

Sharygin V. V., Pekov I. V., Zubkova N. V., Khomyakov A. P., Stoppa F., Pushcharovsky D. Yu. Umbrianite,  $K_7Na_2Ca_2[Al_3Si_{10}O_{29}]F_2Cl_2$ , a new mineral species from melilitolite of the Pian di Celle volcano, Umbria, Italy // *Canad. Miner.*, в печати.

Sheldrick G. M. SHELXS-97, a program for the solution of crystal structures. University of Gottingen, 1997a, Germany.

Sheldrick G. M. SHELXL-97, a program for crystal structure refinement. University of Gottingen, 1997b, Germany.

Zubkova N. V., Pekov I. V., Pushcharovsky D. Yu., Chukanov N. V. The crystal structure and refined formula of mountainite,  $KNa_2Ca_2[Si_8O_{19}(OH)] \cdot 6H_2O$  // *Zs. Krist.* **2009**. Vol. 224. P. 389—396.

Zubkova N. V., Filinchuk Ya. E., Pekov I. V., Pushcharovsky D. Yu., Gobechiya E. R. Crystal structures of shlykovite and cryptophyllite: comparative crystal chemistry of phyllosilicate minerals of the mountainite family // *Eur. J. Miner.* **2010**. Vol. 22(4). P. 547—555.

Поступила в редакцию  
7 декабря 2011 г.

УДК 549.6 (470.54)

ЗРМО, № 3, 2012 г.  
Zapiski RMO, N 3, 2012

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,\* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,\*\* Я. Е. ФИЛИНЧУК,\*\*\*  
А. Е. ЗАДОВ,\*\*\*\* Н. Н. КОНОНKOBA,\*\*\*\*\* С. Г. ЕПАНЧИНЦЕВ,\*\*\*\*\*  
П. КАДЕН,\*\*\*\*\* А. КУТЦЕР,\*\*\*\*\* Й. ГЁТТЛИХЕР\*\*\*\*\*

### КАСАТКИНИТ $Ba_2Ca_8B_5Si_8O_{32}(OH)_3 \cdot 6H_2O$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ БАЖЕНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ, РОССИЯ)<sup>1</sup>

\* Московский государственный университет, Геологический ф-т,  
119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: igorpekov@mail.ru

\*\* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка

\*\*\* Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Universite Catholique de Louvain,  
Place Louis Pasteur, B-1348, Louvain-la-Neuve, Belgium

\*\*\*\* НИИ «Теплохим», 127238 Москва, Дмитровское шоссе, 71

\*\*\*\*\* Институт геохимии и аналитической химии, 117975, Москва, ул. Косыгина, 19

\*\*\*\*\* 456574, Челябинская обл., с. Еманжелинка, ул. Фабричная 6-2

\*\*\*\*\* Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Nuclear Waste Disposal,  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

\*\*\*\*\* Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Synchrotron Radiation,  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Новый минерал касаткинит  $Ba_2Ca_8B_5Si_8O_{32}(OH)_3 \cdot 6H_2O$  установлен в полостях родингитов на Баженовском месторождении хризотил-асбеста, Средний Урал, Россия. Эмпирическая формула  $Na_{0.11}K_{0.18}Ba_{1.66}Ca_{7.84}B_{5.05}Al_{0.08}Si_{8.00}O_{31.80}(OH)_{3.06}F_{0.04} \cdot 6 \cdot 10H_2O$ . Моноклинный,  $P2_1/c$ ,  $P2/c$  или  $Pc$ ,  $a = 5.745(3)$ ,  $b = 7.238(2)$ ,  $c = 20.79(1)$  Å,  $\beta = 90.82(5)^\circ$ ,  $V = 864(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ . Название дано в честь российского минералога-любителя и коллекционера А. В. Касаткина (р. 1970), обнаружившего минерал. Эталонный образец передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве.

Ключевые слова: касаткинит, новый минерал, боросиликат, родингит, Баженовское месторождение, Урал.

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, Ya. E. FILINCHUK, A. E. ZADOV, N. N. KONONKOVA,

S. G. EPANCHINTSEV, P. KADEN, A. KUTZER, J. GÖTTLICHER. KASATKINITE,

$Ba_2Ca_8B_5Si_8O_{32}(OH)_3 \cdot 6H_2O$ , A NEW MINERAL FROM BAZHENOVSKOYE DEPOSIT

(THE MIDDLE URALS, RUSSIA)

The new mineral kasatkinite,  $Ba_2Ca_8B_5Si_8O_{32}(OH)_3 \cdot 6H_2O$ , has been found at the Bazhenovskoe chrysotile asbestos deposit, the Middle Urals, Russia. It occurs in cavities of rhodinites, in two associati-

<sup>1</sup> Новый минерал касаткинит и его название одобрены Комиссией по новым минералам РМО и утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов ММА 4 июля 2011 г., IMA No. 2011-045.

