
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

МАРГАНЦЕВЫЙ СТУРМАНИТ ИЗ РУДНИКА Н'ЧВАНИНГ 2 (КАЛАХАРИ, ЮАР)

© 2022 г. д. чл. Ю. Д. Гриценко^{1, 2, *}, С. К. Дедушенко³, М. Ф. Вигасина¹,
д. чл. Л. А. Паутов^{2, 4}, Я. В. Голубев³, Л. П. Огородова^{1, **}, Д. А. Ксенофонтов¹,
Л. В. Мельчакова¹, Ю. Д. Перфильев³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр-т, 18, Москва, 119692 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

⁴Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, тер. Ильменский Заповедник, Миасс, Челябинская область, 456317 Россия

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2021 г.

После доработки 09.02.2022 г.

Принята к публикации 17.02.2022 г.

Методом йодометрического титрования впервые проведено определение степени окисления марганца и установлено соотношение Mn^{4+}/Mn^{3+} (54/46%) в составе марганцевого стурманита из рудника Н'Чванинг 2 (марганцеворудное поле Калахари, ЮАР). Мессбауэровский спектр стурманита, содержащий единичный асимметричный лоренцевый дублет с параметрами $RT_{IS_{\alpha-Fe}} = 0.31(1)$ мм/с, $RT_{QS} = 0.18(1)$ мм/с, $FWM_L = 0.55$ мм/с и $FWM_R = 0.33$ мм/с, подтверждает присутствие в составе минерала железа только в степени окисления +3. Процесс поэтапного термического преобразования минерала изучен методами термического анализа и спектроскопии ИК-поглощения: дегидратация и разрушение кальциевых полиэдров происходит до 200 °С, дегидроксилирование – до 600 °С, декарбонатизация – до 750 °С, полное разрушение структуры с образованием ангидрита, гематита, боратов кальция происходит при 1000 °С. Химическая формула изученного стурманита, рассчитанная по результатам проведенных исследований на 8 катионов, имеет вид:

$Ca_{5.94}Fe_{1.03}^{3+}Mn_{0.54}^{4+}Mn_{0.44}^{3+}Al_{0.03}Si_{0.02}[B(OH)_4]_{1.00}[B(OH)_3]_{0.11}[SO_4]_{2.32}[CO_3]_{0.49}(OH)_{12} \times 22.7H_2O$. Методом порошковой рентгенографии определены параметры тригональной ячейки: $a = 11.148(3)$ Å, $c = 21.830(9)$ Å, $V = 2349(2)$ Å³. Показано, что параметры элементарной ячейки в минералах ряда стурманит–журавскит линейно уменьшаются с увеличением мольной доли журавскитового минала. Предполагается, что изученный минерал может являться промежуточным членом серии стурманит–журавскит с гетеровалентным изоморфным замещением по схемам: в катионной октаэдрической позиции Mn^{3+} и $Mn^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$, в анионной позиции $[CO_3]^{2-} \rightarrow [B(OH)_4]^-$ и $[SO_4]^{2-}$.

Ключевые слова: стурманит, журавскит, мессбауэровская спектроскопия, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, порошковая рентгенография, термический анализ, электроннозондовый анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия, йодометрия

DOI: 10.31857/S0869605522020022

ВВЕДЕНИЕ

Стурманит – природный сульфат сложного состава из группы этtringита, которая на данный момент насчитывает 15 минеральных видов (IMA list of minerals) и имеет общую формулу $\text{Ca}_6[M_2(\text{OH}, \text{O})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}]A_{2-3}$, где $M = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Si}$; $A = [\text{SO}_4]^{2-}, [\text{SO}_3]^{2-}, [\text{CO}_3]^{2-}, [\text{B}(\text{OH})_4]^{-}, [\text{PO}_3\text{OH}]^{2-}, [\text{CrO}_4]^{3-}$, а n может варьировать в пределах 22–26. К группе этtringита относятся минералы нескольких структурных типов: тригональные (пространственная группа $P31c$) – этtringит, стурманит, чарлезит, бурятит, бенторит; гексагональные (пространственная группа $P6_3$) – журавскит, таумасит, хильберит, имаешиит, татариновит, чийокоит, михеельсенит, сивакаит; гексагональные (пространственная группа $P6_3/m$) – каррараит, коттенхаймит. Все минералы довольно редкие, наиболее распространенными являются таумасит и этtringит.

Впервые стурманит был обнаружен в породах рудника Блэк-Рок (Куруман, ЮАР) в 1981 г. и назван в честь известного канадского минералога Б.Д. Стурмана (Peacor et al., 1983). Стурманит встречается в виде выделений ярко-желтого, зеленовато-желтого, янтарного, оранжево-коричневого цветов, образует гексагональные кристаллы от дипирамидального таблитчатого до длиннопризматического габитуса. Минерал имеет стеклянный блеск, слегка жирный на поверхностях скола; он хрупок, имеет твердость 2.5 и совершенную спайность по $(10\bar{1}0)$.

Стурманит встречается как редкий вторичный минерал в трещинах и полостях метаморфизованных пород марганцевых месторождений, расположенных в пустыне Калахари (рудники Весселс, Блэк-Рок, Н'Чванинг) (Peacor et al., 1983; Gutzmer, Beukes, 1996; Beukes et al., 2016).

Химический состав и структура стурманита были изучены и описаны в 1983 году (Peacor et al., 1983). В соответствии с результатами проведенных исследований эти авторы отнесли минерал к группе этtringита, члены которой кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой $P31c$ ($Z = 2$). Предложенная авторами химическая формула изученного ими минерала имела вид $\text{Ca}_6(\text{Fe}_{1.5}^{3+}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}^{4+})_{\Sigma=2.0}[\text{SO}_4]_{2.3}[\text{B}(\text{OH})_4]_{1.2}(\text{OH})_{12} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$. В дальнейшем Д.Ю. Пушчаровским с соавторами (Pushcharovsky et al., 2004) кристаллическая структура минерала была уточнена при изучении образца из того же месторождения. Особое внимание было уделено обсуждению степени окисления марганца и возможной форме вхождения бора в структуру. На основании проведенных исследований авторами была предложена новая кристаллохимическая формула изученного образца стурманита: $\text{Ca}_6[\text{Fe}_{0.6}^{3+}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}^{4+}]_2[\text{SO}_4]_{2.7}[\text{B}(\text{OH})_3]_{0.3}[\text{B}(\text{OH})_4](\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Согласно данным (Pushcharovsky et al., 2004) структура стурманита состоит из двух структурных модулей. Первый представляет собой колонки многогранников, образованных октаэдрами $[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ и VIII Ca-содержащими полиэдрами. Каждый из полиэдров кальция образован общими с двумя $[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ октаэдрами гидроксильными группами и содержит по четыре молекулы воды на внешней поверхности колонок. Второй структурный модуль образован тетраэдрами $[\text{SO}_4]$, а также треугольниками $[\text{B}(\text{OH})_3]$ и тетраэдрами $[\text{B}(\text{OH})_4]$, частично замещающими тетраэдры $[\text{SO}_4]$. Оба структурных модуля связаны между собой сложной системой водородных связей.

Стурманит крайне слабо изучен, опубликованы результаты лишь единичных исследований. В работе (Antao et al., 2002) было изучено термическое поведение южно-африканского стурманита и определены параметры элементарной ячейки. Работа (Frost et al., 2014) посвящена ИК- и КР-спектроскопическому изучению образца стурманита (рудник Блэк-Рок, Калахари, ЮАР). В работе (Чуканов и др., 2016), касающейся изучения татариновита – еще одного минерала из группы этtringита, для сравнения приведен спектр инфракрасного поглощения стурманита из рудника Хотазел

(ЮАР), для которого в работе, к сожалению, не представлены сведения о его химическом составе.

