

ГИМАРАЗСИТ – НОВЫЙ Zn-ДОМИНАНТНЫЙ МОНОКЛИННЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ РОШЕРИТА ИЗ ИТИНГИ (МИНАС ЖЕРАИС, БРАЗИЛИЯ)

Н.В. Чуканов

Институт проблем химической физики, Черноголовка, chukanov@icp.ac.ru

Д. Атенцио

Институт геологических наук, Университет Сан Пауло, Сан Пауло, Бразилия, datencio@usp.br

А.Е. Задов

НПО «Регенератор», Москва

Л.А.Д. Менезес Фильо

Праго, Бело Оризонте, Бразилия

Ж.М.В. Кутиньо

Институт геологических наук, Университет Сан Пауло, Сан Пауло, Бразилия

Новый моноклинный Zn-доминантный минерал группы рошерита гимараэсит¹, $\text{Ca}_2(\text{Zn,Mg,Fe})_5\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, найден в составе поздних прожилков в гранитном пегматите близ р. Пиауи (округ Итинга, Минас Жераис, Бразилия) в ассоциации с альбитом, микроклином, кварцем, опалом, эльбаитом, шерлом, лепидолитом, зосфоритом, мораэзитом, салеитом, занацциитом и Fe-доминантным минералом группы рошерита. Гимараэсит эпитактически нарастает на кристаллы других минералов группы рошерита, образуя на них периферические зоны шириной до 0.1 мм. Новый минерал прозрачный, его цвет светло-коричневый, черта белая, блеск стеклянный. Вычисленная плотность 2.963 г/см³. Гимараэсит под микроскопом бесцветный, оптически двуосный, отрицательный; $n_p = 1.596(2)$, $n_m = 1.600(2)$, $n_g = 1.602(2)$, $2V_{\text{изм.}} = 55-75$, $2V_{\text{выч.}} = 70$. Оптическая ось X совпадает с удлинением. Дисперсия не наблюдается. Химический состав (микросонд, мас.%; пределы содержания даны в скобках): CaO 9.72 (9.61–9.79); MgO 4.00 (3.61–4.74); MnO 2.18 (0.89–3.26); FeO 2.65 (1.40–4.45); ZnO 19.06 (16.33–20.50); Al₂O₃ 1.70 (1.53–1.92); BeO (вычислено) 8.975; P₂O₅ 38.20 (37.61–38.78); H₂O (вычислено по разности) 13.515, сумма 100.00. Эмпирическая формула, рассчитанная на шесть групп PO₄, имеет вид: $\text{Ca}_{1.93}(\text{Zn}_{2.61}\text{Mg}_{1.11}\text{Fe}_{0.41}^{2+}\text{Al}_{0.37}\text{Mn}_{0.34}\Sigma_{4.84}\text{Be}_{4.00}(\text{PO}_4)_{6.00}(\text{OH})_{3.90}\cdot 6.41\text{H}_2\text{O}$. Сильные линии дебаеграммы [d , Å (I , %)] (hkl): 9.98 (90) (110), 5.98 (100) (020), 4.82 (80) (310), 3.152 (90) (-202), 3.052 (70) (-421), 2.961 (70) (040, 202), 2.841 (70) (-312), 2.708 (80) (041). Найденные из порошкограммы параметры моноклинной (пр. гр. C2/c) ячейки равны: $a = 15.98(1)$ Å, $b = 11.84(2)$ Å, $c = 6.63(1)$ Å, $\beta = 95.15(15)^\circ$, $V = 1249.4(34)$ Å³, $Z = 2$. Минерал назван в честь Джалмы Гимараэса (1895–1973), внесшего значительный вклад в изучение минералогии и геологии Бразилии. Голотипный образец гимараэсита хранится в Музее геологических наук Университета Сан Пауло, Бразилия; инвентарный номер DR 591.

В статье 3 таблицы, 3 рисунка и список литературы из 16 названий.