ons: 1) on prehnite, with pectolite, calcite and clinocllore; 2) on grossular, with diopside and pectolite. Kasatkinite forms spherulites or bunches up to 3 mm in size, sometimes combined in crusts. Its individuals are needle-shaped to hair-like, typically split, with polygonal cross-section, up to 0.5 mm (rarely, to 6 mm) in length and to 20 mkm in thickness. They consist of numerous misoriented needle-shaped crystal-subindividuals up to several dozens mkm long and no more than 1 mkm thick. Kasatkinite individuals are transparent, colorless, its aggregates are snow-white. The luster is vitreous or silky. Cleavage was not observed, the fracture is uneven or, in aggregates, splintery. Individuals are flexible and elastic. Mohs' hardness is 4–4½.  $D_{\text{meas}} = 2.95(5)$ ,  $D_{\text{calc}} = 2.89 \text{ g/cm}^3$ . Kasatkinite is optically biaxial (+),  $\alpha = 1.600(5)$ ,  $\beta = 1.603(2)$ ,  $\gamma = 1.626(2)$ ,  $2V_{\text{meas}} = 30(20)^\circ$ ,  $2V_{\text{calc}} = 40^\circ$ . IR spectrum is given. The  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectrum shows the presence of  $\text{BO}_4$  only, with absence of  $\text{BO}_3$  groups. Chemical composition of kasatkinite (wt %; electron microprobe,  $\text{H}_2\text{O}$  by gas chromatography); is:  $\text{Na}_2\text{O}$  0.23,  $\text{K}_2\text{O}$  0.57,  $\text{CaO}$  28.94,  $\text{BaO}$  16.79,  $\text{B}_2\text{O}_3$  11.57,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.28,  $\text{SiO}_2$  31.63,  $\text{F}$  0.05,  $\text{H}_2\text{O}$  9.05,  $-\text{O}=\text{F}_2$  -0.02, total sum 99.09. The empirical formula (calculated on the basis  $\text{O} + \text{F} = 41$  apfu, taking into account the TGA data) is:  $\text{Na}_{0.11}\text{K}_{0.18}\text{Ba}_{1.66}\text{Ca}_{7.84}\text{B}_{5.05}\text{Al}_{0.08}\text{Si}_{8.00}\text{O}_{31.80}(\text{OH})_{3.06}\text{F}_{0.04} \cdot 6.10\text{H}_2\text{O}$ . Kasatkinite is monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $P2/c$  or  $Pc$ ,  $a = 5.745(3)$ ,  $b = 7.238(2)$ ,  $c = 20.79(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.82(5)^\circ$ ,  $V = 864(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ . The strongest reflections of the X-ray powder pattern ( $d$ ,  $\text{Å}$ — $[hkl]$ ) are: 5.89—24[012], 3.48—23[006]; 3.36—24[114]; 3.009—100(12 $\bar{1}$ , 121, 106); 2.925—65[106, 122, 122], 2.633—33[211, 124], 2.116—29[133, 133, 028]. Kasatkinite is named in honor of a Russian amateur mineralogist and mineral collector A. V. Kasatkin (b. 1970), who has found this mineral. Type specimen is deposited in the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow.

*Key words:* kasatkinite, new mineral, borosilicate, rhodinite, Bazhenovskoe deposit, Urals.

## ВВЕДЕНИЕ

Баженовское месторождение хризотил-асбеста на Среднем Урале, связанное с серпентинизированными ультрабазитами Баженовского массива (Золоев и др., 1985), относится к крупнейшим в мире и эксплуатируется более 120 лет. Очень интересно оно и как минералогический объект, знаменитый в первую очередь разнообразием минерализации, связанной с многочисленными родингитовыми телами: по данным Ю. В. Ерохина, только в родингитах и продуктах их низкотемпературного изменения на месторождении достоверно установлено более 50 минеральных видов, среди которых присутствуют и весьма редкие.

Баженовские родингиты в целом представляют собой продукты метасоматической переработки дайковых габброидов, диоритов и кислых пород, залегающих в серпентинитах. Главные минералы родингитов — клинопироксены (в основном диопсид), гранаты уграндитового состава (преобладает гроссуляр) и магнезиальный хлорит, обычны везувиан, клиноцоизит, пренит, серпентин, амфиболы ряда тремолит-актинолит, а из поздних минералов, развитых в том числе в многочисленных полостях, — пектолит, ксонолит, кальцит, цеолиты (преимущественно кальциевые и щелочно-кальциевые) и апофиллит-(КОН). Родингитам Баженовского месторождения посвящено много публикаций, в первую очередь минералогических. Отметим обобщающие работы (Минералогия..., 1996; Ерохин, 1997; Антонов, 2003; Ефимов, 2004).

Настоящая статья посвящена характеристике нового минерального вида — касаткинита, водного боросиликата кальция и бария, установленного нами в гидротермальных образованиях, связанных с родингитами Баженовского месторождения. Минерал получил название в честь российского минералога-любителя и коллекционера Анатолия Витальевича Касаткина (р. 1970), который собрал и продолжает пополнять одну из самых крупных в мире систематических коллекций, насчитывающую в настоящее время около 4500 минеральных видов, причем достоверность диагностики более чем 4300 из которых подтверждена инструментальными методами. Такая высокая степень изученности выделяет эту коллекцию не только среди частных, но и среди музейных собраний систематико-минералогического направления. А. В. Касаткин активно сотрудничает с профессиональными минералогами, предоставляя для исследований как эталонные образцы, так и необычный материал, среди которого в том числе оказываются потенциально новые минеральные виды. Описываемый в настоящей работе минерал происходит из коллекции А. В. Касаткина, предварительно определившего его

по результатам полуколичественного электронно-зондового анализа как неизвестный ВаСа-силикат и передавшего нам для изучения.

Эталонный образец касаткинита передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве, регистрационный № 4129/1.

#### УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Образцы с описываемым минералом были собраны в 2005 г. уральскими коллекционерами-любителями Е. А. Новгородовой и А. Б. Лоскутовым на восточном борту Южного карьера, отрабатывающего Баженовское месторождение (город Асбест, Свердловская область, Средний Урал, Россия).