В работе (Chukanov et al., 2019) были изучены три марганецсодержащих образца из рудника Н'Чванинг 3 (Куруман, марганцеворудное поле Калахари, ЮАР), один из которых с составом $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{0.9}^{4+}\text{Fe}_{0.1})[\text{SO}_4][\text{CO}_3](\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был отнесен авторами к журавскиту, другой образец состава $\text{Ca}_6(\text{Fe}_{1.3}\text{Si}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Al}_{0.1})[\text{SO}_4]_{2.1}[\text{B}(\text{OH})_4]_{0.6-0.7}[\text{CO}_3]_{0.1-0.2}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был отнесен к стурманиту, а третий образец $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{0.6}^{4+}\text{Fe}_{0.4})[\text{SO}_4][\text{B}(\text{OH})_4]_{0.6-0.7}[\text{CO}_3]_{0.4-0.3}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ авторами работы был назван $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ -доминантным аналогом журавскита или Mn^{4+} -доминантным аналогом стурманита с идеальной формулой $\text{Ca}_6\text{Mn}_2^{4+}[\text{SO}_4]_{2.5}[\text{B}(\text{OH})_4](\text{OH})_{10}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Среди минералов группы эттрингита широко развиты серии твердых растворов с изоморфными замещениями как в катионной, так и в анионной частях. Наиболее распространены изоморфные замещения $\text{Al} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (Peacor et al., 1983; Gougar et al., 1996; Frost et al., 2014). В некоторых случаях подобное изменение состава прослеживается даже в пределах одного кристалла, центральные части которого сложены практически чистым эттрингитом $\text{Ca}_6\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, а краевые зоны обогащены железом. Менее распространенная схема гетеровалентного изоморфного замещения $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ рассмотрена в (Pushcharovsky et al., 2004, Chukanov et al., 2019).

В соответствии с рекомендованной Международной минералогической ассоциацией (IMA List of minerals) идеализированной формулой стурманита – $\text{Ca}_6\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_{2.5}[\text{B}(\text{OH})_4](\text{OH})_{12} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, в октаэдрической позиции (*M*) минерала присутствуют исключительно катионы Fe^{3+} . Однако в большинстве образцов стурманита из марганцевого рудного поля Калахари (ЮАР) присутствует в том или ином количестве марганец, степень окисления которого остается дискуссионной. Так в работах (Peacor et al., 1983; Antao et al., 2002; Frost et al., 2014) предполагается присутствие марганца в степени окисления +2. Д.Ю. Пушаровский с соавторами (Pushcharovsky et al., 2004) отвергают существование в стурманите ионов Mn^{2+} , поскольку, по их мнению, присутствие трехвалентного железа и трехвалентного алюминия предполагает более высокую степень окисления марганца. Присутствие Mn^{4+} авторы обосновывают тем, что минералы, содержащие Mn^{3+} , имеют яркий пурпурный цвет (например, пурпурит, пьёмонтит), а изучаемый авторами образец стурманита – желтый.

В работе Н.В. Чуканова с соавторами (Chukanov et al., 2019) было установлено, что в состав марганец-карбонат-доминантного члена эттрингитовой группы – журавскита, $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{0.9}^{4+}\text{Fe}_{0.1})[\text{SO}_4][\text{CO}_3](\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в октаэдрическую позицию входит видообразующий марганец в степени окисления +4. Это заключение было сделано на основании схожести XANES-спектра изученного образца журавскита и спектра пиролюзита, MnO_2 , в состав которого входит четырехвалентный марганец.

Настоящая работа продолжает исследования минералов группы эттрингита, начатые авторским коллективом с исследования собственно эттрингита (Огородова и др., 2021), и посвящена комплексному физико-химическому изучению марганцевого стурманита. Одной из ключевых задач данного исследования является определение степени окисления железа и марганца.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы

Нами детально исследован образец стурманита из рудника Н'Чванинг 2, месторождения Куруман, марганцеворудного поля Калахари. Месторождение расположено в ЮАР в пределах юго-восточной части Калахари и приурочено к одноименному марганцеворудному полю, которое является крупнейшим в мире марганцеворудным бассейном (Gutzmer, Beukes, 1996; Beukes et al., 2016). Марганцевые руды слагают стратиформные залежи, локализованные в железистых отложениях. Главными минералами руд являются браунит, гаусманнит, биксбиит, гематит, кутнагорит и марганцевый кальцит. Минеральный состав основной массы руд сформировался в результате диагенеза марганценосных осадков хемогенного или, возможно, биогенного генезиса. Более поздние ассоциации связаны с метаморфогенно-гидротермальными процессами, в результате которых образовались жилы, прожилки и отдельные линзы, содержащие полости с хорошо ограненными кристаллами и щетками эттрингита, барита, тоберморита, кальцита, ксонотлита, чарлезита, таумасита, стурманита, журавскита и др. Температуры образования данных ассоциаций – около 250 °С и ниже (Gutzmer, Beukes, 1996). В зоне окисления рудные залежи преобразованы в скопления оксидов Mn^{3+}/Mn^{4+} (криptomеллан и др.).

Исследованный образец представлял собой щетку мелких (0.5–1 мм) дипирамидальных прозрачных кристаллов желтовато-коричневого цвета на массивном агрегате браунита (рис. 1). Для исследований с помощью микроскопа “AXIOPLAN 2 IMAGING” (Германия) были отобраны однородные кристаллы без видимых твердых и жидких включений.

Методы исследования

Химический состав минерала был определен на сканирующем электронном микроскопе с вольфрамовым термоэмиссионным катодом “JSM-6480LV” (Jeol Ltd., Japan), оборудованным энергодисперсионным спектрометром “X-Max-50” (Oxford Instruments Ltd., GB), при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 10.05 ± 0.05 нА. Обработка данных была произведена в программе INCA (v. 22, Oxford Instruments). Кроме того, определение Ca, B, Al, Fe, Si, Mn, S было проведено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на спектрометре Varian 720-ES с аксиальным обзором плазмы. Пробы для анализа готовились растворением навесок образца в HCl концентрации 1 : 1 (квалификация “Ultrapur”, фирма “Merck”). После полного разложения навесок, полученный раствор доводился до определенной объема деионизованной водой с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см, полученной на установке “Milli-Q”. Кислотность растворов для измерения соответствовала 2% HCl. Градуировка спектрометра проводилась по сертифицированным стандартным растворам фирм “Merck” и “SPEX”.

С целью определения степени окисления марганца в стурманите было выполнено титриметрическое определение суммарного окислителя (Fe^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+}) в соответствии с методическими указаниями (Кольтгоф и др., 1961). Титрование выполнялось на титраторе “809 Titrand” с автоматическим устройством смены образцов “815 Robotic USB Sample Processor XL” (Metrohm, Швейцария), что исключало вклад субъективной составляющей в погрешность определения.

Для проведения анализа к навеске (10–20 мг) измельченного стурманита при перемешивании добавлялось 7 мл 0.2 М раствора йодида калия KI, а затем 5 мл соляной кислоты HCl концентрации 1 : 1. После паузы в 30 с, необходимой для растворения образца, добавлялось дополнительное количество раствора KI (21 мл) для достижения оптимальных кислотности и концентрации иодид-ионов согласно (Кольтгоф и др.,

