

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

НОВАЯ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ ССАЙБЕЛИИТА  
И ЕЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ© 2020 г. Н. В. Зубкова<sup>1,\*</sup>, д. чл. И. В. Пеков<sup>1</sup>, д. чл. Н. В. Чуканов<sup>2</sup>,  
д. чл. И. И. Чайковский<sup>3</sup>, В. О. Япаскурт<sup>1</sup>, д. чл. Д. Ю. Пушаровский<sup>1</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет, Геологический факультет,  
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
пр-т Академика Семенова, д. 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия<sup>3</sup>Горный институт Уральского отделения РАН, Сибирская ул., 78а, Пермь, 614007 Россия

\*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Поступила в редакцию 05.02.2020 г.

После доработки 05.02.2020 г.

Принята к публикации 12.02.2020 г.

Новая разновидность ссайбелиита с необычно высоким содержанием железа установлена в гидротермалитах, развитых на контакте кимберлита с галитовой породой в кимберлитовой трубке Интернациональной, Республика Саха (Якутия), Россия. Этот минерал образует светло-зеленые корочки до  $1.5 \times 1.5 \times 0.05$  см в трещинах агрегатов екатеринита. Его химический состав (электронно-зондовые данные, содержание  $H_2O$  рассчитано по стехиометрии):  $MgO$  25.52,  $FeO$  28.45,  $B_2O_3$  36.84,  $H_2O$  9.42, сумма 100.23 мас. %; эмпирическая формула:  $(Mg_{1.21}Fe_{0.76}^{2+})_{\Sigma 1.97}B_{2.02}O_4(OH)_2$ . Приведен и обсуждается ИК-спектр. Кристаллическая структура высокожелезистой разновидности ссайбелиита решена на монокристалле,  $R = 5.73\%$ . Минерал моноклинный,  $P2_1/c$ ,  $a = 3.1714(2)$ ,  $b = 10.4561(7)$ ,  $c = 12.6498(9)$  Å,  $\beta = 95.548(7)^\circ$ ,  $V = 417.51(5)$  Å<sup>3</sup>. Катионы Mg и  $Fe^{2+}$  частично упорядочены между двумя октаэдрическими позициями, структурная формула:  $(Fe_{0.51}^{2+}Mg_{0.49})(Mg_{0.73}Fe_{0.27}^{2+})(OH)[B_2O_4(OH)]$  ( $Z = 4$ ).

*Ключевые слова:* ссайбелиит, природный борат, кристаллическая структура, ИК-спектр, кимберлитовая трубка Интернациональная

DOI: 10.31857/S0869605520020112

## ВВЕДЕНИЕ

Ссайбелиит — один из наиболее распространенных в природе боратов. Он имеет продолжительную и достаточно сложную историю изучения. Впервые этот минерал был описан в 1861 г. из рудников Рецбанья в Венгрии (ныне — Бэица Бихор, Бихор, Румыния). Однако идентификация ссайбелиита, несмотря на простой химический состав, была сопряжена, особенно в ранний, “дорентгеновский” период изучения, со значительными трудностями в силу тонкоагрегатного строения наиболее типичных для него морфологических разновидностей. Это привело, в частности, к тому, что минерал “открывали” еще не раз, давая новые названия: ашарит, камселлит, β-ашарит. То, что все эти названия относятся к одному минеральному виду, который по правилам приоритета должен называться ссайбелиитом, было показано в 1942 году

В.Т. Шаллером (Schaller, 1942). Тонковолокнистый, а нередко мелоподобный характер агрегатов этого бората способствует поглощению ими воды, что послужило причиной появления еще одного названия – гидроашарит; адсорбционная природа этой дополнительной воды в минерале доказана в работе (Григорьев и др., 1966). Идеализированная химическая формула ссайбелиита –  $MgBO_2(OH)$ , а упрощенная структурная формула –  $Mg_2(OH)[B_2O_4(OH)]$  (Peng et al., 1963; Takeuchi, Kudoh, 1975; Grice, 2008) (подробнее см. ниже). У этого минерала есть намного более редкий в природе изоструктурный марганцовистый аналог – суссексит  $MnBO_2(OH) = Mn_2^{2+}(OH)[B_2O_4(OH)]$ , с которым ссайбелиит образует протяженный изоморфный ряд (Palache et al., 1951; Малинко и др., 1991; Hoffmann, Armbruster, 1995).

