

УДК 549.02+549.525+548.736 (571.56)

АЙОВАИТ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ УДАЧНАЯ (ЯКУТИЯ): КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ПОСТКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

© 2024 г. Е. С. Житова^{1,*}, Д. С. Михайленко², член-корреспондент РАН И. В. Пеков³,
А. В. Корсаков⁴, А. А. Золотарев⁴(мл.)

Поступило 20.02.2024 г.

После доработки 15.03.2024 г.

Принято к публикации 18.03.2024 г.

В составе позднегидротермальной минеральной ассоциации в кимберлитовой трубке Удачная (Якутия) установлена необычная разновидность айоваита, характеризующаяся аномально низким содержанием двухвалентных катионов: $(Mg+Fe^{2+})/Fe^{3+} \sim 2.75:1$. На монокристалле изучена её кристаллическая структура: политип $3R$, пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 3.1213(3)$, $c = 23.621(4)$ Å, $V = 199.30(5)$ Å³; $R^1 = 0.027$. В некоторых кристаллах выявлена зональность, свидетельствующая о природном ионообмене, ведущие схемы которого $2Cl^- \rightarrow SO_4^{2-}$ и $2Cl^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + Ca^{2+}$. Это первый достоверно зафиксированный случай природного анионного обмена в минералах надгруппы гидроталькита. Реакция анионообмена проходит с увеличением межслоевого расстояния с 8.0 до 11.2 Å. Состав и характер зональности изученных кристаллов несёт информацию об эволюции химизма поздних низкотемпературных гидротермальных процессов.

Ключевые слова: айоваит, слоистый двойной гидроксид, группа гидроталькита, кристаллическая структура, кимберлитовая трубка Удачная

DOI: 10.31857/S2686739724070123

Минералы надгруппы гидроталькита – природные представители семейства слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Это название отражает комбинацию двух катионов различного заряда (в большинстве случаев двух- и трёхвалентных, в отдельных случаях одно- и трёхвалентных), слоистую кристаллическую структуру и гидроксильную группу в качестве основного анионного радикала. Настоящая работа посвящена айоваиту – одному из минералов надгруппы гидроталькита с двух- и трёхвалентными катионами. Их общая формула может быть представлена как $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, где

$M^{2+} = Mg, Mn, Fe, Cu, Ni, Ca, Zn$ и $M^{3+} = Fe, Al, Cr, Mn, Co$; x соответствует соотношению $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$ и как правило находится в диапазоне 0.2–0.33; A^{n-} – анион; H_2O – межслоевые молекулы воды, содержание которых (m) может варьировать. В природе известны СДГ со следующими видообразующими анионами, располагающимися в межслоевом пространстве: $(CO_3)^{2-}$, $(OH)^-$, Cl^- , $(SO_4)^{2-}$, $(Sb(OH)_6)^-$ и $(Fe_2S_4)^{2-}$. Там же помимо анионов и молекул воды могут находиться положительно заряженные катионные комплексы $[Na(H_2O)_6]^+$ и $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ (группа вермландита). Минералы надгруппы гидроталькита подразделяются на восемь групп, различающихся отношением $M^{2+}:M^{3+}$ и типом межслоевого аниона [1].

Айоваит – представитель группы гидроталькита, входящей в надгруппу гидроталькита. Его идеализированная формула – $Mg_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$. Согласно идеальной модели, металл-гидроксильные слои в нём построены из катионов Mg и Fe^{3+} в соотношении $M^{2+}:M^{3+} = 3:1$, находящихся в октаэдрическом окружении OH-групп, а в межслоевом пространстве расположены анионы Cl^- и молекулы

¹Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской Академии наук, Петропавловск-Камчатский, Россия

²Институт геологии и геохимии им. акад. Заварицкого Уральского отделения Российской Академии наук, Екатеринбург, Россия

³Московский государственный университет, Геологический факультет, Москва, Россия

⁴Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск, Россия

⁵Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: zhitova_es@mail.ru

(H_2O)⁰ (детали см. в [2]). Однако реальное атомное строение айоваита сложнее; получение убедительных данных о нём и выявление закономерных связей между химическим составом и структурой этого и родственных ему минералов этой группы требуют систематического изучения различных их разновидностей.

Отдельный интерес представляют анионообменные свойства СДГ. Надо отметить, что у минералов в целом они фиксируются редко и практически не охарактеризованы, в отличие от неплохо изученных катионообменных свойств [3]. Синтетические СДГ обладают ярко выраженными анионообменными свойствами, за что они именуются также “анионными глинами”. Набор анионов у них гораздо шире, чем у природных СДГ (см. выше). Так, из неорганических анионов в СДГ известны AsO_4^{3-} , VO_3^{3-} , BrO_3^- , IO_3^- , MoO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , VO_4^{3-} и др. [4].

Многие природные СДГ недостаточно охарактеризованы несмотря на то, что (1) имеющиеся данные говорят об их значительном внутривидовом кристаллохимическом разнообразии, и (2) члены надгруппы гидроталькита в целом являются хорошими индикаторами ряда физических и химических параметров минералообразования в низкотемпературных гидротермальных и экзогенных системах. Их индикаторный потенциал в генетической минералогии, пока в должной мере не использующийся, весьма значителен, и в т.ч. применим для изучения низкотемпературных рудообразующих процессов и выявления механизмов взаимодействий “вода (флюид, рассол, раствор)–порода”. Особенно информативным представляется исследование состава анионной части природных СДГ, что, например, хорошо показано для хромистых минералов надгруппы гидроталькита [5–7].