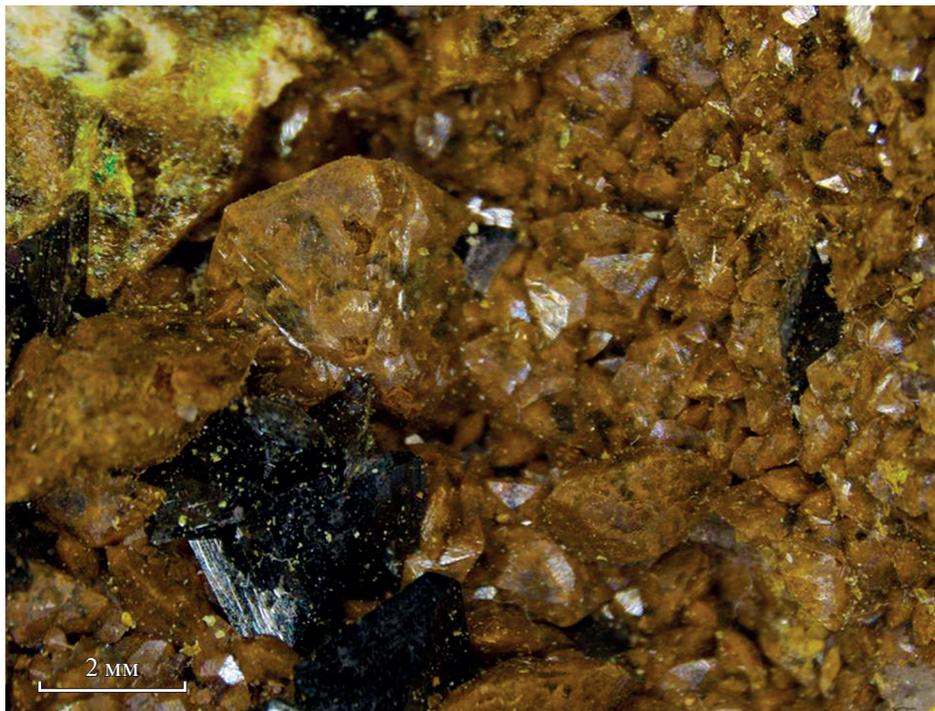


Рис. 1. Щетка дипирамидальных кристаллов марганцевого стурманита (желтовато-коричневый) и биксбита (черный) из рудника Н'Чванинг 2 (марганцеворудное поле Калахари, ЮАР).

Fig. 1. Brush of dipyramidal crystals of manganese sturmanite (brownish yellow) and bixbyite (black) from the N'Chwaning 2 mine (Kalahari manganese ore field, South Africa).

1961), при этом происходило восстановление катионов железа и марганца в соответствии с реакциями (1)–(3):



Далее проводилось йодометрическое титрование выделившегося йода тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ концентрации 0.01 моль/л согласно уравнению (4):



Для установления вклада трехвалентного железа в величину полученного суммарного окислителя (Fe^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+}) был проведен дополнительный эксперимент. Минерал был растворен в 5 мл HCl концентрации 1 : 1, а затем раствор был доведен до кипения для восстановления ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} до Mn^{2+} . После добавления 28 мл раствора KI выполнялось титрование тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (концентрация 0.01 моль/л) охлажденного до комнатной температуры раствора по реакции (4).

Абсорбционные мессбауэровские спектры были записаны на спектрометре “ЯГРС-6 “Персей” (Всесоюзный институт приборостроения, СССР) в режиме постоянных

скоростей с использованием стандартного мессбауэровского источника ^{57}Co в матрице металлического родия активностью около 4 мКи (АО “РИТВЕРЦ”, Россия). Изомерные сдвиги представлены относительно α -железа. Моделирование спектра выполнено при помощи компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru).

КР-спектроскопическое изучение проведено на рамановском микроскопе “EnSpectr R532” (Россия). Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча – около 4 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение – 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна – 10 мкм при увеличении $40\times$. Спектр был получен в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 секунды при усреднении по 200 экспозициям. Калибровка прибора проводилась по линии кристаллического кремния 520 см^{-1} .

ИК-спектроскопическое исследование выполнено при комнатной температуре на воздухе на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (Россия) в режиме пропускания в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$; накопление сигнала осуществлялось в течение 20 сканов при спектральном разрешении 2 см^{-1} . Образец был приготовлен в виде суспензии порошка минерала (3–5 мг) в вазелиновом масле. Суспензия наносилась на пластинку из бромида калия. Предварительно записывался спектр чистой пластинки в качестве образца сравнения.

Поведение минерала при нагревании изучено в интервале температур от комнатной до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ на дериватографе “Q-1500D” (Венгрия) со скоростью нагрева 20 град/мин , а также до $700\text{ }^\circ\text{C}$ на термической установке “NETZSCH STA 449 F3 Jupiter” (Германия) в атмосфере аргона (30 мл/мин). Приборы были откалиброваны по тепловым эффектам и температурам фазовых превращений стандартных эталонов, предоставленных фирмами-изготовителями установок. Обработка результатов ДСК проведена с использованием программного обеспечения “NETZSCH Proteus Analysis”.

Рентгенографическое изучение проведено на порошковом дифрактометре ДРОН-3 под управлением аппаратно-программного комплекса “DifWin”. Использовались рентгеновская трубка БСВ-29 с Fe-анодом, Мп-фильтр, ускоряющее напряжение 35 кВ , ток через трубку 25 мкА . Скорость сканирования составляла 1 градус/мин . В качестве внутреннего стандарта использовался кремний.

Порошковый дифрактометр и атомно-эмиссионный-спектрометр установлены в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана, сканирующий электронный микроскоп, инфракрасный Фурье-спектрометр, рамановский микроскоп и дериватограф установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова; термическая установка, титратор и мессбауэровский спектрометр установлены на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав. Результаты химического анализа изученного образца, представлены в табл. 1. Особенностью химического состава данного минерала является практически равное содержание оксидов железа и марганца, что на диаграмме Al–Fe–Mn (рис. 2) отражается точками, расположенными на середине стороны треугольника между стурманитом и журавскитом идеальных составов. Составы стурманита из мест его предыдущих находок отличались существенно меньшими содержаниями марганца (Peacor et al., 1983; Pushcharovsky et al., 2004). Это дает основания рассматривать изученный нами минерал как новую – марганцевую разновидность стурманита.

В табл. 2 представлены результаты титриметрического определения суммарного окислителя (Fe^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+}) и результаты титрования трехвалентного железа, полученные с целью определения степени окисления марганца.

Таблица 1. Содержание главных компонентов (мас. %) в изученном стурманите
Table 1. Contents of main components (wt %) of studied sturmanite

Компонент	Электронно-зондовый анализ				Атомно-эмиссионная спектрометрия		Среднее
	1	2	3	4	5	6	
SiO ₂	0.13	0.07	0.12	0.09	Не опр.	Не опр.	0.10
Al ₂ O ₃	0.11	0.18	0.15	0.08	0.01	0.17	0.12
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	6.73	5.57	5.57	6.47	6.75	7.18	6.38
Mn ₂ O ₃ ^{общ}	5.90	6.55	6.39	5.61	6.10	5.67	6.04
CaO	25.92	25.02	25.57	26.72	26.23	25.88	25.89
SO ₃	14.31	14.76	14.99	14.03	14.48	14.16	14.46
B ₂ O ₃ *	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3.09	2.93	3.01

Таблица 2. Результаты йодометрического титрования стурманита
Table 2. Results of iodometric titration of sturmanite

№ опыта	Масса образца (<i>m</i>), мг	Объем титранта (<i>V</i>), мл	<i>V/m</i> , мл/мг
1	17.728	3.694	0.2083
2	14.747	3.074	0.2085
3	11.576	2.569	0.2219
4	13.373	2.914	0.2179
			Среднее: 0.2142
5	15.720	1.381	0.08785
6	18.145	1.571	0.08658
7	16.823	1.555	0.09243
8	12.778	1.192	0.09329
			Среднее: 0.09004

Содержание суммарного окислителя (Fe³⁺, Mn³⁺ и Mn⁴⁺) было рассчитано по реакциям (1)–(4) с использованием среднего значения *V/m* из опытов (1)–(4) (табл. 2), исходя из титра раствора тиосульфата (0.916) и его концентрации (0.01 моль/л). Количество Fe³⁺ было рассчитано по уравнениям (1), (4) с использованием среднего значения *V/m* (табл. 2, опыты 5–8), титра раствора тиосульфата (0.867) и его концентрации (0.01 моль/л). Полученная величина содержания Fe³⁺ в стурманите, равная 4.36 мас. % (что соответствует 6.23 мас. % Fe₂O₃), согласуется со средними значениями, полученными при микрозондовом анализе и данными атомно-эмиссионной спектрометрии (6.38 мас. % Fe₂O₃). Это, с одной стороны, говорит о применимости использованной методики для анализа железа в стурманите. С другой стороны, это указывает на отсутствие заметных количеств двухвалентного железа в исследуемом образце стурманита.

