

С.И. КОНОВАЛЕНКО, А.В. ВОЛОШИН, Я.А. ПАХОМОВСКИЙ,
С.А. АНАНЬЕВ, Г.А. ПЕРЛИНА, Д.Л. РОГАЧЕВ, В.Я. КУЗНЕЦОВ

ТУСИОНИТ $MnSn(BO_3)_2$ – НОВЫЙ БОРАТ
ИЗ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ ЮГО-ЗАПАДНОГО ПАМИРА*

(Представлено академиком Ф.В. Чухровым 11 IV 1983)

В 1981 г. при изучении миароловых гранитных пегматитов в верховьях р. Тусион на Юго-Западном Памире С.И. Коноваленко и С.А. Ананьевым обнаружен минерал, похожий по внешнему виду на ранее найденный в этих же жилах тетравикманит. Он оказался новым боратом марганца и олова и назван тусионитом (tusionite) по месту находки.

Минерал встречен в одной из жил плагиоклаз-ортоклазовых пегматитов, прорывающих докембрийские гранат-биотитовые гнейсы с прослоями кальцит-доломитовых мраморов и амфиболитов. Тусионит наблюдается в осевой зоне пегматитов, сложенной мелкими блоками серовато-белого, частично амазонитизированного и альбитизированного ортоклаза. Выделения тусионита приурочены либо к агрегату сплошного мелкозернистого альбита, замещающего калишпат, либо к миароловым полостям, где он ассоциирует с ортоклазом, дымчатым кварцем и различными борсодержащими минералами: турмалином, данбурином, гамбергитом [1]. Довольно часто тусионит тесно сростается с тетравикманитом (рис. 1), а в полостях мелкие псевдооктаэдрические кристаллы последнего обычно нарастают на плохо оформленные пластинчатые по (001) кристаллы тусионита.

Выделения тусионита достигают 1,5 см в поперечнике при толщине отдельных пластинок 0,2–0,5 мм. При свободном росте в полостях появляются характерные розетковидные сростания тонкопластинчатых кристаллов.

Минерал окрашен в медово-желтый и желто-коричневый цвет, а в тонких пластинках почти бесцветен. Блеск стеклянный, прозрачен или просвечивает. Спайность совершенная по (001). Твердость ($кг/мм^2$) при нагрузке 40 г в плоскости (001) – 400–500, в сечениях, перпендикулярных плоскости (001), – 700–750. Измеренная плотность ($г/см^3$) – 4,73, рассчитанная на эмпирическую формулу – 4,85. Оптически одноосный, отрицательный. Показатели преломления измерены Л.М. Федоровой (ГИ КФ АН СССР): $N_o = 1,854$; $N_e = 1,757(\pm 0,002)$. В отраженном свете серовато-белый, внутренние рефлексии отсутствуют. В плоскости (001) анизотропия не устанавливается, в разрезе, перпендикулярном пластинчатости кристаллов, минерал резко анизотропен (табл. 1)*. В ультрафиолетовом свете и катодных лучах не люминесцирует.

Рентгеновское исследование монокристалла, выполненное Д.Л. Рогачевым и В.Я. Кузнецовым, показало, что тусионит относится к тригональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}$, параметры элементарной ячейки $a_0 = 4,78 \text{ \AA}$, $c_0 = 15,26 \text{ \AA}$, $Z = 3$. Изоструктурен доломиту так же, как синтетический $MnSn(BO_3)_2$ и природный

* Рассмотрено КНМ Всесоюзного минералогического общества 5 октября 1982 г., утверждено КНМ Международной минералогической ассоциации 25 декабря 1982 г.

** Коэффициенты отражения и микротвердость измеряли по методике и на приборах, описанных в [2].

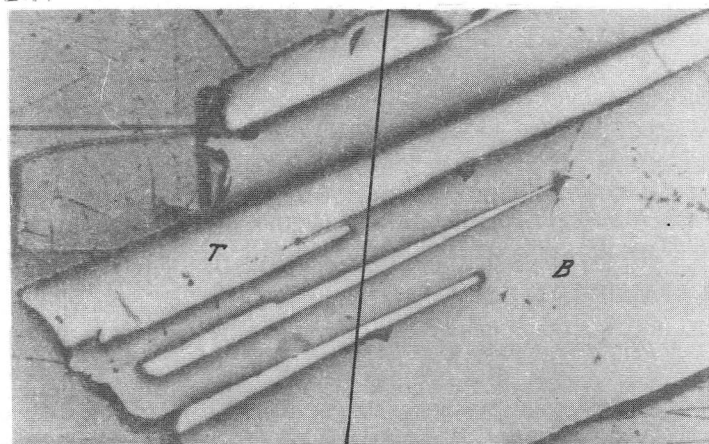


Рис. 1. Пластинчатые кристаллы туссонита (Т) в тетраферригематите (В). Отраженный поляризованный свет, 75 × . Репр. 4/5