В генетическом отношении ссайбелиит интересен тем, что это один из очень немногих природных боратов, которые образуются в достаточно широком диапазоне обстановок. Он распространен и в эндогенных, и в экзогенных боратных месторождениях. Так, в магнезиальных и апомагнезиальных известковых скарнах это типичный продукт гидротермального изменения котоита, суанита, курчатовита и других боратов, содержащих Mg; кристаллизуется он здесь и самостоятельно. Ссайбелиит – обычный компонент борной минерализации в галогенных месторождениях морского осадочного типа и в элювиальных месторождениях бора в глинисто-гипсовых “шляпах” соляных куполов прорванного типа. В магнезиально-скарновых и элювиальных месторождениях это значимый промышленный минерал бора (Александров, 1990; Малинко и др., 1991); в частности, ссайбелиитовые (“ашаритовые”) руды на протяжении многих лет добывались на Индерском боратном месторождении в Западном Казахстане.

Большинство опубликованных анализов ссайбелиита разного происхождения демонстрирует близость химического состава этого минерала к идеальному. Суммарное содержание примесных катионов (Mn, Fe, Al, Ca) в нем редко поднимается выше 1–1.5 мас. %; исключение составляют лишь редкие обогащенные марганцем образцы, промежуточные по составу между ссайбелиитом и суссекситом (Palache et al., 1951; Малинко и др., 1991). Что касается примеси железа, то ее количество в ссайбелиите обычно весьма мало. Самый богатый железом образец этого минерала, достоверные данные о составе которого удалось обнаружить в литературе, содержит 3.2 мас. % FeO; он происходит из метаморфизованных эвапоритов боратного месторождения Хоусяню в провинции Ляонин, Китай (Jiang et al., 1997). Старые анализы с 3.4 и 4.21 мас. %  $Fe_2O_3$  в ссайбелиите, соответственно, из Рецбаньи и из Пайоч (Невада, США), были выполнены, как указывают авторы более поздних работ (Palache et al., 1951; Marincea, 2001), на загрязненном материале.

В свете этого представляется интересным обнаружение новой, необычно обогащенной железом (28.5 мас. % FeO) разновидности ссайбелиита, которой и посвящена настоящая статья. Для нее изучена кристаллическая структура, включая локализацию атомов водорода, и установлено, что Fe и Mg распределены между структурными позициями неравномерно.

### УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И МОРФОЛОГИЯ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОЙ РАЗНОВИДНОСТИ ССАЙБЕЛИИТА

Высокожелезистая разновидность ссайбелиита установлена нами в керне скважины, пробуренной на алмазном руднике Интернациональный, разрабатывающем кимберлитовую трубку Интернациональную в Мирнинском районе Республики Саха (Якутия), Россия. Образец для исследования был предоставлен геологом рудника А.Т. Курневым.

Трубка Интернациональная прорывает осадочный чехол, сложенный галогенно-карбонатными и терригенно-карбонатными породами раннекембрийского возраста.

В четырех свитах (нелбинская и юрегинская нерасчлененная, толбачанская и чарская) этих пород широко распространены пласты каменной соли мощностью от 1.5 до 30 м. Есть она и в самой трубке — в виде ксенолитов (от 0.5 м до нескольких метров), системы диагональных усадочных галитовых жил в эндоконтактной части и цемента автолитовых брекчий. В целом, контаминация кимберлитов эвапоритовым материалом характерна для ряда трубок Якутии (Корюлова et al., 2013).

Интересной особенностью трубки Интернациональной является присутствие небольших, но богатых проявлений боратной минерализации, приуроченных к контакту кимберлита со скоплениями галита. Ранее здесь из боратов был известен только екатеринит  $\text{Ca}_2(\text{B}_4\text{O}_7)(\text{Cl}, \text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образующий многочисленные гнезда и прожилки мощностью до 4.5 см, где с ним ассоциируют галит и серпентин (Никулин, Еремеев, 2011). Установленная нами высокожелезистая разновидность ссайбелиита приурочена к галит-екатеринитовой жиле. Она формирует в трещинах массивного сиренево-розового екатеринита прерывистые корочки площадью до  $1.5 \times 1.5$  см и толщиной до 0.5 мм. В этой же ассоциации находятся родственный брайанрулстониту недоизученный Са-борат, галит, серпентин, доломит, пирротин и халькопирит. Железистый ссайбелиит образует плотные розетки радиального строения диаметром до 3 мм, отдельные или, чаще, сросшиеся между собой. Они сложены грубообразованными игольчатыми кристаллами длиной до 1.5 мм и толщиной до 0.02 мм. Минерал полупрозрачный, имеет светло-зеленый цвет, а концы кристаллов иногда бесцветные или беловатые. Не вызывает сомнения, что эта минерализация имеет гидротермальную природу, а источником бора являются вмещающие эвапориты: так, в галитовой породе толбачанской свиты нами обнаружен кургантаит  $\text{SrCa}[\text{B}_3\text{O}_9]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