Айоваит – наиболее распространённый и единственный образующий значительные скопления из минералов надгруппы гидроталькита с [2, 5, 8–10]. Он был впервые описан как поздний минерал в серпентинитах в округе Су, Айова, США [8], однако большая часть находок айоваита связана с крупными месторождениями, в первую очередь рудными, разных типов. На территории России он встречен в скарновом Коршуновском железорудном месторождении в Иркутской области, Талнахском Pt–Pd–Cu–Ni–сульфидном месторождении в Красноярском крае [2, 9] и кимберлитовой трубке Удачная в Якутии [11], а из зарубежных объектов это крупное Cu–U–апатит–вермикулитовое-месторождение Палабора, приуроченное



Рис. 1. Кристалл зелёного айоваита, растающий в крупный кристалл гипса (вскрытая полость в кимберлите, трубка Удачная).

к карбонатитам одноимённого щёлочно-ультраосновного комплекса в ЮАР [11]. 10 генетический тип айоваитовой минерализации связан с изменёнными офиолитами, где этот минерал встречается в значительном количестве и обычно характеризуется высоким содержанием примесного Sr. Примеры – разрабатываемое никелевое месторождение в ультраосновном комплексе горы Кейт (Калгурли, Западная Австралия) [6] и хромитоносные серпентинизированные ультрабазиты Казнахтинского массива в Теректинском хребте на Горном Алтае [5].

Настоящая статья посвящена кристаллохимии и природным посткристаллизационным (ионообменным) преобразованиям необычной разновидности айоваита из кимберлитовой трубки Удачная в Якутии.

Кимберлитовая трубка Удачная – крупнейшее в России месторождение алмаза, разрабатываемое с 1967 года и в целом хорошо изученное. Она расположена в центральной части Сибирского кратона в пределах Далдыно–Алакитский алмазносной провинции. Трубка Удачная подразделяется на Западное и Восточное тела, различающиеся возрастом, петрографо-минералогическими и петрохимическими особенностями [12].

В трубке Удачная описано три новых минерала: земкорит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ и два гидроксида с Fe^{2+} – амакинит $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [13] и кулигинит $\text{Fe}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}$ [11]. Последний обнаружен в пустотах и прожилках в кимберлите с глубины более 500 м, и с ним ассоциируют айоваит, изученный в настоящей работе (рис. 1), и его карбонатный аналог – пироваурит $\text{Mg}_6\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для этой поздней

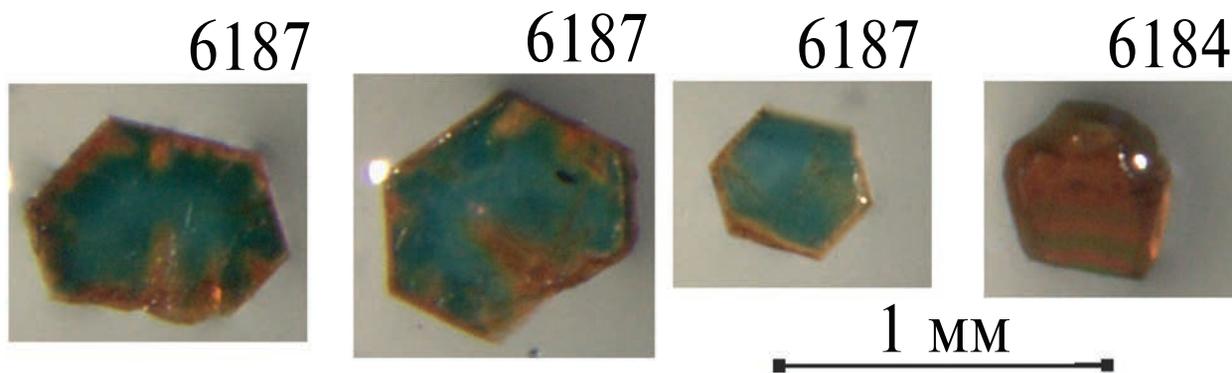


Рис. 2. Кристаллы изученных в настоящей работе минералов надгруппы гидроталькита из кимберлитовой трубки Удачная. Обр. 6184 – однородный по составу и свойствам айоваит, а в обр. 6187 хорошо видна цветовая зональность кристаллов, отвечающая химически разнородным минералам (см. текст).

Таблица 1. Химический состав айоваита из кимберлитовой трубки Удачная

Образец	6184	6187 зелёное ядро кристалла ⁽⁴⁾	6187 коричневая кайма кристалла ⁽⁵⁾
Оксид	мас. %		
MgO	27.05	33.48	29.78
FeO _{общ}	23.97	20.96	19.16
Fe ₂ O ₃	23.5	21.7	19.6
FeO	9.7	1.5	1.6
Al ₂ O ₃	–	0.56	0.46
Cl	10.88	6.85	2.55
CaO	–	0.16	1.97
SO ₃	–	5.66	11.35
H ₂ O ⁽¹⁾	19.80	20.40	18.26
H ₂ O ⁽²⁾	9.90	10.20	9.12
–O=Cl ₂	–2.56	–1.61	–0.60
Сумма	98.25	98.83	94.08 ⁽³⁾
число атомов на формулу (а.ф.), рассчитанную на 8 атомов Mg+Fe+Al			
Mg	4.88	5.86	5.8
Fe ²⁺	1.0	0.1	0.2
Fe ³⁺	2.1	1.9	1.9
Al	–	0.08	0.07
Cl	2.23	1.36	0.57
Ca	–	0.02	0.28
SO ₃	–	0.50	1.12
H ₂ O	16.00	16.00	16.00
H ₂ O	4.00	4.00	4.00
ΣM ²⁺	5.86	6.01	5.99
ΣM ³⁺	2.14	1.99	2.01
M ²⁺ /M ³⁺	2.74:1	3:1	3:1

