

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.73

© 1995 г.

Д. чл. С. В. МАЛИНКО, С. АНИЧИЧ, Д. ЙОКСИМОВИЧ, А. Е. ЛИСИЦЫН,  
д. чл. Г. И. ДОРОХОВА, д. чл. М. А. ЯМНОВА, д. чл. В. В. ВЛАСОВ, А. А. ОЗОЛ

### СТУДЕНИЦИТ $\text{NaCa}_2[\text{B}_9\text{O}_{14}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ БОРАТ ИЗ СЕРБИИ, ЮГОСЛАВИЯ<sup>1</sup>

S. V. MALINKO, S. ANICHICH, D. YOKSIMOVICH, A. E. LISITSYN, G. I. DOROKHOVA,  
M. A. YAMNOVA, V. V. VLASOV, A. A. OZOL. STUDENITSITE  $\text{NaCa}_2[\text{B}_9\text{O}_{14}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  —  
THE NEW BORATE FROM SERBIA, YUGOSLAVIA

The new borate has been discovered in the newly prospected volcanogenic-sedimentary boron deposit situated in 280 km to the South from Belgrade (Yugoslavia). Studentisite occurs in borate ore lens within beds of clay rocks containing carbonate-bearing and tufogenic material. It associates with colemanite, howlite, ulexite, pentahydroborite and forms intergrowths of flattened wedge-shaped crystals up to 5 mm lengthwise with hatched faces. The mineral is transparent, its colour varies from practically colourless to the light dirty-yellow. It was named after the place of finding — not far from the well known Serbian cloister Studentitsa.

Новый водный натриево-кальциевый борат — студеницит (studentisite)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  обнаружен геологом геозавода «Неметаллы», г. Белград, Стояном Аничичем в вулканогенно-осадочных месторождениях Побрджски Поток и Писканя приблизительно в 280 км южнее г. Белграда, вблизи горного городка Балевац, на берегу реки Ибар. Изучение минерала, результаты которого приводятся в данной статье, производилось во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья (ВИМС), г. Москва, Московском государственном университете и Центральном научно-исследовательском институте геологии нерудных полезных ископаемых (ЦНИИГеолнеруд), г. Казань. Новому борату присвоено название по месту находки — вблизи известного сербского монастыря Студеница, основанного в XII веке и находящегося под охраной ЮНЕСКО.

Месторождения, в рудах которых установлен новый борат, находятся в западной Сербии и приурочены к цепи континентальных осадочных бассейнов, расположенных вдоль Балканского полуострова на востоке Средиземноморского региона. Эти бассейны сформировались в результате интенсивного олигоцен-плиоценового тектогенеза. Один из них — Ярандольский миоценовый озерный бассейн площадью до 200 км<sup>2</sup>, в котором установлены боратовые месторождения, сложен магнетитовыми залежами, содержащими боратовые слси и угольные пропластки, перемежающиеся с обогащенными анальцимом туфогенными породами, глинами и мергелями. Эти образования подстилаются домиоценовым основанием, в котором преобладают мезозойские серпентиниты и доломиты. Субсеквентный олигоцен-плиоценовый вулканизм и тектоническая деятельность сформировали здесь озерную фацию неогеновых вулканогенно-осадочных образований мощностью 850 м, местами до 1500 м. В течение миоцена образо-

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 14 марта 1994 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 22 августа 1994 г.

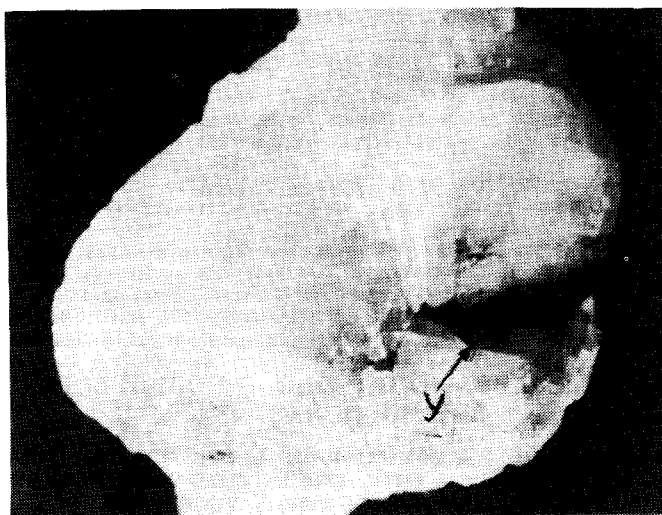


Рис. 1. Обломок сростка кристаллов студеницита из керна.  
У — обособление черного углеродистого вещества по трещинке в студениците. Увел. 4.

