

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ
В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ БУСТАМИТА**

**Н. В. Щипалкина, И. В. Пеков, С.М. Аксенов, Р.К. Расцветаева, В.С. Русаков,
Н.Н. Кошлякова**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**THE FEATURES OF COMPOSITION AND CATION ORDERING
IN BUSTAMIT-GROUP MINERALS**

N.V. Shchipalkina, I.V. Pekov, S.M. Aksenov, R.K. Raszvetaeva, V.S. Rusakov, N.N. Koshlyakova

Lomonosov Moscow State University

Бустамит – минерал семейства пироксеноидов с трёхчленной цепочкой кремнекислородных тетраэдров в структуре. Он встречается в марганцевых и известково-марганцевых скарнах, в некоторых метаморфитах, нередко выступает в качестве породообразующего, ассоциируя с тефроитом, родонитом, йохансенитом, спессартином и другими силикатами Mn. Идеализированная формула собственно бустамита – $\text{Ca}_3\text{Mn}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$, но под названием «бустамит» в литературе описываются образцы с разным соотношением Ca : (Mn + Fe) и с разными схемами упорядочения катионов Ca, Mn, Fe по позициям в структуре. Таким образом, можно говорить уже о группе бустамита. Изучение вариаций химического состава и характера распределения катионов в минералах данной группы важно для лучшего понимания не только кристаллохимии пироксеноидов в целом и выявления взаимосвязей «химический состав – структура» в них, но и возможной связи катионного состава этих минералов с генетическом типом объекта, то есть для развития кристаллохимического аспекта филогении цепочечных силикатов.

В настоящей работе методами электронно-зондового микроанализа и инфракрасной (ИК) спектроскопии изучено 14 образцов бустамита из коллекций Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН и 2 образца из коллекции Н.В. Чуканова. Необычно высокожелезистые при существенном содержании Mn образцы из месторождения Южного (Приморье, Россия) и из ксенолита в щелочных вулканитах Беллерберга (Айфель, Германия) изучены также методом рентгеноструктурного анализа для установления распределения катионов по позициям.

Для марганцевых пироксеноидов (и бустамита в частности) видообразующими катионами металлов являются Ca^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} , а в качестве главных примесных катионов выступают Mg^{2+} и Zn^{2+} . Соотношения этих катионов различаются не только у представителей разных групп этих минералов, но и в пределах одной группы.

Для бустамита с содержаниями Ca 1.02–5.60, Mn 0.48–4.51, Fe 0.00–1.05, Mg 0.00–0.31, Zn 0.00–0.20 атома на формулу (а.ф.) точки составов образуют два поля, отвечающих почти безжелезистым и железистым образцам (рис.).

Среди безжелезистых преобладают образцы из скарновых месторождений, а среди железистых — образцы из различных метаморфитов, а также из необычных датолит-геденбергит-бустамитовых скарнов Дальнегорска (Приморье), которые ранее описывались как волластонит-датолитовые. Однако, как показали инфракрасные спектры типичных образцов данных пород, «волластонит» здесь на самом деле является высококальциевым, а в нашем случае ещё и обогащённым железом относительно марганца бустамитом. Полученные результаты не противоречат данным недавних работ, посвящённых Дальнегорским скарновым месторождениям (Казаченко и др., 2012). Таким образом, состав бустамитов в целом зависит от генетического типа объекта. Однако, стоит отметить, что принадлежность образцов к «метаморфитам» или «скарнам» устанавливалась в данном случае лишь по облику образца и по литературным данным о том или ином месторождении. Установить конкретное место отбора и его генетическую принадлежность (к более поздним, гидротермальным образованиям, например) спустя десятки, а в случае некоторых музейных образцов и более чем сотню лет, не представляется возможным.

Структуру бустамита можно рассматривать как производную от структурного архетипа волластонита $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$. Для бустамита по сравнению с волластонитом, имеющим три позиции Ca, характерно появление чет-

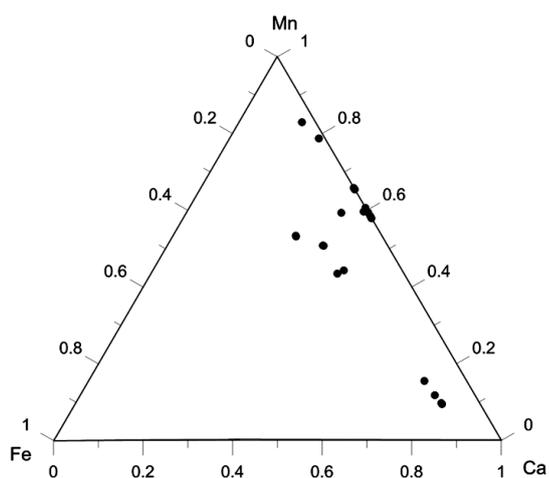


Рис. Соотношения главных катионов металлов в изученных образцах минералов группы бустамита.