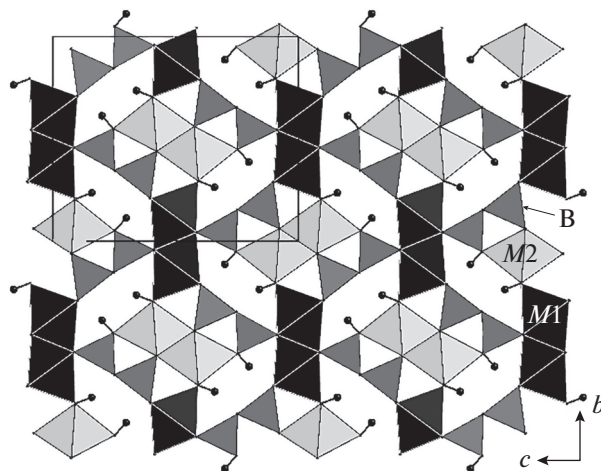
### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав высокожелезистой разновидности ссайбелиита из трубки Интернациональной определен методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV, оснащенный волновым спектрометром INCA-Wave 500. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 5 мкм. Эталоны: диопсид (Mg), Fe (Fe), BN (B). Содержания прочих элементов с атомными номерами >8 оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  прямым методом не определялось по причине дефицита чистого вещества, а было рассчитано по стехиометрии, с опорой на структурные данные.

Химический состав кристалла, для которого изучена структура (см. ниже), таков: MgO 25.52, FeO 28.45,  $\text{B}_2\text{O}_3$  36.84,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{расч}}$  9.42, сумма 100.23 мас. %. Эмпирическая формула, рассчитанная на  $\text{O}_4(\text{OH})_2$ , следующая:  $(\text{Mg}_{1.21}\text{Fe}_{0.76}^{2+})_{\Sigma 1.97}\text{B}_{2.02}\text{O}_4(\text{OH})_2$ .

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Изучение кристаллической структуры высокожелезистой разновидности ссайбелиита выполнено на монокристалле. Трехмерный набор дифракционных данных получен при комнатной температуре с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur S CCD на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) для половины сферы обратного пространства. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью пакета программ CrysAlis v. 1.171.39.46. Параметры моноклинной элементарной ячейки, уточненные с использованием 1006 отражений:  $a = 3.1714(2)$ ,  $b = 10.4561(7)$ ,  $c = 12.6498(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.548(7)^\circ$ ,  $V = 417.51(5) \text{ \AA}^3$ . Кристаллическая структура определена на основе прямых методов в рамках пространственной группы  $P2_1/c$  и уточнена в ани-



**Рис. 1.** Кристаллическая структура железистой разновидности ссайбелиита, проекция вдоль оси  $a$ . Атомы водорода показаны маленькими черными шариками.

**Fig. 1.** Crystal structure of the  $\text{Fe}^{2+}$ -rich variety of szaibélyite projected along the  $a$  axis. Hydrogen atoms are shown as small black circles.

зотропном приближении параметров смещений атомов с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015). Атомы водорода ОН-групп локализованы на разностном синтезе и уточнены с ограничением расстояния О-Н 0.90(1) Å. Заключительный фактор расходимости составил 0.0573 для 751 независимого отражения с  $I > 2\sigma(I)$ . Координаты атомов, параметры их смещений и заселенность позиций приведены в таблице.

