

Бруновскит – новый минерал Хибинских тундр

Паниковский Т. Л.^{ORCID}, Яковенчук В. Н., Базай А. В.^{ORCID}, Бочаров С. Н., Гойчук О. Ф.,
Кривовичев С. В.

Федеральный исследовательский центр КНЦ РАН, Апатиты, t.panikorovskii@ksc.ru

Аннотация. Хибинский щелочной массив – настоящий минералогический клондайк. Со времени первых систематических исследований минералогии массива А. Е. Ферсманом было открыто 128 новых минералов. Важнейшими факторами минерального разнообразия выступают процессы миграции Na и перекристаллизации с образованием псевдоморфоз. Нами был описан новый минерал бруновскит, $\text{NaZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$. Минерал был установлен в альбитизированном пегматите в фойяитах г. Тахтарвумчорр. Минерал был образован в результате цепочки гидротермальных преобразований паракелдышита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, сначала в келдышит, $\text{NaZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$, а затем его последующей перекристаллизации в бруновскит.

Ключевые слова: новый минерал, цирконосиликат, бруновскит.

Brunovskyite – a new mineral of the Khibiny tundras

Panikorovskii T. L.^{ORCID}, Yakovenchuk V. N., Bazai A. V.^{ORCID}, Bocharov S. N., Goichuk O. F.,
Krivovichev S. V.

FIC KSC RAS, 14 Fersmana St., 184203, Apatity, Russia, t.panikorovskii@ksc.ru

Abstract. The Khibiny alkaline massif is mineralogical Klondike. Since the first systematic studies of the massif mineralogy by A. E. Fersman, 128 new minerals have been discovered. The most important factors of mineral diversity are the processes of Na migration and recrystallisation with the formation of pseudomorphs. We have described a new mineral brunovskyite, $\text{NaZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$. The mineral was established in albitised pegmatite in foyaites of Takhtarvumchor. The mineral was formed as a result of a chain of hygrothermal transformations of $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ parakeldyshite, first into keldyshite, $\text{NaZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$, and then its subsequent recrystallisation into brunovskite.

Keywords: zirconosilicate, new mineral, brunovskyite.

Введение

Минерал найден в альбитизированных пегматитах в фойяитах горы Тахтарвумчорр, Хибинский щелочной массив, Кольский полуостров, Россия (GPS координаты 67°39'55.9 «N 33°33'15.9» E, пегматит N 53 в (Yakovenchuk et al., 2005). Альбитизированные пегматиты (мощностью до 6 м и длиной до 200 м) сложены тонкозернистым альбитом с реликтами измененного светло-коричневого эвдиалита (до 1 см в диаметре), пластинками микроклина (до 3 см длиной), призматическими кристаллами арфведсонита (до 4 см длиной), уплощенно-призматическими кристаллами астрофиллита (до 5 см длиной), лучистыми агрегатами черных радиально-лучистых кристаллов эгирина (до 2 см длиной). Последние часто пронизаны тонкими графитовыми пластинками. В пегматите также были встречены линзовидные скопления (до 1 × 0.50 м) светло-зеленого сахаровидного фторапатита с включениями уплощенно-призматических кристаллов энигматита (до 3 см длиной), пластинчатых кристаллов молибденита, ильменита и пирротина (до 7 мм в диаметре), красновато-оранжевых призматических кристаллов ловенита (до 3 мм длиной), лучистых агрегатов волокнистого чирвинскита. Пирротинные ламели частично замещены пиритом, марказитом и гетитом. В составе полевошпатовых агрегатов встречаются зерна галенита (до 5 мм) и сфалерита (до 1 см).

Белые порошкообразные агрегаты или отдельные пластинки молочного цвета (до 2 мм) бруновскита с реликтами эвдиалита (рис. 1), были ранее описаны А. П. Хомяковым (Хомяков, 1990) как фаза М34.

Минерал (бруновскит) назван в честь советского кристаллографа Бруновского Бруно Карловича (1900–1938), инженера лаборатории Вернадского в Ломоносовском институте РАН. Бруновский решил первую в СССР кристаллическую структуру (Brunowsky, 1936).

