



Волластонит и ферробустамит Тырныузского рудного поля (Северный Кавказ): химический состав, взаимоотношения и минералогический аспект

Щипалкина Н.В.^{1,2}, Кононов О.В.¹, Пеков И.В.¹,
 Кошлякова Н.Н.¹, Бритвин С.Н.³

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

³ Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии

Аннотация

Образцы, идентифицированные ранее как волластонит, «ферроволластонит», «Mn-волластонит», параволластонит, бустамит и ферробустамит из разных участков рудного поля Тырныуз (Кабардино-Балкария, Северный Кавказ, Россия), изучены методами электронно-зондового микроанализа, инфракрасной спектроскопии, порошковой и монокристалльной рентгенографии. Установлено, что на данном месторождении присутствуют два породообразующих минерала – волластонит $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ и ферробустамит $\text{Ca}_2\text{Ca}_2\text{FeCa}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$, макроскопически неотличимые друг от друга, встречающиеся в одинаковых минеральных ассоциациях и способные образовывать друг с другом тесные сростания, в которых границы между этими минералами всегда резкие. Волластонит и ферробустамит легко идентифицируются методом инфракрасной спектроскопии, а также различаются по химическому составу. Так, содержания FeO и MnO в волластоните и ферробустамите месторождения Тырныуз варьируют соответственно в следующих пределах (мас.%): 0.0–1.2 и 0.1–1.1 (в сумме от 0.1 до 2.3) в волластоните, 7.4–10.2 и 1.3–3.7 (в сумме от 10.2 до 12.8) в ферробустамите. Твердых растворов между волластонитом и ферробустамитом не зафиксировано. Распространенность в скарнах Тырныуза ферробустамита представляется серьезной проблемой, затрудняющей разведку и добычу волластонита, и делает необходимой разработку специальной методики, позволяющей отличать кондиционное волластонитовое сырье от минеральных ассоциаций, содержащих ферробустамит и непригодных к практическому использованию.

Ключевые слова: волластонит, ферробустамит, ВОКСИЛ, пироксеноид, инфракрасная спектроскопия, технологическая минералогия, Тырныуз

Введение

Молибден-вольфрамовые руды – главное полезное ископаемое гигантского месторождения Тырныуз (Кабардино-Балкария, Северный Кавказ, Россия), которое обрабатывалось на эти металлы на протяжении 60 лет. Однако в Тырныузском рудном поле выделены и разнообразные типы нерудного сырья, включающие андалузит, тальк, кварц-полевошпатовые породы, облицовочные граниты, авгит-андезитовые порфириды, пироксен-плаггио-

клавовые роговики, а также волластонит (Григорьева и др., 2007).

Волластонит – пироксеноид с идеализированной формулой $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ – обладает высокой химической стойкостью в различных средах, небольшим удельным весом, а также низкой теплопроводностью и уникальными диэлектрическими свойствами. Эти физико-химические характеристики позволяют использовать его как наполнитель, армирующую добавку в композиционные материалы, огнеупорный

и изоляционный материал (Anthony et al., 1995).

Чистое волластонитовое сырье является потенциальным важным нерудным полезным ископаемым Тырныауза. Его ресурсы здесь оцениваются по категории P₁ в 0.5 млн т, а запасы категории C₂ составляют 150–200 тыс. т при содержании волластонита не менее 30% (Григорьева и др., 2007). Промышленной добычи волластонита на Тырныаузском месторождении не велось, но оно рассматривается как наиболее крупный объект в России по прогнозным ресурсам и запасам этого вида сырья. Обзор состояния сырьевой базы волластонита в нашей стране дан в работе (Гусев, 2014).

Отсутствие значительных примесей железа и марганца (не более 2 мас.% FeO + MnO) – необходимая характеристика волластонита, соответствующего требованиям ТУ 3726-001-48774900-02 («Технические условия на волластонитовый материал ВОКСИЛ»). Эти примеси снижают температурную устойчивость и ухудшают диэлектрические свойства материалов на основе волластонита. Так, сырье, содержащее Fe и Mn, нельзя применять в производстве электрокерамических изделий (Гюльнин и др., 2003).

Волластонит Тырныаузского рудного поля привлекает исследователей уже на протяжении сорока лет (Кононов, Устинов, 2018). Отдельное внимание в этот период уделялось радиометрическим методам, использовавшимся для определения наиболее эффективного способа предконцентрации волластонитового сырья (Марчевская и др., 2011). Однако, несмотря на длительный период исследований, многие важные аспекты минералогии тырныаузского волластонита не были представлены в литературе.