Примечание. ⁽¹⁾ Соответствует OH, рассчитано по стехиометрии: 2(OH)[–] на 1 катион металл-гидроксильного слоя. ⁽²⁾ Соответствует H₂O, может варьировать, рассчитано согласно идеальной формуле. ⁽³⁾ В сумму анализа входит также 0.07 мас. % SiO₂ (= 0.01 а.ф. Si). Низкая сумма анализа может быть связана с более высоким содержанием воды, что характерно для минералов группы глаукокеринита. ⁽⁴⁾ Смесь айоваита (доминирует) с его сульфатными аналогами близкого состава – предположительно, “Mg-хонесситом” и маунткейтитом. ⁽⁵⁾ Смесь сульфат-доминантных СДГ (“Mg-хонессит”, маунткейтит и эрссонит, судя по содержанию Ca и отражениям с $d_{00n} \sim 11 \text{ \AA}$) при подчиненном количестве айоваита. ΣM²⁺ – сумма двухвалентных металлов, ΣM³⁺ – сумма трёхвалентных металлов. Проверк означает содержание компонента ниже предела обнаружения.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры айоваита из кимберлитовой трубки Удачная, образец 6184

Кристаллографические данные	
Сингония, пр. гр.	Тригональная, $R\bar{3}m$
Параметры элементарной ячейки a, c (Å)	3.1213(3), 23.621(4)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	199.30(5)
$D_{\text{выч}}$, г/см ³	2.216
Коэффициент поглощения, μ (мм ⁻¹)	2.050
Сбор данных (эксперимент)	
Дифрактометр, Температура (К)	Bruker Apex II Duo; 293
Излучение, длина волны (Å)	MoK α , 0.71073
2 θ диапазон сбора данных (°)	5.174 – 71.682
h, k, l диапазон	–5→5, –5→5, –37→32
Число отражений: измеренных (N_1), R_{int} / независимых с $I \geq 2\sigma(I)$ (N_2)	1196, 0.0270 / 149
Структурное уточнение	
Количество уточняемых параметров	16
R_1, wR_2 по N_1	0.0293, 0.0747
R_1, wR_2 по N_2	0.0278, 0.0741
S	1.165
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, eÅ ⁻³	–0.32, 0.66

ассоциации была предложена такая последовательность минералообразования: серпентин → кальцит → кулигинит + айоваит + галит + барит + кальцит + гипс → галит. Срастания айоваита и кулигинита предположительно образовались в результате низкотемпературных (<100°C) гидротермальных/метасоматических процессов изменения пород с участием хлорсодержащих растворов [10, 14]. Отметим, что пирроаурит был и ранее известен в трубке Удачная-Восточная [15].

В настоящей работе изучены два образца из трубки Удачная (рис. 2): обр. 6184 (коричневые гексагональные таблитчатые кристаллы) и обр. 6187 (голубые гексагональные пластинки с коричневой каймой).

Химический состав кристаллов (табл. 1) изучен электронно-зондовым методом на микроанализаторе Hitachi S-3400N при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 0.5 нА.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР) айоваита получены с использованием спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (лазер Ag⁺, $\lambda = 514.5$ нм, 50-кратное увеличение объектива). КР-спектры регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 4000–100 см⁻¹, максимальная мощность 50 мВт, мощность на образце 8 мВт.

Порошковые рентгенограммы получены с помощью монокристалльного дифрактометра

Rigaku Raxis Rapid II (геометрия Дебая—Шеррера, излучение CoK α). Накопление данных происходило с вращающегося по оси ϕ образца в течение 600 с. Полученные рентгенограммы были обработаны с использованием программы osc2xrd [16].

Монокристаллы, пригодные для определения кристаллической структуры, обнаружены только в образце 6184, для которого получен полный массив монокристалльных данных (условия сбора данных в табл. 2). Интенсивности скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2, кристаллическая структура минерала определена и уточнена в программном комплексе SHELX [17]. Предпринимались и попытки структурного исследования образца 6187, но найти монокристаллы подходящего качества в нем не удалось.

По химическому составу (табл. 1) кристаллы в образце 6184 гомогенны и отвечают айоваиту, в то время как кристаллы в образце 6187 демонстрируют зональность по химическому составу (табл. 1, рис. 2, 3, Д1), которая согласуется с наблюдаемой визуально цветовой зональностью (рис. 2). Центральная зона кристаллов по составу соответствует айоваиту (табл. 1), а краевые части существенно обогащены S и менее существенно обогащены Ca (табл. 1).

