. P. 110–180.

Sotiles A. R., Wypych F. New Attempts to Synthesize Layered Double Hydroxides Intercalated with SO_4^{2-}/Cs^+ Using Co-Precipitation and Exchange Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.* **2022**. Vol. 33. P. 74–84.

Veith J. A., Jackson M. L. Iron oxidation and reduction effects on structural hydroxyl and layer charge in aqueous suspensions of micaceous vermiculites. *Clays Clay Miner.* **1974**. Vol. 22. P. 345–353.

Ventruiti G., Zema M., Scordari F., Pedrazzi G. Thermal behavior of a Ti-rich phlogopite from Mt. Vulture (Potenza, Italy): An in situ X-ray single-crystal diffraction study. *Amer. Miner.* **2008**. Vol. 93. P. 632–643.

Wachowiak J., Pieczka A. Motukoreaite from the Kłodawa Salt Dome, Central Poland. *Miner. Mag.* **2016**. Vol. 80. P. 277–289.

Witzke T., Pöllmann H., Vogel A. Struktur und synthese von $[Zn_{8-x}Al_x(OH)_{16}(SO_4)_{x/2+y/2}Na_y(H_2O)_6]$. *Z. Krist.* **1995**. Vol. 9. P. 252–252.

Witzke T., Raade G. Zincowoodwardite, $[Zn_{1-x}Al_x(OH)_2][(SO_4)_{x/2}(H_2O)_n]$, a new mineral of the hydrotalcite group. *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* **2000**. Vol. 2000. P. 455–465.

Zamarreño I., Plana F., Vasquez A., Clague D. A. Motukoreaite: a common alteration product in submarine basalts. *Amer. Miner.* **1989**. Vol. 74. P. 1054–1058.

Zema M., Ventruiti G., Lacalamita M., Scordari F. Kinetics of Fe-oxidation/deprotonation process in Fe-rich phlogopite under isothermal conditions. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 1458–1466.

Zhitova E. S., Chukanov N. V., Jonsson E., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Vigasina M. V., Zubkova N. V., Van K. V., Britvin S. N. Erssonite, $CaMg_7Fe_2^{3+}(OH)_{18}(SO_4)_{x/2} \cdot 12H_2O$, a new hydrotalcite-super group mineral from Långban, Sweden. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. P. 817–826.

Zhitova E. S., Chukanov N. V., Pekov I. V., Schäfer C., Belakovskiy D. I., Van K. V., Zolotarev A. A. The new natural layered double hydroxide, $Zn_3Al(OH)_6Cl \cdot xH_2O$, from the Lavrion ore district, Greece. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2025**. Vol. 153 (2), in press.

Zhitova E. S., Krivovichev S. V., Pekov I. V., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Y. A. Correlation between the d -value and the $M^{2+}: M^{3+}$ cation ratio in Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2016**. Vol. 130. P. 2–11.

Zhitova E. S., Greenwell H. C., Krzhizhanovskaya M. G., Apperley D. C., Pekov I. V., Yakovenchuk V. N. Thermal evolution of natural layered double hydroxides: insight from quintinite, hydrotalcite, stichtite, and iowaite as reference samples for CO₃⁻ and Cl-members of the hydrotalcite supergroup. *Minerals*. **2020**. Vol. 10 (11). AN961.

Zhitova E. S., Krivovichev S. V., Hawthorne F. C., Krzhizhanovskaya M. G., Zolotarev A. A., Abdu Y. A., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Ya. A., Goncharov A. G. High-temperature behaviour of astrophyllite, $K_2NaFe_3^{3+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$: a combined X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopic study. *Phys. Chem. Miner.* **2017**. Vol. 44. P. 595–613.

Zhitova E. S., Zolotarev A. A., Hawthorne F. C., Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N., Goncharov A. G. High-temperature Fe oxidation coupled with redistribution of framework cations in lobanovite, $K_2Na(Fe_4^{3+}Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ — the first titanosilicate case. *Acta Cryst.* **2019**. Vol. 75 (4). P. 578–590.

Zhitova E. S., Zolotarev A. A., Sheveleva R. M., Shendrik R. Yu., Hawthorne F. C., Nuzhdaev A. A., Vlasenko N. S., Kaneva E. V., Yakovenchuk V. N. Heat-induced Mn²⁺ and Fe²⁺ oxidation in heterophyllosilicates: kupletskite and kupletskite-(Cs). *Minerals*. **2025**, Vol. 15 (6). Paper 587. doi 10.3390/min15060587.