Для изучения особенностей пироксеноидов из Тырныаузского рудного поля нами в собранной за многие годы рабочей коллекции одного из авторов (О.В. Кононова) были выбраны 73 образца из участка Селепая залежь, скарнированные мрамора центра (СМЦ), главное рудное тело (ГРТ), а также карьера Мраморный. Пироксеноиды в этих образцах были диагностированы нашими предшественниками как волластонит, «ферроволластонит», параволластонит, бустамит и ферробустамит (данные не были опубликованы). Нами проведено исследование этих образцов методами растровой электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, инфракрасной спектроскопии, порошковой и монокристаллической рентгенографии.

Минералы со структурными типами волластонита и бустамита: краткая сравнительная кристаллохимическая характеристика

Волластонит и ферробустамит – триклинные (пространственная группа P1) пироксеноиды с идеализированными формулами $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_2\text{Ca}_2\text{FeCa}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2 = \text{Ca}_2\text{Fe}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$ соответственно. Эти минералы обладают близкими по топологии кристаллическими структурами (рис. 1), в основе

которых находятся вытянутые вдоль [100] ленты, образованные кислородными полиэдрами с M-катионами в центре (видообразующие $M = \text{Ca}, \text{Fe}^{2+}$), к которым примыкают тетраэдрические цепочки $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{2-}$.

Основное различие этих структур заключается в количестве M-позиций и составе M-катионов. Так, в волластоните эти позиции (M1–3) заселены только атомами кальция. В минералах со структурой бустамита упорядочение видообразующих катионов Ca, Mn и Fe по позициям M1–4 привело к появлению нескольких минеральных видов: собственно бустамита $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ (Peacor and Buerger, 1962), ферробустамита $\text{Ca}_2\text{Ca}_2\text{FeCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ (Rapoport and Burnham, 1973), мэндигита $\text{Mn}_2\text{Mn}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ (Chukanov et al., 2014) и дальнегорскита $\text{Ca}_2\text{Ca}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ (Shchipalkina et al., 2018).

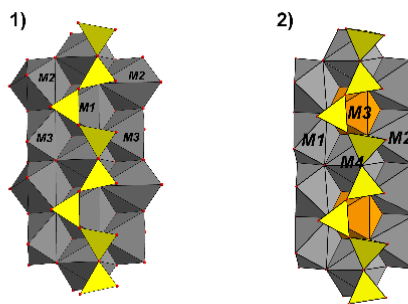


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур: 1) – волластонита (Ohashi, Finger, 1978), 2) – ферробустамита (Rapoport, Burnham, 1973). Химический состав катионных позиций M показан разными цветами: серый – Ca-доминантные, оранжевый – Fe-доминантные позиции; желтым обозначены тетраэдры SiO_4 в данной проекции.

Геологическое положение волластонитовой минерализации Тырныаузского рудного поля

Изучение геологии Mo-W-месторождения Тырныауз и особенностей строения всего Тырныаузского рудного поля началось в 1938 году группой под руководством А.В. Пэка. Это месторождение представляет собой серию крутопадающих известково-скарновых тел различной мощности с рудными шеелитом и молибденитом (Пэк, 1962).

Скопления волластонита известны на площади всего рудного поля Тырныауз и приурочены к контактам массивных и слоистых мраморов с лейкократовыми гранитоидами, к скарново-метасоматическим прожилково-жильным штокверкам и отдельным скарново-метасоматическим прослоям в массивных мраморах с молибден-вольфрамовым и сопутствующим сульфидным медно-висмутовым оруденением (Родзянко и др., 1973; Граменицкий и др., 1974, 1978).

Толща скарнированных слоистых мраморов с промышленной волластонитовой минерализацией прослеживается от контактов с Эльджуртинским

гранитным массивом на востоке на высоте 1900 м над уровнем моря до пика Веры на хребте Улуу-Тырныауз (абс. высоты 2200–2300 м). Наиболее продуктивные участки с тонким чередованием мало мощных прослоев пироксен-плагиоклазовых пород и мраморов приурочены к зонам фациального перехода к массивным мраморам. Слоистые мраморы с малым содержанием волластонита отличаются более грубым чередованием прослоев пироксен-плагиоклазовых пород и мраморов (Григорьева и др., 2007).

Наиболее крупные и выдержанные по простиранию и на глубину скарново-метасоматические тела с повышенным, до промышленного, содержанием волластонита разведаны на уступах Высотного и Мукуланского карьеров (Григорьева и др., 2007).

Считается, что в Тырныузском рудном поле присутствует несколько генераций волластонита, среди которых в качестве главных выделяются две. Первая из них соответствует волластониту скарновой формации, вторая – продуктивной рудной стадии, когда произошло образование послескарновых метасоматитов с рудными ассоциациями (Граменицкий, Кононов, 2018). Эти генерации считаются

наиболее важными и с промышленной точки зрения (Гусев, 2014).