Fig. 1. Fragment of the studentite crystal joint from a drill-core.

вание этой осадочной толщи сопровождалось вулканическими актами, выраженными в прорывах потоков андезитовой лавы, образовании брекчий и агломератов. В результате крайне разнообразных условий седиментации вулканогенно-осадочная толща Ярандольского бассейна состоит из глинистых пород, в которые включены различные количества туфогенных и карбонатных осадков, углеподобных, магнезитовых и боратовых линз (Obradović, 1992).

Боратовые залежи в основном находятся в туфогенных и глинистых породах на различной глубине от дневной поверхности и имеют мощность от 1 до 12 м. Основными минералами бора в них являются колеманит и говлит. Характерно присутствие в ассоциации с боратами черных масс углеродистого вещества размерами в несколько сантиметров, а также тонких зеленоватых пленок, сложенных глинистыми минералами. Колеманит здесь образует крупные идиоморфные прозрачные бесцветные кристаллы, а также мелкозернистые агрегаты коричневого цвета и реже радиально-лучистые сростки. Говлит наблюдается в виде тонкозернистых молочно-белых матовых агрегатов, слагающих ботриодальные нодулы размерами до 50 см в диаметре внутри агрегатов глинистых минералов. Установлено более позднее образование говлита по отношению к колеманиту. В единичных случаях в вулканогенно-осадочных породах Ярандольского бассейна были установлены находки других боратов — сирлезита и люнебургита, выполняющих трещины в магнезитовых залежах.

Исследованные образцы размерами 2.5×3.0 и 1.5×1.5 см представлены обломками сростков кристаллов студеницита, отобранных из керна скважины на глубине порядка 100 м от поверхности (рис. 1). В сростках студеницит образует удлиненные уплощенно-клиновидные кристаллы до 5 мм в длину, без спайности, со штриховкой на гранях. Грани кристаллов студеницита шероховаты, лишены блеска. Кристаллы студеницита срастаются в единую монолитную массу, в которой макроскопически кроме него наблюдается лишь незначительное обособление черного углеродистого вещества (рис. 1).

Новый минерал характеризуется неравномерной окраской. В одном образце она изменяется от бесцветной до светло-серой и светлой грязно-желтой. Цвет в порошке белый. Блеск на сколах стеклянный. Просвечивает, в тонких сколах

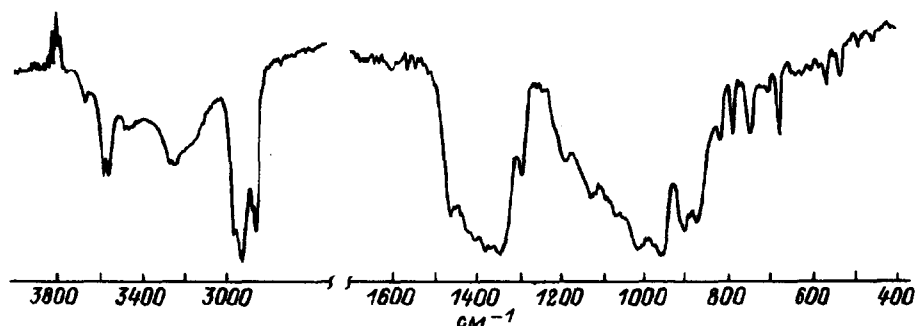


Рис. 2. ИК-спектр поглощения студеницита.

Fig. 2. IR absorption spectrum of studenitsite.

прозрачный. Спайность отсутствует. Твердость минерала была измерена Е. Г. Рябовой (ПТМ-3, тарированный по каменной соли, нагрузка 50 г, экспозиция 15 с,  $n = 5$ :  $H_{\text{ср}} = 527$  кг/мм<sup>2</sup>,  $H_o = 5.7$ ;  $H_{\text{мин}} = 512$  кг/мм<sup>2</sup>,  $H_o = 5.6$ ;  $H_{\text{макс}} = 550$  кг/мм<sup>2</sup>,  $H_o = 5.7$ ).

Минерал очень хрупкий. Плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания, 2.29(2) г/см<sup>3</sup>, вычисленная 2.34 г/см<sup>3</sup>. С водой не взаимодействует. Медленно растворяется в разбавленных HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Не люминесцирует в ультрафиолетовых и катодных лучах.