Введение

Как показали исследования последних лет (Atencio *et al.*, 2005; Чуканов и др., 2006), водные бериллофосфаты группы рошерита являются характерными минералами поздних парагенезисов, связанных с богатыми фосфором редкометалльными гранитными пегматитами. Эти минералы характеризуются широкими вариациями химического состава, отражающими разнообразие локальных условий минералообразования. Известны Mn-, Mg-, Fe²⁺- и Fe³⁺-доминантные моноклинные минералы группы рошерита (соответственно рошерит, занацциит, грайфенштейнит и руифранкоит), а также два триклинных члена этой группы (атенсиоит и футмайнит). Описываемый в настоящей публикации новый Zn-доминантный

моноклинный член группы рошерита гимараэсит, $\text{Ca}_2(\text{Zn,Mg,Fe})_5\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, назван в память о бразильском минералоге Джалме Гимараэсе (1895–1973), известном как автор многих статей и книг по геологии, петрологии, минералогии и геохимии. В частности, им был впервые изучен минерал арроядит и описан ряд недостаточно изученных минералов («эшвегеит», «джианнетит» и «пеннаит»). В честь Дж. Гимараэса был назван минерал «джалмаит», позже переименованный в уранмикролит. Более 50 лет назад (Gagarin, Suoto, 1949) название «гимараэсит» было применено к сомнительному минералу, недостаточно полно описанному Дж. Гимараэсом (Guimaraes, 1926).

Голотипный образец гимараэсита (инвентарный номер DR 591) хранится в Музее

¹ Утверждено Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА) 1 сентября 2006 г., № 2006-028



Рис. 1. Место находки гимараэсита

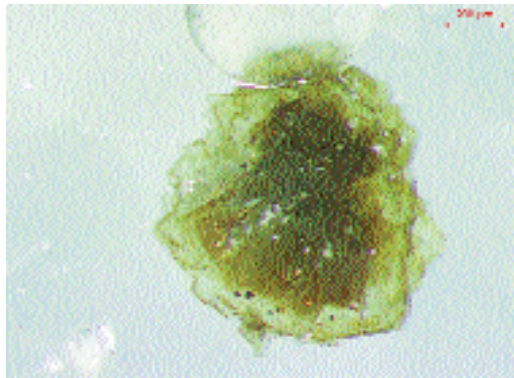


Рис. 2. Кристаллы минералов группы рошерита с периферическими зонами гимараэсита

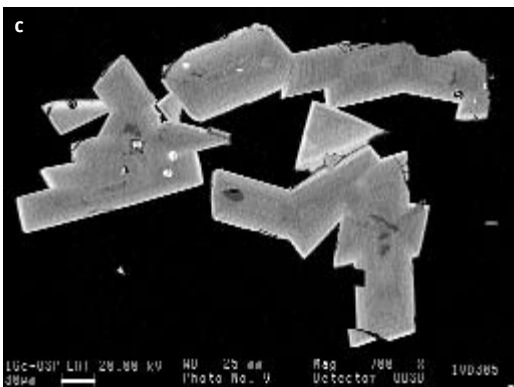
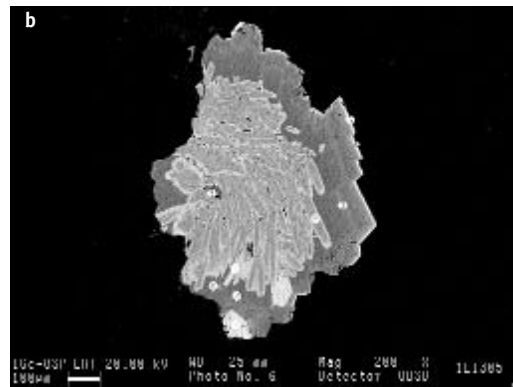
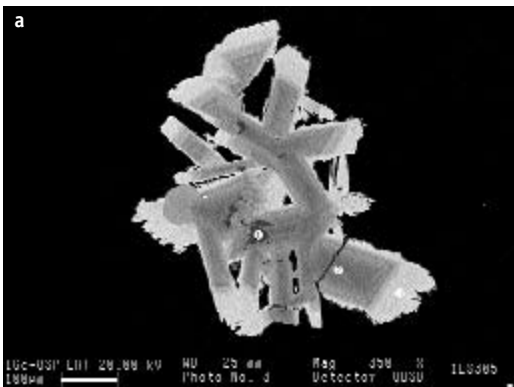
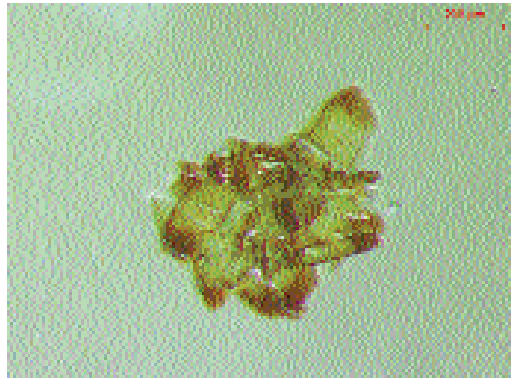