Краткая характеристика образцов

Коллекция Олега Васильевича Кононова является наиболее полным и представительным собранием образцов различных минералов, горных пород и руд Тырныаузского рудного поля. Она собиралась на протяжении полувека при участии Е.Н. Граменицкого, А.Д. Евглевской, С.М. Ключарёвой и ряда других исследователей. Тематические разделы этой коллекции включают не только разнообразные рудные ассоциации, значительное место отведено здесь нерудным минералам Тырныауза, одним из которых является волластонит.

Волластонит Тырныаузского рудного поля образует как мономинеральные жилы в скарнированных мраморах, так и скопления на контакте рудных тел и мраморов, а также в самих рудных телах в ассоциации с фторсодержащими минералами флюоритом и куспидином. На рис. 2 представлены типичные образцы волластонита из разных участков месторождения.

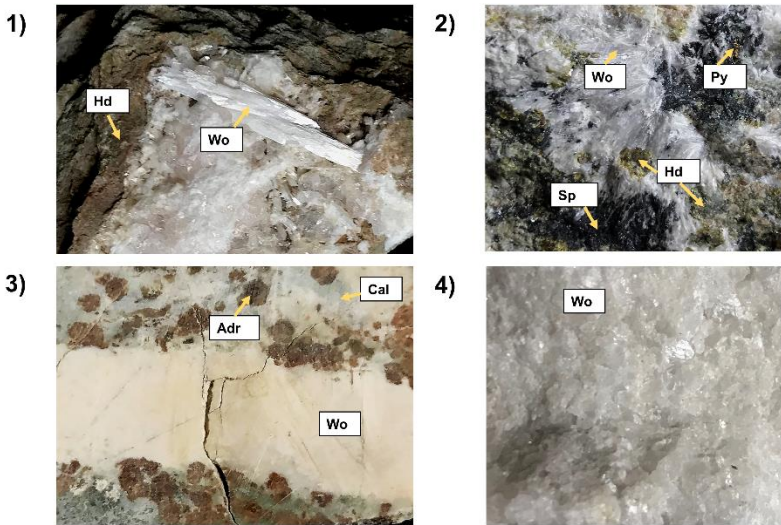


Рис. 2. Образцы волластонита (Wo) из Тырныауза: 1) – образец 4336 (Слепая залежь), 2) – образец 2467 (скарнированные мраморы центра), 3) – 4228 (карьер Мукуланский), 4) – 1572 (главное рудное тело). Условные обозначения: Adr – андрадит, Hd – геденбергит, Cal – кальцит, Py – пирит, Sp – сфалерит.

Волластонит встречается в виде: (1) белых таблитчатых кристаллов размером до 1.5 см с перламутровым или шелковистым блеском, которые нередко образуют сростки; (2) мелко- до тонкозернистых агрегатов в прослоях мощностью до 2 см между зонами, обогащенными андрадитом и геденбергитом; (3) сплошных крупнокристаллических масс с размером отдельных кристаллов до 0.5 см; (4) радиально-лучистых агрегатов розовато-белого цвета. Ферробустамит, достоверно идентифицированный и изученный в ходе данной работы, макроскопиче-

ски не отличается от волластонита (рис. 3), и это обстоятельство представляется принципиально важным для технологической минералогии тырныаузского волластонитового сырья.

На рисунке 4 представлены различные ассоциации, характерные для образцов с волластонитом и ферробустамитом. Эти минералы ассоциируют с куспидином, основным плагиоклазом (битовнитом), кальцитом, кварцем, флюоритом. В акцессорных количествах присутствуют алланит-(Ce), титанит, шеелит, пирит, сфалерит.

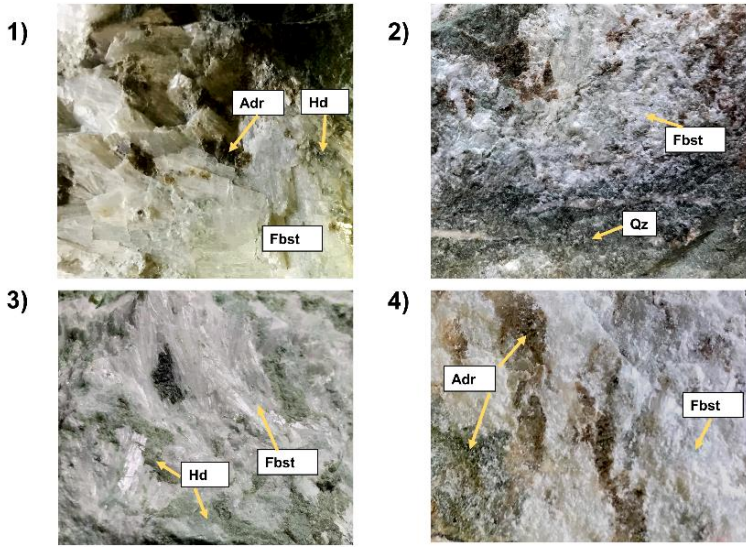


Рис. 3. Образцы ферробустамита (Fbst) из Тырнауза: 1) – образец 4467 (Слепая залежь), 2) – образец 2265 (Скарнированные мраморы центра), 3) – 4184 (скарнированные мраморы центра), 4) – 1740 (главное рудное тело). Условные обозначения: Adr – андрадит, Hd – геденбергит, Qz – кварц.