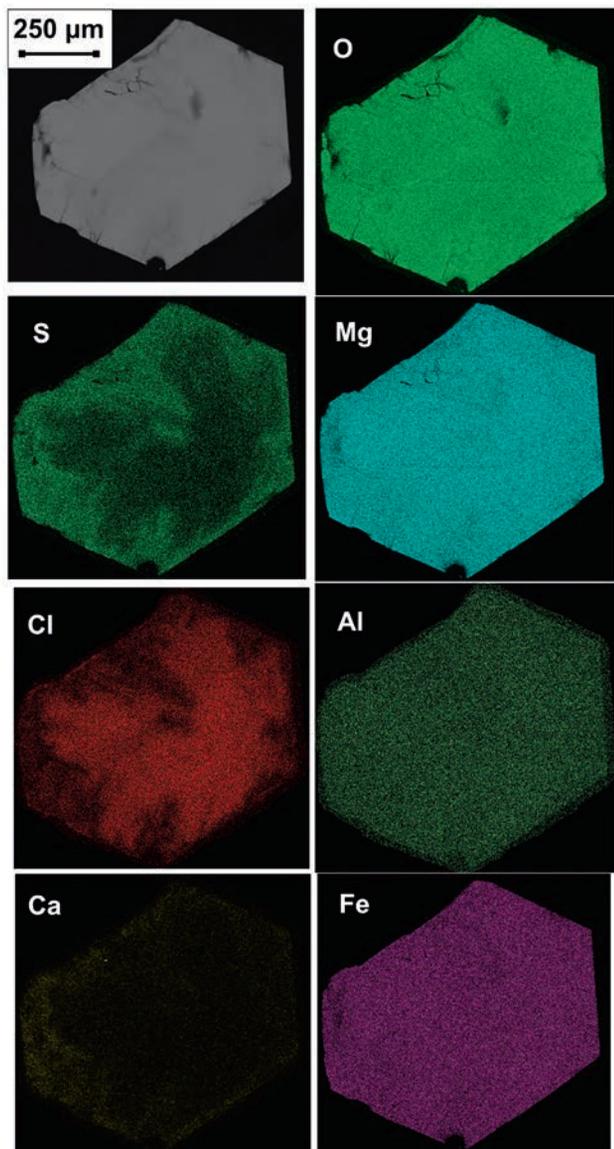


Рис. 3. Изображение зонального кристалла из образца 6187 под сканирующим электронным микроскопом в отражённых электронах и карты распределения отдельных элементов (в их характеристическом рентгеновском излучении) в этом кристалле.

КР-спектр образца 6184 содержит только полосы колебаний функциональных групп, характерных для айоваита — это валентные O—H-колебания, деформационные колебания H—O—H и решёточные моды. В КР-спектре образца 6187 помимо этих полос наблюдаются полосы, соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям C—O и симметричным колебаниям S^{6+} —O (табл. 3, рис. 4) в составе групп $(SO_4)^{2-}$ и $(CO_3)^{2-}$. Это подтверждает, что образец 6184 гомогенный, в отличие от образца 6187, где центральная часть кристалла Cl-доминантная

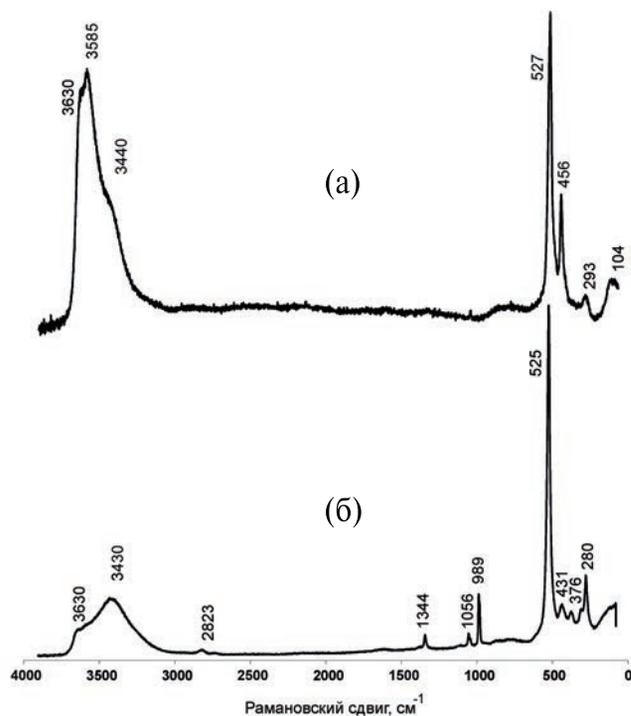


Рис. 4. КР-спектры минералов надгруппы гидроталькита из кимберлитовой трубки Удачная: (а) айоваит, образец 6184; (б) полифазный образец 6187.

(айоваит), а в краевых частях среди анионов сульфат преобладает над хлором, и присутствует карбонат (при сохранении состава катионной части, как показали электронно-зондовые данные).

При интерпретации данных порошковой рентгенографии большая роль отведена величине межслоевого расстояния (между двумя металл-гидроксильными слоями) — d_{00n} и его половине — $d_{00n/2}$. Данный параметр зависит как от природы аниона (через его размер и заряд), так и от общего заряда слоя, определяемого соотношением $M^{2+}:M^{3+}$.