Как и у типичного, практически чисто магниального ссайбелиита (Peng et al., 1963; Takeuchi, Kudoh, 1975; Grice, 2008), в структуре изученной нами высокожелезистой разновидности этого минерала (рис. 1) выделяются две кристаллографически неэквивалентные октаэдрически координированные позиции  $M$ . В нашем образце они

**Таблица 1.** Координаты ( $x, y, z$ ), параметры смещений ( $U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$ ) атомов и заселенность позиций (s. o. f.) в структуре железистой разновидности ссайбелиита

**Table 1.** Coordinates ( $x, y, z$ ), equivalent displacement parameters ( $U_{\text{eq}}, \text{Å}^2$ ) of atoms and site occupancy factors (s. o. f.) in the crystal structure of  $\text{Fe}^{2+}$ -rich variety of szaibélyite

Позиция	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{экв}}$	s.o.f.
$M(1)$	0.2361(3)	0.13747(8)	0.50434(7)	0.0068(3)	$\text{Fe}_{0.507(8)}\text{Mg}_{0.493(8)}$
$M(2)$	0.7120(4)	0.42122(11)	0.41180(8)	0.0073(4)	$\text{Mg}_{0.727(7)}\text{Fe}_{0.273(7)}$
$B(1)$	0.7612(18)	0.1670(5)	0.1388(4)	0.0101(12)	1
$B(2)$	0.617(2)	0.0465(5)	0.3064(5)	0.0136(13)	1
$O(1)$	0.7798(11)	0.0611(3)	0.0765(2)	0.0109(9)	1
$O(2)$	0.7759(11)	0.2898(3)	0.1020(2)	0.0115(8)	1
$O(3)$	0.7198(11)	0.1536(3)	0.2482(2)	0.0134(8)	1
$O(4)$	0.6078(12)	0.4494(3)	0.2470(3)	0.0143(9)	1
$H(4)$	0.65(3)	0.387(4)	0.201(4)	0.07(3)*	1
$O(5)$	0.7199(11)	0.0429(3)	0.4139(3)	0.0125(8)	1
$O(6)$	0.2096(11)	0.2947(3)	0.4077(2)	0.0102(8)	1
$H(6)$	0.18(2)	0.264(5)	0.3411(19)	0.05(2)*	1

\*  $U_{\text{изо}}$ .

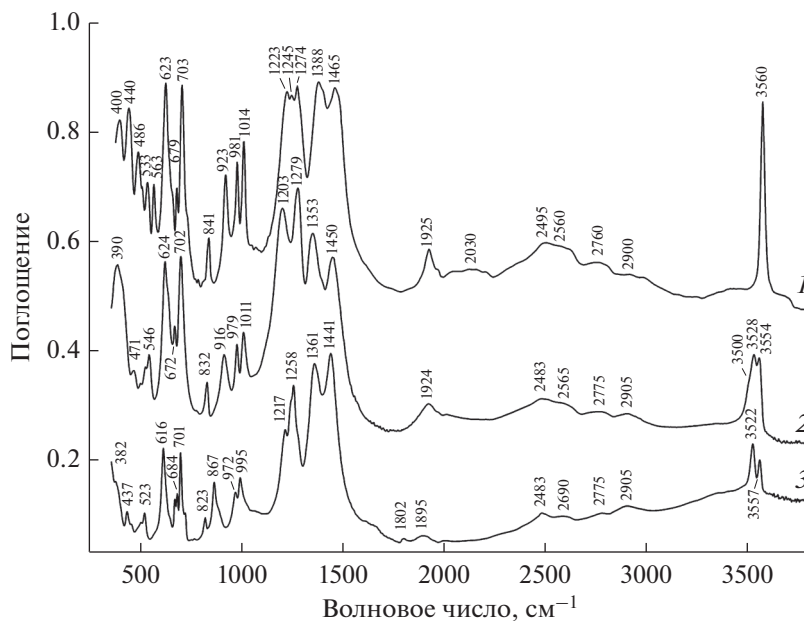
совместно заселены катионами Mg и Fe. Октаэдры  $M(1)O_5(OH)$ , соединяясь друг с другом через общие ребра, образуют двойные цепочки, вытянутые вдоль оси *a*. Аналогичным образом построены цепочки из октаэдров  $M(2)O_3(OH)_3$ . Чередующиеся цепочки  $M(1)$ - и  $M(2)$ -октаэдров сочленяются между собой через общие вершины O(6), представленные OH-группами. Сформированные таким образом октаэдрические слои, компланарные (001), объединяются друг с другом через диборатные группы  $B_2O_4(OH)$ , каждая из которых образована двумя вершинно-связанными треугольниками  $B(1)O_3$  и  $B(2)O_2(OH)$ . Согласно классификации, предложенной в работе (Grice et al., 1999), фундаментальный строительный блок (fundamental building block – FBB) в структуре ссайбелиита может быть представлен с помощью кода 2Δ:2Δ.