ных катионов в минералах со структурными типами бустамита и волластонита подчиняются последовательности, находящейся в прямой связи с их ионными радиусами: $Mn > Fe > Mg$. Собственно магнезиальных членов этих серий вообще неизвестно, а железистые (ферробустамит и Fe-содержащая низкомарганцовистая разновидность волластонита) редки в природе, тогда как марганцовистые (бустамит и Mn-содержащий волластонит) достаточно широко распространены, как показывает анализ полученных нами данных по химическому составу бустамита вкупе с литературными материалами (Минералы, 1981).

Данные по упорядочению катионов по *M*-позициям в структурно изученных образцах минералов со структурным типом бустамита представлены в таблице.

Эти образцы различаются доминирующими катионами в четырёх неэквивалентных катионных позициях *M1*–*M4*. Для собственно бустамита (Reasog, Buerger, 1962) характерен такой тип упорядочения Ca и Mn: позиции *M1* и *M3* заняты Mn, а *M2* и *M4* – Ca. У ферробустамита (Burnham, 1975) позиции *M1* и *M4* полностью заселены Ca, позиция *M2* — смешанная, с преобладанием Ca над Fe, а позиция *M3* полностью занята атомами Fe. Для «Ca-бустамита» характерно вхождение Ca в *M1*, *M2*, *M4*, тогда как в *M3* преобладает Mn (Onashi, Finger, 1978). В мендигите Mn доминирует в *M1*, *M2*, *M3*, а позиция *M4*, как и в обсуждавшихся выше минералах, заселена Ca (Чуканов и др., 2014). Для высокожелезистого бустамита из Брокен Хилла (Новый Южный Уэльс, Австралия), изученного нами (Аксенов и др., 2015), установлено заселение позиции *M3* атомами Fe, Mn (преобладают), Mg и Zn и вхождение Mn и Fe позицию *M1* в соотношении 3:1. Изначально предполагалось, что всё железо находится в одной позиции – *M3* (с минимальным объёмом), но мёссбауэровский спектр позволил определить как валентность железа, так и факт распределения его по двум позициям в соотношении 2:1. Отличительной особенностью бустамита из месторождения Южного (обр. 81908*), изученного в данной работе, является распределение Fe по трём неэквивалентным позициям *M1*, *M2*, *M3* в соотношении 9:2:1, что доказано данными мёссбауэровской спектроскопии. Как и в случае бустамита из Брокен Хилла, для него первоначально предполагалось полное заселение атомами Fe позиции *M3* с минимальным средним расстоянием *M*–O 2.1 Å. Однако атомы железа вошли в три позиции вместе с Mn и Ca. В образце 81908* Mn доминирует над Ca в позиции *M2*, что позволяет считать его аналогом мендигита с преобладанием Fe в позиции *M3*. Кристаллохимическую формулу этого образца с учётом данных мёссбауэровской спектроскопии можно записать как $(Mn_{0.83}Fe_{0.13}Ca_{0.04})_2(Mn_{0.50}Ca_{0.43}Fe_{0.07})_2(Fe^{2+}_{0.63}Mn_{0.34}Fe^{3+}_{0.03})Ca[Si_3O_9]_2$. Химический состав и заселение позиций в структуре образца CS1381 и образца 81908* в целом схожи. Однако для образца CS1381 характерно заселение позиции *M4* атомами Ca и Mn (т.к. тепловой параметр этой позиции при полном заселении её Ca указывал на необходимость «утяжеления»). При отсутствии данных мёссбауэровской спектроскопии нельзя точно сказать, как распределяются атомы Fe. С учётом расстояний *M*–O и

вёртой катионной позиции *M4*, что обусловлено искажением октаэдрической ленты у волластонита в результате «приспособления» её к более мелким двухвалентным катионам – Mn, Fe, для которых оказываются наиболее подходящими позиции *M3* и *M1*, менее крупнообъёмные, нежели *M2* и особенно *M4*, которые остаются заселёнными Ca (Ohashi and Finger, 1978). Широкий разброс составов бустамита вдоль линии Ca–Mn на диаграмме (см. рис.) может объясняться изоморфизмом Ca и Mn(Fe) в позициях *M1*, *M2* и *M3*, которые подходят по размерам как для Ca (в первую очередь *M1* и *M2*), так и для более мелких катионов. Сначала мы предполагали, что железо в бустамите должно избирательно концентрироваться в наименьшем по объёму полиэдре *M3*, однако, как оказалось, Fe не отделяется нацело от других катионов, а входит в позиции *M1*–*M3* вместе с Mn и даже с Ca.

Содержание магния в бустамите незначительно: ионный радиус Mg меньше, чем у Mn^{2+} и Fe^{2+} , не говоря уже о Ca.