На порошковой рентгенограмме образца 6184 наблюдается набор отражений, характерный для айоваита (рис. 5). Однако $d_{00n} = 7.94 \text{ \AA}$, что меньше, чем у ранее изучавшихся образцов айоваита ($\sim 8.05 \text{ \AA}$, $M^{2+}:M^{3+} = 3:1$) [2, 11], но существенно больше, чем у хлормагальюминита $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ ($\sim 7.70 \text{ \AA}$, $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$) [18]. Это свидетельствует в пользу величины отношения $M^{2+}:M^{3+} \sim 2.75:1$ в образце 6184, что далее использовалось нами при разделении общего количества Fe на Fe^{2+} и Fe^{3+} (табл. 1). Политип айоваита идентифицирован как 3R.

На рентгенограммах образца 6187 присутствует два типа рефлексов: (1) интенсивные узкие рефлексы, определенно отвечающие айоваиту,

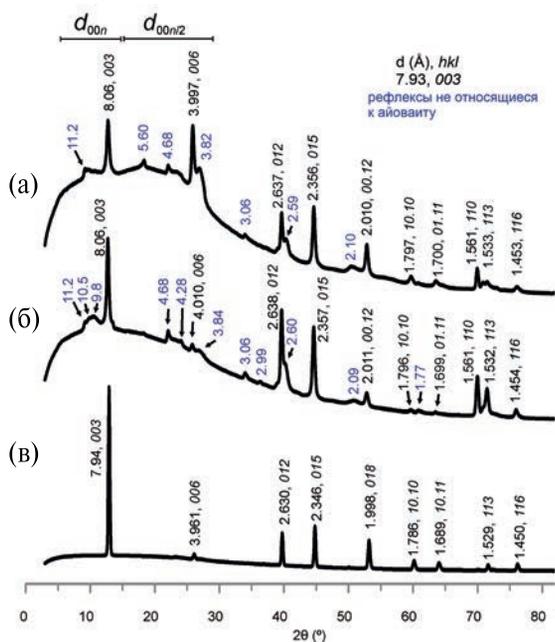


Рис. 5. Порошковые рентгенограммы минералов надгруппы гидроталькита из кимберлитовой трубки Удачная: (а, б) разные кристаллы из образца 6187; (в) однородный айоваит, образец 6184.

и (2) широкие малоинтенсивные, но тем не менее чётко наблюдаемые рефлексы, которые могут быть отнесены к СДГ разных типов, одни из которых характеризуются меньшим межслоевым расстоянием, чем у айоваита, а другие – большим (рис. 5, табл. 4, Д1). Набор узких рефлексов соответствует стехиометричному айоваиту-3R с $d_{00n} = 8.06 \text{ \AA}$ [2, 10]. Рефлексы айоваита с индексами hkl 003, 006 и 012 осложнены “плечами”, которые соответствуют фазе с $d_{00n} \sim 7.74 \text{ \AA}$, скорее всего, пироауриту – карбонатному аналогу айоваита $[\text{Mg}_6\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, что согласуется с присутствием полос колебаний С–О в КР-спектрах (табл. 4). Во втором наборе рефлексов широкая линия соответствует диапазону межслоевых расстояний от 11.2 до 9.8 Å (рис. 5 а, б). Далее следуют максимумы с $d_{00n/2}$ (Å) $\sim 5.60, 4.68, 4.28 \text{ \AA}$. Фаза с наибольшим $d_{00n} \sim 11.2 \text{ \AA}$ предположительно отнесена к эрссониту $[\text{Mg}_7\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{18}][\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ (табл. 4) – минералу группы вермландита: это предполагается в т.ч. с учётом присутствия Са (табл. 1). Фаза с $d_{00n} \sim 10.5 \text{ \AA}$ предположительно идентифицирована как маунткейтит

$[(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x)(\text{OH})_2][(\text{SO}_4)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ($x < 0.5$, $n > 3x/2$); она явно не отличается чёткой стехиометрией и даёт рефлекс $d_{00n/2}$ большой ширины, что скорее всего вызвано присутствием дополнительных молекул воды (которые могли

обусловить и понижение суммы анализа: табл. 1) и катионных комплексов. Набор отражений с $d_{00n/2}$ от 4.28 до 4.68 Å, вероятнее всего, соответствует минералам группы вудвардита с разупорядоченными сульфатными группами в межслоевом пространстве (табл. 4), например, т.н. “Mg-хонесситу” $[\text{Mg}_6\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{16}][(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Надо отметить, что СДГ с сульфатной группой (в частности группа вудвардита) имеют слабую дифракционную способность, их дифракционные картины характеризуются большой полушириной рефлексов, это связано с тем, что сульфатная группа по ряду параметров (предположительно симметрия и распределение заряда) плохо совместима с октаэдрическими слоями основного каркаса. Поэтому в результате замещение хлора на сульфатную группу кристалличность образца падает, но это не может характеризовать условия ионообменного процесса, а связано именно с природой аниона. Таким образом, наряду с айоваитом в изученном образце определённо находится сразу несколько сульфатных СДГ, различающихся между собой присутствием/отсутствием кальция и степенью гидратации. Для точной их идентификации у нас не хватает количественных химических данных, но предположить, к каким минералам они относятся, мы можем с достаточно высокой вероятностью (см. текст выше и табл. 4).