Основные исследования касаткинита выполнены на одном богатом образце размером  $2 \times 2 \times 1.5$  см, который рассматривается как голотипный. Он представляет собой фрагмент стенки друзовой полости, находившейся в массивном пренитовом родингите. Это небольшая друза достаточно хорошо образованных слаборасщепленных призматических кристаллов сероватого пренита размером до 0.9 см, около половины площади которой покрыто агрегатами касаткинита. В очень небольших количествах на пренит нарастают также пектолит (бесцветные досковидные индивиды длиной до 3 мм), кальцит (отдельные мелкие бесцветные кристаллики) и клинохлор (зеленоватые листочки).

Индивиды касаткинита игольчатые до волосовидных, прямые или же изогнутые, часто расщепленные. Они имеют полигональное поперечное сечение, иногда несколько уплощены (рис. 1) и обычно не превышают в длину 0.5 мм, лишь изредка достигая 6 мм, при типичной толщине не более 5 мкм, редко до 20 мкм. Индивиды нового минерала собраны в субпараллельные или сноповидные агрегаты (рис. 1), основное же количество его находится в виде радиальных сферолитов до 3 мм в диаметре, которые имеют плотное ядро и «пушистую» поверхность, напоминающую мех (рис. 2, а, б). Эти сферолиты расположены на прените по отдельности (рис. 2, а) или же тесно сростаются между собой, образуя корки площадью до нескольких квадратных сантиметров (рис. 2, б). Отдельные длинные иглы и волокна нового минерала находятся здесь же, часто вырастая непосредственно из поверхности сферолитов (рис. 2, а, б).

Наблюдения под поляризационным микроскопом показывают, что индивиды касаткинита, внешне выглядящие как монокристаллы, на самом деле в подавляющем большинстве имеют сложное мелкоблочное строение: они состоят из большого числа в разной степени разориентированных игольчатых кристалликов-субиндивидов длиной до нескольких десятков мкм и толщиной  $< 1$  мкм, которые иногда изогнуты и тесно переплетены между собой, образуя подобие плотно связанных канатов. Такая особенность строения сильно затруднила монокристалльное дифракционное исследование.

Детальное изучение других штуфов родингитов с поздними минералами из того же участка, где был найден описанный выше образец, показало, что касаткинит встречается и в иной мине-

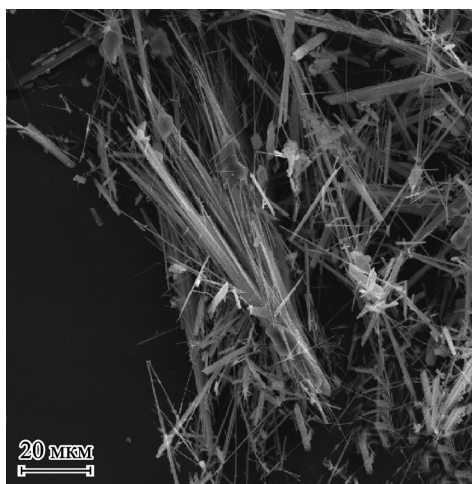


Рис. 1. Индивиды касаткинита и их сноповидные агрегаты.

Fig. 1. Individuals of kasatkinitite and their sheaf-like aggregates. SEM image.

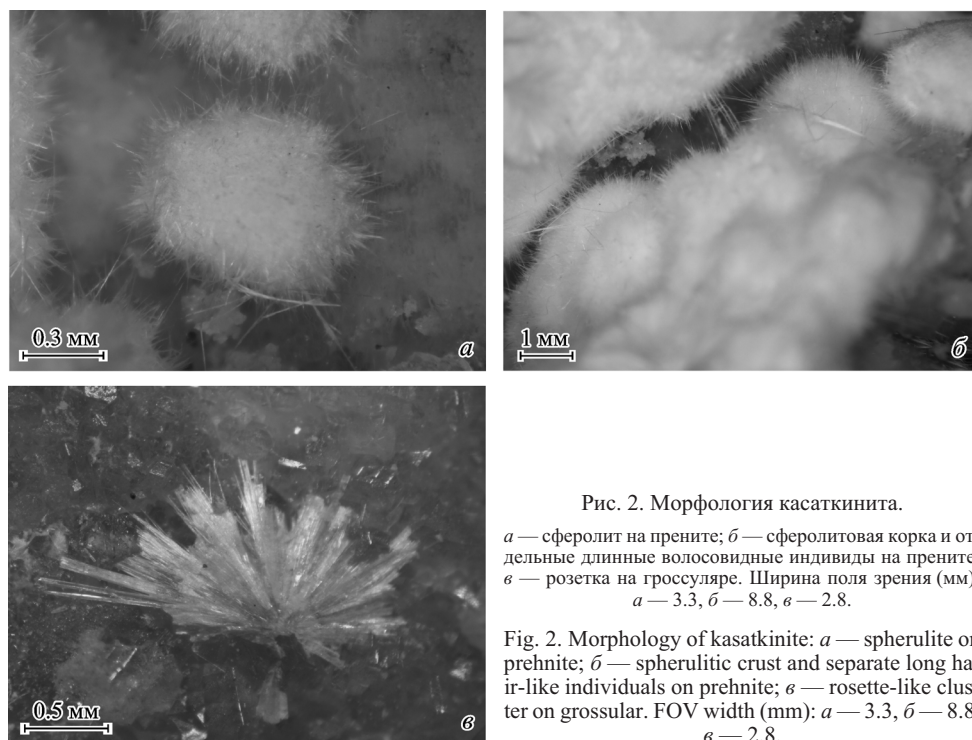


Рис. 2. Морфология касаткинита.