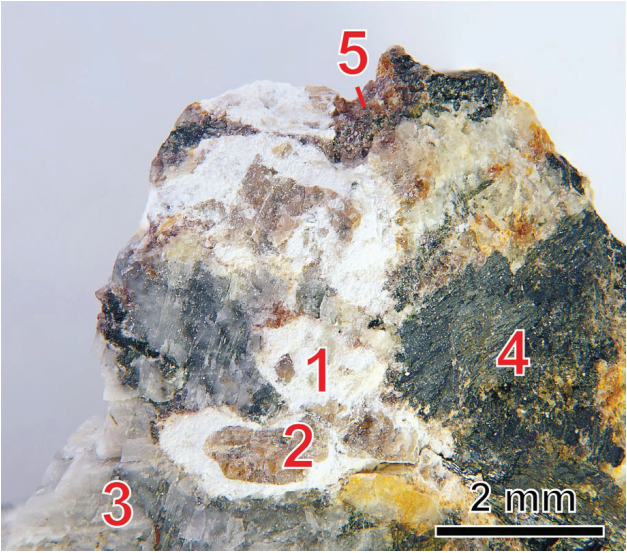


Рис. 1. Белые порошкообразные агрегаты бруновскита (1) окаймляют паракелдышит (2) в альбитизированном (3) с энигматитом (4), реликтами эвдиалита (5) в эвдиалит-эгирин-микроклиновом пегматите в фойайте горы Тахтарвумчорр

Fig. 1. White powder-like aggregates of brunovskyite (1) rims around parakeldyshite (2) in the from albitized (3) eudyalite-aegirine-microcline pegmatite in foyaite of Mt. Takhtarvumchorr with aenigmatite (4), eudyalite relics (5) in brunovskyite

Материалы и методы

Химический анализ бруновскита проводился с помощью электронного микрозонда Cameca MS-46 (режим WDS, 20 кВ, 20–30 нА, диаметр пучка 10 мкм). Средние результаты анализов 8 различных кристаллов (по пять пятен на каждый кристалл – всего 40 анализов) приведены в табл. 1. Присутствие H₂O подтверждалось наличием в спектре комбинационного рассеяния полос, соответствующих колебаниям О-Н.

Спектр комбинационного рассеяния бруновскита получен на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800, оснащённом лазером Ar 514 нм и CCD-детектором. Интерпретация наблюдаемых полос приведена в соответствии с другими Zr-Si минералами (Yakovenchuk et al., 2019; Kabanova et al., 2020).

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (ЦКП ФИЦ КНЦ РАН) с использованием MoK α -излучения (0.71073 Å). Структура бруновскита решена с точностью до $R_1 = 0.081$ для 1014 независимых отражений с $F_o > 4\sigma(F_o)$ с помощью программы Olex2 (Dolomanov et al., 2009) с использованием SHELXT (Sheldrick, 2015). Изображение кристаллической структуры было получены с помощью программы VESTA 3 (Momma and Izumi, 2011).

Результаты и обсуждение

Химический состав бруновскита приведён в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) бруновскита
Table 1. Chemical data (wt. %) for brunovskyite

Оксид	Среднее	Ст. откл.	Min	Max	Стандарт
Na ₂ O	10.31	0.67	9.35	11.32	лоренценит
SiO ₂	42.49	0.59	41.82	43.26	диопсид
K ₂ O	0.09	0.04	0.06	0.21	вадеит
CaO	0.26	0.58	0.21	0.34	диопсид
TiO ₂	0.16	0.09	0.05	0.34	лоренценит
ZnO	0.21	0.08	0.12	0.33	сфалерит
ZrO ₂	41.87	0.62	40.75	42.65	ZrSiO ₄
HfO ₂	0.70	0.58	0.60	0.84	металлический Hf
H ₂ O*	3.45				
Сумма	99.54				

Примечание. *рассчитано в соответствии с расчётом баланса локальной валентности.