Минерал двуосный, оптически положительный.  $2V = 54(2)^\circ$ . Показатели преломления измерены иммерсионным методом в белом свете:  $n_p = 1.532(2)$ ,  $n_m = 1.538(2)$ ,  $n_g = 1.564(2)$ . Дисперсия оптических осей  $r > v$ , средняя. Удлинение положительнос.  $Ng = X$ ;  $Np = Y$ ;  $Nm \wedge Z = 10^\circ$ . Плоскость оптических осей  $NgNp$ .

ИК-спектр поглощения студеницита (рис. 2) состоит из следующего набора полос поглощения (см<sup>-1</sup>): 450, 480, 525, 560, 670, 695, 740, 780, 815, 870, 900, 960, 1015, 1060, 1120, 1185, 1290, 1340, 1375, 1420, 1455, 1590, 1665, 3150, 3230, 3450, 3540, 3570, 3650. В области колебаний тетраэдрических связей  $VO_4$  (850—900 и 950—1100 см<sup>-1</sup>) наблюдаются четко выраженные полосы поглощения. В области колебаний связей  $VO_3$  (1300—1450 см<sup>-1</sup>) отдельные полосы поглощения разрешены значительно слабее. Четко проявлены полосы поглощения, обусловленные кристаллографически неэквивалентными ОН-группами (3540, 3570, 3650 см<sup>-1</sup>), кроме того, отмечаются широкие полосы поглощения, связанные с присутствием кристаллизационной (структурной) воды.

На термограмме студеницита (термический анализ выполнен Р. Н. Юдиным) проявлены три хорошо выраженных эндотермических эффекта (рис. 3). Первый из них — резкая эндотермическая реакция, обозначенная раздвоенным пиком с максимумами при 435° и более ярким — при 470°. Эта реакция сопровождается соответствующим минимумом на кривой ДТГ, а также большим уступом на термогравиметрической кривой, фиксирующим потерю массы около 15%. Второй эффект фиксирует менее выраженную эндотермическую реакцию пологим максимумом при 605 °С на кривой ДТА, он не сопровождается потерей массы. Третий эффект — эндотермическая реакция при 780 °С. По-видимому, первая и наиболее ярко выраженная эндотермическая реакция связана с потерей воды в минерале — кристаллизационной (пик с максимумом при 435 °С на кривой ДТА) и гидроксильной (при 470°). Общая потеря массы при термическом анализе (около 15%) полностью относится к этой эндотермической реакции и близка содержанию воды в минерале, определяемому химическим анализом (13.64%). Эндотермическая реакция на кривой ДТА, характеризующаяся пологим пиком с максимумом при 605 °С, по-видимому, обусловлена некоторыми

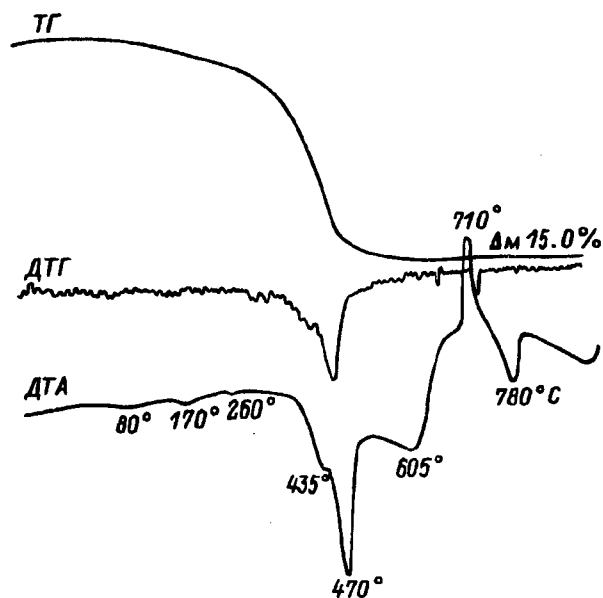


Рис. 3. Дериватограмма студеницита. Термоанализатор «Термофлекс», навеска 30 мг, в интервале 20—1000 °С.

Fig. 3. Derivatogram of studenitsite («Thermoflex», weight 30 mg,  $T_{\max} = 1000$  °C).

структурными изменениями минерала, в то время как эндотермический пик при 780 °С фиксирует процесс его плавления.