Суммарное содержание Mn⁴⁺ и Mn³⁺ было рассчитано исходя из определенных количеств суммарного окислителя (Fe³⁺, Mn³⁺ и Mn⁴⁺) и трехвалентного железа. Расчет соотношения катионов Mn⁴⁺/Mn³⁺ в составе изучаемого стурманита был проведен в соответствии с реакциями (2), (3), исходя из общего содержания Mn, определенного из среднего значения результатов микрозондового анализа и атомно-эмиссионной

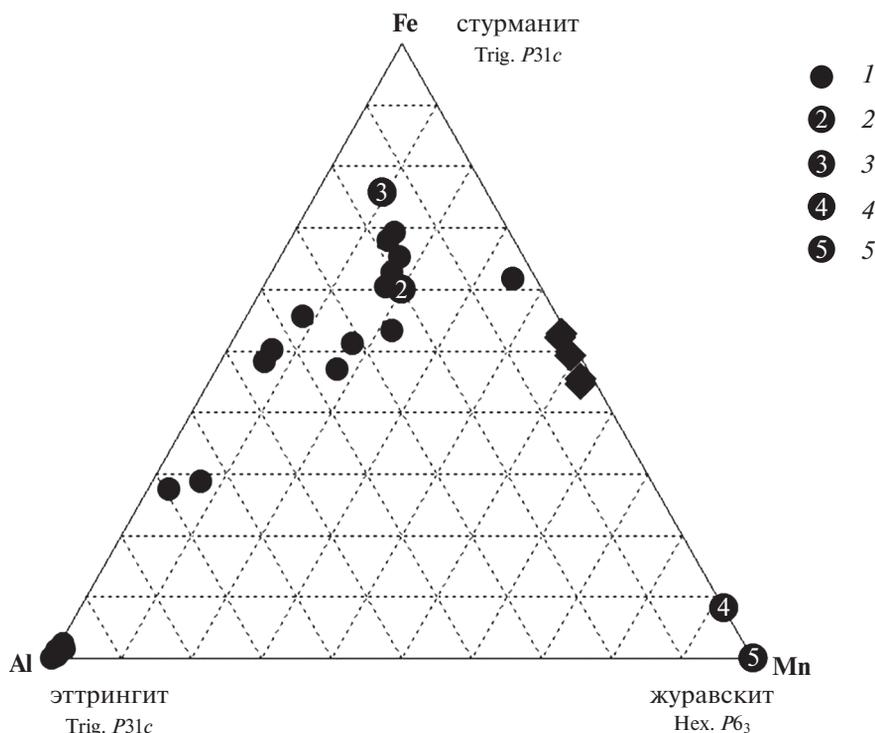


Рис. 2. Соотношение компонентов в минералах группы этtringита: 1 – марганцевый стурманит, изученный в данной работе; 2 – стурманит (Pushcharovsky et al., 2004); 3 – стурманит (Peacor et al., 1983); 4 – журавскит (Chukanov et al., 2019); 5 – журавскит (Granger, Protas, 1969).

Fig. 2. Ratio of components in minerals of the ettringite group: 1 – manganese sturmanite, this work; 2 – sturmanite (Pushcharovsky et al., 2004); 3 – sturmanite (Peacor et al., 1983); 4 – jouravskite (Chukanov et al., 2019); 5 – jouravskite (Granger, Protas, 1969).

спектрометрией 4.20 мас. % (что соответствует 6.04 мас. % $\text{Mn}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ (табл. 1)). Рассчитанное таким образом соотношение $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ составило 54/46 %, что соответствует следующему процентному содержанию оксидов марганца 3.61 мас. % MnO_2 и 2.76 мас. % Mn_2O_3 .

Мессбауэровская спектроскопия. Мессбауэровские спектры изучаемого в настоящей работе образца стурманита, ранее записанные при комнатной температуре и при температуре жидкого гелия, были частично расшифрованы и опубликованы в материалах международной конференции по мессбауэровской спектроскопии (Dedushenko et al., 2017). Спектр поликристаллического образца стурманита при комнатной температуре представляет собой одиночную асимметричную уширенную линию с центром тяжести около 0.31 мм/с (рис. 3). Согласно результатам исследований (Pushcharovsky et al., 2004) катионы Fe^{3+} занимают в структуре две сходные октаэдрические позиции со средними межатомными расстояниями $\text{Fe}-\text{O}$ 1.98 и 1.99 Å, что позволяет допустить близость изомерных сдвигов. Действительно, спектр стурманита, полученный при комнатной температуре, удовлетворительно описывается единичным асимметричным лоренцевым дублетом с изомерным сдвигом $^{\text{RT}}\text{IS}_{\alpha-\text{Fe}} = 0.31(1)$ мм/с, квадрупольным

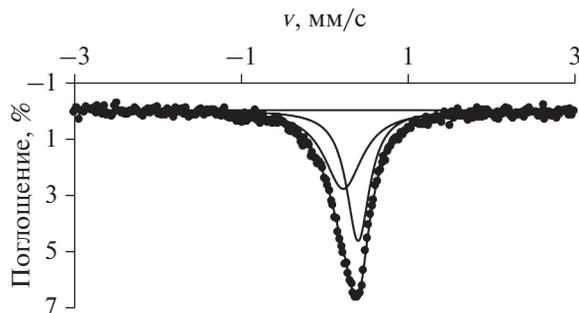


Рис. 3. Мессбауэровский спектр при комнатной температуре марганцевого стурманита.

Fig. 3. Room-temperature Mössbauer spectrum of high-manganese sturmanite.

расщеплением $^{RT}QS = 0.18(1)$ мм/с и ширинами линий поглощения на половине их высоты $FWHM_L = 0.55$ мм/с и $FWHM_R = 0.33$ мм/с. Асимметрия спектра не вызвана текстурой образца: повороты образца относительно направления мессбауэровского луча не приводили к изменениям соотношения интенсивностей линий дублета.

Данные мессбауэровского анализа подтверждают присутствие в минерале ионов Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном полиэдре (Menil, 1985). Признаки присутствия в образце двухвалентного или четырехвалентного железа обнаружены не были.

КР спектроскопия. Спектр комбинационного рассеяния изученного стурманита (рис. 4) согласуется со спектром, полученным в работе (Frost et al., 2014). В частотной области зарегистрированы две линии рассеяния: широкая линия с максимумом 3459 см^{-1} и более слабая линия при 3612 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям молекул воды и гидроксильных групп соответственно. Линия рассеяния при 1068 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям аниона $[CO_3]^{2-}$. Интенсивная узкая линия при 987 см^{-1} приписывается симметричным валентным колебаниям, а линия с очень слабой интенсивностью при 1114 см^{-1} относится к трижды вырожденной моде валентных колебаний $[SO_4]$ -тетраэдров. Линия малой интенсивности с частотой 757 см^{-1} соответствует полностью симметричным валентным колебаниям аниона $[B(OH)_4]^-$ (Накамото, 1991). Серия линий с частотами 579 , 503 и 452 см^{-1} приписывается деформационным колебаниям $[SO_4]$ -тетраэдров. Полоса с частотой 359 см^{-1} и плечом 385 см^{-1} относится к трансильным колебаниям катионов.

ИК спектроскопия. Спектр ИК-поглощения (рис. 5, а) аналогичен спектрам стурманита из рудников Весселс (Калахари, ЮАР) № S131 (Chukanov, 2014) и Хотазел (ЮАР) (Чуканов и др., 2016).