Полученный массив монокристалльных данных был проиндифицирован в пространственной группе $R\bar{3}m$, $a = 3.1213(3)$, $c = 23.621(4) \text{ \AA}$, $V = 199.30(5) \text{ \AA}^3$. Кристаллическая структура решена и уточнена до $R_1 = 0.027$ для 149 независимых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Параметры эксперимента и структурного уточнения представлены в табл. 2. Координаты, параметры смещения атомов и заселённости позиций приведены в табл. 5, а избранные межатомные расстояния – в сопроводительных материалах табл. Д2.

Особенностью образца 6184 является не только более низкое, чем для большинства образцов айоваита, содержание Mg, который существенно замещается Fe, но и меньшее общее количество двухвалентных катионов: $(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) / \text{Fe}^{3+} \sim 2.75:1$. Отклонение величины отношения $M^{2+}:M^{3+}$ от 3:1 в меньшую сторону в целом нехарактерно для айоваита. Среди минералов надгруппы гидроталькита Mg–Fe-члены с $\text{Mg}:\text{Fe}^{3+} = 2:1$, т.е. 2:1 аналоги айоваита или пироаурита, неизвестны, что позволяет предполагать кристаллохимические ограничения для их образования. Нами впервые установлен айоваит с $M^{2+}:M^{3+} < 3:1$ и показана его

Таблица 3. Полосы в КР-спектрах изученных минералов и их отнесение

Наша работа		Литературные данные			
1	2	3	4	5	Отнесение
6184	6187	[2]	[2]	[5]	
3630 пл	3630	~3640	3659	3650	О–Н-валентные колебания
3585	3430	~3590		3564	О–Н-валентные колебания
3440 пл		~3460	3411		О–Н-валентные колебания
	2823				О–Н-валентные колебания
			1635		Деформационные колебания молекул воды
	1344				Асимметричным С–О-валентные колебания
	1056				Симметричные валентные колебания группы CO_3^{2-}
	1043				CO_3^{2-}
	989				Симметричные валентные колебания группы SO_4^{2-}
			776		М-ОН
527	525	526	529	530	Решеточные моды, в частности, симметричные колебаниям связей Mg–O–Mg
456	431			453	Решеточные моды
	376	371	375		Решеточные моды
			315	314	Решеточные моды
293	295 280	279	283	253	Решеточные моды
104 пл		103	102		Решеточные моды

Примечание. 1 – айоваит, трубка Удачная, образец 6184; 2 – смесь айоваита с другими минералами надгруппы гидрогалкита, трубка Удачная, образец 6187; 3 – айоваит, Коршунское месторождение, Иркутская обл.; 4 – айоваит, Талнахское месторождение, Красноярский край; 5 – обогащённый Сг айоваит, Теректинский хр., Горный Алтай – наши данные из работ [2, 5].

Таблица 4. Идеальные химические формулы и диагностические рефлексы порошковых рентгенограмм (соответствующие межслоевым расстояниям *d*) слоистых двойных гидроксидов, установленных или предполагаемых в образце 6187 из кимберлитовой трубки Удачная

Минерал	Химическая формула ⁽¹⁾	M^{2+}	M^{3+}	A^{n-}	$d_{001}; d_{001/2}; d_{001/4}$ (Å)	Источник
Айоваит	$[Mg_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}] [Cl_2 \cdot 4H_2O]$	Mg	Fe	Cl	8.06; 4.00, 2.01 8.06, 4.01, 2.01	[2, 11, настоящая работа]
Пироаурит	$[Mg_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}] [CO_3 \cdot 4H_2O]$	Mg	Fe	CO ₃	~7.74 (пл); 3.82 ~7.74 (пл); 3.84	[1]
“Mg-хонессит”	$[Mg_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}] [(SO_4) \cdot 4H_2O]$	Mg	Fe	SO ₄	9.4-8.6; 4.68-4.28	[1]
Маунткейтит ^(2,3)	$[(Mg_{1-x}Fe^{3+}_x)(OH)_2] [(SO_4)_{x/2} \cdot nH_2O]$ ($x < 0.5, n > 3x/2$)	Mg	Fe	SO ₄ , дополнительные молекулы H ₂ O, подчиненное содержание катиона (возможно)	~10.50	[1]
Эрссонит	$[Mg_7Fe^{3+}_2(OH)_{18}] [(Ca(H_2O)_6)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$	Mg	Fe	SO ₄ и катионные комплексы Ca(H ₂ O) ₆	11.2; 5.60	[20]

Примечание. ⁽¹⁾ в формате [металл-гидроксильный слой][межслоевое наполнение]; ⁽²⁾ содержит дополнительные межслоевые молекулы H₂O (по сравнению с “Mg-хонесситом” и другими членами группы вудвардита), что увеличивает межслоевое расстояние; ⁽³⁾ в разных источниках приводятся различные формулы маунткейтита, возможно небольшое содержание катионов в межслоевом пространстве; пл – плечо. Aⁿ⁻ – анион.