*a* — сферолит на прените; *b* — сферолитовая корка и отдельные длинные волосовидные индивиды на прените; *v* — розетка на гроссуляре. Ширина поля зрения (мм): *a* — 3.3, *b* — 8.8, *v* — 2.8.

Fig. 2. Morphology of kasatkinit: *a* — spherulite on prehnite; *b* — spherulitic crust and separate long hair-like individuals on prehnite; *v* — rosette-like cluster on grossular. FOV width (mm): *a* — 3.3, *b* — 8.8, *v* — 2.8.

ральной ассоциации — в полостях диопсид-гроссуляровой породы с волокнистым хризотилом, который развит у контакта такого родингита с серпентинитом, пектолитом и незначительными количествами тоберморито- и гидроталькитоподобного минералов. Касаткинит представлен здесь двумя морфологическими разновидностями. Одна из них аналогична той, что присутствует в голотипном образце: это тонкоигльчатые до волокнистых индивиды, собранные в сферолиты диаметром до 2 мм. Вторая разновидность — это наросшие на щетки светло-розового гроссуляра отдельные пучки и розетки, состоящие из длинных призм размерами до  $3 \times 0.1$  мм (рис. 2, *v*). Под поляризационным микроскопом видно, что такая «призма» представляет собой субпараллельный сросток волосовидных индивидов (на которые она легко расщепляется при нажатии иглой), а те в свою очередь имеют мелкоблочное строение, аналогичное тому, каким характеризуется голотипный образец нового минерала.

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Отдельные индивиды касаткинита прозрачные, бесцветные, а в агрегатах минерал снежно-белый, полупрозрачный до почти непрозрачного. Черта белая. Блеск стеклянный, у тонковолокнистых агрегатов шелковистый. В ультрафиолетовых и катодных лучах минерал не люминесцирует. Спайность и отдельность не наблюдались, излом неровный, у агрегатов занозистый. Индивиды касаткинита гибкие и упругие (за счет того, что они состоят из тесно сросшихся мелких игльчатых субиндивидов), а плотные агрегаты очень вязкие, подобно нефриту или тонкошестоватому волластониту. Твердость по шкале Мооса 4—4½. Плотность, измеренная методом уравнивания в тяжелых жидкостях (смесь бромформа и йодистого метилена), составляет 2.95(5), вычисленная — 2.89 г/см³.

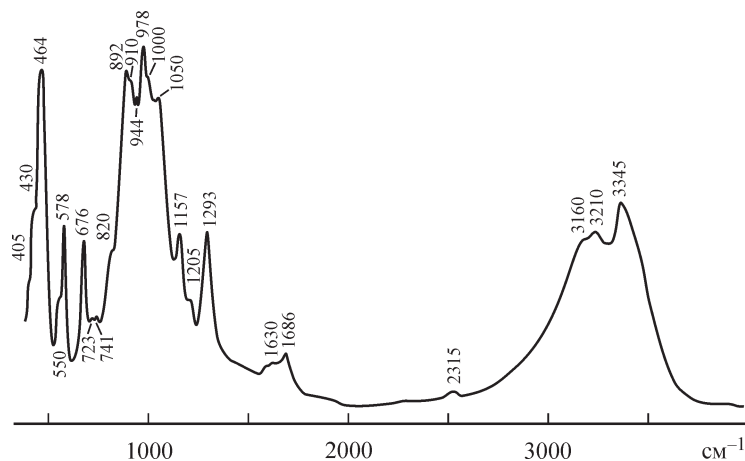


Рис. 3. ИК-спектр касаткинита.

Fig. 3. IR spectrum of kasatkinite.

Касаткинит оптически двуосный положительный,  $n_p = 1.600(5)$ ,  $n_m = 1.603(2)$ ,  $n_g = 1.626(2)$ ,  $2V_{изм} = 30(20)^\circ$ ,  $2V_{выч} = 40^\circ$ . Дисперсии оптических осей не наблюдались. Под микроскопом минерал бесцветный, не плеохроирует.

#### ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасный спектр касаткинита получен с использованием стандартной методики таблетирования с KBr на двухлучевом спектрофотометре Spexord 75 IR. Спектр таблетки чистого KBr вычитался в ходе записи в автоматическом режиме, эталоны при измерении частот — полистирол и газообразный аммиак.

ИК-спектр касаткинита (рис. 3) индивидуален и может служить надежным диагностическим признаком минерала. Волновые числа максимумов полос в ИК-спектре ( $\text{см}^{-1}$ ; s — сильная полоса, w — слабая полоса, sh — плечо) и их отнесения следующие: 3345s, 3210, 3160sh (валентные колебания O—H), 2515w (обертон B—O-валентной моды), 1686, 1630sh (деформационные колебания молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1293, 1205sh, 1157 (валентные колебания B—O, предположительно относящиеся к связанным между со-

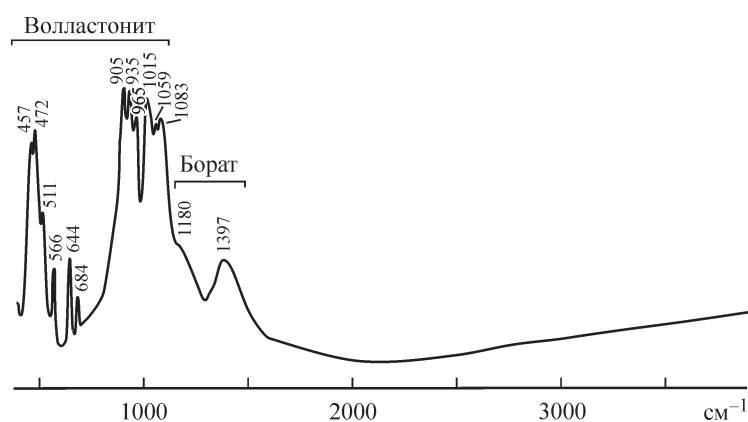


Рис. 4. ИК-спектр продуктов прокаливания касаткинита до  $1100^\circ\text{C}$ .