В высокочастотной спектральной области зарегистрирована очень интенсивная широкая полоса поглощения сложной формы с максимумом при $\sim 3430\text{ см}^{-1}$ и с плечами на низкочастотном крыле при $\sim 3180\text{ см}^{-1}$ и высокочастотном крыле при $\sim 3587\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям молекул воды и гидроксильных групп. Интенсивная узкая полоса при 1684 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям молекул H_2O . Плечо с волновым числом около 1415 см^{-1} , зарегистрированное на крыле линии поглощения вазелинового масла, относится к антисимметричным валентным колебаниям $[CO_3]^{2-}$. На присутствие в структуре карбонат-иона указывает также неинтенсивная полоса при 878 см^{-1} , соответствующая внеплоскостным деформационным ко-

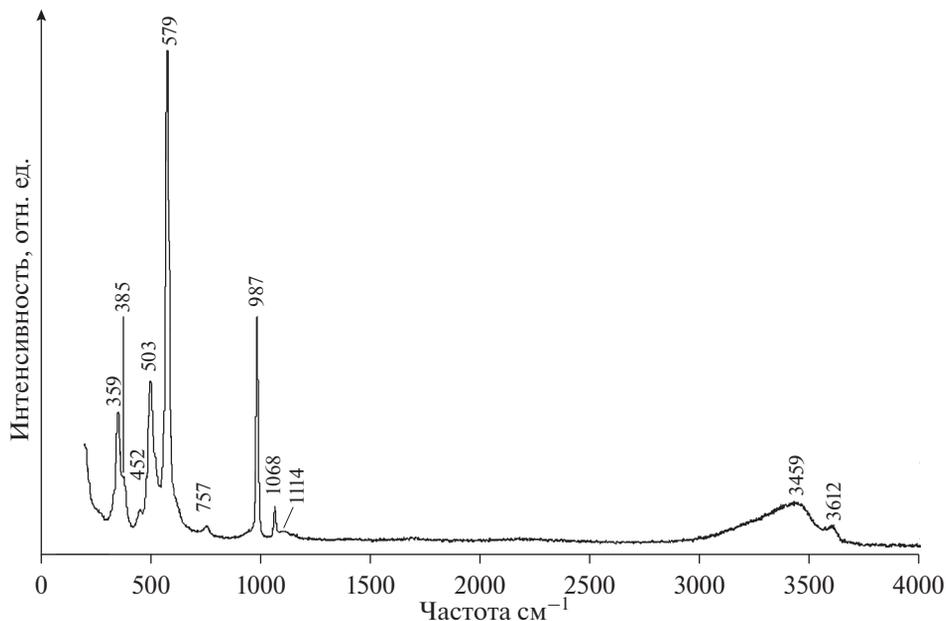


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния изученного стурманита.

Fig. 4. Raman spectrum of studied sturmanite.

лебаниям этого аниона. Интенсивная полоса с максимумом при 1116 см^{-1} соответствует трижды вырожденным валентным колебаниям $[\text{SO}_4]^{2-}$; деформационным колебаниям аниона отвечает линия при 625 см^{-1} . На низкочастотном крыле этой линии зарегистрировано плечо при 586 см^{-1} , относящееся к валентным колебаниям связей $\text{Mn}^{4+}-\text{O}$ (Chukanov et al., 2019), полоса поглощения с максимумом при 474 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям связей $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ (Chukanov et al., 2019), полоса поглощения с еще более низкой частотой, которую можно было бы связать с валентными колебаниями связей $\text{Mn}^{3+}-\text{O}$, зарегистрирована не была. Дублет при 989 и 945 см^{-1} соответствует трижды вырожденным валентным колебаниям аниона $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ (Накамото, 1991), а слабо интенсивное плечо при 1228 см^{-1} относится к валентным колебаниям молекул $\text{B}(\text{OH})_3$ (Чуканов и др., 2016; Chukanov, Chervonnyi, 2016; Chukanov et al., 2019).

Термический анализ. На рис. 6 представлены результаты изучения термического поведения стурманита на установке “NETZSCH”. На термогравиметрической (ТГ) кривой зафиксирован процесс потери массы, который начинается около $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и происходит в один этап ($t_{\text{max}} \sim 151 \text{ }^\circ\text{C}$), не заканчиваясь при $700 \text{ }^\circ\text{C}$. На кривой ТГ наблюдаются незначительные перегибы, связанные с изменением скорости удаления летучих компонентов при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (точка А) и $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (точка Б). Для интерпретации процесса термической трансформации минерала методом ИК-спектроскопии было проведено исследование продуктов, полученных в результате поэтапного нагревания стурманита до температур 200 и $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5, точки А и Б на кривой ДСК соответственно) и до температур 750 и $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ при нагревании на дериватографе “Q-1500D”.

В ИК-спектре образца, нагретого до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5, б), отмечается полное отсутствие полос поглощения молекул воды; по данным термического анализа (рис. 6) при

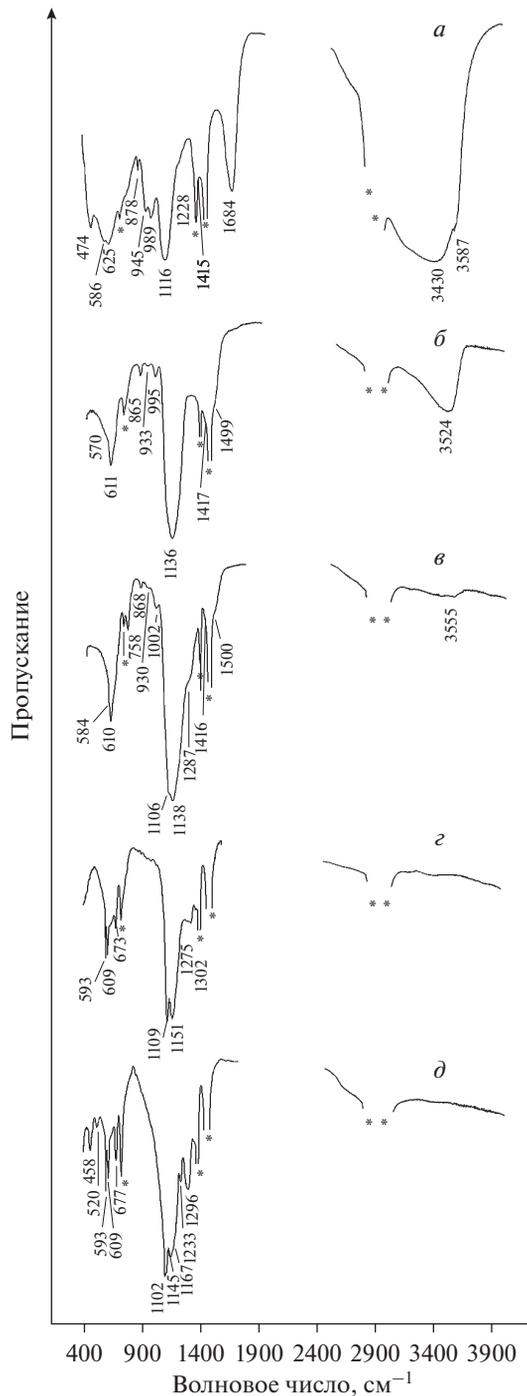


Рис. 5. ИК-спектры изученного стурманита (а) и продуктов его нагревания до 200 °С (б), 600 °С (в), 750 °С (г) и 1000 °С (д); * – полосы поглощения масла.

Fig. 5. IR spectra of studied sturmanite (a) and products of its heating to 200 °C (b), 600 °C (v), 750 °C (g), and 1000 °C (d); * – oil absorption bands.

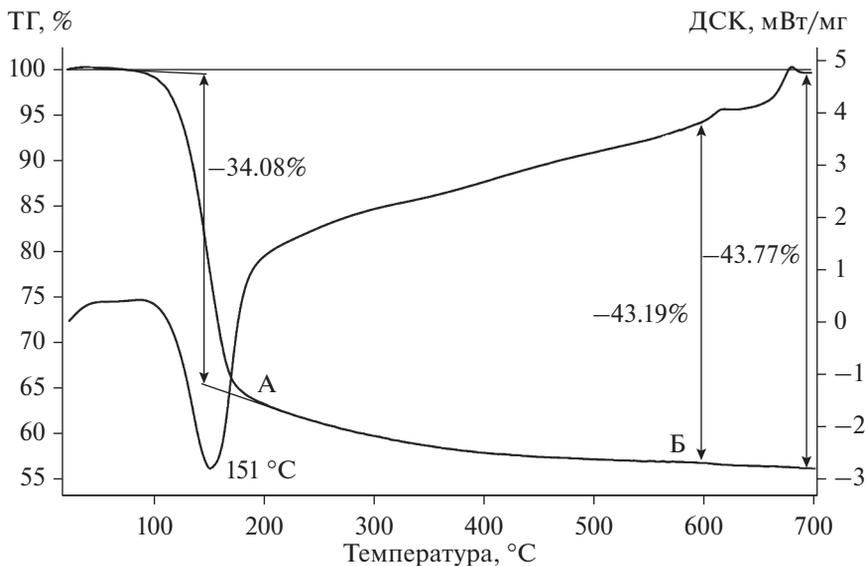


Рис. 6. ТГ и ДСК кривые нагрева изученного стурманита.