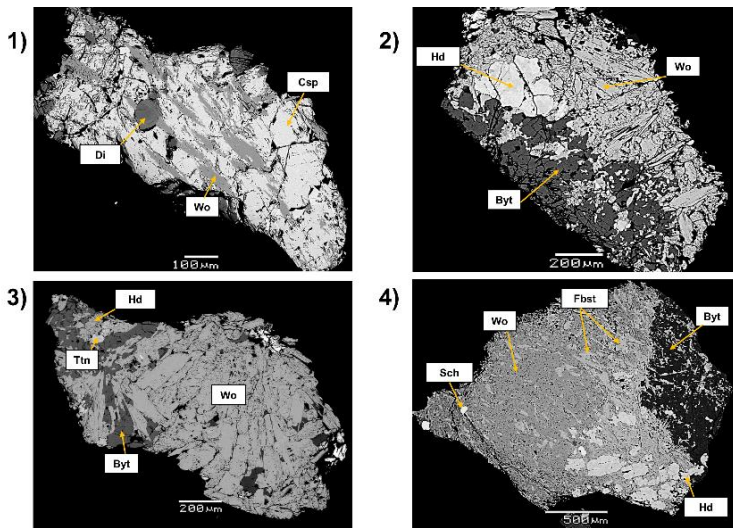


Рис. 4. Взаимоотношения волластонита и ферробустамита между собой и с другими минералами в образцах из Тырнауза. 1) Агрегат куспидина (Csp), волластонита (Wo) и диопсида (Di), образец 2431. 2) Агрегат волластонита (Wo), битовинита (Byt) и геденбергита (Hd), образец 3830. 3) Агрегат волластонита (Wo), битовинита (Byt) и геденбергита (Hd) с титанитом (Ttn), образец 3830. 4) Агрегат волластонита (Wo), ферробустамита (Fbst), битовинита (Byt), геденбергита (Hd) с шеелитом (Sch), образец 5222. Изображения полированных срезов в отраженных электронах.

Химический состав

Электронно-зондовый микроанализ минералов проводился на электронном микроскопе Jeol 6480lv, оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Результаты получены при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока электронного зонда 10 нА и диаметре электронного пучка 100 нм.

Определяемыми элементами являлись Mg, Si, Ca, Mn, Fe, соответствующие им образцы-эталон для количественного анализа: диопсид для Mg и Si, авгит для Ca, металлические марганец и железо для соответственно Mn и Fe. Аналитическими для всех элементов были линии K-серий.

В таблице 1 представлены типичные химические составы волластонита и ферробустамита из разных участков Тырнаузского рудного поля.

Таблица 1. Вариации содержания основных компонентов (мас.%) в волластоните (1–5) и ферробустамите (6–9) из разных участков Тырнауэзского рудного поля

	1	2	3	4	5	6	7	8
CaO	45.43 - 47.24	46.56 - 47.84	46.91 - 46.92	45.43 - 47.67	36.71 - 38.81	38.29 - 39.18	36.76 - 38.81	38.31
MgO	0-0.09	0-0.08	0-0.05	0.03-0.06	0-0.20	0.11-0.14	0-0.15	0.06
MnO	0.05-1.13	0-1.04	0.53-0.80	0.50-1.01	1.33-3.68	2.00-2.69	0.63-2.94	2.01
FeO	0-0.82	0-1.15	0.48-0.76	0.25-0.52	7.88-10.17	8.05-9.42	7.43-9.37	8.83
SiO ₂	51.10-51.77	50.11-52.01	51.30-51.49	50.78-51.82	49.48-50.59	49.78-50.58	48.96-51.72	50.37
Ca	2.86-2.97	2.87-2.95	2.90	2.91-2.94	4.68-4.92	4.82-4.92	4.76-4.83	4.89
Mg	0-0.01	0-0.01	0-0.01	0-0.01	0-0.04	0.02	0-0.03	0.01
Mn	0-0.06	0-0.05	0.03-0.04	0.02-0.05	0.14-0.38	0.20-0.27	0.22-0.39	0.20
Fe	0-0.04	0-0.06	0.02-0.04	0.01-0.03	0.78-1.03	0.86-0.94	0.72-0.95	0.88
Si	3.00-3.02	3.01-3.03	3.01	3.01-3.02	6.00-6.03	6.01-6.02	6.02-6.05	6.01
O	9	9	9	9	18	18	18	18

Примечание. Анализы 1 и 5 – скарированные мраморы центра; 2 и 7 – Слепая залежь; 3 и 8 – карьер Мраморный, 4 и 6 – главное рудное тело.