Эмпирическая формула, рассчитанная на основе $O = 7$ к/ф. такова:

$(\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.01}\text{K}_{0.01}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 0.97}(\text{Zr}_{0.96}\text{Hf}_{0.01}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 0.98}\text{Si}_{2.00}[\text{O}_{5.91}\text{OH}_{1.09}]_{7.00}$ или $\text{NaZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$ в упрощённом виде.

Спектр комбинационного рассеяния бруновскита приведён на рис. 2. Интенсивные полосы при 97, 122, 154, 176, 189 cm^{-1} были отнесены к решёточным модам колебаний. Полосы в диапазоне 200–300 cm^{-1} отнесены к деформационным колебаниям Zr-O связей в ZrO_6 октаэдрах. Полосы при 333, 369, 400, 420, 454, 470 cm^{-1} отнесены к смешанным модам валентных колебаний Zr-O связей, а также валентных колебаний Si-O связей. Полосы 861, 906, 915, 937, 1021 cm^{-1} относятся к асимметричным валентным колебаниям Si-O-Si связей в Si_2O_7 группах, а полосы 669, 730 cm^{-1} – к их симметричным модам колебаний (Паниковский и др., 2022). Полосы при 518, 540, 606 cm^{-1} отнесены к асимметричным деформационным колебаниям связей Si-O . Наличие полосы при 3324 cm^{-1} , соответствует валентным колебаниям O-H связей.