Слабые эндотермические реакции, отмечаемые на термограмме незначительными пиками при более низких температурах (80, 170 и 260 °С), по-видимому, связаны с диссоциацией других водных боратов, образующих неотдели-

Таблица 1

Сферические координаты ( $\varphi$  и  $\rho$ ) граней простых форм кристалла студеницита  
 $(a:I:c)_{\text{теор}} = 0.9144:1:0.8370$   
 $(a:I:c)_{\text{эксп}} = 0.933:1:0.843$

Spherical coordinates ( $\varphi$ ,  $\rho$ ) of faces on the crystal simple forms

Простые формы		Сферические координаты (град)			
буквенное обозначение	{hkl}	экспериментальные		теоретические	
		$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
$a^*$	100	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'
$c$	001	90°00'	9°29'	90°00'	9°29'
$d$	011	11°15'	40°41'	11°17'	40°29'
$e^*$	012	22°	24°	21°45'	24°16'
$f^*$	110	46°	90°	47°57'	90°00'
$o$	111	52°06'	52°55'	52°36'	54°02'

Примечание. Звездочкой (\*) отмечены грани, измерение которых проведено по отблеску (точность  $\pm 2^\circ$ ). Геометрические константы  $a:I:c$  рассчитаны по  $\varphi$  и  $\rho$  {011} и {111}.

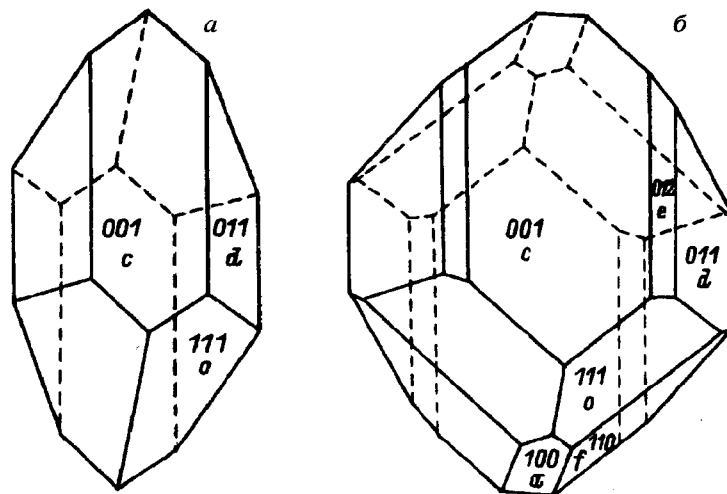


Рис. 4. Кристаллы студеницита.

*a* — облик изученного кристалла, *б* — идеализированный вид кристалла студеницита.

Fig. 4. Studenitsite crystals: general view of a studied crystal (*a*) and its idealized habit (*b*).

мую механическую примесь в студениците, о чем подробнее будет сказано ниже. Кроме эндотермических реакций на термограмме студеницита ярко выражена экзотермическая реакция с максимумом при 710 °С, очевидно связанная с так называемой боратовой перегруппировкой, т. е. перестройкой кристаллической структуры, что свойственно большинству водных боратов при повышенных температурах.

Морфология кристаллов студеницита изучена для 6 зерен этого минерала со следами огранки размерами до 2 мм. Облик кристаллов уплощенно-клиновидный с удлинением вдоль оси *X* и некоторым уплощением вдоль оси *Z*. Результаты гониометрических измерений, проведенных на приборе ZRG-3, представлены в виде сферических координат в табл. 1.

На всех изученных кристаллах наиболее полно развиты грани пинакоида {001} и призм {011} и {111} (рис. 4, *a*). Именно эти грани дали при измерениях качественные сигналы. Они же определяют пинакоидально-призматический габитус кристаллов. На трех кристаллах отмечены следы граней, которым в ходе теоретических расчетов и при сопоставлении со структурными данными приписаны символы {100}, {110} и {012}. На рис. 4, *б* представлен идеализированный вид кристалла с полным набором всех простых форм.

Химический состав студеницита изучен С. П. Пурусовой методом микрохимического анализа (табл. 2) для образца, предварительно исследованного физическими, оптическими и рентгеновскими методами.