Инфракрасная спектроскопия

Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии изучены все образцы, которые потенциально (по химическому составу) могли быть отнесены к ферробустамиту, а также для сравнения несколько образцов волластонита. Типичные ИК-спектры волластонита и ферробустамита Тырнауэзского рудного поля представлены на рис. 5 (приведена только характеристическая область). Сравнение частот максимумов полос поглощения в спектрах-эталонах и спектрах изученных образцов дано в табл. 2 и 3. В качестве эталонов использовались ИК-спектры волластонита (#Sic17) из Акчагау (Карагандинская область, Казахстан) и ферробустамита (#Sic82) из месторождения Хорадо (остров Хонсю, Япония) (Chukanov, 2014).

Полосы поглощения в области 550–750 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями O-Si-O в цепочках кремнекислородных тетраэдров. Полосы, наблюдающиеся в области <500 см⁻¹, могут принадлежать деформационным колебаниям Si-O в цепочках и связей M-O (M = Ca, Mn, Fe). Особый интерес представляет область 850–1100 см⁻¹, для которой характерны полосы поглощения асимметричных валентных колебаний Si-O в тетраэдре. По дополнительным полосам поглощения и их расположению в спектре в этой области можно судить об упорядоченности в заселении катионных позиций, оказывающих влияние на длину связи Si-O в кремнекислородном тетраэдре (Лазарев, Тенишева, 1961).

Таблица 2. Частоты полос поглощения (см⁻¹) в ИК-спектрах исследованных образцов волластонита и эталона волластонита (#Sic17) (Chukanov, 2014)

Эталон #Sic17	№ 1914	№ 4184/3	№ 4609
449	455	451	453
468	471	473	471
505	509	509	509
564	567	567	567
642	644	644	644
679	681	681	681
902	903	903	903
928	930	930	930
967	965	965	965
1021	1017	1022	1022
1060	1059	1059	1059
1092	1090	1090	1090

Примечание. Жирным выделены сильные полосы в характеристической области валентных колебаний Si-O.

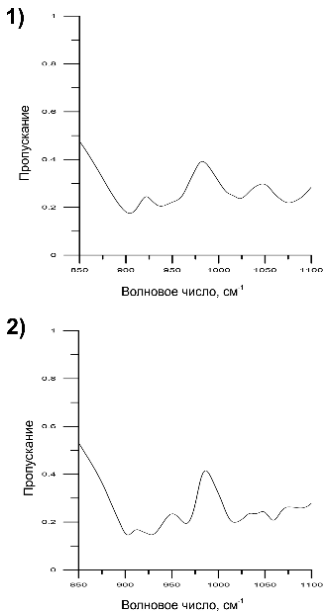


Рис. 5. Характеристическая область 850–1100 см⁻¹ ИК-спектров: 1) - ферробустамита (образец 5222). 2) - волластонита (образец 4184/3).

Главное отличие ИК-спектра волластонита от спектров ферробустамита и других минералов группы бустамита заключается в числе и расположении полос в области 850–1100 см⁻¹ (рис. 5, табл. 2 и 3). Для спектра волластонита характерны дополнительные по сравнению с бустамитом полосы в этой области.

ИК-спектры образцов 1914, 4460, 4609 полностью отвечают эталонному спектру волластонита.

Таблица 3. Частоты полос поглощения (см⁻¹) в ИК-спектрах исследуемых образцов ферробустамита и эталона ферробустамита (#Sic82) (Chukanov, 2014)

Эта- лон #Sic82	4184/ 5	41876 /4	4321/ 11	4338/29 -1	4890	5029	5038	4464/ 2
460	459	459	459	459	459	461	461	461
515	515	517	515	515	515	515	515	515
563	563	561	563	563	563	563	563	563
654	654	652	652	654	654	654	654	654
696	696	696	694	696	694	696	696	696
905	905	905	905	905	905	905	905	905
941	943	939	938	943	943	943	943	943
1025	1022	1022	1026	1026	1022	1022	1022	1022
1077	1076	1080	1076	1076	1076	1076	1076	1080

Примечание. Жирным выделены сильные полосы в характеристической области валентных колебаний Si–O.

Порошковая и монокристаллическая рентгенография

Порошковые рентгенограммы ферробустамита (обр. 5130) и волластонита (обр. 1914) сняты на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II на CoK α -излучении ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$) в геометрии Дебая–Шеррера ($d = 127.4 \text{ мм}$). Экспозиция составляла 15 минут. Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора производилось с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017).