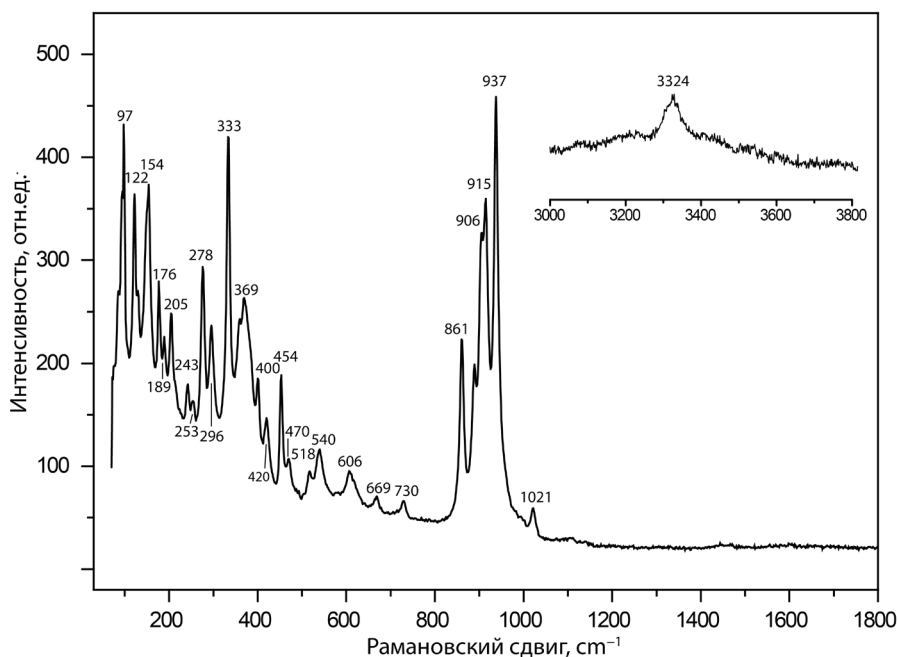


Рис. 2. КР-спектр бруновскита
Fig. 2. Raman spectrum of brunovskite

Кристаллическая структура бруновскита принадлежит к новому структурному типу неорганических соединений. Микропористая структура состоит из сложного гетерополиэдрического псевдослоистого каркаса (рис. 3а) с полостями, заселенными катионами Na^+ (рис. 3б). В основе структуры бруновскита лежат гетерополиэдрические (H) слои (рис. 3с), которые ранее наблюдались в кристаллической структуре сейдозерита (Симонов и Белов, 1960). Слои с такой же топологией, состоящие из октаэдрах ZrO_6 связанных общими вершинами с силикатными диортогруппами (Si_2O_7), также встречаются во многих титаносиликатах (Sokolova and Cámara, 2017). H-слои укладываются перпендикулярно оси c , а соседние слои соединяются через общие ребра Zr -октаэдров, что приводит к образованию димеров Zr_2O_{10} (рис. 3д). Основные каналы, пригодные для миграции ионов, проходят вдоль направления $[-101]$ с эффективной шириной канала $2.21 \times 2.84 \text{ \AA}$ (McCusker et al., 2003).

Кристаллическая структура содержит два симметрично независимых тетраэдра Si. Средние длины связей для тетраэдров $\langle \text{Si1-O} \rangle$ и $\langle \text{Si2-O} \rangle$ составляют 1.624 и 1.609 $\text{\AA}$, соответственно. Zr находится в октаэдрической координации со средними расстояниями $\langle \text{Zr-O} \rangle$ 2.101 $\text{\AA}$. Позиция Na1 в структуре бруновскита 8-координирована со средними длинами $\langle \text{Na-O} \rangle$ связей составившими 2.585 $\text{\AA}$. Уточненная заселенность позиции Na1 составила 1.00.

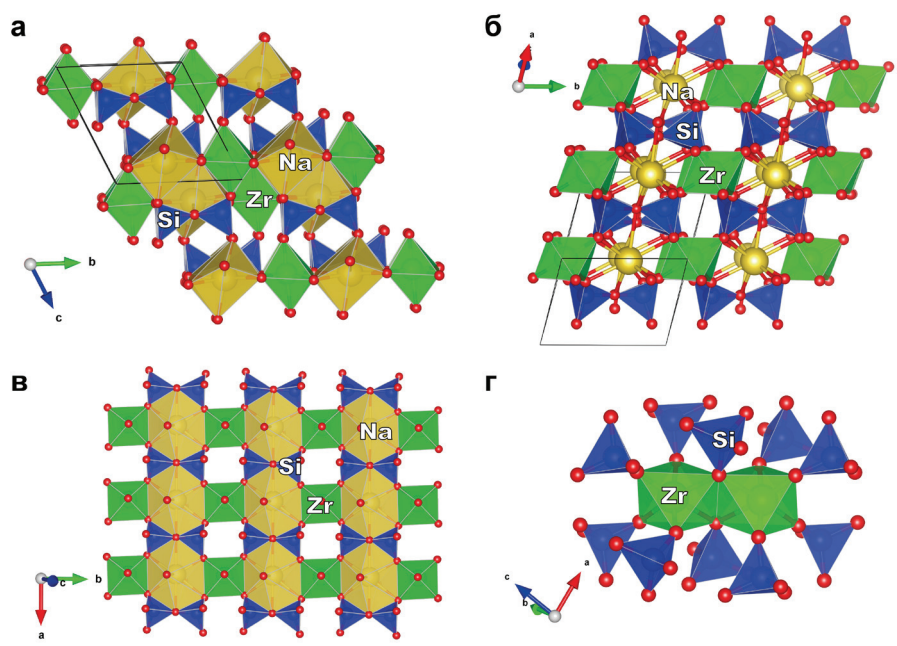


Рис. 3. а – Кристаллическая структура бруновскита: проекция вдоль оси а; б – общий вид; в – цирконосиликатный гетерополиэдрический слой; д – локальная координация димеров Zr_2O_{10}
Fig. 3. а – Crystal structure of brunovskite: projection along *a* axis; б – general view; в – zirconosilicate heteropolyhedral layer; д – local coordination of the Zr_2O_{10} dimers

По данным локального баланса валентности (BVS) (табл. 2) позиция O7 (1.11 в. е.) заселен (ОН)-группой.

Таблица 2. Анализ локальной валентности (в валентных единицах, в. е.) в кристаллической структуре бруновскита, рассчитанный с использованием параметров валентности связей из (Brese and O’Keeffe, 1991).