Fig. 4. IR spectrum of products of kasatkinite annealing to  $1100^\circ\text{C}$ .

бой тетраэдрам  $\text{BO}_4$ ), 1050s, 1000sh, 978s, 944s, 910sh, 892s (валентные колебания  $\text{Si—O}$ ), 820sh, 741w, 723w, 676, 578, 550sh (деформационные колебания в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  и  $\text{BO}_4$ , а также либрационные колебания молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ), 464s, 430sh, 405sh (комбинация деформационных колебаний  $\text{Si—O—Si}$  и валентных колебаний  $\text{Ca—O}$ ).

Полосы в интервале от  $1350$  до  $1550\text{ см}^{-1}$  (где располагаются полосы валентных колебаний  $\text{C—O}$  и  $\text{N—O}$  и деформационных колебаний групп  $\text{NH}_4^+$ ), а также характерные полосы органических групп (углеводородных, карбоксилатных, карбонильных) в ИК-спектре минерала отсутствуют.

Продукты прокаливании касаткинита до  $1100\text{ °C}$  дают ИК-спектр (рис. 4), отвечающий смеси волластонита и безводного стекловидного бората (вероятно, аморфного бората бария, который дает две широкие полосы при  $1397$  и  $1180\text{ см}^{-1}$ ).

### СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР

Для определения координационного числа бора в касаткините был применен метод спектроскопии ЯМР высокого разрешения в режиме вращения под магическим углом ( $54.7^\circ$ ) на ядрах  $^{11}\text{B}$  (MAS ЯМР  $^{11}\text{B}$ ). Измерения выполнялись на спектрометре Bruker AVANCE III 850 с рабочей частотой  $272.52\text{ МГц}$ . Этот режим был выбран с целью уменьшения эффектов квадрупольного уширения вследствие асимметрии координационных полиэдров бора и, как следствие, достижения высокой разрешающей способности, необходимой для разделения сигналов не только от  $^{11}\text{B}$  с координационными числами 3 и 4 (в составе соответственно групп  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$ ), но и от неэквивалентных состояний  $^{11}\text{B}$  с одинаковыми координационными числами.

Проба минерала в количестве  $44\text{ мг}$  была растерта и помещена в стандартный вкладыш Kel-F для работы с малыми пробами с использованием стандартного ротора из  $\text{ZrO}_2$  диаметром  $4\text{ мм}$ . Эксперименты проводились в одноимпульсном режиме. Было произведено  $128$  сканирований с временем задержки  $10\text{ с}$  для  $3988$  точек в спектраль-

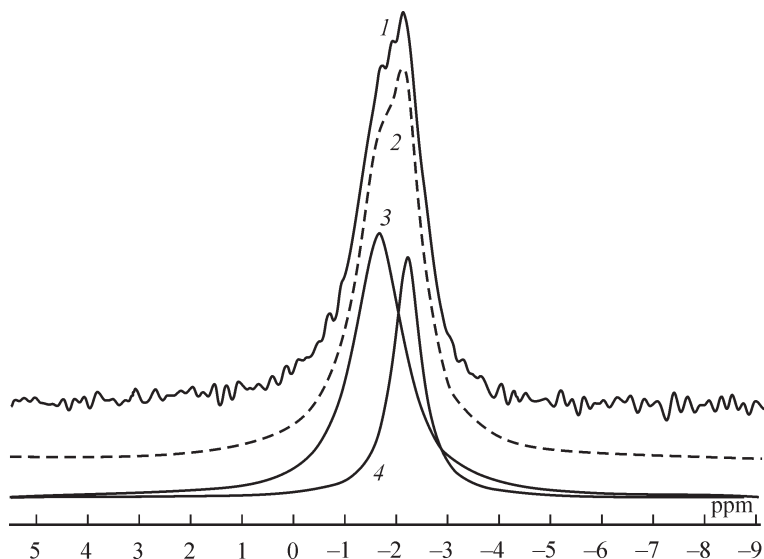


Рис. 5. Спектр MAS ЯМР  $^{11}\text{B}$  касаткинита (1) и суммарная аппроксимирующая кривая (2) с двумя гауссовыми компонентами (3 и 4), четко демонстрирующими присутствие групп  $\text{BO}_4$  с тетраэдрически координированным бором и отсутствие групп  $\text{BO}_3$  с бором в треугольной координации.

Fig. 5. The  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectrum of kasatkinite (1) and the summary approximating curve (2) with two Gaussian components (3 and 4) indicating presence of  $\text{BO}_4$  groups, with tetrahedrally coordinated boron, and absence of threefold coordinated boron in  $\text{BO}_3$  groups.