В таблице 4 представлены данные порошковой рентгенографии исследованных нами образцов волластонита и ферробустамита из Слепой залежи и образцов аналогичных минералов, для которых определялась кристаллическая структура. Видно, что положения и интенсивность наиболее сильных рефлексов в образцах ферробустамита и волластонита весьма близки, что обусловлено сходством их кристаллических структур (рис. 1). Дополнительно осложнить идентификацию этих минералов по данным порошковой рентгенографии может присутствие в пробе других минералов, а также текстурирование порошка этих образцов, т.к. ферробустамит и волластонит обладают совершенной спайностью.

Для исследования методом монокристаллической рентгенографии был выбран обломок кристалла из образца 41876/4, который по результатам порошковой рентгенографии нашими предшественниками был предположительно определен как параволластонит.

Параметры элементарной ячейки получены на дифрактометре Xcalibur S, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН). Использовалось Mo-излучение с графитовой монохроматизацией и длиной волны 0.71073 \AA .

Таблица 4. Результаты расчета порошковых рентгенограмм (интенсивность рефлексов I_{meas} и I_{calc} в % и межплоскостные расстояния d_{meas} и d_{calc} в \AA) образцов ферробустамита 5130 и волластонита 1914 из Слепой залежи и структурно изученных образцов из базы данных JCPDS ICDD

Ферробустамит 5130		Волластонит 1914		Ферробустамит ICDD, #00-071-0758		Волластонит ICDD, #00-076-0186	
I_{meas}	d_{meas}	I_{meas}	d_{meas}	I_{calc}	d_{calc}	I_{calc}	d_{calc}
15	7.58	9	7.66	24	7.62	14	7.68
21	3.79	25	3.83	22	3.81	13	4.04
27	3.47	30	3.51	28	3.46	30	3.84
39	3.28	36	3.318	55	3.27	11	3.43
33	3.04	37	3.09	41	3.04	55	3.31
100	2.94	100	2.97	100	2.95	14	3.1
10	2.69	18	2.47	15	2.7	42	3.09
16	2.44	15	2.34	12	2.44	100	2.98
11	2.32	11	2.33	9	2.32	10	2.72
8	2.31	19	2.3	8	2.31	11	2.56
18	2.27	16	2.18	25	2.27	11	2.48
20	2.16	11	1.83	16	2.16	9	2.34
14	1.81	10	1.76	35	1.8	25	2.3
12	1.7	10	1.72	16	1.73	17	2.18
8	1.58	8	1.60			37	1.83
						16	1.75
						11	1.72
данная работа		данная работа		(Rappoport, Burnham, 1973)		(Ohashi, Finger, 1978)	

Примечание. В таблице представлены наиболее сильные рефлексy с $I > 8$.

Полученные параметры триклинной элементарной ячейки для образца 41876/4: $a = 7.2535(2)$, $b = 7.8478(4)$, $c = 7.8618(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.846(3)$, $\beta = 62.738(3)$, $\gamma = 76.565(3)^\circ$, $V = 385.00(3) \text{ \AA}^3$, что соответствует данным для ранее изученных образцов минералов группы бустамита (Shchipalkina et al., 2018), тогда как параметры моноклинной элементарной ячейки параволластонита составляют: $a = 15.409(3)$, $b = 7.322(1)$, $c = 7.063(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95.30(2)^\circ$, $V = 793.4(2) \text{ \AA}^3$ (Hesse, 1984).

Обсуждение результатов

Исследование образцов, идентифицированных нашими предшественниками как волластонит, методами растровой электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и инфракрасной спектроскопии позволили установить принадлежность одних образцов к волластониту, а других – к ферробустамиту. Эти минералы существенно различаются по содержанию FeO и MnO. Так, в волластоните содержание этих компонентов варьирует в следующих пределах (мас.%): 0.0–1.2 FeO, 0.1–1.1

MnO (в сумме – от 0.1 до 2.3), а в ферробустамите – 7.4–10.2 FeO, 1.3–3.7 MnO (в сумме от 10.2 до 12.8). Образцов с промежуточными значениями (интервал 2.5–10 мас.% FeO + MnO) не обнаружено.

Как видно из таблицы 1, сумма примесных компонентов FeO + MnO + MgO для разных образцов волластонита находится в пределах 1.5–2 мас. %, что вполне соответствует требованиям к качеству промышленного волластонита ТУ 5726-001-48774900-02 («Технические условия на волластонитовый материал ВОКСИЛ»).

На рисунке 6 показаны поля составов волластонита и ферробустамита из разных участков Тырныаузского рудного поля. Исходя из этих данных, можно четко говорить о постоянстве составов ферробустамита и волластонита на всей его площади и о том, что между этими минералами существует ощутимый разрыв в величине отношения Ca : (Fe + Mn). Принадлежность наших обогащенных Fe и Mn образцов к ферробустамиту (т.е. представителю структурного типа именно бустамита), а не к богатой примесями разновидности минерального вида волластонита однозначно установлена по результатам инфракрасной спектроскопии, в то время как метод порошковой рентгенографии не позволяет достоверно идентифицировать эти минералы (см. выше).