Таблица 5. Координаты атомов, изотропные параметры атомных смещений (U_{eq} , Å²) и заселённости атомных позиций в структуре айоваита из кимберлитовой трубки Удачная, образец 6184

Атом	Позиция Вайкова	x	y	z	U_{eq}	Заселённость	Расчётная формула
M(Mg)	3a	0	0	0	0.018(3)	0.72(1)	2.16(2)
M(Fe)	3a	0	0	0	0.0096(17)	0.28(1)	0.84(2)
O1	6c	1/3	2/3	0.04309(7)	0.0163(4)	1	6.00
H1	6c	1/3	2/3	0.0835(8)	0.08(2)	1	6.00
Межслоевые позиции							
O2	18g	0.151(5)	2/3	1/6	0.059(5)	0.132(2)	2.38(4)*
С11	18h	0.744(4)	0.256(4)	0.1669(11)	0.084(10)	0.0394(3)	0.709(8)*

Примечание. * заселённости межслоевых позиций показывают, что хлор преимущественно расположен в позиции С11, однако заселённость позиции С11 ниже определенного электронно-зондовым методом содержания хлора, а заселённость межслоевой позиции кислорода выше. Это скорее всего связано с тем, что часть хлора (около 16%) расположена в позиции O2. Учёт этого фактора, пересчёт оставшегося числа электронов на молекулы воды и разделение железа на двух- и трёхвалентное согласно балансу заряда, даёт следующую расчётную формулу при $Z = 3/8$ $[Mg_{5.76(5)}Fe^{2+}_{0.13(5)}Fe^{3+}_{2.24(5)}(OH)_{16}[Cl_{2.24(1)} \cdot 4.48(11)(H_2O)]$ (общее содержание железа – Fe_{2.27(5)}).

структурно-топологическая идентичность обычному айоваиту; различия наблюдаются лишь в размерах ячейки.

Цветовая зональность кристаллов, в т.ч. такая, как в образце 6187 (рис. 2) — не редкость для айоваита (похожая картина отмечена для образцов из Палаборы [10]), однако ранее её природа не была предметом изучения. Нами в настоящей работе впервые показано, что такая зональность может быть свидетельством существенных химических различий, вплоть до того, что центральная и краевые части кристалла представлены имеющими тесную структурную связь, но разными по анионному составу минералами. Для зональных кристаллов в образце 6187 не зафиксировано значимых различий в распределении между зонами Fe, Mg, Al, т.е. элементов, входящих в состав металл-гидроксильных слоёв. В то же время, центральная и краевая части кристаллов сильно отличаются межслоевым наполнением: составом анионной части, содержанием крупных катионов (Ca) и, судя по косвенным признакам, количеством молекул воды. Это обстоятельство наряду с характером границ между зонами (рис. 2 и 3) позволяет заключить, что состав краевых частей претерпел изменение вследствие природного анионного обмена. Особенно показательным в этом отношении развитие сульфатных фаз вокруг трещины (рис. 2, два левых кристалла), что не может быть объяснено ростовой зональностью, но очень типично для продуктов ионообмена в нарушенных трещинах крупных кристаллах [3]. Анионообмен в нашем айоваите характеризуется заменой Cl^- на SO_4^{2-} ; спорадически вместе с сульфатным анионом входит катионный комплекс $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Проведённые ранее анионообменные эксперименты на минерале надгруппы гидроталькита такового $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ показали [19], что замещение аниона возможно уже при комнатной температуре в 0.1 М растворах HCl, HNO₃ и H₂SO₄. Известно также, что Cl-доминантные формы более подвержены анионному обмену, чем CO₃-доминантные [19]. Аппроксимируя это на природные процессы, можно заключить, что в нашем случае анионный обмен мог проходить как в гидротермальных условиях, так и на гипергенной стадии в результате реакции с рассолами. Обращает на себя внимание, что ион-замещенная часть кристаллов обогащена в первую очередь сульфатной группой и кальцием, что соответствует составу гипса, который кристаллизовался позже зелёного айоваита и “запечатывал” его кристаллы (рис. 1). Весьма вероятно, что анионный обмен на айоваите мог происходить

с теми же растворами, из которых кристаллизовался гипс.

Таким образом, достоверно зафиксирован первый пример природного анионного обмена в минералах надгруппы гидроталькита. Упрощённые зарядово-сбалансированные схемы главных ионообменных реакций (без учёта возможного участия групп CO_3^{2-} и H_2O^0) на айоваите из кимберлитовой трубки Удачная можно, базируясь на наших электронно-зондовых данных, представить так: (1) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; (2) $2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$. Способность членов надгруппы гидроталькита к анионному обмену в природе представляется интересной с точки зрения использования этих минералов как геолого-генетических индикаторов. Они могут быть полезны для решения вопросов эволюции химизма поздних процессов, в т.ч. происходивших на рудных месторождениях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят двух анонимных рецензентов за ценные замечания и редакцию журнала.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФ 22-77-10036 с использованием оборудования Научного Парка СПбГУ, Ресурсные Центры “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Геомодель”, финансирование которых осуществляется в рамках государственных заданий АААА-А19-119091190094 и 95439487, соответственно. Отбор образцов был осуществлен за счёт базового проекта ИГМ СО РАН 122041400241-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mills S. J., Christy A. G., Génin J.-M. R., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // *Mineralogical Magazine*. 2012. V. 76. P. 1289–1336.
2. Zhitova E. S., Chukanov N. V., Pekov I. V., Zolotarev A. A., Shilovskikh V. V., Bocharov V. N. Crystal chemistry of iowaite, $\text{Mg}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a natural layered double hydroxide // *Applied Clay Science*. 2023. V. 243. AN. 107070.
3. Pekov I. V., Chukanov N. V. Microporous framework silicate minerals with rare and transition elements: Minerogenetic aspects // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2005. V. 57. P. 145–171.
4. Goh K. H., Lim T. T., Dong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review // *Water research*. 2008. V. 42(6–7). P. 1343–1368.