Как видно из табл. 2, химический состав нового минерала хорошо рассчитывается на эмпирическую формулу  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Рентгенографическое и рентгеноструктурное исследование студеницита выполнено Н. А. Ямной, Ю. К. Егоровым-Тисменко и Д. Ю. Пушаровским. Для монокристалльного рентгеноструктурного анализа был отобран кристалл с линейными размерами 0.40×0.50×0.80 мм. Размеры и симметрия элементарной ячейки (Лауэ-класс  $2m$ ) были определены методом лауэ-качания и уточнены на автодифрактометре РІ Syntex ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, плоский графитовый монохроматор):  $a = 11.4994(8)\text{Å}$ ,  $b = 12.5878(9)\text{Å}$ ,  $c = 10.5297(7)\text{Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99.423(6)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1503.6(3)\text{Å}^3$ . Сингония моноклиная, пространствен-

Т а б л и ц а 2

Химический состав студеницита  
 Chemical composition of studenitsite (% wt)

Компонент	Мас. %	Коэффициент в формуле $K = 24$	Теоретический состав, %
SiO <sub>2</sub>	0.09		
TiO <sub>2</sub>	Не обн.		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05		
MnO	0.01		
CaO	20.84	3.92~4	21.20
MgO	0.02		
SrO	0.09		
Na <sub>2</sub> O	5.96	1.01~1	5.87
K <sub>2</sub> O	0.08		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.64	9.02~9	59.30
CO <sub>2</sub>	Не обн.		
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	" "		
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	13.64	7.98~8	13.63
С у м м а	100.47		100.0

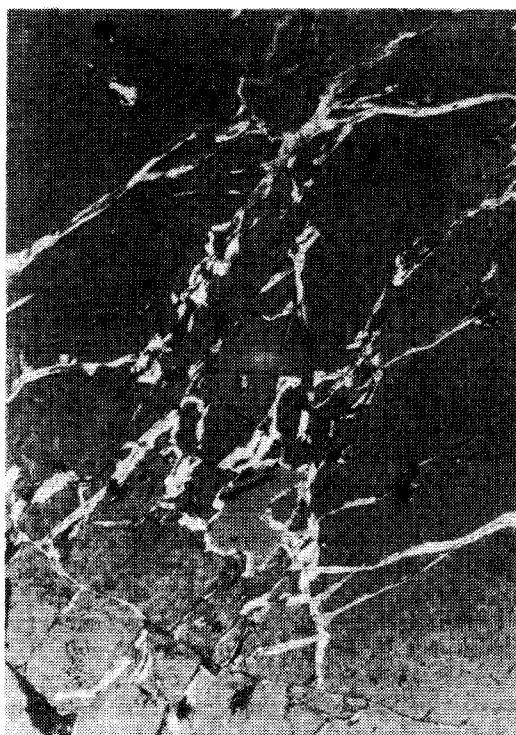


Рис. 5. Нитевидные прожилки пентагидроборита (светлое) в кристаллах студеницита (серое). Николь скрещены, увел. 60.

Fig. 5. Threadlike veinlets of pentahydroborite (light) in studenitsite crystals (gray); ×60, with analyzer.

Результаты расчета порошкограммы студеницита  
X-ray powder analysis data on studenitsite

<i>l</i>	<i>d</i> <sub>ИЗМ</sub>	<i>d</i> <sub>ВЫЧ</sub>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>ИЗМ</sub>	<i>d</i> <sub>ВЫЧ</sub>	<i>hkl</i>
66	5.41	5.36	021	11	2.330	2.326	304
57	5.20	5.21	002	23	2.282	2.280	124
18	5.05	5.06	10 $\bar{2}$	15	2.234	2.228	431
3	4.82	4.80	012	59	2.210	2.208	034
11	4.72	4.71	121	8	2.159	2.158	25 $\bar{2}$
56	4.20	4.21	220	10	2.114	2.114	511
10	4.09	4.08	22 $\bar{1}$			2.113	134
5	4.01	4.00	02 $\bar{2}$	8	2.093	2.094	40 $\bar{1}$
17	3.94	3.94	12 $\bar{2}$	12	2.078	2.080	43 $\bar{3}$
20	3.90	3.89	031			2.076	243
7	3.43	3.42	212	32	1.974	1.973	025
89	3.35	3.35	11 $\bar{3}$	43	1.960	1.964	502
59	3.27	3.26	032			1.960	53 $\bar{2}$
15	3.08	3.07	11 $\bar{3}$	9	1.899	1.906	44 $\bar{3}$
100	3.04	3.04	12 $\bar{3}$			1.898	162
1	2.948	2.946	14 $\bar{1}$	12	1.869	1.870	344
8	2.883	2.877	141			1.870	35 $\bar{3}$
11	2.849	2.836	400	11	1.845	1.847	51 $\bar{4}$
17	2.790	2.786	41 $\bar{1}$	10	1.839	1.840	540
5	2.723	2.725	31 $\bar{3}$			1.835	215
30	2.692	2.692	042	5	1.819	—	—
		2.681	40 $\bar{2}$	7	1.796	—	—
15	2.625	2.632	331	4	1.729		
22	2.467	2.466	42 $\bar{2}$	8	1.714		
15	2.449	2.447	051	4	1.687		
				3	1.573		

ная группа  $R_{121}/c_1$ . Рентгенограмма порошка (табл. 3) хорошо индицируется на основе найденных параметров элементарной ячейки.