Рис. 3. Анилифы минералов группы рошерита с периферическими зонами гимараэсита. СЭМ-фото. Точки анализов 3 (на рис. 3а), 6 (на рис. 3б) и 4 (на рис. 3с) соответствуют гимараэситу

Таблица 1. Химический состав гимараэсита

Компонент	Содержание, мас. %	Диапазон	Эталон
CaO	9.72	9.61–9.79	Волластонит
MgO	4.00	3.61–4.74	Диопсид
MnO	2.18	0.89–3.26	MnTiO ₃
FeO	2.65	1.40–4.45	Fe
ZnO	19.06	16.33–20.50	Zn
Al ₂ O ₃	1.70	1.53–1.92	Al ₂ O ₃
P ₂ O ₅	38.20	37.61–38.78	LaPO ₄
BeO*	(8.975)		
H ₂ O*	(13.515)		
Сумма	(100.00)		

Примечание: *Вычислено, см. комментарии в тексте

геологических наук при Институте геологических наук Университета Сан Пауло (Бразилия).

Место нахождения и физические свойства

Новый минерал найден в составе поздних прожилков в богатом фосфатами гранитном пегматите близ реки Пиауи (префектура Итинга, штат Минас Жераис, Бразилия); географические координаты места находки — 16°36'47" с. ш., 41°45'55" з. д. (рис. 1). Минерал находится в ассоциации с альбитом, микроклином, кварцем, опалом, эльбаитом, шерлом, лепидолитом, мораззитом, салеитом, занацицитом и Fe-доминантным минералом группы рошерита.

Гимараэсит эпитаксически нарастает на кристаллы других минералов группы рошерита, образуя на них периферические зоны шириной до 0.1 мм (рис. 2, 3). Состав внутренних зон кристаллов отвечает занацициту (Mg-доминантные), грайфенштейниту или руифранкоиту (Fe-доминантные). Новый минерал прозрачный, его цвет светло-коричневый, черта белая, блеск стеклянный. Не люминесцирует в УФ-лучах. Твёрдость не определялась; предположительно она составляет около 4^{1/2} (по аналогии с другими минералами группы рошерита). Плотность также не удалось измерить из-за тонкой зональности кристаллов. Вычисленная плотность равна 2.963 г/см³. Спайность совершенная по {100} и менее совершенная по {010}. Излом неровный. Кристаллы с зонами гимараэсита плохо образованы. Они призматические, уплощены по (100) и имеют габитусные формы {100}, {001} и {010}. Двойникование не наблюдается.

Гимараэсит под микроскопом бесцветный, оптически двуосный, отрицательный; $n_p = 1.596(2)$, $n_m = 1.600(2)$, $n_g = 1.602(2)$,

Таблица 2. Порошковая программа гимараэсита

$I_{изм.}$	$d_{изм.}$	$d_{выч.}$	hkl
90	9.48	9.50	110
10	7.93	7.96	200
100	5.98	5.92	020
20	5.30	5.29	111
80	4.82	4.84	310
30	4.41	4.41	021
60	3.358	3.345	-131
90	3.152	3.151	-202
70	3.052	3.046	-421
70	2.961	2.960	040
		2.957	202
70	2.841	2.838	-312
60	2.798	2.797	331
80	2.708	2.701	041
20	2.528	2.530	241
		2.528	-132
40	2.423	2.427	-422
		2.421	620
50	2.360	2.354	-512
60	2.272	2.274	-441
		2.268	531
70	2.223	2.227	332
		2.217	-151
60	2.161	2.162	350
		2.158	512, -242
10	2.093	2.092	242
50	2.036	2.039	-223
		3.033	-622, 351
50	1.985	1.989	800
		1.983	602
30	1.925	1.928	-641
		1.927	-133
		1.922	-152
20	1.869	1.868	-513
20	1.826		
40	1.781		
40	1.751		
30	1.699		
70	1.642		
20	1.612		
30	1.587		