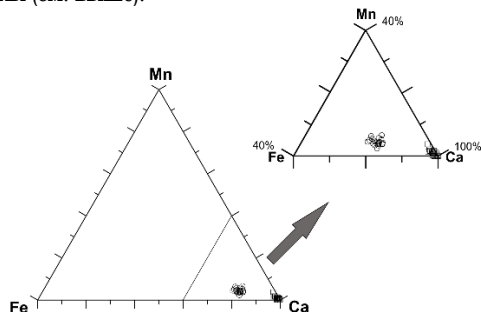


Рис. 6. Соотношения главных катионов в ферробустамите (○) и волластоните (□) из Тырныауза.

Очень важным представляется то, что в некоторых образцах (4184/3, 4321/1, 5222) волластонит (FeO + MnO < 2 мас.%) обнаружен в тесных сростаниях с ферробустамитом (9–14 мас.% FeO + MnO). Границы между этими минералами всегда резкие (рис. 4.4). Такие сростания для Тырныауза установлены впервые. Существование сростков ферробустамита и волластонита ярко иллюстрирует тот факт, что, несмотря на близость кристаллических структур (рис. 1), между волластонитом и ферробустамитом (в общем случае – минералами группы бустамита) нет непрерывного ряда твердых растворов. Это подтверждается фазовой диаграммой системы волластонит – геденбергит, предложенной в работе (Rutstein, 1971). Согласно этим данным, единственный пироксеноид в данной системе, способный содержать более 8 мас.% FeO, имеет структуру бустамита. Этот минерал может сосуществовать как с волластонитом, так и с геденбергитом в

зависимости от общего содержания FeO в системе. Следовательно, одна из первых находок кальциевого пироксеноида с высоким содержанием железа из контактово-метаморфических зон скарнов (Tilley, 1948) также, по нашему мнению, относится к ферробустамиту, и называть этот минерал «ферроволластонитом» представляется неверным.

Таким образом, относительно высокожелезистый (содержащий также Mn при Fe > Mn во всех изученных образцах) минерал из Тырныауза, который ранее принимался за разновидности волластонита («ферроволластонит», «железистый волластонит» или «Fe, Mn-волластонит»), на самом деле является ферробустамитом – представителем структурного типа бустамита, родственного волластонитовому, но не идентичного ему.

Ферробустамит достаточно широко распространен в Тырныаузском рудном поле и может встречаться как в мономинеральных агрегатах, так и в сростаниях с волластонитом, от которого визуально неотличим. Эти особенности имеют очень важное значение при любых оценках здесь перспектив волластонитового сырья, поскольку ферробустамит или его смесь с волластонитом в качестве такового не годятся. Следовательно, возникает конкретная задача в области технологической минералогии данного месторождения – разработка надежных и рациональных методов, позволяющих отличать кондиционное волластонитовое сырье от содержащих ферробустамит и, соответственно, непригодных к практическому использованию типов минеральных ассоциаций.

Основные результаты и выводы

1. Содержание примесных компонентов (FeO + MnO) в волластоните рудного поля Тырныауз не превышает 2 мас.%, что соответствует ТУ 5726-001-48774900-02 («Технические условия на волластонитовый материал ВОКСИЛ»). Это значение практически постоянно для изученного нами волластонита из разных участков рудного поля.

2. В волластонитсодержащих минеральных ассоциациях Тырныауза помимо собственно волластонита присутствует родственный ему ферробустамит $\text{Ca}_2\text{Ca}_2\text{FeCa}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$, содержание FeO + MnO в котором 9–14 мас.%. Эти два пироксеноида визуально неразличимы и иногда образуют сростания друг с другом, где границы между этими минералами резкие.

3. Поля химических составов волластонита и ферробустамита имеют между собой существенный разрыв: так, в волластоните из Тырныауза суммарное содержание FeO + MnO не превышает 2 мас.%, тогда как в ферробустамите не опускается ниже 10 мас.%. В совокупности с данными для других объектов это позволяет уверенно говорить об отсутствии непрерывного ряда твердых растворов волластонит – ферробустамит (что подтверждается и опубликованными фазовыми диаграммами). Таким образом, термин «ферроволластонит» в применении

к разновидностям волластонита с предполагаемым содержанием FeO + MnO выше 3–5 мас.%, вероятно, следует признать некорректным.

4. Обнаружение в ходе настоящего исследования широкой распространенности в Тырныаузе ферробустамита, в т.ч. в сростаниях с волластонитом, предполагает постановку важной задачи в области технологической минералогии этого месторождения – разработку надежных и рациональных методов, позволяющих отличать кондиционное волластонитовое сырье от минеральных ассоциаций, содержащих ферробустамит и, соответственно, непригодных к практическому использованию.

Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 18-05-00332 (в части рентгеновского исследования минералов). Порошковое рентгенографическое изучение образцов осуществлено на оборудовании ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Е.Н. Граменицкому за обсуждение материала статьи.

Список литературы:

- Бритвин С.Н., Долыво-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. (2017) Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // Записки РМО. Ч. 146. Вып. 3. С. 104–107.
- Граменицкий Е.Н., Елисеева Н.А., Иванов А.Г. (1974) Зональность скарнов Тырныаузского рудного поля. В кн. «Метасоматизм и рудообразование». М. С. 136–142.
- Граменицкий Е.Н., Зиновьева Н.Г., Кононов О.В., Нестеров И.В. (1978) Основные черты минералогии и зональности послескарновых продуктивных метасоматитов Тырныауза // Очерки физико-химической петрологии. Т. 7. С. 13–26.
- Граменицкий Е.Н., Кононов О.В. (2018) Минеральные ассоциации и типы Мо-W руд Салпей Залежи Тырныаузского месторождения. // Геология рудных месторождений (в печати)
- Григорьева Т.А., Аксаментов Е.В., Емжуев М.С., Сатышев В.А., Гетаова Н.Г., Грачева С.В., Давиденко А.Р., Калабекова В.И., Хамизов А.А. (2007) Отчет о результатах работ по объекту «Комплексная оценка Тырныаузского рудного района на неметаллические полезные ископаемые с целью подготовки инвестиционно значимых объектов». 261 стр.
- Гусев А.И. (2014) Проблемы волластонитового сырья в России // Успехи современного естествознания. № 2. С. 55–59.
- Кононов О.В., Устинов Д.И. (2018) Тырныауз. Технологическая минералогия (в печати).
- Лазарев А.Н., Тенишева Т.Ф. (1961) Колебательные спектры силикатов. III. Инфракрасные спектры пироксеноидов и других цепочечных метасиликатов // Оптика и спектроскопия. № 11. 316–317.
- Марчевская В.В., Терещенко С.В., Рухленко Е.Д. (2011) Исследование эффективности крупнокусковой предконцентрации волластонитового сырья радиометрическими методами // Известия вузов. Горный журнал. № 1. С. 111–118.
- Пэж А.В. (1962) Геологическое строение рудного поля месторождения Тырныауз. Изд-во Акад. наук СССР. 167 с.
- Родзянко Н.Г., Неферов Н.К., Свириденко А.К. (1973) Редкометалльные скарны Тырныауза. М. 215 с.
- Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И. Стародубцев Н.П. (2003) Волластонит (уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения). М.: Руда и металлы. 142 с.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (1995) Handbook of Mineralogy. Volume II. Silica, Silicates. Tucson, Mineral Data Publishing. 904 p.
- Chukanov N.V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer. Dordrecht. 1726 pp.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetayeva R.K., Van K.V., Belakovskiy D.I., Pekov I.V., Gurzhij V.V., Schüller W., Temes B. (2015) Mendigite, $Mn_2Mn_2MnCa(Si_3O_9)_2$, a new mineral species from the Eifel volcanic region, Germany // Geol Ore Dep. № 57(8). 721–73.
- Hesse K.F. (1984) Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite) // Zeitschrift für Kristallographie. № 168. P. 93–98.
- Ohashi Y., Finger L.W. (1978) The role of octahedral cations in pyroxenoid crystal chemistry. Bustamite, wollastonite, and pectolite-schizolite-serandite series // American Mineralogist. № 63. P. 72–288.
- Peacor D.R., Buerger M.J. (1962) Determination and refinement of the crystal structure of bustamite, $CaMnSi_2O_6$ // Zeitschrift für Kristallographie. № 117. P. 331–343.
- Rapoport P.A., Burnham C.W. (1973) Ferrobustamite: the crystal structures of two Ca,Fe bustamite-type pyroxenoids // Zeitschrift für Kristallographie. № 138. P. 419–438.
- Rutstein M.S. (1971) Reexamination of wollastonite-hedenbergite equilibria // American Mineralogist. V. 56. P. 2040–2052.
- Shchipalkina N.V., Chukanov N.V., Rusakov V.S., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Scholz R. (2018) Iron distribution in Fe-rich bustamite-type minerals // Physics and Chemistry of Minerals (in press).
- Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Ksenofontov D.A., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Koshlyakova N.N. (2018) Dalnegorskite, $Ca_5Mn(Si_3O_9)_2$ // IMA proposal No. 2018-007, approved.
- Tilley C.E. (1948) On iron-wollastonites in contact skarns: an examples from Skye // American Mineralogist. № 33. P. 736–738.