5. Житова Е. С., Пеков И. В., Чуканов Н. В., Япаскерт В. О., Бочаров В. Н. Минералы системы стихтит–пироаурит–айоваит–вудаллит из серпентинитов Теректинского хребта (Горный Алтай, Россия) // Геология и геофизика. 2020. Т. 61(1). С. 47–59.
6. Grguric B. A., Madsen I. C., Pring A. Woodallite, a new chromium analogue of iowaite from the Mount Keith nickel deposit, Western Australia // Mineralogical Magazine. 2001. V. 65. P. 427–435.
7. Melchiorre E. B., Bottrill R., Huss G. R., Lopez A. The early Earth geochemical and isotope record of serpentinizing environments from Archean stichtite ($\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}[\text{CO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) // Precambrian Research. 2018. V. 310. P. 198–212.
8. Kohls D. W., Rodda J. L. Iowaite, a new hydrous magnesium hydroxide-ferric oxychloride from the Precambrian of Iowa // American Mineralogist. 1967. V. 52. P. 1261–1271.
9. Мазуров М. П., Корнева Т. А., Житова Л. М., Истомин В. Е., Пальчик Н. А., Столповская В. Н., Туттов А. Т. Айоваит Коршуновского месторождения (Сибирская платформа) // Записки РМО. 2000. Ч. 129(3). С. 80–85.
10. Braithwaite R. S. W., Dunn P. J., Pritchard R. G., Paar W. H. Iowaite, a re-investigation // Mineralogical Magazine. 1994. V. 58. P. 79–85.
11. Mikhailenko D. S., Korsakov A. V., Rashchenko S. V., Seryotkin Y. V., Belakovskiy D. I., Golovin A. V. Kuliginite, a new hydroxylchloride mineral from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia: Implications for low-temperature hydrothermal alteration of the kimberlites // American Mineralogist. 2018. V. 103. P. 1435–1444.
12. Харьков А. Д., Зуенко В. В., Зинчук Н. Н., Крючков А. И., Уханов А. В., Богатых М. М. Петрохимия кимберлитов. М.: Недра, 1991.
13. Козлов И. Т., Левшов П. П. Амакинит – новый минерал из группы брусита-пирохроита // Записки ВМО. 1962. Ч. 91(1). С. 72–77.
14. Rezyukhin D. I., Alifirova T. A., Golovin A. V., Korsakov A. V. A plethora of epigenetic minerals reveals a multistage metasomatic overprint of a mantle orthopyroxenite from the Udachnaya Kimberlite // Minerals. 2020. V. 10(3). AN. 264.
15. Ровша В. С., Футергендлер С. И. Пироаурит из кимберлитов Якутии // Записки ВМО. 1963. Ч. 92(3). С. 354–359.
16. Бритвин С. Н., Доливо-Добровольский Д. В., Кржижановская М. Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // Записки РМО. 2017. Ч. 146(3). С. 104–107.
17. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 3–8.
18. Zhitova E. S., Krivovichev S. V., Pekov I. V., Yapakurt V. O. Crystal chemistry of chlormagaluminite, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, a natural layered double hydroxide // Minerals. 2019. V. 9(4). AN. 221.
19. Bish D. L. Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals // Bulletin de Minéralogie. 1980. V. 103(2). P. 170–175.
20. Zhitova E. S., Chukanov N. V., Jonsson E., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Vidasina M. F., Zubkova N. V., Van K. V., Britvin S. N. Erssonite, $\text{CaMg}_7\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a new hydroxide-superficial mineral from Långban, Sweden // Mineralogical Magazine. 2021. V. 85(5). P. 817–826.

IOWAITE FROM THE UDACHNAYA KIMBERLITE PIPE (YAKUTIA): CRYSTAL CHEMISTRY AND POST-CRYSTALLIZATION TRANSFORMATIONS

**E. S. Zhitova^{a, #}, D. S. Mikhailenko^b, Corresponding Member of the RAS I. V. Pekov^c,
A. V. Korsakov^d, A. A. Zolotarev^d (Jr.)**

^a*Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russian Federation*

^b*Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation*

^c*Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russian Federation*

^d*Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russian Federation*

^e*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation*

[#]*E-mail: zhitova_es@mail.ru*

An unusual variety of iowaite, characterized by an anomalously low content of divalent cations: $(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})/\text{Fe}^{3+} \sim 2.75:1$, was identified as part of the late hydrothermal mineral association in the Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia). Its crystal structure was studied on a single crystal: polytype $3R$, sp. gr. $R\bar{3}m$, $a = 3.1213(3)$, $c = 23.621(4)$ Å, $V = 199.30(5)$ Å³; $R_1 = 0.027$. In some crystals, zoning has been revealed, indicating natural anion exchange with the main reactions $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ and $2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$. This is the first reliably recorded case of natural anion exchange in minerals of the hydrotalcite supergroup. The anion exchange reaction occurs with an increase in the interlayer distance from 8.0 to 11.2 Å. The composition and character of zoning of the studied crystals provides information about the evolution of the chemistry of late low-temperature processes.

Keywords: iowaite, layered double hydroxide, hydrotalcite group, crystal structure, Udachnaya kimberlite pipe