Table 2. Bond-valence analysis (in valence units, v.u.) in the crystal structure of brunovskite calculated using bond valence parameters from (Brese and O’Keeffe, 1991).

атом	Zr1	Si1	Si2	Na1	Σ
O1	0.86	1.01			1.87
O2	0.85	0.98		0.13	1.96
				0.13	
O3	0.67	1.02		0.19	2.01
				0.04	
O4		0.99	1.09	0.07	2.19
O5	0.75		1.08	0.22	2.05
	0.44				
O6	0.43		1.01	0.08	1.96
O7*			0.97	0.25	1.11
Σ	4.00	4.00	4.15	1.11	

Примечание. *Позиция O7 соответствует ОН-группе.

Закключение

Проведено исследование кристаллохимии нового минерала бруновскита. Установлено, что бруновскит, $NaZrSi_2O_6(OH)$, обладает новым типом кристаллической структуры. Образование бруновскита, вероятно, обусловлено преобразованием более раннего эвдиалита высоконатриевыми гидротермальными растворами в ходе альбитизации фойяитов и их пегматитов. Образование бруновскита происходит вследствие гидратации первичного паракелдышита по схеме: $Na_2ZrSi_2O_7$ (паракелдышит) $\rightarrow Na_3HZr_2[Si_2O_7]_2$ (келдышит) $\rightarrow NaZrSi_2O_6(OH)$ (бруновскит). Что интересно, преоб-

разование паракелдышита в келдышит является трансформационным, тогда как образование бруновскита происходит в результате перекристаллизации вещества с образование псевдоморфоз.

Благодарности

Исследования проводились в рамках научной темы ФИЦ КНЦ РАН FMEZ-2025-0046.

Литература

1. Паниковский Т. Л., Калашникова Г. О., Яковенчук В. Н., Базай В., Грязнова Д. В., Кривовичев С. В. Механизм вхождения Pb^{2+} и Cd^{2+} в кристаллическую структуру мурманита $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2 \cdot 2H_2O$ // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 275–278.
2. Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. 1990. М. С. 1–200.
3. Brunowsky B. K. Die Struktur des Katapleits ($Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$) // Acta Physicochimica URSS. 1936. V. 5. P. 863–892.
4. Kabanova N. A., Panikorskii T. L., Shilovskikh V. V., Vlasenko N. S., Yakovenchuk V. N., Aksenov S. M., Bocharov V. N. and Krivovichev S. V. The $Na_{2-n}H_n[Zr(Si_2O_7)] \cdot mH_2O$ Minerals and Related Compounds ($n = 0-0.5$; $m = 0.1$): Structure Refinement, Framework Topology, and Possible Na^+ -Ion Migration Paths // Crystals. 2020. V. 10, No 11. P. 1016.
5. McCusker L. B., Liebau F. and Engelhardt G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 58. P. 3–13.
6. Momma K. and Izumi F. ESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of Applied Crystallography. 2011. V 44. P. 1272–1276.
7. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry. 2015. V. 71. P. 3–8.
8. Simonov V. I. and Belov N. V. The determination of the crystal structure of seidozerite // Soviet Physics – Crystallography. 1960. V. 4. P. 146–157.
9. Sokolova E. and Cámara F. The seidozerite supergroup of TS-block minerals: nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), hainite to hainite-(Y) and innelite-1T to innelite-1A // Mineralogical Magazine. 2017. V. 81. P. 1457–1484.
10. Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Y., Pakhomovsky Y. A. and Men'shikov Y. P. Khibiny. P. // Laplandia minerals, 2005. Apatity. 462 p.
11. Yakovenchuk V., Pakhomovsky Y., Panikorskii T., Zolotarev A., Mikhailova J., Bocharov V., Krivovichev S. and Ivanyuk G. Chirvinskyite, $(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,\square)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$, a New Mineral with a Modular Wallpaper Structure, from the Khibiny Alkaline Massif (Kola Peninsula, Russia) // Minerals. 2019. V. 9, No 14. P. 219.