Структура минерала расшифрована на автодифрактометре PI Syntex прямым методом по программе MULTAN до *R*-фактора 5.1 % и в полном виде рассмотрена в статье (Ямнова и др., 1993). Ей соответствует структурная формула студеницита  $NaCa_2[V_6O_{14}(OH)_4] \cdot 2H_2O$  ( $Z=4$ ,  $d_{ВЫЧ}=2.34$  г/см<sup>3</sup>).

Основу кристаллической структуры студеницита составляют параллельные (001) ажурные борокислородные слои состава  $[V_6O_{14}(OH)_4]^{5-}$  из пяти В-тетраэдров и четырех В-треугольников. В этих слоях можно выделить два фрагмента: тетраборатную группу из двух В-тетраэдров и двух В-треугольников с формулой  $[B_4O_6(OH)_6]^{2-}$ , характерную для большого числа боратов, и цепочку из трех В-тетраэдров и двух В-треугольников с формулой  $[B_5O_8(OH)_2]^{3-}$ , которая в виде островного радикала присутствует в структуре улексита  $NaCa \cdot [B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$  и в виде бесконечных цепочек — в структуре пробертита  $CaNa[B_5O_7(OH)_4] \cdot 3H_2O$ .

При наблюдении в шлифах в скрещенных николях четко различается внутреннее блочное строение кристаллов студеницита, выражающееся в неравномерном угасании слагающих их блоков, имеющих характерные ромбовидные сечения. К границам этих блоков часто приурочены тончайшие трещинки, по которым нередко развиваются более поздние бораты — улексит, колеманит и пентагидроборит. Пентагидроборит слагает обычно мономинеральные нитевид-

ные ветвящиеся прожилки, образованные по подобным трещинкам (рис. 5). Улексит наблюдается в виде мономинеральных более мощных прожилков, толщина которых достигает первых десятых долей миллиметра. Иногда к прожилкам приурочены радиально-лучистые разрастания игольчатых кристаллов улексита. Обособления тонкозернистого колеманита иногда встречаются в составе колеманито-пентагидроборитовых прожилков в кристаллах студеницита. Диагностика пентагидроборита, улексита и колеманита в кристаллах студеницита произведена оптическим путем и подтверждена рентгенографически. Следует полагать, что отмеченные выше незначительные эндотермические реакции при 80, 170 и 260 °С на термограмме студеницита обусловлены незначительными примесями пентагидроборита, улексита и колеманита в анализированном материале.

Эталонный образец студеницита передан на хранение в Минералогический музей РАН имени А. Е. Ферсмана, г. Москва.

Авторы пользуются возможностью выразить благодарность за участие в изучении нового бората С. П. Пурусовой, Е. Г. Рябевой, Р. Н. Юдину, Г. К. Кривоконевой, Е. И. Варфоломеевой, а также Е. А. Обрадович за любезное содействие данному исследованию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 95-05-14034).

#### Список литературы

Ямнова Н. А., Егоров-Тисменко Ю. К., Пуцаровский Д. Ю., Милинко С. В., Дорохова Г. И. Кристаллическая структура нового природного Na, Ca-гидробората  $\text{NaCa}_2[\text{B}_9\text{O}_{14}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Кристаллография. 1993. Т. 38. Вып. 6. С. 71—76.

Obrađović J., Stomatakis M. G., Aničić S., Economou G. S. Borate and borosilicate deposits in the miocene Yarandol basin, Serbia, Yugoslavia // Econ. Geol. 1992. Vol. 87. P. 2169—2174.

Всероссийский научно-исследовательский институт  
минерального сырья (ВИМС),  
Москва

Поступила в редакцию  
21 ноября 1994 г.

Центральный научно-исследовательский институт  
геологии нерудных полезных ископаемых  
(ЦНИИГеолнеруд),  
Казань  
Геозавод «Неметаллы»,  
Белград, Югославия