

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.6 : 546.33 + 546.711

© 1992 г.

В. В. КАЛИНИН, д. чл. И. М. МАРСИЙ, д. чл. Ю. П. ДИКОВ,
д. чл. Н. В. ТРОНЕВА, Н. В. ТРУБКИН

НАМАНСИЛИТ $\text{NaMn}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ — НОВЫЙ СИЛИКАТ¹

Новый минерал — структурный аналог эгирина — обнаружен В. В. Калининым в 1981 г. в браунитовых рудах Ирнимийского месторождения, Дальний Восток (Калинин и др., 1985). По соседству с браунитовыми рудами на участке Джаводи наблюдаются выходы позднемезозойских даек основных пород небольшой мощности. Минерал назван намансилитом (namansilite) по химическому составу (силикат натрия и марганца).

Намансилит установлен на участках Джаводи и Заоблачном, встречается исключительно в прожилках мощностью до 3 мм. Содержащие его прожилки либо мономинеральные, либо содержат намансилит в виде спорадически рассеянных зерен или мелких скоплений среди щелочноземельных минералов. Зерна намансилита изометрической или слабоудлиненной (3 : 1) формы, изредка — агрегаты сильно удлиненных призматических кристаллов. Размеры зерен и кристаллов обычно составляют десятые доли миллиметра (до 0.6 мкм). Цвет нового минерала темно-красный до оранжево-красного, блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. Хрупкий. Твердость микровдавливания (ПМТ-3, нагрузка 100 г) 794—1023 кгс/мм², 6—7 по шкале Мооса. Отпечатки на полированной поверхности зерен намансилита при микровдавливании обычно квадратные, сопровождаются образованием цветной иризации и микротрещинок, параллельных или субпараллельных спайности. Плотность нового минерала, измеренная микропикнометрическим методом, 3.60 г/см³. В HCl не растворяется.

Под микроскопом в проходящем свете намансилит проявляет сильный плеохроизм от кроваво-красного по *Ng* до малиново-красного по *Nt* и лимонно-желтого по *Np*. В зернах, отвечающих разрезам, перпендикулярным острой биссектрисе, наблюдается совершенная спайность {110}, (110) : (110) ~ 87° (рис. 1.). Зерна, ориентированные параллельно (010) и плоскости оптических осей, имеют спайность в одном направлении (рис. 2). В отдельных зернах отмечаются полисинтетические и реже простые двойники по {100}. Удлинение положительное, погасание в зернах-разрезах, параллельных (010), косое, $Nm = b$, $cNp = 20^\circ$. Минерал оптически двуосный, отрицательный, $2V = 15-20^\circ$, высокодвупреломляющий. $Np = 1.746$ (4), а *Ng* превышает 1.800 и не может быть измерен в обычных иммерсионных жидкостях. В связи с этим А. Н. Степанов (Ин-т высоких давлений АН СССР) провел измерения раз-

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 1 октября 1987 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 6 июня 1989 г.

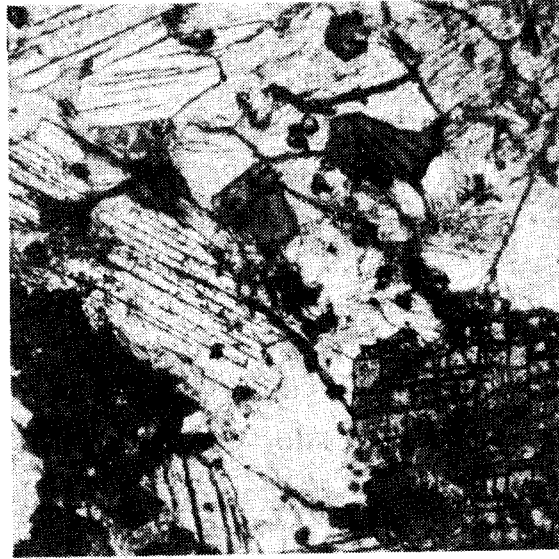


Рис. 1. Агрегат зерен намансилита с совершенной спайностью в одном и двух направлениях.
Fig. 1. Grains aggregate of namansilite with amphibole (gray) and braunite (black).

Волокнистые лучистые агрегаты (серое) — амфибол. Черное — браунит. Прозрачный шлиф, увел. 200, без анализатора.