$2V_{изм.} = 55–75$, $2V_{выч.} = 70$. Оптическая ось X совпадает с удлинением. Погасание прямое по отношению к удлинению кристаллов. Дисперсия не наблюдается.

Для тёмных (Fe-доминантных) зон средний показатель преломления $n > 1.64$, что, скорее всего, связано с высоким содержанием Fe³⁺ (по аналогии с Fe³⁺-доминантным минералом группы рошерита руифранкоитом — Atencio *et al.*, 2007).

Химический состав

Анализ химического состава производится на ЭДС при ускоряющем напряжении 15.7 кВ, токе 0.5 нА и диаметре элект-

Таблица 3. Сравнительные данные для гимараэсита и изоструктурных с ним минералов (все – моноклинные, пр. гр. $C2/c$)

Название	Гимараэсит ¹	Руифранкоит ²	Рошерит ³	Занацит ⁴	Грайфенштейнит ⁵
Формула	$\text{Ca}_2(\text{Zn,Mg,Fe})_5\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{□}_1(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Mg})_4\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Параметры элементарной ячейки	$a = 15.98 \text{ \AA}$ $b = 11.84 \text{ \AA}$ $c = 6.63 \text{ \AA}$ $\beta = 95.15^\circ$	$a = 15.92 \text{ \AA}$ $b = 11.91 \text{ \AA}$ $c = 6.61 \text{ \AA}$ $\beta = 96.47^\circ$	$a = 15.935 \text{ \AA}$ $b = 11.963 \text{ \AA}$ $c = 6.664 \text{ \AA}$ $\beta = 94.77^\circ$	$a = 15.874 \text{ \AA}$ $b = 11.854 \text{ \AA}$ $c = 6.605 \text{ \AA}$ $\beta = 95.35(3)^\circ$	$a = 15.903(7) \text{ \AA}$ $b = 11.885(7) \text{ \AA}$ $c = 6.677(3) \text{ \AA}$ $\beta = 94.68^\circ$
Оптические характеристики	$n_p = 1.596(2)$ $n_m = 1.600(2)$ $n_g = 1.602(2)$ $2V_{\text{изм.}} = 55 - 75^\circ$ $2V_{\text{выч.}} = 70^\circ$	$n_p = 1.665(3)$ $n_m = 1.665(3)$ $n_g = 1.682(3)$ $2V_{\text{изм.}} = 0 - 10^\circ$ $2V_{\text{выч.}} = 0^\circ$	$n_p = 1.624$ $n_m = 1.639$ $n_g = 1.643$ $2V_{\text{выч.}} = 54^\circ$	$n_p = 1.606(2)$ $n_m = 1.610(2)$ $n_g = 1.620(2)$ $2V_{\text{изм.}} = 72$ $2V_{\text{выч.}} = 65.0^\circ$	$n_p = 1.624(2)$ $n_m = 1.634(2)$ $n_g = 1.638(2)$ $2V_{\text{изм.}} = 80(10)$ $2V_{\text{выч.}} = 64(20)^\circ$

Примечание: Видообразующие октаэдрические катионы выделены полужирным шрифтом.

¹Настоящая работа; ²Atencio *et al.*, 2007; ³Расцветова и др., 2005; Larsen, Berman, 1934; ⁴Leavens *et al.*, 1990; ⁵Чуканов и др., 2002; Расцветова и др., 2002. Rastsvetaeva *et al.*, 2002.

