

С Луны на Землю: новые данные о пироксеноидах

Р.К.Расцветаева, Н.В.Щипалкина, С.М.Аксенов

Пироксены и близкие к ним пироксеноиды образуют важные минеральные семейства силикатов. Они широко распространены и служат породообразующими минералами для целого ряда магматических, метаморфизованных осадочных и вулканогенно-осадочных пород, а также встречаются в вулканитах и гидротермальных образованиях.

Но эти минералы распространены не только на Земле, они найдены и на Луне. Американские аппараты «Аполлон-11 и -17» и советские «Луна-16 и -20» доставили с Луны на Землю сотни килограммов горных пород. Практически все лунные минералы имеют земные аналоги, а некоторые из них даже открыты раньше. Например, армолколит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Ti}_2\text{O}_5$, который назвали в честь астронавтов (Н.О.Армстронга, Э.Ю.Олдрина и М.Коллинза), собравших коллекцию образцов на Луне, позднее был обнаружен на Урале и на Кольском п-ове. Еще один минерал, транквиллитиит $\text{Fe}_3^{2+}(\text{Zr}, \text{Y})_2\text{Ti}_3\text{Si}_3\text{O}_{24}$, названный по месту находки в Море Спокойствия, дольше всех считался исключительно лунным, но через 40 лет его все же нашли в Австралии. И, как заметили авторы находки, он «последним вернулся на Землю» [1].

Лунные пироксены и пироксеноиды встречаются в эффузивных магматических породах



Рамиза Кераровна Расцветаева, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии и фотоники имени А.В.Шубникова РАН, соавтор открытий более 75 новых минералов. Область научных интересов — структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы».



Надежда Васильевна Щипалкина, магистрант кафедры минералогии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Область научных интересов охватывает вопросы минералогии и рентгеноструктурного анализа.



Сергей Михайлович Аксенов, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник того же института. Специалист в области кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа минералов.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, пироксеноиды, новые минералы, лунные минералы, пироксферроит, мэндингит, феррородонит.

Key words: X-ray analysis, pyroxenoids, new mineral species, moon minerals, pyroxferroite, mendigite, ferrorhodonite.

впадин морей. Среди них — обедненный марганцем пироксмангит. Примечательно, что этот пироксеноид, названный пироксферроитом, впервые обнаружили в 1969 г. именно в образцах из Моря Спокойствия во время миссии «Аполлон-11» и только потом нашли на Земле: в шахте Исанаго, префектуре Киото (Япония), в штате Южная Каролина (США), в провинции Верmland (Швеция) и в Финляндии.

Первые структурные исследования пироксеноидов относятся к 1928 г. и на сегодняшний день составляют сотни публикаций. Однако за последние 30–35 лет количество работ по минералам этой группы существенно сократилось. Но наши недавние исследования показали, что даже наиболее распространенные представители групп бустамита, родонита и пироксмангита изучены недостаточно полно и требуют пересмотра и уточнения их химического состава и структуры.

Похожие снаружи, но разные внутри

Макроскопически пироксеноиды трудно диагностируются, что подтверждается результатами нашей работы с образцами бустамитов, родонитов и пироксмангитов из коллекций Минералогического музея имени А.Е.Ферсмана РАН. Так, около половины образцов, этикетированных в музее как бустамит, по результатам инфракрасной спектроскопии были переопределены как родонит. Результаты инфракрасной спектроскопии подтвердились и данными электронно-зондового микроанализа. Провести четкие химические границы между минералами этих групп (которые к тому же нередко образуют тонкие сростания, в том числе на микроуровне) также нельзя. Для их однозначного определения необходимо использовать комплексную методику диагностики. Наиболее экспрессным и надежным диагностическим «инструментом» может стать сочетание инфракрасной спектроскопии и электронно-зондового микроанализа. Поскольку для этих минералов возможно разное соотношение и разные способы упорядочения главных (Ca, Mn, Fe) и примесных (Mg, Zn) катионов, для детального изучения особенностей распределения данных элементов по позициям в структуре наиболее подходящим методом можно считать рентгеноструктурный с последующим кристаллохимическим анализом монокристаллов. Хо-

тя монокристалльная рентгенография очень полезна, ее применение нередко затруднено. Такие минералы часто не образуют кристаллов, пригодных для изучения этим методом. Железосодержащие образцы дополнительно изучаются с помощью мёссбауэровской спектроскопии (ядерного гамма-резонанса — ЯГР).

Группа пироксена и семейство пироксеноидов объединяют структурно родственные минералы и синтетические соединения с формулой $M_x^{2+}[\text{Si}_x\text{O}_{3x}]$, где $M = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}$. Основа их структуры — кремнекислородные цепочки с разным периодом повторяемости [2]. О пироксеновых и пироксеноидных цепочках мы уже писали на страницах «Природы»*. Если в пироксеновых цепочках с $x = 2$ (период повторяемости два тетраэдра) чередуются тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ двух ориентаций, то в пироксеноидах (для которых период повторяемости $x \geq 3$) чередуются в разных пропорциях диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и тетраэдры $[\text{SiO}_4]$. В минералах группы бустамита цепочки состоят из диортогрупп и тетраэдров в соотношении 1:1 и периодом повторяемости три тетраэдра (1:1 и 3). Более сложные конфигурации цепочек формируются в родоните (2:1 и 5) и в пироксмангите (3:1 и 7) (рис.1). Кроме цепочек с нечетной периодичностью известны силикаты с цепочками четной периодичности. Они характеризуются дополнительными искажениями (сжатием или растяжением, скручиванием и изогнутостью). Найдены цепочки с периодом повторяемости 4 тетраэдра (батисит,

* *Расцветаева Р.К.* Конкурс красоты // Природа. 2005. №4. С.26–32.