ности фаз при $\lambda = 0.65$ для нового минерала в прозрачно-полированном шлифе на оригинальной установке, созданной на основе СДЛ-2 с приставкой, состоящей из поляризатора, анализатора и держателя образца, позволяющей делать поворот образца с определенным шагом по опубликованной методике (Константинова и др., 1990). А. Ф. Константинова (Ин-т кристаллографии АН СССР)

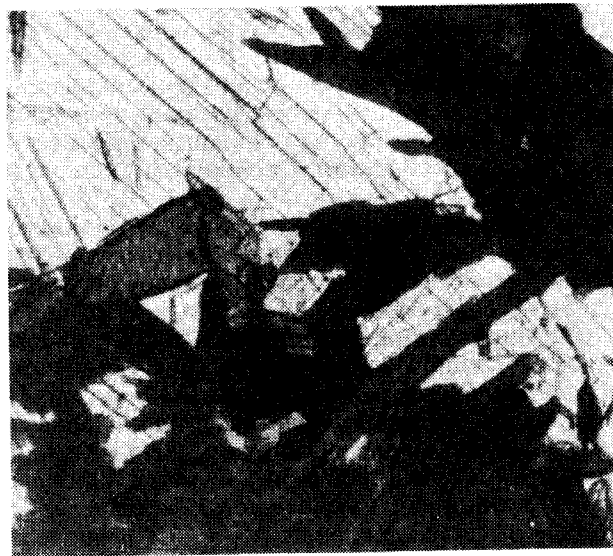


Рис. 2. Агрегаты зерен намансилита (темно-серое) в ассоциации с пектолитом (светло-серое).
Fig. 2. Grains aggregate of namansilite (dark-gray) with pectolite (light-gray).

Прозрачный шлиф, увел. 200, без анализатора.

вычислила его двупреломление $Ng - Np = 0.091$. Имея значения Np и $Ng - Np$, нетрудно рассчитать $Ng = 1.746(4) + 0.091 = 1.837$ и $Nm = 1.769$.

Намансилит на участке Джаводи находится в тесной ассоциации с браунитом, тайканитом, новым Na-Ba-Mn-силикатом, пектолитом, с одной или двумя разновидностями марганцевых амфиболов,² марганецсодержащим ортоклазом, Mn-флогопитом и другими минералами. На другом участке этот минерал более редок и ассоциирует с амфиболами, браунитом, редко с тайканитом.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа свидетельствуют об однородности изученных зерен намансилита по химическому составу. Пересчет результатов анализа (табл. 1) на 2 атома Si приводит к эмпирической формуле $[Na_{1.01} (K, Sr, Ba)_{0.01}]_{1.02} [Mn_{0.93}^{3+}Fe_{0.05}^{3+}Mg_{0.02} (Ti, Al)_{0.01}]_{1.01}Si_{2.00}O_6$, что отвечает идеализированной формуле $NaMn^{3+}Si_2O_6$.

Для установления валентности марганца Ю. П. Диковым было проведено исследование намансилита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ЭС-2401. Возбуждение фотоэлектронов осуществлялось с помощью $K_{\alpha 1,2}$ -излучения марганца, ускоряющее напряжение 50—0 эВ, вакуум в рабочей камере 10^{-9} тора, калибровка линий производилась по линии 1s электронов углерода, для которых принято значение энергии связи 285.0 эВ. Были изучены линии основных электронов: для кислорода и натрия (1s и 2s), для кремния (2s и 2p) и для марганца (2p, 3s и 3p) (табл. 2).

Полученные данные по O, Si и Na характерны для цепочечных силикатов и не несут никаких признаков аномалий в зарядовых и координационных параметрах этих атомов.

Значения энергии связи 2p 3/2 электронов марганца (643.6 эВ) близки к эталонным для Mn^{+3} в силикатных структурах, а величина мультиплетного расщепления 3s уровня марганца 5.6 эВ, которая линейно связана с зарядовым состоянием этого атома, однозначно свидетельствует о единственной степени его окисления.