Октаэдрически координированные позиции  $M(1)$  и  $M(2)$  в структуре высокожелезистой разновидности ссайбелиита заселены по-разному: позиция  $M(1)$  заполнена  $Fe^{2+}$  и Mg приблизительно в равных количествах:  $Fe_{0.507(8)}Mg_{0.493(8)}$ , в то время как позиция  $M(2)$  отчетливо Mg-доминантная:  $Mg_{0.727(7)}Fe_{0.273(7)}$ . Октаэдр  $M(1)O_6$  немного крупнее, чем  $M(2)O_6$ ; расстояния  $M(1)–O$  варьируют в пределах от 2.046(3) до 2.231(3) Å (среднее 2.144 Å), а объем октаэдра составляет 13.0 Å<sup>3</sup>. В октаэдре  $M(2)O_6$  вариации величины  $M(2)–O$  характеризуются пределами 2.064(4)–2.171(4) Å (среднее 2.106 Å), а объем октаэдра равен 12.2 Å<sup>3</sup>. Эти цифры хорошо согласуются со значениями ионных радиусов для октаэдрически координированных катионов  $Mg^{2+}$  (0.72 Å) и  $Fe^{2+}$  (0.78 Å) (Shannon, 1976) и однозначно говорят о том, что железо в исследуемом минерале двухвалентно. Отметим, что в структурно изученном Mg-содержащем суссексите с составом  $(Mn_{1.81}^{2+}Mg_{0.19})B_2O_4(OH)_2$  (Hoffmann, Armbruster, 1995) в позиции  $M(2)$  также находится больше Mg, чем в  $M(1)$ . Развернутая структурная формула высокожелезистой разновидности ссайбелиита из трубки Интернациональной такова:  $M(1)(Fe_{0.51}^{2+}Mg_{0.49})^{M(2)}(Mg_{0.73}Fe_{0.27}^{2+})(OH)[B_2O_4(OH)]$  ( $Z = 4$ ). Она очень близка к формуле, рассчитанной из данных электронно-зондового анализа.

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектры порошков минералов группы ссайбелиита, запрессованных в таблетки с KBr (рис. 2), сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 см<sup>-1</sup>, при разрешающей способности 4 см<sup>-1</sup> и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают найденное в результате рентгеноструктурного анализа распределение катионов по октаэдрическим позициям. В спектре практически чисто магnezияльного ссайбелиита (кривая 1 на рис. 2) присутствуют полосы при 3560 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям основных OH-групп, координированных тремя катионами  $Mg^{2+}$  (локальная ситуация  $HO \cdots^{M1}Mg^{M2}Mg^{M2}Mg$ ) и серия полос в диапазоне 1900–3000 см<sup>-1</sup>, относящихся к колебаниям протона группы В–ОН в различных локальных состояниях. В структуре высокожелезистой разновидности ссайбелиита локальные ситуации  $HO \cdots^{M1}Mg^{M2}Mg^{M2}Mg$ ,  $[HO \cdots^{M1}Fe^{M2}Mg^{M2}Mg + HO \cdots^{M1}Mg^{M2}Mg^{M2}Fe]$  и  $[HO \cdots^{M1}Fe^{M2}Mg^{M2}Fe + HO \cdots^{M1}Mg^{M2}Fe^{M2}Fe]$  реализуются с вероятностями около 26, 46 и 24% соответственно. Этим ситуациям отвечают полосы при 3554 и 3528 см<sup>-1</sup> и плечо при 3500 см<sup>-1</sup> соответственно (кривая 2 на рис. 2). Вероятность ситуации  $HO \cdots^{M1}Fe^{M2}Fe^{M2}Fe$  составляет около 4%. Ей отвечает слабое поглощение, вносящее вклад в крыло полосы O–H-валентных колебаний около 3470 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 2.** ИК-спектры чисто магниального ссайбелиита из борного месторождения Кэбиринья, хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия (1), изученной в настоящей работе высокожелезистой разновидности ссайбелиита из тр. Интернациональной (2) и Mg-содержащего суссексита с атомным отношением Mn : Mg  $\approx$  3 : 1 из рудника Гонцен, Санкт-Галлен, Швейцария (3).