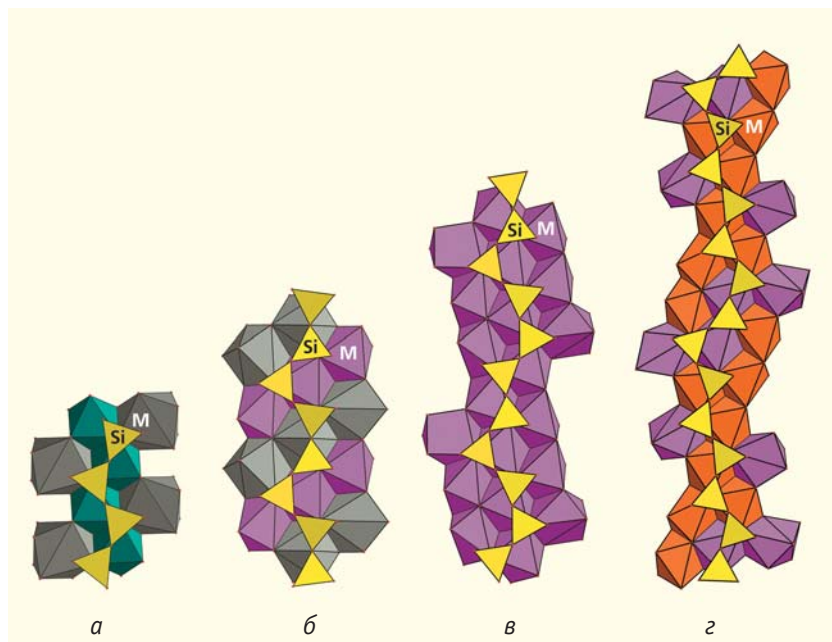


Рис.1. Структурные типы пироксена (а), бустамита (б), родонита (в) и пироксмангита (z).

харадаит, краускопфит), 6 (стокезит), 12 (аламозит) и даже 24 (правда, в синтетическом соединении $\text{Na}_{24}\text{Y}_8[\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]$). Удлинение звена цепочки с нечетной периодичностью приводит к возрастанию *c*-параметра ячейки вдоль оси цепочки от ~5 до ~23 Å, а в цепочках с четной периодичностью (из-за их изогнутости) — до ~15 Å.

Катионные полиэдры в структуре пироксеноидов (преимущественно октаэдры MO_6), объединяясь между собой ребрами, образуют двух-трехрядные ленты, которые располагаются в шахматном порядке. Они идут вдоль кремнекислородных цепочек и, объединяясь с ними, формируют плотный гетерополиэдрический каркас. Таким образом, каждой структурной группе пироксеноидов соответствует свой мотив не только тетраэдрический, но и *M*-катионный (см. рис.1). Разнообразие же минеральных видов в пределах группы обуславливается как составом катионов, так и индивидуальными особенностями их распределения по *M*-позициям.

Химический состав представительной коллекции из нескольких десятков образцов мы определяли с помощью электронного микроскопа Jeol 6480lv, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350. Для рентгеноструктурного анализа были отобраны восемь образцов. Наиболее интересными мы посчитали минералы из группы бустамита, родонита и пироксмангита, которые отличаются высоким содержанием марганца, железа, а в случае пироксмангита и пироксферрита еще и существенными количествами Mg и Ca. Эти минералы были найдены в щелочных вулканитах Айфеля (земля Рейнланд-Пфальц, Германия) и метаморфических породах Брокен-Хилла (Австралия). Район молодого вулканизма Айфеля известен редкими минералами. Многие из них были открыты впервые. Минералы групп бустамита, родонита и пироксмангита образовались на контакте пористых и плотных базальтовых лав и рыхлых и закаленных пеплов. Брокен-Хилл — крупнейшее полиметаллическое месторождение, расположенное на западе Нового Южного Уэльса. Его вулканогенно-осадочные руды существенно обогащены марганцем, что привело к значительному развитию там марганцевой минерализации.

Экспериментальный набор интенсивностей для рентгеноструктурного анализа получен в полной сфере обратного пространства на современных дифрактометрах Xcalibur Oxford Diffraction и Bruker SMART APEX2, оснащенных двухкоординатными CCD-детекторами.

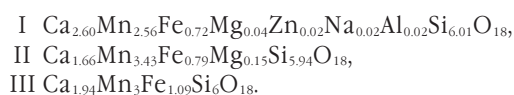
В связи со сложным химическим составом распределение катионов по позициям проводилось на основе кристаллохимических критериев (межатомных расстояний и ионных радиусов катионов) с использованием смешанных кривых атомного рассеяния и контролировалось расчетом *R*-фактора достоверности.

Мендигит

Породообразующий бустамит $\text{Ca}_3\text{Mn}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$, как и волластонит $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, представляет собой триклинные пироксеноиды с трехчленной цепочкой кремнекислородных тетраэдров. Хотя кремнекислородные цепочки в их структурах одинаковы, минералы различаются не только составом, но и расположением этих цепочек, сочлененных с октаэдрической лентой (рис.2).