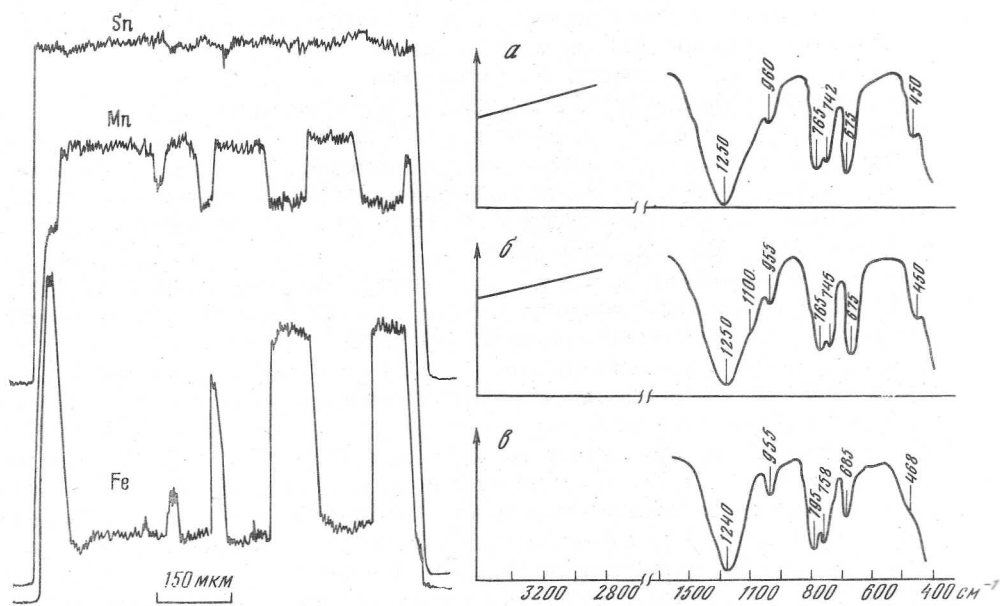


Рис. 2. Концентрационные кривые содержаний Sn, Mn и Fe по профилю, показанному линией на рис. 1

Рис. 3. ИК-спектры туссонита (а, б) и синтетического соединения $MnSn(BO_3)_2$ (в) по [5]. а – пластинчатые кристаллы туссонита, б – то же, после прокаливании до $950^\circ C$

норденшельдит $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$. Прецизионные рентгеноструктурные исследования Г.А. Перлиной позволили уточнить параметры элементарной ячейки по дифрактометрии базальных отражений и рентгенограмме порошка: $a_0 = 4,787 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c_0 = 15,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Уточнение параметра c проводилось по базальным отражениям (003), (006), (009), (00.12), (00.15), полученным из ориентированного препарата на дифрактометре ДРОН-2 при монохроматическом Си-излучении.

Рентгенограмма порошка тусионита (табл. 2) соответствует таковой синтетического $\text{MnSn}(\text{BO}_3)_2$ по набору и интенсивности отражений. Отличием является присутствие у тусионита отражений 2,00 (202) и 1,377 (300).

Химический состав тусионита,* мас. %: MnO 20,46; MeO 3,57; CaO 0,39; SnO_2 52,45; B_2O_3 23,51; H_2O не обн., сумма 100,39. Элементы с атомным номером больше 11 не установлены. В отличие от тусионита, тетравикманит $\text{MnSn}(\text{OH})_6$, находящийся с ним в тесном сростании и имеющий близкие, хотя и более высокие содержания марганца и олова, практически не содержит двухвалентного железа. Поэтому на концентрационных кривых пластинки тусионита среди тетравикманита четко выделяются именно по содержанию железа (рис. 2). Пересчет химического анализа тусионита на $O = 6$ приводит к формуле: $(\text{Mn}_{0,84}\text{Fe}_{0,15}\text{Ca}_{0,02})_{1,01}\text{Sn}_{1,02}\text{B}_{1,97}\text{O}_6$. Идеальная формула $\text{MnSn}(\text{BO}_3)_2$.