тронного пучка 8 мкм. Результаты анализа (среднее из трёх измерений) приведены в таблице 1. Содержания К, Sr, Ba, Pb, Ni, Cr, Si, S, V, F – ниже порогов обнаружения для этих элементов. Содержание ВеО вычислено из условия Ве:Р = 2:3 (устойчивое соотношение для минералов группы рошерита, диктуемое особенностями их кристаллической структуры). Содержание H₂O определено по разности. Эмпирическая формула гимараэсита, рассчитанная на 6 групп PO₄ с учётом условия баланс зарядов, имеет вид Ca_{1.93}(Zn_{2.61}Mg_{1.11}Fe²⁺_{0.41}Al_{0.37}Mn_{0.34})_{Σ4.84}Be_{4.00}(PO₄)_{6.00}(OH)_{3.90}·6.41H₂O. Упрощённая формула – Ca₂(Zn,Mg,Fe)₅Be₄(PO₄)₆(OH)₄·6H₂O. Цинковому конечному члену с идеализированной формулой Ca₂Zn₅Be₄(PO₄)₆(OH)₄·6H₂O отвечает состав: СаО 9.43, ZnО 34.22, ВеО 8.41, P₂O₅ 35.81, H₂O 12.12, сумма 99.99 мас.%. Сходимость состава, оптических характеристик и плотности гимараэсита хорошая: 1 – (K_p/K_c) = 0.031.

Дифрактометрические данные

Согласно данным по микродифракции на микроскопических монокристаллах, гимараэсит моноклинный, пр. гр. $C2/c$; параметры элементарной ячейки: $a = 15.9(1) \text{ \AA}$, $b = 11.85(15) \text{ \AA}$, $c = 6.7(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95(1)^\circ$, $V = 1258(25) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Дебаеграмма минерала (табл. 2) была получена в камере РКГ 86 (диаметром 86 мм) с использованием CuK α -излучения. С этой целью предварительно методом полуквантованного микрозондового ана-

лиза были отобраны наиболее обогащённые цинком частицы минерала, размером 0.05–0.1 мм. Параметры элементарной ячейки гимараэсита, определённые из порошкограммы, равны: $a = 15.98(1) \text{ \AA}$, $b = 11.84(2) \text{ \AA}$, $c = 6.63(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95.15(15)^\circ$, $V = 1249.4(34) \text{ \AA}^3$.

Кристаллохимия группы рошерита

Кристаллическая структура минералов группы рошерита изучалась неоднократно (Fanfani *et al.*, 1975, 1977; Расцветова и др., 2002, 2004а, 2004б, 2005; Барина и др., 2004; Чуканов и др., 2006). В её основе лежит трёхмерный гетерополиэдрический каркас, состоящий из бесконечных цепочек из Р- и Ве-тетраэдров и октаэдров двух типов (M и D), центрированных Mg, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al или Zn. Крупные полости каркаса заключают в себе ионы кальция, центрирующие семивершинники CaO₄(H₂O)₂X (где X – OH или H₂O), и молекулы воды. Моноклинные члены группы рошерита характеризуются просторанственной группой $C2/c$; их общая кристаллохимическая формула имеет вид Ca₂D₂M₄Be₄(PO₄)₆(OH)₆·4H₂O, где M – октаэдрические катионы (Mg, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, Zn). Октаэдрическая D-позиция существенно (≥ 50%) вакантна и частично занята относительно более крупными двухвалентными катионами Mg, Mn²⁺, Fe²⁺, Zn. Таким образом, общее количество октаэдрических катионов на формулу ≤ 5.

Моноклинные минеральные виды группы рошерита различаются по преобладаю-

цему октаэдрическому катиону (табл. 3). В гимараэзите таким катионом является цинк. В структурно изученном Zп-содержащем грайфенштейните из Бразилии (Барина и др., 2004) весь цинк сконцентрирован в позиции M. По аналогии можно предположить, что это же имеет место в гимараэзите. Среди моноклинных минералов группы рошерита гимараэзит имеет наибольшую величину параметра а элементарной ячейки и наименьшее значение показателя преломления n_g (табл. 3).