Бустамит встречается в виде радиально-лучистых и волокнистых агрегатов, призматических кристаллов и сплошных масс розового, коричневого, серовато-розового, розовато-желтого цвета. В литературе под общим названием «бустамит» описываются образцы с широко варьирующими отношениями Ca:Mn:Fe и с разными схемами их упорядочения по позициям структуры [3]. Кроме собственно бустамита $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ известны еще высококальциевый (Ca-бустамит) $\text{Ca}_2\text{Ca}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ и высокожелезистый (ферробустамит) $\text{Ca}_2\text{Ca}_2(\text{Fe,Ca})(\text{Ca,Fe})(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ [4–6]. В поисках бустамита с необычным составом мы выполнили анализы десятков образцов из коллекций Минералогического музея, собранных на месторождениях Австралии, Болгарии, Великобритании, Германии, Италии, Казахстана, Мексики, России, США, Таджикистана и Швеции. В результате выяснилось, что количество атомов Fe в бустамите варьирует от 0.00 до 1.09 на формулу, Ca — от 1.02 до 5.06, Mn — от 0.48 до 4.51, Mg — от 0.00 до 0.31 и Zn — от 0.00 до 0.20.

Для рентгеноструктурного анализа мы отобрали четыре образца бустамита — один из Айфеля и три железосодержащих (>0.7 атома Fe на формулу) образца коричневатого-розового цвета из Брокен-Хилла со следующими формулами:



Предстояло выявить особенности этих минералов по сравнению с высокожелезистым бустамитом (ферробустамитом), исследованным в 1973 г. [6].

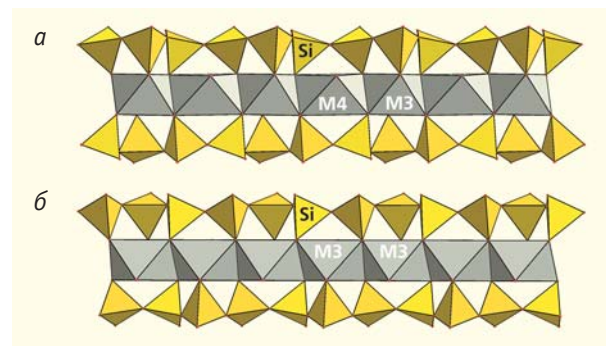


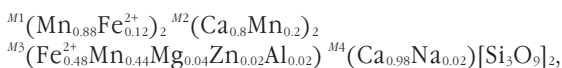
Рис.2. Сочленение кремнекислородных цепочек с октаэдрическими лентами в бустамите (а) и волластоните (б).

Все проанализированные образцы характеризовались близкими значениями параметров триклинных ячеек, которые изменялись в узких пределах: $a = 7.089-7.130$, $b = 7.637-7.694$, $c = 7.699-7.734$ Å, $\alpha = 79.24-79.58$, $\beta = 62.62-62.95$, $\gamma = 76.15-76.47$, $V = 359.29-365.49$ Å³. Для них были получены дифракционные эксперименты в полной сфере обратного пространства с большим количеством отражений (вплоть до 19 616). В уточненных структурах R -факторы достоверности не превышали 5.87%, что свидетельствует в том числе и о достаточно хорошем качестве отобранных монокристаллов.

Бустамит — диморф волластонита (т.е. оба минерала имеют одинаковый состав). Однако их структуры различаются числом катионных позиций. В бустамите вместо трех M -позиций со средними расстояниями катион—анион 2.4 Å содержатся четыре [5]. Мы должны были выяснить распределение катионов по позициям $M1$, $M2$, $M3$ и $M4$ с одинаковыми (за исключением $M4$) координационными числами, равными шести. Задача усложнялась тем, что как основные, так и примесные катионы обладали достаточно близкими ионными радиусами.

Нам удалось установить, что наибольший по объему $M4$ -восьмигранник (со средним расстоянием $M-O = 2.500$ Å) в структуре *образца 1* полностью заселен кальцием (как и в других минералах группы бустамита). Кальций преобладал и в октаэдрической $M2$ -позиции со средним расстоянием $M-O = 2.368$ Å, которая заселена 0.8 атомов Ca и 0.2 атомов Mn. В позиции $M1$ атомы Mn находятся в шестерной координации из атомов кислорода со средним расстоянием катион—кислород 2.229 Å. В ней же находится 0.25 атомов железа. Исходя из данных ЯГР, соотношение Fe в двух позициях $M1$ и $M3 = 1:2$, т.е. в самом маленьком $M3$ -октаэдре со средним расстоянием $M-O = 2.185$ Å находится большая часть железа. И здесь же концентрируются примеси магния и цинка.

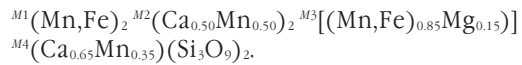
Особенности химического состава и структуры изученного минерала отражены в его кристаллохимической формуле:



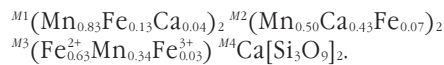
где круглыми скобками последовательно выделены составы полиэдров, а надстрочными символами обозначены их номера. В идеализированном виде формула может быть записана как $\text{Mn}_2\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mn})\text{Ca}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$, что удобно для сравнения с ферробустамитом $\text{Ca}_2\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Ca})(\text{Ca},\text{Fe})(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$. Хорошо видны различия этих высокожелезистых минералов, как в составе, так и в распределении катионов.

Поскольку для *образца II* у нас не было данных мёссбауэровской спектроскопии и мы не могли заранее знать, сколько позиций и в каком соотношении будут занимать атомы Fe, то при распределении катионов пришлось ориентиро-

ваться на расстояния $M-O$ в полиэдрах. Полученную кристаллохимическую формулу можно записать в обобщенном виде:

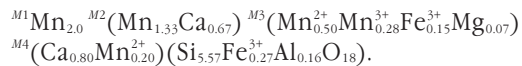


Отличительная особенность *образца III* — распределение Fe (вместе с Mn и Ca) по трем неэквивалентным позициям $M1$, $M2$, $M3$, что доказано данными мёссбауэровской спектроскопии. Кристаллохимическую формулу этого образца можно записать как:



Образец из Айфеля отличался сложным химическим составом и высоким содержанием марганца. Его количество, по данным химического анализа, достигало 75%. Помимо примесных катионов нашу задачу усложняло то, что железо и марганец присутствовали в двух степенях окисления.