Первая порошковая диаграмма намансилита, полученная в камере РКД и проиндифференцированная в моноклинной ячейке пр. гр. $C2/c$ была приведена в нашей заявке

Таблица 1

Химический состав (мас.%) намансилита
Chemical content of namansilite (мас.%)

Компонент	Образец						Среднее
	1	2	3	3	4	5	
SiO ₂	53.37	53.22	53.78	51.93	51.96	51.55	52.64
Al ₂ O ₃	0.25	0.21	0.22	0.20	0.11	0.19	0.20
Ti ₂ O ₃	0.22	0.18	0.18	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0.19
Fe ₂ O ₃	2.27	2.77	1.90	2.35	0.33	0.30	1.65
Mn ₂ O ₃	30.80	30.27	31.06	32.41	35.35	34.75	32.36
MgO	0.30	0.36	0.31	0.42	0.25	0.28	0.32
CaO	0.06	0.07	0.10	0.07	0.06	0.08	0.07
Na ₂ O	13.55	13.51	13.47	13.61	13.94	14.75	13.81
K ₂ O	0.04	0.05	0.02	0.08	0.02	0.10	0.05
SrO	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0.50	0.54	0.22	0.42
BaO	» »	» »	» »	0.08	0.01	Не опр.	0.05
Сумма	100.66	100.64	101.06	100.65	102.57	102.22	101.16

Примечание. Анализы выполнены в прозрачно-полированных шлифах на микрозонде MS-46 Сатэка. Аналитические линии K_{α} и L_{α} (для Ba). Эталоны: химически проанализированные эгирин, нефелин, оливин, пикроильменит, карбонаты Mn, Ba, Sr; 20 кВ, 40—50 нА, время набора импульсов 10—30 с. В каждом образце исследовалось по шесть зерен минерала разной ориентации. Методика обработки результатов измерений опубликована ранее (Боронихин, Целин, 1980).

² На месторождении выявлено четыре минерала из семейства амфиболов.

Таблица 2
Значение энергий связи основных электронов в намансилите
Energy of tie for electrons of namansilite

Эле-мент	Уровень			
	1s	2s	2p	3s
O	542.9	24.4	—	—
Si	—	154.0	103.0	—
Mn	—	—	643.6	84.1, 89.7
Na	1073.0	63.8	—	—

(check list) N 89-026. Позднее, при подготовке статьи к печати, параметры элементарной ячейки были уточнены методом МНК по рефлексам в области углов $19\text{--}43^\circ \Theta_{\text{Fe}}$ порошкограммы снятой в камере РКУ (114.6 мм на Fe-излучении с Si-эталоном). В результате были зафиксированы аналитические линии нового минерала: 6.33(5), 2.927(10), 2.886(8), 2.584(9) (табл. 3), получены значения его параметров элементарной ячейки: $a = 9.513(4)$, $b = 8.615(3)$, $c = 5.356(7)$, $\beta = 105.12^\circ$, $V = 423.75 \text{ \AA}^3$. Эти данные оказались близкими соответствующим величинам параметров неназванного Na-Mn-клинопироксена сходного состава из Val di Vara (Италия), полученным (Basso e. a., 1989) при уточнении его кристаллической структуры: $a = 9.500(1)$, $b = 8.610(1)$, $c = 5.353(1)$, $\beta = 105.06$.

Электронно-микроскопическое изучение намансилита проведено на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100С. Качественный химический со-

Таблица 3
Результаты расчета диваграммы намансилита
Results of X-ray powder diffraction study of namansilite

<i>l</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{расч}	<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}
1				2	
8	110	6.330	6.278	60	6.30
8	020	4.306	4.305	43	4.31
7	111	3.718	3.682	11	3.68
9	22 $\bar{1}$	2.927	2.924	100	2.923
8	310	2.886	2.882	89	2.885
5	31 $\bar{1}$	2.837	2.829	5	2.832
9	002	2.584	2.585	32	2.585
9	13 $\bar{1}$	2.501	2.502	35	2.498
7	112	2.268	2.253	1	2.253
Оч. сл.		2.22		—	—
7	33 $\bar{1}$	2.081	2.072	18	2.072
5	42 $\bar{1}$	2.044	2.051	8	2.052
7	041	1.994	1.987	14	1.987
3	24 $\bar{1}$	1.896	1.894	8	1.894
Оч. сл.		1.849		—	—
» »		1.757		—	—
3	312	1.731	1.726	8	1.727
6	150	1.694	1.692	16	1.694
2		1.680		—	—
2	22 $\bar{3}$	1.658	1.638	—	—
7	53 $\bar{1}$	1.580	1.579	8	1.580
5	440	1.570	1.570	8	1.570
6	402	1.530	1.530	15	1.529
6	13 $\bar{3}$	1.514	1.512	7	1.513
1	350	1.486	1.500	8	1.497
3		1.468		—	—
6	060	1.437	1.435	11	1.435
3		1.409		—	—
7	531	1.399	1.399	8	1.400

Примечание. 1 — Ирнимийское месторождение, 2 — данные расчета дифрактограммы из месторождения Val di Vara (Италия).