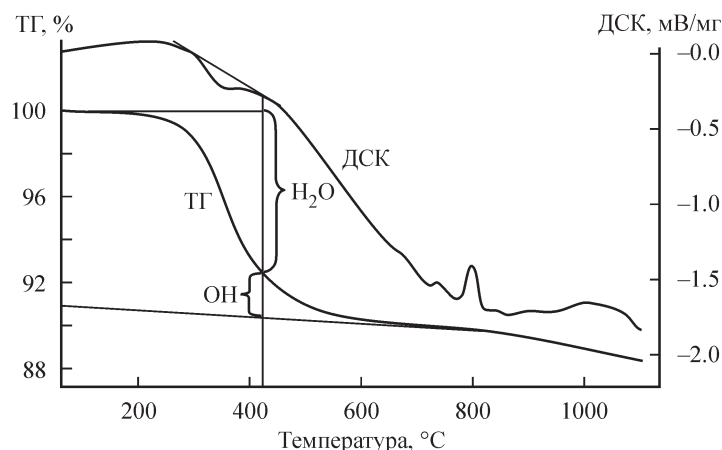


Рис. 6. Термические (ТГ и ДСК) кривые касаткинита.

Fig. 6. Thermal curves (TG and DSC) of kasatkinite.

ном диапазоне шириной 100 000 Гц, с дополнением недостающего массива 32 768 нулевыми точками без аподизации аппаратной функции. Для компенсации остаточного сигнала от прободержателя, создаваемого нитридом бора в статоре, предварительно регистрировался спектр пустого ротора, который впоследствии вычитался.

Полученный спектр ЯМР (рис. 5) четко указывает на нахождение в касаткините только атомов бора, окруженных четырьмя атомами кислорода ( $^{11}\text{B}$ ), т. е. тетраэдрических групп  $\text{BO}_4$ : наблюдается только широкий пик, по химическому сдвигу (0—4 ppm) соответствующий  $^{11}\text{B}$  с координационным числом 4, причем асимметрия этого пика указывает на присутствие групп  $\text{BO}_4$  как минимум двух типов. Разложение спектра на две гауссовы компоненты (рис. 5) было сделано с помощью программы Dmfit (Massiot et al., 2002). Согласно опубликованным данным (Du, Stebbins, 2003a), эти две компоненты могут быть интерпретированы как  $^{11}\text{B}(1\text{B-O-B}, 3\text{B-O-Si})$  и  $^{11}\text{B}(0\text{B-O-B}, 4\text{B-O-Si})$ . Бор в составе треугольных групп  $\text{BO}_3$  в касаткините отсутствует (для  $^{11}\text{B}$  величина химического сдвига составила бы приблизительно 15—25 ppm). Использованные для сравнения примеры спектров ЯМР стекол и минералов, содержащих  $^{11}\text{B}$  и/или  $^{10}\text{B}$ , взяты из литературы (Du, Stebbins, 2003b; Du et al., 2004; Rollion-Bard et al., 2011).

#### ПОВЕДЕНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Поведение касаткинита при нагревании изучено методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) с помощью синхронного термического анализатора STA 409C Luxx (производство NETZSCH Group, Германия). Кривые ДСК и ТГ, приведенные на рис. 6, получены при нагревании со скоростью 5 К/мин в атмосфере аргона.

Общая потеря массы при нагревании до 800 °С ( $9.1 \pm 0.2\%$ ) очень близка к содержанию  $\text{H}_2\text{O}$  в минерале, которое определено по данным газовой хроматографии продуктов прокаливания: 9.05 мас. %.

Четкий эндотермический эффект с минимумом при 354 °С на кривой ДСК сопровождается потерей 7.2—7.5% массы, что отнесено нами к выделению из касаткинита молекулярной воды. Этот процесс завершается при 420—430 °С.

Потеря оставшихся 1.6—1.9 % массы, происходящая в интервале от 420—430 до 800 °С, т. е. после завершения упомянутого выше эндотермического процесса, рассматривается нами как удаление остатка  $\text{H}_2\text{O}$ , соответствующего гидроксильным группам. Таким образом, соотношение  $\text{H}_{\text{OH}}:\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$  в касаткините  $\approx 1:4$ . Эти дан-

ные использованы при расчете отношения  $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  в эмпирической формуле минерала.

Экзотермические эффекты в температурном интервале от 733 до 795 °С обусловлены разложением дегидратированной формы минерала на силикатную (воластонит) и боратную фазы, согласно данным ИК-спектроскопии (см. выше).

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Содержания большинства компонентов, включая бор, в касаткинине определены на волновом электронно-зондовом микроанализаторе Camebax SX 100. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока 30 нА, диаметр зонда 3 мкм. Эталоны: жадеит — Na; ортоклаз — K; авгит — Ca, Al, Si;  $\text{BaSO}_4$  — Ba; BN — B;  $\text{MgF}_2$  — F.

Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  рассчитано из количества H, которое было определено методом газовой хроматографии продуктов прокаливания минерала на CHNS/O элементном анализаторе Vario Micro cube (Elementar GmbH, Германия). Анализ производился путем прокаливания пробы при 1150 °С в присутствии чистого кислорода с последующим разделением продуктов на хроматографической колонке. Определение элементов осуществлено по содержанию в газообразных продуктах  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ , а регистрация сигнала каждого оксида проводилась на детекторе теплопроводности. Анализ двух проб минерала дал 0.988 и 1.022, среднее значение 1.005 мас. % H.