В результате найденного нами распределения катионов по четырем M -позициям с учетом расстояний катион—кислород была получена следующая формула минерала:



В идеализированном виде $\text{Mn}_2\text{Mn}_2\text{MnCa}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$ она позволяет убедиться в оригинальности состава и структуры этого минерала (табл.1). И вот победа! 1 мая 2014 г. Комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК) Международной минералогической ассоциации утвердила (№2014-007) новый минеральный вид (названный по месту находки **мендигитом**) и его название.

Мендигит крайне редок в природе. Он обнаружен в виде пучков длиннопризматических кристаллов темно-коричневого цвета в породе близ города Мендиг (Mendig), который находится недалеко от Лаахерского озера (Laacher See) на террито-

Таблица 1

Состав катионных позиций в изученных минералах со структурным типом бустамита

Минерал	Катионные позиции				Источник
	$M1$	$M2$	$M3$	$M4$	
Бустамит	Mn ₂	Ca ₂	Mn	Ca	[4]
Ферробустамит	Ca ₂	Ca ₂	Fe	Ca	[6]
Са-бустамит	Ca ₂	Ca ₂	Mn	Ca	[5]
Мендигит	Mn ₂	Mn ₂	Mn	Ca	[7]
Высокожелезистый бустамит-I	Mn ₂	Ca ₂	Fe	Ca	[8]
Высокожелезистый бустамит-II	Mn ₂	Ca	Mn	Ca	наши данные
Высокожелезистый бустамит-III	Mn ₂	Mn ₂	Fe	Ca	наши данные



Рис.3. Пучки кристаллов мendigита.

Фото Ш.Вольфсрида

рии вулканического района Айфель (рис.3). Кроме описываемого здесь голотипа известен лишь один природный образец, для которого можно предположить пусть незначительное, но все же преобладание марганца над кальцием в *M2*-позиции ($Mn^{2+}:Ca = 51:49$). Минерал найден в линзе марганцевой руды в доломитовом мраморе месторождения Мицука в Японии [5].

Таким образом, структурно изученные минералы группы бустамита позволяют констатировать, что при сохранении общих закономерностей в распределении катионов, которые выражаются в избирательном заселении позиции *M4* кальцием и концентрировании малых катионов (Fe, Mn) в позиции *M3*, для позиций *M1* и *M2* наблюдаются заметные вариации состава. Если для собственно бустамита характерно упорядоченное заселение всех четырех катионных позиций атомами Ca и Mn, то в ферробустамите во всех четырех позициях Mn отсутствует (или его содержание незначительно). Для Ca-бустамита характерно заселение кальцием позиций *M1*, *M2*, *M4*, а в позиции *M3* преобладает марганец. В структуре нового минерала мendigита во всех трех позициях (*M1–M3*) преобладает Mn, а позиция *M4*, как и в перечисленных выше минералах, заселена Ca.

Наше исследование трех высокожелезистых образцов показало, что если образец II не выявил радикальных отличий от собственно бустамита, то два других характеризуются оригинальным сочетанием элементов в трех позициях и могут рассматриваться как потенциально новые виды.

Феррородонит

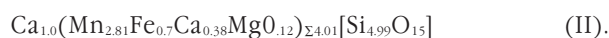
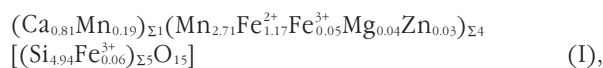
Минералы семейства родонита $CaMn_n[Si_5O_{15}]$ представляют собой силикаты с цепочками из пятичленных линейных групп кремнекислородных тетраэдров. В периоде повторяемости их цепочек присутствуют две диортогруппы Si_2O_7 , разделенные одним кремнекислородным тетраэдром. Це-

почки соединяются в трехмерный каркас с помощью *M*-октаэдров. Для катионов в структуре родонита существуют пять неэквивалентных позиций *M1*, *M2*, *M3*, *M4*, *M5* (см. рис.1).

Родонит кристаллизуется в широком диапазоне температур и давлений. Встречается он преимущественно в метаморфизованных осадочных марганцевых месторождениях в виде таблитчатых, нередко удлинённых, клиновидных кристаллов бледно-розового, ярко-розового, красного, желтоватого, оранжевого, буроватого цвета. Классический регион родонитовых пород — Урал. Используется этот минерал как поделочный камень, и одно из лучших месторождений поделочного родонита — Малосельниковское, к югу от Екатеринбурга.

Структуру родонита можно рассматривать как производную от структуры бустамита с увеличением количества позиций в катионной ленте, что сопровождается дальнейшим искажением кремнекислородной цепочки и увеличением в ней периода повторяемости [9]. В структуру родонита с пятью разнообъемными полиэдрами может входить гораздо большее (по сравнению с бустамитом) количество Mn, как минимум до 4.66 атома на формулу. Крупный полиэдр *M5* имеет сродство в первую очередь с Ca, а вот собственной позиции Fe в родоните пока ни в одной из структурных работ не зафиксировано, т.е. железистый аналог родонита достоверно известен не был.