Fig. 6. TG and DSC heating curves of the studied sturmanite

этой температуре потеря массы составляет 34.08 мас. %. Полоса поглощения, регистрируемая в стурманите (рис. 5, а), и соответствующая трансляционным колебаниям Са полиэдров, исчезает полностью вследствие удаления воды и разрушения кальциевых полиэдров. Кроме этого наблюдаются изменения в области колебаний кристаллической решетки минерала: полоса валентных асимметричных колебаний $[\text{SO}_4]^{2-}$ уширяется и сдвигается в сторону более высоких частот с максимумом $\sim 1136 \text{ см}^{-1}$, скрывая при этом ранее зафиксированное плечо около 1228 см^{-1} , относящееся к асимметричным валентным колебаниям $\text{B}(\text{OH})_3$; полосы поглощения, приписываемые колебаниям $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, меняют свои частоты на 933 и 995 см^{-1} и становятся менее интенсивными, что, по-видимому, связано с началом удаления гидроксильных групп. Полосы поглощения, отвечающие валентным и внеплоскостным деформационным колебаниям $[\text{CO}_3]^{2-}$, практически не меняют своей интенсивности и частоты, так же как и полосы деформационных колебаний аниона $[\text{SO}_4]^{2-}$, а также полосы валентных колебаний $\text{Mn}^{4+}-\text{O}$. Достаточно интенсивная и широкая полоса поглощения с максимумом около 3524 см^{-1} подтверждает сохранение некоторого количества гидроксильных групп в структуре минерала. В спектре продукта дегидратации стурманита после нагрева до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ прослеживается начало формирования новой безводной фазы – ангидрита.

В ИК-спектре продукта нагрева до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5, в) отмечается практически полное отсутствие полос поглощения, относящихся к гидроксильным группам. По данным термогравиметрии потеря массы к этой температуре составляет 9.11 мас. %, что соответствует окончательному удалению всех гидроксильных групп из структуры минерала. Суммарная потеря массы, связанная с процессами дегидратации и дегидроксилирования, составила 43.19 мас. %. Исчезновение полос поглощения, соответствующих анионам $[\text{CO}_3]^{2-}$ (~ 1500 плечо и 1416 плечо см^{-1}) и $[\text{SO}_4]^{2-}$ (1138 , 1106 и 610 см^{-1}), не отме-

чается. Полосы поглощения, относящиеся к колебаниям $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ и $\text{B}(\text{OH})_3$, меняют свои частоты на 1287 плечо, 1002, 930 см^{-1} , а частота валентных колебаний $\text{Mn}^{4+}-\text{O}$ смещается к 584 см^{-1} . Продолжается совершенствование структуры ангидрита.

ИК-спектр образца, нагретого до 750 °С (рис. 5, *з*), демонстрирует дальнейшее формирование структуры ангидрита (1151, 1109, 673, 609, 593 см^{-1}), что отражается на кривой ДСК экзотермическим эффектом с максимумом при ~ 620 °С. Плечо с частотой 1287 см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям $\text{B}-\text{O}$, преобразуется в слабый дублет при 1275 и 1302 см^{-1} . Отсутствие в веществе анионов $[\text{CO}_3]^{2-}$ подтверждается отсутствием соответствующих полос поглощения в спектре. Регистрируемая на кривой ТГ (рис. 5) потеря массы, равная 0.58 мас. %, соответствует частичному удалению из минерала диоксида углерода в интервале температур 800–900 °С, процесс полного удаления CO_2 заканчивается при нагревании до 1000 °С. Процесс частичной декарбонизации стурманита регистрируется и на кривой ДСК (рис. 6).

В ИК-спектре продукта разложения образца, нагретого до 1000 °С (рис. 5, *д*), фиксируется присутствие полностью сформировавшегося ангидрита (1167 плечо, 1145, 1102 плечо, 677, 609, 593 см^{-1}) (Chukanov, 2014), гематита (520, 458 см^{-1}) (Chukanov, 2014). Полосы поглощения при 1296, 1233 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям анионов $[\text{BO}_3]^{3-}$ (Накамото, 1991), которые, вероятно, принадлежат борату кальция. Рентгенофазовый анализ продукта разложения подтвердил наличие в нем гематита, ангидрита и рентгеноаморфных продуктов термического преобразования стурманита.

На основании полученных средних содержаний оксидов (табл. 1) с учетом установленных процентных содержаний оксидов марганца и воды была рассчитана на 8 катионов химическая формула изученного образца стурманита $\text{Ca}_{5.94}\text{Fe}_{1.03}^{3+}\text{Mn}_{0.54}^{4+}\text{Mn}_{0.44}^{3+}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_{0.02}[\text{B}(\text{OH})_4]_{1.00}[\text{B}(\text{OH})_3]_{0.11}[\text{SO}_4]_{2.32}[\text{CO}_3]_{0.49}(\text{OH})_{12} \cdot 22.7\text{H}_2\text{O}$.

Количество аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$ рассчитано по стехиометрии. Таким образом, изученный стурманит имеет следующий средний химический состав (мас. %): SiO_2 0.10, Al_2O_3 0.12, Fe_2O_3 6.38, MnO_2 3.61, Mn_2O_3 2.76, CaO 25.89, SO_3 14.46, B_2O_3 3.01, H_2O 43.19, $\text{CO}_{2\text{выч}}$ 1.67; сумма 101.19.

Однако следует отметить, что спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света не дали подтверждения присутствия катионов Mn^{3+} в структуре стурманита. В предположении, что, если весь марганец в исследованном образце находится в степени окисления 4+, альтернативная формула изученного образца стурманита может иметь вид: $\text{Ca}_{5.94}\text{Fe}_{1.03}^{3+}\text{Mn}_{0.98}^{4+}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_{0.02}[\text{B}(\text{OH})_4]_{1.00}[\text{B}(\text{OH})_3]_{0.11}[\text{SO}_4]_{2.32}[\text{CO}_3]_{0.71}(\text{OH})_{12} \cdot 22.7\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенографическое исследование. Результаты порошкового рентгендифракционного анализа изученного образца представлены в табл. 3. Полученные данные близки к данным для стурманита из рудника Блэк-Рок, Курумун, ЮАР, описанного в работе (Reacor et al., 1983) и содержащего 1.30 мас. % MnO и 1.13 мас. % Al_2O_3 .

Рассчитанные параметры элементарной ячейки изученного минерала (табл. 4) практически совпадают с параметрами стурманита из упомянутой выше работы, но и несколько ниже значений, полученных Д.Ю. Пушаровским с соавторами (Pushcharovsky et al., 2004). Полученные параметры превышают известные значения для журавскита (Granger, Protas, 1969; Chukanov et al., 2019).