На кривой нагревания отмечается четко выраженный эндотермический пик с максимумом 1050°C , дальнейшее нагревание приводит к плавлению минерала со вскипанием. До 950°C структура тусионита не претерпевает изменений, несколько меняется лишь цвет, что связано с окислением железа и части марганца. Об этом свидетельствуют слабо выраженные экзотермические эффекты на кривой ДТА в области $600\text{--}700$ и 800°C . Общая потеря массы из навески 50 мг при нагревании до 950°C составляет около 1% и обусловлена, по всей вероятности, выделением гигроскопической воды.

ИК-спектры тусионита (рис. 3), выполненные О.А. Залкиндом (ИХТРЭМС КФ АН СССР), содержат полосы поглощения с частотами максимумов: 1250, 960, 765, 742, 675 и 540 см^{-1} . Полностью идентичны ИК-спектру синтетического $\text{MnSn}(\text{BO}_3)_2$ [5]. Следует только отметить некоторое смещение в длинноволновую часть спектра полос поглощения, связанных с деформационными колебаниями треугольных групп BO_3 в тусионите (765 и 742 см^{-1}), что, по-видимому, объясняется присутствием железа в составе минерала. Эти частоты колебаний свидетельствуют о разной структурной позиции треугольных групп BO_3 в кристаллической структуре $\text{MnSn}(\text{BO}_3)_2$, точно так же, как и в двойных карбонатах [5]. Однозначное смещение частот колебаний в тусионите свидетельствует о статистическом (изоморфном) вхождении железа в позиции марганца, не отдавая предпочтения связям с определенными группами BO_3 . На ИК-спектре продуктов прокаливания тусионита (рис. 3б) появляется дополнительная полоса поглощения с частотой 1100 см^{-1} , связанная, по всей вероятности, с образованием небольшого количества окислов марганца и касситерита (SnO_2).

Постоянная приуроченность выделений тусионита к участкам альбитизации и миаролам, в которых он возникает одним из последних, свидетельствует об образовании минерала из остаточных гидротермальных растворов. Тонкие пленки графита,

* Анализы выполнены на микроанализаторе MS-46 "Камека", ускоряющее напряжение 22 кэВ, ток 20 нА. Аналитические линии для Mn, Fe, Ca — K_α , для Sn — L_α . Эталоны на Mn — синтетическое соединение MnCO_3 , Ca — диоксид, Fe — гематит, Sn — металлическое олово. Минералы проанализированы в нескольких образцах не менее чем в 10 точках (время одного измерения 10 с на каждом образце). Бор определен на микроанализаторе "Камебакс" А.В. Рыжковой (Механобр, Ленинград): ускоряющее напряжение 10 кэВ, эталон — синтетический бор. Пересчет относительных интенсивностей на концентрации выполнен на ЭВМ "Наири-2" по оригинальной программе [3]. Ошибка определения, отн. %: Mn и Sn 1; Ca, Fe 2–3; B — не более 10.

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты отражения и микротвердость тусионита

Сечение минерала	Коэффициенты отражения (%) для длин волн (нм)				Микротвердость (кг/мм ²) при нагрузке (г)	
	486	553	589	656	40	100
Плоскость (001)	12,0	12,0	12,0	11,2	400–500	–
Торец пластины	10,9 9,8	10,3 9,4	10,2 9,3	9,0 9,0	700–750	660

Т а б л и ц а 2

Межплоскостные расстояния тусионита, Å

Синтетический MnSn(BO ₃) ₂ [4]		Тусионит				
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i> *	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>
1	5,15	4	5,10	5,12	5,087	003
2	4,18	4	3,934	4,02	3,995	011
4	3,65	9	3,65	3,65	3,639	102
1	3,18					
10	2,81	10	2,81	2,818	2,805	014
2	2,462	2		2,467	2,457	105
5	2,387	6	2,39	2,393	2,390	110
3	2,149	4	2,15	2,165	2,163	113
1	2,064	1	2,041	2,051	2,051	201
		6	2,00	1,999	1,998	202
1	1,914	3	1,929	1,933	1,929	107
3	1,813	2	1,817	1,824	1,819	204
10	1,730	8	1,732	1,744	1,742	116
6	1,527	3		1,535	1,533	212
5	1,447	3	1,434	1,451	1,448	324
2	1,424					
2	1,409	1	1,400	1,406	1,403	208
		1		1,389	1,392	135; 129
		3	1,377	1,373	1,380	300
1	1,314	1		1,334	1,332	303
		1		1,277	1,271	237
1	1,228	1		1,211	1,213	306; 138
2	1,097	1	1,094	1,109	1,099	314