**Fig. 2.** IR absorption spectra of the Mg-pure saibélyite from the Kebirin'ya boron deposit, Tas-Khayakhtakh Ridge, Polar Yakutia (1), the studied Fe<sup>2+</sup>-rich variety of saibélyite from the Internatsional'naya kimberlite pipe (2) and the Mg-bearing sussexite with the ratio Mn : Mg  $\approx$  3 : 1 from the Gonzen mine, St-Gallen, Switzerland (3).

Остальные полосы в ИК-спектре железистой разновидности ссайбелиита относятся к В–О-валентным (в диапазоне 1200–1500 см<sup>-1</sup>), В–О–Н- и (Mg, Fe)–О–Н-деформационным (800–1100 см<sup>-1</sup>), О–В–О-деформационным (500–800 см<sup>-1</sup>) и (Mg, Fe)–О валентным (ниже 500 см<sup>-1</sup>) колебаниям.

ИК-спектр Mg-содержащего суссексита (кривая 3 на рис. 2) близок к спектру высокожелезистой разновидности ссайбелиита. Главное различие между ними заключается в распределении интенсивностей полос в области В–О-валентных колебаний. Предположительно, высокая интенсивность полос при 1203 и 1279 см<sup>-1</sup> в спектрах чисто магниального ссайбелиита и его высокожелезистой разновидности обусловлена резонансом Ферми с обертоном полосы при 623–624 см<sup>-1</sup>. Это предположение подтверждается более сильным, по сравнению с суссекситом, расщеплением полос в интервале 1200–1300 см<sup>-1</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые обнаружена высокожелезистая разновидность ссайбелиита. В ней установлено 28.5 мас. % FeO, тогда как содержание этой примеси, ранее достоверно фиксировавшееся в этом минерале, не превышало 3.2 мас. %. Среди синтетических соединений такой борат также неизвестен. Рассчитанная по результатам электронно-зондового анализа эмпирическая формула изученного образца (Mg<sub>1.21</sub>Fe<sub>0.76</sub><sup>2+</sup>)<sub>Σ1.97</sub>B<sub>2.02</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> весьма близка к

формуле, выведенной независимо из результатов структурного уточнения –  $(\text{Mg}_{1.22}\text{Fe}_{0.78}^{2+})_{\Sigma 2}\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ , что подтверждает корректность полученных данных. Катионы Mg и  $\text{Fe}^{2+}$  в высокожелезистом ссайбелиите распределены по двум октаэдрическим позициям неравномерно, демонстрируя существенную степень упорядочения. Установленное в результате рентгеноструктурного анализа распределение магния и железа по двум октаэдрическим позициям подтверждается данными ИК-спектроскопии. Таким образом, эта разновидность минерала, имеющая структурную формулу  $M^{(1)}(\text{Fe}_{0.51}^{2+}\text{Mg}_{0.49})^{M(2)}(\text{Mg}_{0.73}\text{Fe}_{0.27}^{2+})(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$ , является в кристаллохимическом отношении пограничной, переходной к гипотетическому Mg-Fe-упорядоченному ссайбелиитоподобному борату с формулой конечного члена  $\text{MgFe}^{2+}(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$ .

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00332. ИК-спектроскопическое исследование осуществлено в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета ААА-А19-119092390076-7.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М.* Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, **1990**. 344 с.  
*Григорьев А.П., Бровкин А.А., Некрасов И.Я.* О новой разновидности ашарита // ДАН СССР. **1966**. Т. 166. № 4. С. 937–940.  
*Малинко С.В., Халтурина И.И., Озол А.А., Бочаров В.М.* Минералы бора. Справочник. М.: Недра, **1991**. 232 с.  
*Никулин И.И., Еремеев Р.В.* Новые находки скатеринита в кимберлитах Западной Якутии // Вестник Воронежского гос. ун-та, серия геология. **2011**. № 1. С. 95–102.

### THE NEW $\text{Fe}^{2+}$ -RICH VARIETY OF SZAIBÉLYITE AND ITS CRYSTAL-CHEMICAL PECULIARITIES

N. V. Zubkova<sup>a,\*</sup>, I. V. Pekov<sup>a</sup>, N. V. Chukanov<sup>b</sup>, I. I. Chaikovskiy<sup>c</sup>,  
 V. O. Yapaskurt<sup>a</sup>, and D. Yu. Pushcharovskiy<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia

<sup>c</sup>Mining Institute, Urals Branch RAS, Perm, Russia

\*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

A new, unusually  $\text{Fe}^{2+}$ -enriched variety of szaibélyite has been found in the hydrothermal assemblage in the contact zone between kimberlite and a halite rock in the International'naya kimberlite pipe, Sakha (Yakutia) Republic, Russia. The mineral forms light-green crusts up to  $1.5 \times 1.5 \times 0.05$  cm inside fractures in ekaterinite aggregates. Its chemical composition (electron microprobe,  $\text{H}_2\text{O}$  calculated by stoichiometry) is: MgO 25.52, FeO 28.45,  $\text{B}_2\text{O}_3$  36.84,  $\text{H}_2\text{O}$  9.42, total 100.23 wt. %; the empirical formula:  $(\text{Mg}_{1.21}\text{Fe}_{0.76}^{2+})_{\Sigma 1.97}\text{B}_{2.02}\text{O}_4(\text{OH})_2$ . The IR spectrum is given and discussed. The crystal structure of the  $\text{Fe}^{2+}$ -rich szaibélyite variety is solved based on single-crystal XRD data;  $R = 5.73\%$ . The mineral is monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 3.1714(2)$ ,  $b = 10.4561(7)$ ,  $c = 12.6498(9)$  Å,  $\beta = 95.548(7)^\circ$ , and  $V = 417.51(5)$  Å<sup>3</sup>. Mg and  $\text{Fe}^{2+}$  cations are partially ordered between two octahedral sites, the structural formula is:  $(\text{Fe}_{0.51}^{2+}\text{Mg}_{0.49})(\text{Mg}_{0.73}\text{Fe}_{0.27}^{2+})(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$  ( $Z = 4$ ).

**Keywords:** szaibélyite, borate mineral, crystal structure, IR spectrum, International'naya kimberlite pipe

## REFERENCES

- Aleksandrov S.M.* Geochemistry of Formation of Skarns and Ores in Dolomites. Moscow: Nauka, **1990**. 344 p. (in Russian)
- Grice J.D.* Szaibelyite: crystal structure analysis and hydrogen bonding. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. P. 671–677.
- Grigoriev A.P., Brovkin A.A., Nekrasov I.Ya.* On new variety of ascharite. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1966**. Vol. 166. N 4. P. 937–940 (in Russian).
- Hoffmann C., Armbruster T.* Crystal structure of a (001) twinned sussexite  $Mn_2B_2O_4(OH)_2$  from the Kalahari Manganese Field South Africa. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen.* **1995**. Vol. 75. P. 123–133.
- Jiang S.-Y., Palmer M.R., Peng Q.-M., Yang J.-H.* Chemical and stable isotopic compositions of Proterozoic metamorphosed evaporites and associated tourmalines from the Houxianyu borate deposit, eastern Liaoning, China. *Chem. Geol.* **1997**. Vol. 135. P. 189–211.
- Kopylova M.G., Kostrovitsky S.I., Egorov K.N.* Salts in southern Yakutian kimberlites and the problem of primary alkali kimberlite melts. *Earth-Sci. Rev.* **2013**. Vol. 119. P. 1–16.
- Malinko S.V., Khalturina I.I., Ozol A.A., Bocharov V.M.* Minerals of Boron. Handbook. Moscow: Nedra, **1991**. 232 p. (in Russian).
- Marincea S.* New data on szaibelyite from the type locality, Baita Bihor, Romania. *Canad. Miner.* **2001**. Vol. 39. P. 111–127.
- Nikulin I.I., Ereemeev R.V.* New finds of ekaterinite in kimberlites of Western Yakutia. *Voronezh State Univ. Geol. Bull.* **2011**. No 1. P. 95–102 (in Russian).
- Palache C., Berman H., Frondel C.* The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, Yale University 1837–1892, Volume II. John Wiley and Sons, Inc., New York, **1951**, 7th edition, revised and enlarged.
- Peng C.-T., Wu C.-J., Chang P.-H.* Crystal structure of szaibelyite. *Scientia Sinica.* **1963**. Vol. 12. P. 1761–1764.
- Schaller W.T.* The identity of ascharite, camsellite and  $\beta$ -ascharite with szaibelyite; and some relationships of the magnesium borate minerals. *Amer. Miner.* **1942**. Vol. 27. P. 467–486.
- Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **1976**. Vol. A32. P. 751–767.
- Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.
- Takeuchi Y., Kudoh Y.* Szaibelyite,  $Mg_2(OH)[B_2O_4(OH)]$ . Crystal structure, pseudosymmetry, and polymorphism. *Amer. Miner.* **1975**. Vol. 60. P. 273–279.