Зависимость параметра элементарной ячейки a от мольной доли журавскитового минерала (рис. 7) в минералах ряда стурманит–журавскит по данным упомянутых выше работ и нашим результатам может быть аппроксимирована прямой. Для параметра c также прослеживается изменение значений. Для сопоставления параметров стурма-

Таблица 3. Межплоскостные расстояния минералов группы этtringита
Table 3. X-ray powder diffraction data for minerals of the ettringite group

Изученный образец		Стурманит (Peacor et al., 1983)					Этtringит (Moore, Taylor, 1970)					Журавскит (Granger, Protas, 1969)				
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
							10.740	58	0	0	2					
9.65	57	9.67	100	1	0	0	9.751	999	1	0	0	9.578	999	1	0	0
5.58	100	5.58	70	1	1	0	5.630	463	1	1	0	5.530	327	1	1	0
4.96	5	4/97	15	1	1	2	4.986	149	-1	-1	2	4.893	72	1	1	1
4.74	6	4.75	20	1	0	4	4.704	264	1	0	4	4.604	68	1	0	2
3.887	31	3.89	70	1	1	4	3.886	375	-1	-1	4	3.807	363	1	1	2
3.610	5	3.612	20	2	0	4	3.610	83	2	0	4	3.538	141	2	0	2
3.456	14	3.447	20	2	1	2	3.486	175	-2	-1	2	3.423	159	1	2	1
3.222	15	3.223	20	3	0	0	3.250	92	3	0	0	3.193	84	3	0	0
2.765	24	2.774	50	3	0	4	2.781	225	3	0	4	2.728	213	3	0	2
2.718	2	2.725	1	0	0	8	2.705	25	3	1	0					
2.597	11	2.582	60	2	1	6	2.623	98	-3	-1	2	2.625	62	0	0	4
2.569	10						2.568	269	-2	-1	6	2.575	45	3	1	1
												2.516	170	2	1	3
2.479	2	2.485	5	2	2	4	2.493	27	-2	-2	4	2.446	16	2	2	2
2.401	7	2.404	15	3	1	4	2.416	53	-3	-1	4					
2.212	13	2.215	50m	2	2	6	2.213	244	-2	-2	6					
		2.215	m	3	2	0										
2.168	6	2.161	40	3	1	6	2.158	131	-3	-1	6	2.170	130	2	2	3
2.153	6						2.135	20	-3	-2	3	2.151	62	3	2	1
2.105	3	2.110	5	4	1	0	2.087	17	-4	-1	2	2.116	82	3	1	3
2.049	3	2.053	10	3	2	4	2.065	29	-3	-2	4					
							1.950	63	5	0	0					
1.929	7						1.924	2	3	0	9	1.916	61	5	0	0
1.855	1						1.856	51	-2	-1	10	1.867	22	1	3	4
1.830	3						1.833	18m	5	0	4	1.800	6	5	0	2
1.798	2						1.790	19m	0	0	12					
1.757	2	1.759	2	3	3	4	1.751	11	5	1	0	1.750	10	0	0	6
1.733	1	1.732	5	4	2	4	1.729	10	-5	-1	2	1.739	34	3	3	2
1.711	2						1.706	24	-1	-1	12	1.711	8	2	4	2
1.665	3	1.668	15	4	1	8	1.668	74	-4	-1	8	1.668	19	1	1	6
		1.612	5	6	0	0	1.625	47	6	0	0					
1.608	2						1.610	3	-2	-1	12	1.608	1	4	2	3
1.570	2	1.578	2	5	0	8	1.578	33m	5	0	8	1.596	23	6	0	0
												1.547	36	5	0	4

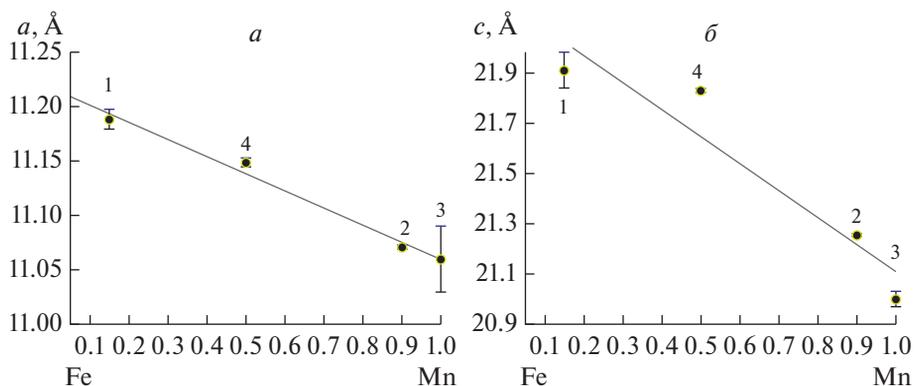


Рис. 7. Зависимости параметров элементарной ячейки минералов серии стурманит–журавскит от соотношения компонентов по данным: 1 – Pushcharovsky et al., 2004; 2 – Chukanov et al., 2019; 3 – Granger, Protas, 1969; 4 – данные, полученные в настоящей работе: (а) – параметр a ; (б) – параметр c .

Fig. 7. Dependences of unit cell parameters of minerals of the sturmanite–jouravskite series on the ratio of components according to the data: 1 – Pushcharovsky et al., 2004; 2 – Chukanov et al., 2019; 3 – Granger, Protas, 1969; 4 – data obtained in this work: (a) – parameter a ; (б) – parameter c .

нита и журавскита (Granger, Protas, 1969; Chukanov et al., 2019) параметр c гексагонального журавскита был удвоен.

Наблюдаемая на рис. 7 близкая к линейной зависимость изменения параметров элементарной ячейки в ряду стурманит $\text{Ca}_6\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_{2.5}[\text{B}(\text{OH})_4](\text{OH})_{12}\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ – журавскит $\text{Ca}_3\text{Mn}^{4+}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (IMA List of minerals) позволяет предположить существование изоморфной серии между этими минералами. Изученный минерал кристаллизуется в тригональной сингонии и может рассматриваться как промежуточный член серии стурманит–журавскит с отношением $\text{Fe}^{3+} : (\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+})$ близким к 1 : 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стурманит из рудника Н'Чванинг 2 (Калахари, ЮАР) был исследован комплексом физико-химических методов. Химический состав минерала, определенный методами микронзондового анализа и ICP-OES, характеризуется высоким содержанием марганца (до 6.6 мас. % Mn_2O_3). Впервые методом йодометрического титрования проведено определение степени окисления марганца в стурманите. В исследованном образце со-

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек стурманита и журавскита
Table 4. Parameters of unit cells of sturmanite and jouravskite

Параметры	Изученный образец	Стурманит (Peacor et al., 1983)	Стурманит (Pushcharovsky et al., 2004)	Журавскит (Chukanov et al., 2019)	Журавскит (Granger, Protas, 1969)
Сингония		Тригональная		Гексагональная	
a , Å	11.148(3)	11.16(3)	11.188(9)	11.07129(14)	11.06(3)
c , Å	21.830(9)	21.79(3)	21.91(7)	10.62650(14)	10.50(3)
V , Å ³	2349(2)	2350.23	2375.08	1128.02(3)	1112.32

отношение $Mn^{4+}/Mn^{3+} = 54/46\%$ (3.61 мас. % MnO_2 и 2.76 мас. % Mn_2O_3). Методом мессбауэровской спектроскопии впервые выполнено прямое определение степени окисления железа в составе стурманита. Уставлено, что железо присутствует только в степени окисления +3, железа в других степенях окисления не обнаружено. Термическая трансформация стурманита изучена с привлечением инфракрасной спектроскопии, определены этапы дегидратации, дегидроксилирования и декарбонатизации. В соответствии с результатами проведенных исследований химическая формула изученного стурманита, рассчитанная на 8 катионов, имеет вид: $Ca_{5.94}Fe_{1.03}^{3+}Mn_{0.54}^{4+}Mn_{0.44}^{3+}Al_{0.03}Si_{0.02}[B(OH)_4]_{1.00}[B(OH)_3]_{0.11}[SO_4]_{2.32}[CO_3]_{0.49}(OH)_{12} \cdot 22.7H_2O$. На основании результатов рентгенографического исследования марганцевого стурманита и литературных данных была установлена близкая к линейной зависимость параметров элементарной ячейки от мольной доли журавскитового минала в ряду стурманит–журавскит, что позволяет предположить существование изоморфной серии между этими минералами.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией локальных методов исследования вещества к. г.-м. н. В.О. Япаскурту за проведение микрозондовых анализов образцов стурманита и д. ф.-м. н. Н.В. Чуканову за плодотворное обсуждение результатов исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуйма Дж. Объемный анализ. Перевод с англ. под ред. Лурье Ю. Ю. М.: ГХИ. Т. 3. **1961**. 840 с.

Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, **1991**. 505 с.

Огородова Л.П., Гриценко Ю.Д., Косова Д.А., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Ксенофонов Д.А., Дедушенко С.К. Физико-химическое и термохимическое изучение эттрингита // Геохимия. **2021**. № 12. С. 1156–1166.

Чуканов Н.В., Касаткин А.В., Зубкова Н.В., Бритвин С.Н., Паутов Л.А., Пеков И.В., Варламов Д.А., Бычкова Я.В., Лоскутов А.Б., Новгородова Е.А. Татариновит $Ca_3Al(SO_4)[B(OH)_4](OH)_6 \cdot 12H_2O$ – новый минерал группы эттрингита из Баженовского месторождения (Средний Урал, Россия) и его кристаллическая структура // ЗРМО. **2016**. № 1. С. 48–67.

Manganese Sturmanite from N'Chwaning 2 Mine (Kalahari, South Africa)

**Yu. D. Gritsenko^{a, b, *}, S. K. Dedushenko^c, M. F. Vigasina^a, L. A. Pautov^{b, d}, Ya. V. Golubev^c,
L. P. Ogorodova^{a, **}, D. A. Ksenofontov^a, L. V. Melchakova^a, and Yu. D. Perfiljev^c**

^aLomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Leninskie Gory, 1, Moscow, 1119991 Russia

^bFersman Mineralogical Museum RAS, Leninsky prospect, 18, Moscow, 119692 Russia

^cLomonosov Moscow State University, Chemical Faculty, Leninskie Gory, 1, Moscow, 1119991 Russia

^dSouth Ural Federal Scientific Center for Mineralogy and Geoecology, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, terr. Ilmensky Nature Reserve, Miass, Chelyabinsk Region, 456317 Russia

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

For the first time, the method of iodometric titration was used to determine the oxidation state of manganese and the ratio Mn^{4+}/Mn^{3+} (54/46%) in high-manganese sturmanite from the N'Chwaning 2 mine (Kalahari manganese ore field, South Africa). Mössbauer spectrum of sturmanite containing a single asymmetric Lorentzian doublet with the parameters $^{57}IS_{\alpha-Fe} = 0.31(1)$ mm/s, $^{57}QS = 0.18(1)$ mm/s, $FWHM_L = 0.55$ mm/s and $FWHM_R = 0.33$ mm/s confirms the presence of iron in composition of the mineral only in the oxidation state +3. The process of thermal transformation of the mineral has been studied by thermal analysis and IR absorption spectroscopy: dehydration and destruction of calcium polyhedra occur up to 200 °C, dehydroxylation – up to 600 °C, decarbonatization – up to

750 °C, complete destruction of the structure with formation of anhydrite, hematite, calcium borates occurs up to 1000 °C. The chemical formula of the studied sturmanite, calculated according to investigation results for 8 cations, has the form: $\text{Ca}_{5.94}\text{Fe}_{1.03}^{3+}\text{Mn}_{0.54}^{4+}\text{Mn}_{0.44}^{3+}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_{0.02}[\text{B}(\text{OH})_4]_{1.00}[\text{B}(\text{OH})_3]_{0.11}[\text{SO}_4]_{2.32}[\text{CO}_3]_{0.49}(\text{OH})_{12} \times 22.7\text{H}_2\text{O}$. The parameters of the trigonal unite cell were determined by X-ray powder diffraction: $a = 11.148 (3) \text{ \AA}$, $c = 21.830 (9) \text{ \AA}$, $V = 2349 (2) \text{ \AA}^3$. It is shown that the unit cell parameters in minerals of the sturmanite–jouravskite series decrease linearly with an increase in the molar fraction of the jouravskite component. It is assumed that the studied mineral can be an intermediate member of the sturmanite–jouravskite series with heterovalent isomorphic substitution according to the following schemes: Mn^{3+} and $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ in the cationic octahedral position, $[\text{CO}_3]^{2-} \rightarrow [\text{B}(\text{OH})_4]^-$ and $[\text{SO}_4]^{2-}$ in the anionic position.

Keywords: sturmanite, jouravskite, Mössbauer spectroscopy, FTIR, Raman, X-ray powder diffraction, thermal analysis, electron probe analysis, atomic emission spectrometry, iodometry

REFERENCES

- Antao S.M., Duane M.J., Hassan I.* DTA, TG, and XRD studies of sturmanite and ettringite. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 1403–1409.
- Beukes N.J., Swindell E.P.W., Wabo H.* Manganese deposits of Africa. *Episode*. **2016**. Vol. 39. N 2. P. 285–317.
- Chukanov N.V.* Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library Dordrecht–Heidelberg–New York–London: Springer-Verlag GmbH, **2014**. 1726 p.
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D.* Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Heidelberg–New York–Dordrecht–London: Springer Cham, **2016**. 1109 p.
- Chukanov N.V., Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Pautov L.A., Pekov I.V., Varlamov D.A., Bychkova Ya.V., Loskutov A.B., Novgorodova E.A.* Tatarinovite $\text{Ca}_3\text{Al}(\text{SO}_4)[\text{B}(\text{OH})_4](\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a new ettringite-group mineral from the Bazhenovskoe deposit, Middle Urals, Russia, and its crystal structure. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2016**. N 1. P. 48–67 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2016**. Vol. 58. N 8. P. 653–665).
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pautov L.A., Göttlicher J., Kasatkin A.V., Van K.V., Ksenofontov D.A., Pekov I.V., Vozchikova S.A., Pushcharovsky D.Yu.* Jouravskite: refined data on the crystal structure, chemical composition and spectroscopic properties. *Phys. Chem. Miner.* **2019**. Vol. 46. P. 417–425.
- Dedushenko S.K., Baltrunas D., Reclaitis J., Perfiliev Yu D., Chuev M.A.* Mössbauer study of sturmanite. In: Abs. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect, ICAME 2017, Saint-Petersburg, Russia, 3–8 September. St.-Petersburg: “Aising”, **2017**. P. 261.
- Frost R.L., Scholz R., López A., Xi Y., Lana C.* Vibrational spectroscopy of the sulphate mineral sturmanite from Kuruman manganese deposits, South Africa. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectr.* **2014**. Vol. 133. P. 24–30.
- Gougar M.L.D., Scheetz B.E., Roy D.M.* Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. *Waste Manage.* **1996**. Vol. 16. N. 4. P. 295–303.
- Granger M.M., Protas J.* Détermination et étude de la structure cristalline de la jouravskite $\text{Ca}_3\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1969**. Vol. 25. P. 943–951.
- Gutzmer J., Beukes N.J.* Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa. *Ore Geology Review*. **1996**. V. 11. N. 3. P. 405–428.
- IMA list of minerals. [http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_\(2021-11\).pdf](http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_(2021-11).pdf)
- Kolthoff M., Belcher R., Stenger V.A., Matsuyama G.* Volumetric analysis. New York: Interscience Publishers, Inc., **1957**. 714 p.
- Menil F.* Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ($\rightarrow\text{Fe}$) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). *J. Phys. Chem. Solids*. **1985**. Vol. 46. N. 7. P. 763–789.
- Moore A.E., Taylor H.F.W.* Crystal structure of ettringite. *Acta Cryst.* **1970**. Vol. B26. P. 386–391.
- Nakamoto K.* Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: John Wiley and Sons, **1986**. 505 p.
- Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Kosova D.A., Vigasina M.F., Melchakova L.V., Ksenofontov D.A., Dedushenko S.K.* Physicochemical and thermochemical study of ettringite. *Geochem. Intern.* **2021**. Vol. 59. N 12. P. 1189–1198.
- Peacor D.R., Dunn P.J., Duggan M.* Sturmanite, a ferric, boron analogue of ettringite. *Canad. Miner.* **1983**. Vol. 21. P. 705–709.
- Pushcharovsky D.Yu., Lebedeva Y.S., Zubkova N.V., Pasero M., Bellezza M., Merlino S., Chukanov N.V.* The crystal structure of sturmanite. *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 723–729.