П р и м е ч а н и е. Условия съемки: камера РКУ 114,6 мм, Fe-излучение. *d** – съемка на дифрактометре ДРОН-2 на монохроматическом Си-излучении.

покрывающие головки кристаллов турмалина, тетравикманита и других минералов из миарол, указывают на восстановительный характер минералообразующей среды в полостях. Гидротермальный синтез искусственного MnSn(BO₃)₂ [5, 6] осуществлен при температуре около 500 °С в условиях сильно восстановительной среды и концентрации В₂О₃ в растворе более 8 мас.%. В сходных условиях синтезированы норденшельдит, его Fe- и Mg-аналоги. В случае присутствия в растворах кремнекислоты одновременно с норденшельдитом образовывался данбурит.

Для изученных миароловых пегматитов Памира также весьма характерен тесный парагенезис тусионита с данбурином. Образование в этой ассоциации тусионита вместо норденшельдита и практически полное отсутствие в тусионите кальция, возможно, объясняется общим дефицитом данного элемента в пегматитах, в результате чего весь кальций связывался в решетке образующегося немного раньше данбурита.

Эталонный образец с тусионитом находится в Минералогическом музее АН СССР, Москва.

Томский государственный университет
им. В.В. Куйбышева
Геологический институт Кольского филиала
им. С.М. Кирова Академии наук СССР,
Апатиты
Красноярский институт цветных металлов
им. М.И. Калинина, Красноярск

Поступило
19 IV 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Коноваленко С.И., Россовский Л.Н., Ананьев С.А., Петухов Е.Л. — ДАН, 1981, т. 260, № 4, с. 992–996.
2. Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. — Зап. Всес. Мин. общ-ва, 1981, вып. 3, с. 338–345.
3. Кравченко-Бережной Р.А., Медведьева Э.М., Пахомовский Я.А. и др. — Зав. лаб., 1976, № 9, с. 1081–1082.
4. ICPSDS — Philadelphia, 1968, card. 18–818.
5. Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Бровкин А.А., Диман Е.Н. Исследование высокотемпературных боратов. Наука, 1970, с. 288.
6. Диман Е.Н., Некрасов И.Я. — ДАН, 1965, т. 164, № 4, с. 894–897.

УДК 549.27

МИНЕРАЛОГИЯ

Н.С. РУДАШЕВСКИЙ

ПРИРОДА "ЗАПРЕЩЕННОЙ" АССОЦИАЦИИ ВКЛЮЧЕНИЙ КВАРЦ + ФОРСТЕРИТ В ЗЕРНАХ ПЛАТИНОИДОВ

(Представлено академиком Д.С. Коржинским 5 III 1983)

Нами охарактеризован новый тип платиноидной минерализации в районе развития одного из массивов ультрамафитов, принадлежащих к дунит-перидотитовой формации офиолитового пояса Корякско-Камчатской складчатой области СССР [4]. В зернах платиноидов этой минерализации установлена, на первый взгляд, парадоксальная "запрещенная" ассоциация минералов-включений форстерит + кварц [3].

Первичный парагенезис минералов платиноидов представлен здесь рутениридо-смином (Os, Ru, Ir) и гомогенными твердыми растворами, имеющими структуру типа металлического иридия состава (Pt, Ru, Ir, Os) и (Ir, Os, Pt). Они сопровождаются присутствующими в незначительных количествах (2–5%) более поздними Fe–Pt-сплавами. Последующие процессы приводили к преобразованию, разложению и замещению минералов первичного парагенезиса Fe–Pt-сплавами, а также сульфидами и арсенидами платиновых элементов [6, 7].

Зерна-сростки платиноидов (размером 0,2–4,5 мм) постоянно содержат включения минералов петрогенных элементов. Ассоциация их форстерит + хромит