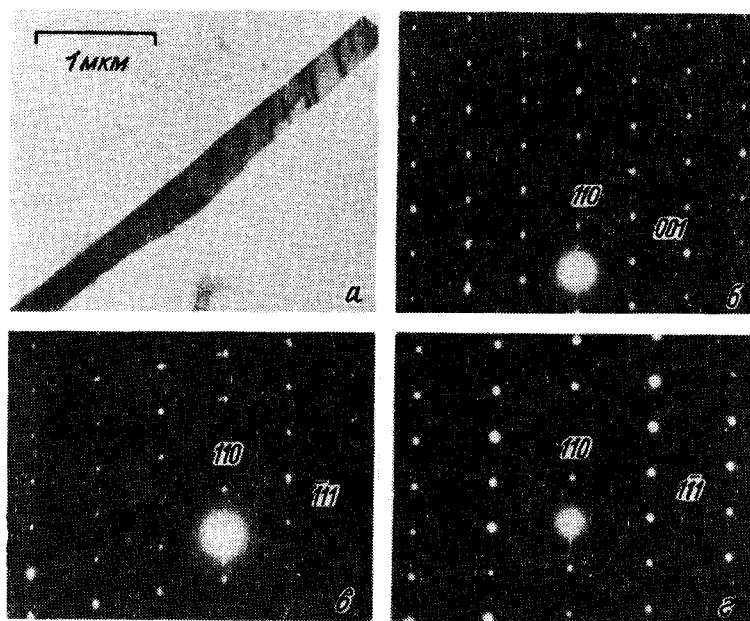


Рис. 3. Изображение (а) и картины микродифракции (б—г), отображающие плоские сечения обратной решетки $(110)^*$, $(\bar{1}12)^*$ и $(112)^*$.
Fig. 3. Microdiffraction pictures.

став микрочастиц контролировался с помощью рентгеновского энергодисперсного спектрометра КЕВЕКС-5100. В суспензионных препаратах намансилит был представлен удлиненными пластинчатыми частицами (рис. 3, а). При наклонах препарата вокруг горизонтальной оси гониометра пластинки давали низкосимметричные микродифракционные картины, которые хорошо индцировались в моноклинной элементарной ячейке, как для эгирина (рис. 3, б—г), что свидетельствует об изоструктурности нового минерала и эгирина.

С целью уточнения химического состава намансилита был осуществлен его количественный расчет на основе энергодисперсионных спектров с локальностью порядка 0.1 мкм по программе ВОСТОК (Мохов, 1986) (мас. %):³ Na_2O 14.37 ± 1.28 , SiO_2 52.37 ± 1.30 , Mn_2O_3 31.06 ± 2.46 , Fe_2O_3 2.20 ± 0.98 %.

Намансилит, как ранее описанные тайканит (Калинин и др., 1985) и Na-Ba-Mn-силикат, а также другие ассоциирующие с ним минералы, был образован на последней стадии развития Джагдинской эвгеосинклинали. Появление этих минералов обязано щелочным гидротермальным растворам, возникшим при дифференциации базальтоидной магмы в позднем мезозое. Эталонный образец намансилита передан в минералогический музей имени А. Е. Ферсмана (г. Москва).

Список литературы

Боронихин В. А., Цепин А. И. Программа универсальная для расчета поправок и статистической обработки результатов текущих измерений при количественном рентгеноспектральном микроанализе «ПУМА» // Аппаратура и методы рентгеноспектрального анализа. Л.: Сб. СКБРА, 1980. Вып. 28. С. 204—207.

³ В условиях нормирования к 100 % кислород определяется из стехиометрии оксидов, причем для Mn и Fe принята валентность 3; Mg, установленный при микронзондовом анализе, не обнаружен (предел обнаружения 0.54 %).