Средний по результатам 17 электронно-зондовых анализов (в скобках — разброс значений) химический состав касаткинита:  $\text{Na}_2\text{O}$  0.23 (0.1—0.4),  $\text{K}_2\text{O}$  0.57 (0.2—0.9), CaO 28.94 (27.3—30.8), BaO 16.79 (15.7—18.3),  $\text{B}_2\text{O}_3$  11.57 (9.9—13.8),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.28 (0.1—0.6),  $\text{SiO}_2$  31.63 (30.1—32.8), F 0.05 (0.00—0.25),  $\text{H}_2\text{O}$  9.05, —O=F<sub>2</sub> -0.02, сумма 99.09 мас. %. Концентрации прочих элементов с атомными номерами выше 8 оказались ниже пределов обнаружения. Отсутствие в ИК-спектре касаткинита характеристических полос колебаний C—O, C—H, N—O и N—H говорит о том, что минерал не содержит карбонатных, нитратных, аммонийных и органических групп.

Эмпирическая формула касаткинита, рассчитанная на (O+F) = 41, следующая:  $\text{H}_{15.26}\text{Na}_{0.11}\text{K}_{0.18}\text{Ba}_{1.66}\text{Ca}_{7.84}\text{B}_{5.05}\text{Al}_{0.08}\text{Si}_{8.00}\text{O}_{40.96}\text{F}_{0.04}$ . Такой базис расчета формулы выбран эмпирически, по наименьшим возможным целочисленным коэффициентам для Si и B — главных компонентов, занимающих тетраэдрические позиции:  $\text{B}_5(\text{Si},\text{Al})_8$ . Корректность этого выбора подтверждается близостью расчетного значения плотности, полученного для такой формулы ( $Z = 1$ ), к измеренному, а также очень низкими величинами индекса сходимости состава и свойств, рассчитанного по уравнению Гладстона—Дейла: 0.004 (*superior*) для измеренной плотности и -0.015 (*superior*) для вычисленной.

После расчета отношения  $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  из данных термического анализа (см. выше) эмпирическая формула касаткинита принимает вид  $\text{Na}_{0.11}\text{K}_{0.18}\text{Ba}_{1.66}\text{Ca}_{7.84}\text{B}_{5.05}\text{Al}_{0.08}\text{Si}_{8.00} \cdot \text{O}_{31.80}(\text{OH})_{3.06}\text{F}_{0.04} \cdot 6.10\text{H}_2\text{O}$ . Упрощенная формула  $\text{Ba}_2\text{Ca}_8\text{B}_5\text{Si}_8\text{O}_{32}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , отвечающие ей содержания компонентов: CaO 29.04, BaO 19.84,  $\text{B}_2\text{O}_3$  11.26,  $\text{SiO}_2$  31.11,  $\text{H}_2\text{O}$  8.75, сумма 100.00 мас. %.

На присутствие в касаткинине существенного количества бора четко указывает и качественная цветная реакция: раствор хинализарина в серной кислоте менее чем за минуту интенсивно окрашивается в синий цвет вокруг помещенных в него зерен минерала.

#### РЕНТГЕНОВСКИЕ И СИНХРОТРОННЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

Малый размер монокристаллов нового минерала не позволил провести его монокристалльного рентгеновского исследования. Параметры элементарной ячейки касаткинита определены на монокристалле микронного размера с использованием синхротронного излучения (длина волны 0.83212 Å) в Лаборатории «Швейцарско-Норвеж-



Результаты расчета порошковой рентгенограммы касаткинита

X-ray powder diffraction data for kasatkinite

$I_{\text{meas}}$	$d_{\text{meas}}, \text{Å}$	$d_{\text{calc}}, \text{Å}$	$hkl$
14	10.52	10.394	002
24	5.89	5.940	012
19	5.68	5.744	100
20	4.97	5.005, 4.998	013, 102
7	4.58	4.500	110
3	4.39	4.408, 4.388	11 $\bar{1}$ , 111
2	4.15	4.146	11 $\bar{2}$
8	3.83	3.827	104
23	3.48	3.465	006
24	3.36	3.383	114
2	3.18	3.208	023
100	3.009	3.033, 3.026, 2.986	12 $\bar{1}$ , 121, 10 $\bar{6}$
65	2.925	2.948, 2.943, 2.931	106, 12 $\bar{2}$ , 122
16	2.792	2.809, 2.793, 2.779	12 $\bar{3}$ , 123, 20 $\bar{2}$
9	2.719	2.730, 2.730	116, 025
33	2.633	2.643, 2.629	211, 124
13	2.480	2.499, 2.491, 2.480, 2.475, 2.466	204, 11 $\bar{7}$ , 213, 12 $\bar{5}$ , 117
4	2.349	2.355, 2.350	108, 032
6	2.295	2.296, 2.286	027, 126
14	2.183	2.188, 2.178	034, 13 $\bar{2}$
29	2.116	2.121, 2.115, 2.111	13 $\bar{3}$ , 133, 028
12	2.090	2.101, 2.087, 2.079	216, 035, 0.0.10
6	2.040	2.046, 2.041	119, 134
20	1.963	1.966, 1.964, 1.957	135, 1.0.10, 135
5	1.871	1.875, 1.873, 1.867	21 $\bar{8}$ , 037, 136
4	1.849	1.851, 1.851, 1.850, 1.847, 1.846	310, 12 $\bar{9}$ , 218, 230, 31 $\bar{1}$
10	1.805	1.809, 1.805, 1.803, 1.803, 1.803	040, 30 $\bar{4}$ , 20 $\bar{7}$ , 041, 0.2.10
19	1.782	1.785, 1.784, 1.783, 1.782, 1.781	13 $\bar{7}$ , 227, 042, 313, 233
2	1.693	1.696, 1.695, 1.694, 1.693, 1.692	2.0.10, 13 $\bar{8}$ , 23 $\bar{5}$ , 320, 228
15	1.662	1.665, 1.659	1.0.1 $\bar{2}$ , 045
4	1.596	1.598, 1.596, 1.592	139, 14 $\bar{5}$ , 145
3	1.543	1.547, 1.545, 1.542	14 $\bar{6}$ , 047, 146
10	1.491	1.495, 1.495, 1.493, 1.492, 1.489, 1.488, 1.487	147, 331, 2.0.1 $\bar{2}$ , 243, 147, 0.3.11, 33 $\bar{2}$
2	1.428	1.433, 1.433, 1.427, 1.425, 1.424	245, 1.0.14, 32 $\bar{8}$ , 40 $\bar{2}$ , 049
5	1.402	1.405, 1.404, 1.404, 1.404, 1.401, 1.400, 1.399	1.1.14, 24 $\bar{6}$ , 411, 150, 15 $\bar{1}$ , 151, 41 $\bar{2}$
3	1.369	1.371, 1.370, 1.367	336, 1.3.1 $\bar{2}$ , 055
5	1.302	1.304, 1.303, 1.303, 1.302, 1.301, 1.299, 1.299, 1.299	3.2.10, 342, 15 $\bar{6}$ , 1.3.1 $\bar{3}$ , 057, 156, 0.0.16, 416