В целом, содержания малых (по сравнению с Ca) двухвалент-

**Состав катионных позиций в структурно изученных минералах
со структурным типом бустамита**

Минерал	<i>M1</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>	Ссылки
Бустамит	Mn ₂	Ca ₂	Mn	Ca	Peacor and Buerger, 1962
Ферробустамит	Ca ₂	(Ca,Fe) ₂	Fe	Ca	Burnham, 1975
«Са-бустамит»	Ca ₂	Ca ₂	Mn	Ca	Ohashi and Finger, 1978
Мендигит	Mn ₂	Mn _{1.5} Ca _{0.5}	Mn	Ca	Чуканов и др., 2014
Высокожелезистый бустамит (Брокен Хилл, Австралия)	Mn _{1.75} Fe _{0.25}	Ca _{1.6} Mn _{0.4}	Fe _{0.50} Mn _{0.44} Mg _{0.04} Zn _{0.02}	Ca	Аксенов и др, 2015
Образец 81908* (Южное, Приморье)	Mn _{1.66} Fe ²⁺ _{0.26} Ca _{0.08}	Mn _{1.00} Ca _{0.87} Fe ²⁺ _{0.13}	Fe ²⁺ _{0.63} Mn _{0.34} Fe ³⁺ _{0.03}	Ca	Настоящая работа
Образец CS1381 (Беллерберг, Германия)	(Mn,Fe) ₂	(Ca _{0.50} Mn _{0.50}) ₂	(Mn,Fe) _{0.85} Mg _{0.15}	Ca _{0.65} Mn _{0.35}	Настоящая работа

тепловых параметров каждой позиции, можно было бы предположить, что атомы Fe предпочтительно будут заселять малый по объёму полиэдр *M3*, но, как показали мёсбауэровские данные для других членов группы, закономерности распределения Mn²⁺ и Fe²⁺ в этих минералах сложнее, чем просто сепарация по размеру. Следовательно, предварительную кристаллохимическую формулу можно представить как (Mn,Fe)₂(Ca_{0.50}Mn_{0.50})₂(Mn,Fe)_{0.85}Mg_{0.15}(Ca_{0.65}Mn_{0.35})(Si₃O₉)₂ (пока без уточнения положения Fe).

Проведенные исследования показали, насколько широко может варьировать химический состав, и в частности соотношение Ca : Mn : (Fe + Mg), у минералов группы бустамита. Для них наблюдается закономерное, хотя и небольшое увеличение содержания железа с переходом от скарных месторождений к метаморфическим, а кальция – с общим ростом отношения Ca:(Mn+Fe) в минералообразующей среде.

Более подробное, включая решение кристаллических структур, исследование обогащённых одновременно Mn и Fe представителей группы бустамита, отличающихся по составу от ранее структурно изученных образцов, позволило расширить представления о кристаллохимии марганцевых пироксеноидов и их филогении. Показано, что при соблюдении общих закономерностей в распределении катионов, выражающихся в избирательном заселении позиции *M4* кальцием и преимущественной концентрации малых катионов (Fe, Mn) в позиции *M3*, для позиций *M1* и *M2* наблюдаются заметные вариации состава, в т.ч. и величины отношения Mn:Fe. Подчеркнём, что наиболее низкокальциевые и, соответственно, обогащённые Mn и Fe члены группы, у которых при этом наблюдается и значительная степень катионной разупорядоченности (что особенно хорошо видно на примере обр. CS1381, у которого даже позиция *M4* не является чисто кальциевой), характерны для переработанных ксенолитов Mn-содержащих пород в молодых щелочных вулканитах Айфеля.

Исследования выполнены при поддержке РФФ, грант 14-17-00048.

Литература

- Аксенов С.М., Щипалкина Н.В., Расцветаева Р.К., Русаков В.С., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Япаскурт В.О. Высокожелезистый бустамит из Брокен Хилла, Австралия: кристаллическая структура и особенности катионного упорядочения // Кристаллография, 2015. № 60. С. 385–390.
- Казаченко В.Т., Перевозчикова Е.В., Нарнов Г.А. Акцессорная минерализация в скарнах Дальнегорского рудного района (Сихотэ-Алинь) // Зап. РМО. 2012. № 4. С. 73–96.
- Минералы. Справочник. М.: Недра, 1981. Т. III. Вып. 2. 613 с.
- Чуканов Н.В., Аксенов С.М., Расцветаева Р.К., Ван К.В., Белаковский Д.И., Пеков И.В., Гуржий В.В., Шюллер В., Тернес Б. Мендигит Mn₂Mn₂MnCa(Si₃O₉)₂ – новый минеральный вид группы бустамита из вулканического района Айфель, Германия // Зап. РМО. 2015. № 2. С. 48–50.
- Burnham C.W. Ferrobustamite: the crystal structures of two Ca, Fe bustamite-type pyroxenoids // Zeitschrift für Kristallographie. 1975. № 117. P. 331–343.
- Ohashi Y., Finger L.W. The role of octahedral cations in pyroxenoid crystal chemistry. Bustamite, wollastonite, and pectolite-schizolite-serandite series // Am. Min., 1978. № 63. P. 272–288.
- Peacor D.R., Buerger M.J. Determination and refinement of the crystal structure of pyroxenoids: correction // Zeitschrift für Kristallographie. 1962. № 142. P. 450–452.