Мы проанализировали более 100 образцов родонита из месторождений разных типов. Вариации содержания катионов на формулу составляли: Ca — 0.34–1.86, Mn — 2.85–4.66, Fe — 0.00–1.28, Mg — 0.00–0.68, Zn — 0.00–0.43. Для рентгеноструктурного анализа отобрали два образца необычного состава (до 14.47 вес.% FeO) из месторождения Брокен-Хилл. Химические формулы исследованных минералов соответствуют:



Полученные параметры триклинных ячеек обоих образцов мало отличались друг от друга: $a = 6.6766(5)$ и $6.6907(4)$, $b = 7.6754(6)$ и $7.6712(4)$, $c = 11.803(1)$ и $11.812(1)$ Å, $\alpha = 105.5$ и 105.6 , $\beta = 92.27$ и 92.29 , $\gamma = 93.92$ и 93.97° , $V = 580.4$ и 581.5 Å³.

После анализа межатомных расстояний в структуре родонита-I (с учетом данных мессбауэровской спектроскопии) распределение катионов стало очевидным. Для позиции *M5* в крупном семивершиннике со средним расстоянием *M–O* = 2.415 Å была составлена смешанная кривая атомного рассеяния со статистическим заселением атомами Ca и Mn при доминировании Ca. В позициях *M1*, *M2*, *M3* почти одинаковых по размеру октаэдров со средними расстояниями *M–O* = 2.21–2.22 Å разместились атомы Mn с примесью атомов Fe. В позиции *M4*, координированной пятью атомами кислорода,

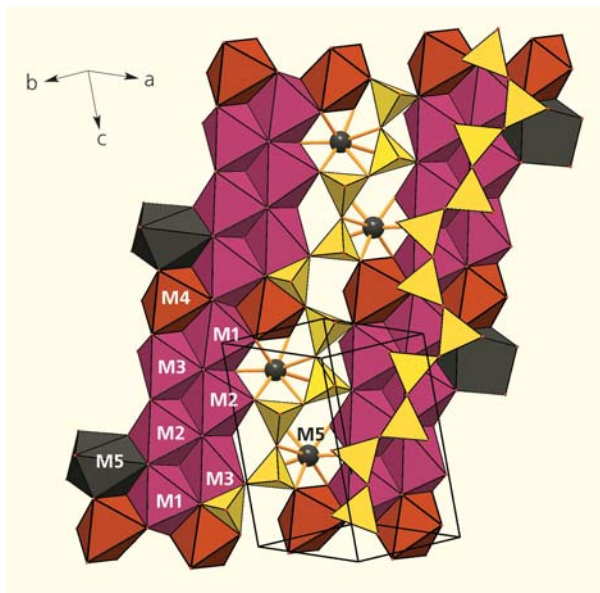
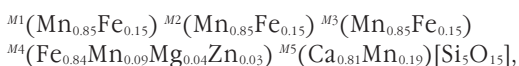


Рис.4. Красные кристаллы ферродоронита (до 2 см в поперечнике) в галените PbS (слева) и структура ферродоронита. Фото авторов

которые образовали пятивершинник с минимальным средним расстоянием $M-O = 2.142 \text{ \AA}$, преобладали атомы Fe. Искаженные полиэдры (семивершинники и пятивершинники) располагались по краям катионной ленты.

Структура *родонита-II* в целом такая же, как и у *родонита-I*. Различия в содержании примесных катионов в той или иной позиции связаны с особенностями химического состава, но из-за близости порядковых номеров и ионных радиусов Fe и Mn достоверно разделить их вклады при отсутствии данных мёссбауэровской спектроскопии невозможно. Поэтому позиции в структуре мы заселили элементами с учетом химического состава без детализации их вкладов. Небольшое количество примесного Mg поместили в самый малообъемный пятивершинник M4.

В структурах исследованных родонитов достоверность распределения катионов подтверждается низкими значениями R-факторов 4.02% и 3.09% соответственно, а их кристаллохимические формулы можно представить в следующем виде:



И вот снова победа! Высокожелезистый родонит (образец I) 1 июля 2016 г. утвержден КНМНК

Таблица 2

Состав катионных позиций в изученных минералах со структурным типом родонита

Минерал	Катионные позиции					Источник
	M1	M2	M3	M4	M5	
Родонит	Mn	Mn	Mn	Mn, Mg, Fe	Ca, Mn	[10]
Mg-родонит	Mn _{0.89} Mg _{0.11}	Mn _{0.86} Mg _{0.14}	Mn _{0.86} Mg _{0.14}	Mn _{0.53} Mg _{0.47}	Ca _{0.60} Mn _{0.40}	[9]
Родонит	Mn, Mg	Mn, Mg	Mn, Mg	Mn, Fe, Mg	Mn, Ca	[11]
Родонит	Mn, Fe	Mn, Fe	Mn, Ca	Mn, Mg, Fe, Zn	Mn, Ca	[12]
Zn-родонит	Mn, Fe, Ca	Mn, Ca, Fe	Mn, Ca, Fe	Mn, Zn, Fe, Mg	Ca, Mn, Fe	[12]
Ca,Mg,Fe-родонит	Mn, Mg, Fe	Mn, Mg, Fe	Mn, Mg, Fe	Mn, Mg, Fe	Ca, Mn, Fe	[13]
Ферродоронит	Mn, Fe	Mn, Fe	Mn, Fe	Fe _{0.81} Mn _{0.12} Mg _{0.04} Zn _{0.03}	Ca _{0.81} Mn _{0.19}	[14]

(№2016-016) как самостоятельный минеральный вид с собственным названием — **ферродоронит** (рис.4). Новый минерал отличается от структурно исследованных ранее родонитов и их разновидностей (Mg-, Zn- и (Ca,Mg,Fe)-родонита) собственной позицией железа (табл.2), так что систематика минералов этого семейства, по-видимому, нуждается в пересмотре.