Триклинные минералы группы рошерита (Fanfani *et al.* 1977, Расцветаева и др., 2004b, Chukanov, Mõskel, 2005, Чуканов и др., 2006) образуют вторую подгруппу. В этих минералах понижение симметрии связано с разделением позиций D и M на пары неэквивалентных и по-разному заселённых позиций.

Благодарности

Авторы благодарны фонду FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) за финансовую поддержку исследований (грант 2005/53741-1), членам Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации ММА за полезные комментарии, В.Т. Дубинчуку за данные по микродифракции электронов, А.Н. Некрасову и И.Дж. Сайегу за выполненные микрондосовые анализы.

Литература

- Барина А.В., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Петрашко А. Уточнение кристаллической структуры Zп-содержащего грайфенштейнита // Кристаллография. **2004**. Т. 49. № 6. С. 1037–1041.
- Расцветаева Р.К., Гурбанова О.А., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура грайфенштейнита $\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Докл. РАН. **2002**. Т. 383. № 3. С. 354–357.
- Расцветаева Р.К., Барина А.В., Чуканов Н.В. Упорядочение Mn и Mg в минералах группы рошерита // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. Сборник трудов 7-го Межд. симпозиума ОМА-2004, **2004а**. С. 243–246.
- Расцветаева Р.К., Барина А.В., Чуканов Н.В., Петрашко А. Кристаллическая структура высокомагнезильного триклинного аналога грайфенштейнита // Докл. РАН. **2004б**. Т. 398. № 4. С. 492–497.
- Расцветаева Р.К., Барина А.В., Чуканов Н.В., Верин И.А. Кристаллическая структура рошерита // Докл. РАН. **2005**. Т. 403. № 6. С. 768–771.
- Чуканов Н.В., Мёккель Ш., Расцветаева Р.К., Загов А.Е. Грайфенштейнит $\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал из Грайфенштейна, Саксония // Зап. ВМО. **2002**. Ч. 131. № 4. С. 47–52.
- Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Мёккель Ш., Загов А.Е., Левицкая Л.А. Группа рошерита и её новый представитель атенсиоит $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+} \square \text{Mg}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Новые данные о минералах. **2006**. Т. 41. С. 18–25.
- Atencio D., Coutinho J.M.V., Menezes L.A.D. Filho. Roscherite-group minerals from Brazil // Axis. **2005**. V. 1(6). P. 1–18 (www.MineralogicalRecord.com).
- Atencio D., Chukanov N.V., Coutinho J.M.V., Menezes Filho L.A.D., Dubinchuk V.T., Mõskel St. Ruifrancoite, a new Fe^{3+} -dominant monoclinic roscherite-group mineral, from Galiléia, Minas Gerais, Brazil // Canad. Mineral. **2007**. V. 45. P. 1301–1312.
- Chukanov N.V., Moeckel St. Atencioite, $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+} \square \text{Mg}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new mineral // Thes. III Int. Symp. «Mineral Diversity — Research and Preservation». Sofia, October 7–10, **2005**. P. 16.
- Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P.F., Zanzari A.R. The crystal structure of roscherite // Tschermaks Miner. Petr. Mitt. **1975**. V. 22. P. 266–277.
- Fanfani L., Zanazzi P.F., Zanzari A.R. The crystal structure of triclinic roscherite // Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. **1977**. V. 24. P. 169–178.
- Gagarin G., Cuomo J.R. Algunas proposiciones sobre nomenclatura mineralógica // Comunic. Instituto Nac. Invest. Cienc. Nat. del Museo Argentino Cienc. Natl. «Bernardino Rivadavia», Cienc. Geol. **1949**. V. 1(5). 21 p. (исп.).
- Guimarães D. Nota prévia sobre um mineral radio-activo // Boletim do Instituto Brasileiro de Ciencias, Rio de Janeiro. **1926**. V. 2(1). P. 46–48 (порт.).
- Larsen, E.S., Berman, H. The microscopic determination of the nonopaque minerals. Second edition. U.S. Geological Survey, Bulletin. **1934**. 848 p.
- Leavens P.B., White J.S., Nelen Y.A. Zanazziite, a new mineral from Minas Gerais, Brazil // Mineral. Record. **1990**. V. 21. P. 413–417.