Пироксмангит и пироксферроит

Минералы группы пироксмангита — силикаты с семичленными цепочками кремнекислородных тетраэдров. В природе пироксмангит $Mn_2[Si_7O_{21}]$ встречается в виде мелкозернистых агрегатов или хорошо ограненных кристаллов таблитчатой,

призматической и столбчатой формы. Его цвет может меняться от янтарно-желтого до желто-бурого, встречаются также красно-бурые, розовые, гвоздично-розовые разновидности. Пироксмангит характерен для метаморфических пород и метаморфизованных марганцевых руд.

Пироксферроит $\text{Fe}_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$ более редок и, как мы уже говорили, впервые был обнаружен на Луне (рис.5). Простота формул обоих минералов обманчива. Сложность их химического состава состоит в широких вариациях содержания как главных элементов, так и примесных.

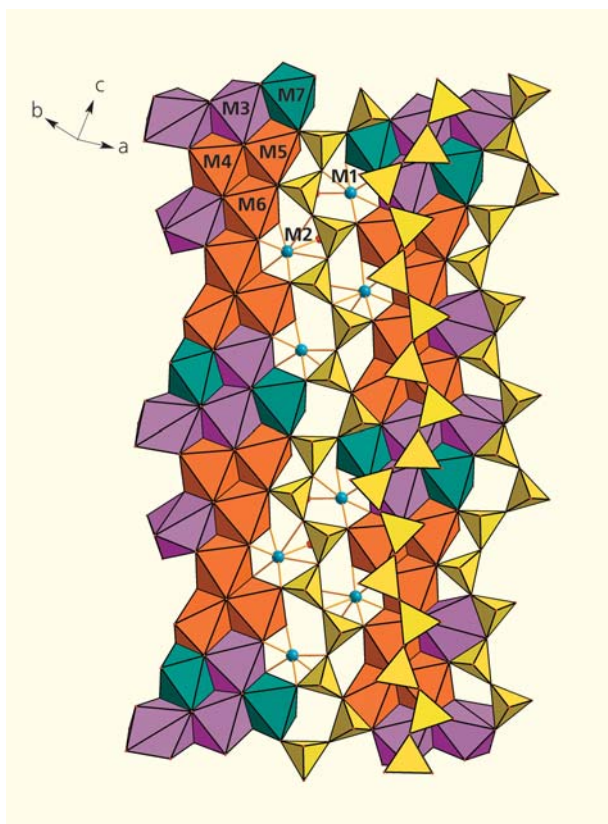


Рис.5 Структура пироксферроита (вверху) и кристалл пироксферроита из лунных пород.

www.catalogmineralov.ru

Мы изучили представительную коллекцию этих минералов из различных метаморфических массивов Австралии, Австрии, Германии, России (Южный Урал, Приморье), США, Таджикистана, Чехии и Японии. По данным электронно-зондового микроанализа, наименьшее количество атомов Ca в изученных образцах составляет 0.07 атома на формулу, наибольшее — 2.13. Количество атомов Mn на формулу варьирует от 1.11 до 6.62, Fe — от 0.02 до 3.15, Mg — от 0.00 до 2.12.

Для исследования методами рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии из ксенолитов щелочных базальтов палеовулкана Беллерберг (массив Айфель) мы отобрали два образца с необычным составом: (Ca, Mn)-содержащий пироксферроит и высокожелезистый Mg-содержащий пироксмангит. Их химический состав отличался значительными вариациями содержания M-катионов на формулу: Na — 0.00–0.21, Ca — 0.05–1.20, Mg — 0.45–2.12, Mn — 1.22–4.19, Fe — 2.19–4.20, Al — 0.00–0.08, Cr — 0.00–0.06. Такие особенности состава, нехарактерные для пироксмангита и пироксферроита из объектов других геолого-геохимических типов, видимо, обусловлены тем, что в Беллерберге данные минералы кристаллизовались в явно неравновесных условиях быстро остывающей субвулканической системы, и притом на геохимическом барьере — в узкой зоне контакта химически контрастных пород: щелочных базальтов и глиноземистых гнейсов. Усредненные составы образцов укладываются в формулы для пироксферроита ($\text{Fe}_{4.20}\text{Mn}_{1.22}\text{Ca}_{0.74}\text{Mg}_{0.58}\text{Na}_{0.21}\text{Al}_{0.06}\text{Cr}_{0.06}\text{Si}_{7.06}[\text{Si}_{6.98}\text{O}_{21}]$) и пироксмангита ($\text{Mn}_{2.94}\text{Fe}_{2.52}\text{Mg}_{1.32}\text{Al}_{0.08}\text{Ca}_{0.05}\text{Si}_{6.91}[\text{Si}_{7.03}\text{O}_{21}]$).

Структурных расшифровок минералов ряда пироксмангит–пироксферроит значительно меньше по сравнению с бустамитом и родонитом. Это и понятно: подобные минералы редки, а их монокристаллы, как правило, малопригодны для рентгеноструктурного анализа. Кроме того, исследователям приходится сталкиваться с трудностями, которые возникают при большем числе способов упорядочения катионов в позициях ленты, состоящей из семи разнородных M-полиэдров — октаэдров, семивершинников и пятивершинников (см. рис.1). Цепочки из кремнекислородных тетраэдров соединяются с ними вершинами и ребрами. Искаженные полиэдры (семивершинники и пятивершинники) в обоих минералах, как и в структурах изученных образцов родонита, располагаются по краям катионной ленты.

Измеренные параметры триклинных ячеек почти не отличались для обоих минералов: $a = 6.662$ и 6.661 , $b = 7.525$ и 7.513 , $c = 15.895$ и 15.877 Å, $\alpha = 91.55$ и 91.87 , $\beta = 96.26$ и 96.37 , $\gamma = 94.50$ и 94.72° для пироксферроита и пироксмангита соответственно. Структуры уточнены до низких значений R-факторов 4.22% и 3.94%.

Отличительная особенность нашего пироксферроита — повышенное содержание примесей

Ca и Na, которые наряду с марганцем входят в крупные *M1*- и *M2*-семивершинники со средними расстояниями *M1*–O и *M2*–O 2.352 и 2.372 Å соответственно. Октаэдры *M3*–6 (средние расстояния в них 2.162–2.193 Å) заселены преимущественно атомами Fe с примесью Mn. У нас не было сомнения, что в *M7*-позиции (центрирующей наименьший по объему пятивершинник) Mg преобладает над Fe и Mn (0.6 атома на независимую часть ячейки). Сравнение изученного пироксферроита (Fe_{0.60}Mn_{0.17}Ca_{0.10}Mg_{0.08}Na_{0.03}Al_{0.01}Cr_{0.01})[SiO₃] с лунным (Fe_{0.83}Ca_{0.13}Mg_{0.02}Mn_{0.02})[SiO₃] показало, насколько состав земного минерала сложнее и многообразнее (табл.3).

Даже если учесть, что в породах, доставленных «Аполлоном-11», пироксферроит представлен несколькими разновидностями — кальциевой (4.4–6.0 мас.% CaO), магнезиальной (до 3.8 мас.% MgO) и железистой, — замещение железа на магний в них ограничено: от (Fe_{0.84}Ca_{0.13}Mg_{0.05})SiO₃ до (Fe_{0.75}Ca_{0.12}Mg_{0.13})SiO₃ [15].

В пироксмангите позиции *M4*, *M5* и *M6* в октаэдрах с близкими средними расстояниями *M*–O = 2.191, 2.183 и 2.182 Å заняты атомами (Fe, Mn) и Mg с преобладанием атомов Fe. Заселенность самого маленького полиэдра — *M7*-пятивершинника (среднее *M*–O = 2.111 Å) — такая же, как и в пироксферроите: Mg преобладает над Fe и Mn. Что касается более крупных полиэдров *M1*–*M3* и самого крупного из них *M2*-семивершинника с наибольшим средним расстоянием *M*–O = 2.371 Å, то в них разместились Mn с Fe.

Таким образом, анализ распределения катионов в этих минералах указывает на широкий изоморфизм Mn²⁺, Fe²⁺ и Mg во всех (*M1*–*M7*) позициях. При этом отмечается предпочтительное вхождение Ca и Na в крупные *M1*- и *M2*-семивершинники, а Mg — в самый маленький *M7*-пятивершинник (см. табл.3). Отметим, что в лунном пироксферроите железа гораздо больше: в *M1*–*M5*-позициях Fe преобладает над Ca, а позиции *M6*–*M7* целиком заселены атомами железа.

Вместо заключения

Исследование представительной коллекции образцов бустамита, родонита, пироксмангита и пироксферроита из горных пород разных генетических типов показало, насколько широко может варьировать состав этих минералов не только в разных группах, но и даже внутри одной. Такие вариации в первую очередь обусловлены разными структурами минералов, что определяет не только состав главных катионов, но и характер изоморфных примесей в полиэдрах катионов-«хозяев». На примере пироксеноидов и пироксенов связь состав–структура прослеживается в полной мере. Решение кристаллических структур четырех образцов бустамита, двух образцов родонита, пироксмангита и пироксферроита, отличающихся по составу от ранее изученных, привело к открытию двух новых минеральных видов — мэндигита и феррородонита. Вариации химического состава и структурные особенности новых членов минерального мира важны для понимания кристаллохимии пироксеноидов в целом. Именно кристаллохимический фактор (определяющую роль структурного типа в формировании состава катионов) можно считать решающим для минералов этого семейства при их совместной кристаллизации в одних и тех же термодинамических обстановках. Установление связей между соотношениями *M*-катионов и характером их распределения по позициям с физико-химическими условиями формирования пироксеноидов — интереснейшая задача для будущих исследований.

Сравнение земных минералов с лунными показывает, что, несмотря на большое сходство, лунные образцы отличаются от земных. Внеземные минералы химически более просты, так как из-за отсутствия воды и атмосферы они не подвергались окислению, выветриванию и гидратации. По разнообразию минералов Луна также уступает Земле. Можно считать справедливым утверждение Дж.Фрондел, что «с минералогической точки зре-

Таблица 3

Состав катионных позиций в структурно изученных представителях группы пироксмангита

Минерал	Катионные позиции							Источник
	<i>M1</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>	<i>M5</i>	<i>M6</i>	<i>M7</i>	
Пироксмангит	Mn	Mn	Mn _{0.97} Mg _{0.03}	Mn _{0.95} Mg _{0.05}	Mn _{0.97} Mg _{0.03}	Mn _{0.96} Mg _{0.04}	Mn _{0.92} Mg _{0.08}	[16]
Пироксмангит	Mn _{0.91} Mg _{0.09}	Mn _{0.88} Mg _{0.12}	Mn _{0.89} Mg _{0.11}	Mn _{0.81} Mg _{0.19}	Mn _{0.97} Mg _{0.03}	Mn _{0.83} Mg _{0.17}	Mn _{0.81} Mg _{0.19}	[17]
Пироксмангит	Mn, Fe	Mn, Fe	Mn, Fe	(Fe, Mn) _{0.7} Mg _{0.3}	(Fe, Mn) _{0.7} Mg _{0.3}	(Fe, Mn) _{0.7} Mg _{0.3}	Mg _{0.5} (Fe, Mn) _{0.5}	[18]
Лунный пироксферроит	Fe _{0.56} Ca _{0.35}	Fe _{0.72} Ca _{0.28}	Fe _{0.81} Ca _{0.19}	Fe _{0.92} Ca _{0.08}	Fe _{0.95} Ca _{0.04}	Fe	Fe	[19]
Пироксферроит	Mn _{0.5} Ca _{0.4} Na _{0.1}	Mn _{0.5} Ca _{0.4} Na _{0.1}	Fe, Mn	Fe, Mn	Fe, Mn	Fe, Mn	Mg _{0.6} (Fe, Mn) _{0.4}	[18]

ния Луна — убогое место» [15]. На ней практически нет амфиболов, слюд, серпентинов и глин, а также алмазов, рубинов, сапфиров, золота и серебра, галоидов и карбонатов. Вместе с тем на Луне широко распространены пироксены и пироксеноиды.

По составу они главным образом магнезиальные. Лунный пироксферроит в оригинальных образцах находится в ассоциации с троилитом FeS,

который редко встречается на Земле, но часто — на нашем спутнике и в метеоритах [15]

Из 400 кг лунных образцов, хранящихся в Джонсоновском центре космических полетов в Хьюстоне, изучена лишь часть материала. Новые исследования лунных минералов и их сравнение с земными могут быть полезны для познания геологических процессов, происходивших и происходящих как на Земле, так и на ее спутнике. ■

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-35-60101-мол-а-дк).

Литература

1. Rasmussen B., Fletcher I.R., Gregory C.J. et al. Tranquillityite: the last lunar mineral comes down to Earth // *Geology*. 2012. V.40. №1. P.83–86.
2. Либай Ф. Структурная химия силикатов. М., 1988.
3. Angel R.J. Structural variation in wollastonite and bustamite // *Miner. Mag.* 1985. V.49. P.37–48.
4. Peacor D.R., Buerger M.J. Determination and refinement of the crystal structure of bustamite, $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ // *Z. Krist.* 1962. Bd.117. S.331–343.
5. Obasbi Y., Finger L.W. The role of octahedral cations in pyroxenoid crystal chemistry. I. Bustamite, wollastonite, and pectolite-schizolite-serandite series // *Amer. Mineral.* 1978. V.63. P.274–288.
6. Rapoport P.A., Burnham C.W. Ferrobustamite: the crystal structures of two Ca, Fe bustamite-type pyroxenoids: correction // *Z. Kristallogr.* 1973. Bd.138. S.419–438.
7. Чуканов Н.В., Аксенов С.М., Расцветаева Р.К. и др. Мендигит $\text{Mn}_2\text{Mn}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ — новый минеральный вид из вулканического района Айфель, Германия // *ЗРМО*. 2015. Т.144. №2. С.48–60.
8. Аксенов С.М., Щипалкина Н.В., Расцветаева Р.К. и др. Высокожелезистый бустамит из Брокен Хилла, Австралия: кристаллическая структура и особенности катионного упорядочения // *Кристаллография*. 2015. №3. Т.60. С.385–390.
9. Peacor D.R., Essene E.J., Brown P.E., Winter G.A. The crystal chemistry and petrogenesis of a magnesian rhodonite // *Amer. Mineral.* 1978. V.63. P.1137–1142.
10. Peacor D.R., Niizeki N. The redetermination and refinement of the crystal structure of rhodonite. $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ // *Z. Kristallogr.* 1963. Bd.119:98. S.98–116.
11. Obasbi Y., Finger L.W. Pyroxenoids: a comparison of refined structures of rhodonite and pyroxmangite // *Carnegie Institution of Washington Year Book*. 1975. V.74. P.564–569.
12. Nelson W.R., Griffen D.T. Crystal chemistry of Zn-rich rhodonite («fowlerite») // *Amer. Mineral.* 2005. V.90. P.969–983.
13. Leverett P., Williams P.A., Hibbs D.E. Ca-Mg-Fe-rich rhodonite from the Morro da Mina mine. Conselheiro Lafaiete. Minas Gerais. Brasil // *The Mineral Rec.* 2008. V.44. P.149–184.
14. Shchepalkina N.V., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al. Ferrorhodonite, $\text{CaMn}_3\text{Fe}[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$, a new mineral species from Broken Hill, New South Wales, Australia // *Phys. Chem. Minerals*. 2017. In press.
15. Фрондел Дж. Минералогия Луны. М., 1978.
16. Pinckey L.R., Burnham C.W. Effects of compositional variation on the crystal structures of pyroxmangite and rhodonite // *Amer. Mineral.* 1988. V.73. P.798–808.
17. Obasbi Y., Finger L.W. Pyroxenoids: a comparison of refined structures of rhodonite and pyroxmangite // *Carnegie Institution of Washington Year Book*. 1975. V.74. P.564–569.
18. Щипалкина Н.В., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. и др. Пироксеноиды ряда пироксмангит—пироксферроит из ксенолитов палеовулкана Беллерберг (Айфель, Германия): вариации химического состава и особенности распределения катионов // *Кристаллография*. 2016. Т.61. №6. С. 896–904.
19. Burnham C.W. The crystal structure of pyroxferroite from Mare Tranquillitatis // *Proceedings of the Second Lunar Science Conference*. 1971. V.1. P.47–57.