ские линии» при Европейском источнике синхротронного излучения (SNBL at ESRF) в Гренобле. Дифракционные данные были собраны с помощью IP-детектора MAR345 при комнатной температуре. Минерал моноклинный, параметры элементарной ячейки:  $a = 5.74(2)$ ,  $b = 7.234(8)$ ,  $c = 20.81(2)$  Å,  $\beta = 90.70(12)^\circ$ ,  $V = 864(2)$  Å<sup>3</sup>. К сожалению, низкое качество даже этого, лучшего из всех протестированных, монокристалла не позволило получить набора отражений, пригодного для расшифровки структуры касаткинита.

Рентгенограмма порошка нового минерала (см. таблицу) снята на дифрактометре STOE STADI MP с CCD детектором (монохроматизированное  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -излучение). Все рефлексы порошкограммы хорошо проиндексировались в моноклинной элементарной ячейке, найденной методом монокристалла. Уточненные по порошко-

вым данным ее параметры:  $a = 5.745(3)$ ,  $b = 7.238(2)$ ,  $c = 20.79(1)$  Å,  $\beta = 90.82(5)^\circ$ ,  $V = 864(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ .

Анализ погасаний рефлексов порошкограммы (особенно в наиболее информативной малоугловой области с  $d > 3$  Å) показывает принадлежность минерала к одной из трех пространственных групп:  $P2_1/c$ ,  $P2/c$  или  $Pc$ : в сериях  $h0l$  и  $00l$  присутствуют только отражения с четными значениями  $l$ . Наиболее вероятной представляется пространственная группа  $P2_1/c$ , поскольку в серии  $0k0$  проявлены только рефлексы с четными значениями  $k$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Данных о природных или синтетических соединениях, близких к касаткиниту по химическому составу, метрике элементарной ячейки, порошковой рентгенограмме и ИК-спектру, в литературе и компьютерных базах данных не обнаружено. Единственным минералом, помимо касаткинита, содержащим в качестве видообразующих компонентов Si, B, Ca и Ba, является гиалотекит  $(Ba,Pb,K)_4(Ca,Y)_2Si_8(B,Be)_2(Si,B)_2O_{28}F$  (Christy et al., 1998). Однако он безводный и сильно отличается от касаткинита по всем перечисленным выше характеристикам.

Данные спектроскопии ЯМР однозначно показали присутствие в новом минерале только тетраэдрически координированных атомов бора, причем анионы  $BO_4^{5-}$  находятся в двух структурных положениях. По электронному строению эти два сорта боратных групп могут быть отнесены к  $[^{41}B(1B-O-B, 3B-O-Si)]$  и  $[^{41}B(4B-O-Si)]$ , т. е. тетраэдр  $BO_4$  одного сорта объединен по общим O-вершинам только с тетраэдрами  $SiO_4$ , тогда как у борокислородного тетраэдра другого сорта три вершины поделены с  $SiO_4$ -тетраэдрами, а четвертая — с тетраэдром  $BO_4$ . Таким образом, анионы  $BO_4^{5-}$  и  $SiO_4^{4-}$ , вероятно, формируют смешанный тетраэдрический боросиликатный мотив. Опираясь на величину отношения  $(Si+B)/O$  и на характер ИК-спектра, можно заключить, что «нормальный»  $BSiO$ -каркас (как, например, в данбурите или датолите) для касаткинита маловероятен. Скорее всего, это разорванный каркас, ленты или слои.

Касаткинит, первый новый минеральный вид, открытый на Баженовском месторождении, макроскопически не отличим от широко распространенных здесь белых волокнистых разновидностей пектолита, тоберморита и некоторых других Ca-силикатов. По этой причине он и был пропущен при визуальной диагностике: коллекционеры, собравшие описанные выше образцы, приняли его за пектолит. К настоящему времени из материала этой находки сохранилось немногим более двух десятков штуфов, из которых новый минерал был установлен только в пяти, включая голотип, в остальных же случаях белые «пушистые» сферолиты оказались пектолитом или тоберморитом. Тем не менее, судя по богатым скоплениям касаткинита в изученных образцах, можно предположить, что в некоторых участках родингитовых тел его было много.

Появление на Баженовском месторождении минерала такого состава, да еще и в существенных количествах, представляется закономерным. Борная специфика в целом характерна для этого объекта. Так, в серпентинитах здесь местами развита достаточно богатая боратная минерализация, представленная ссайбелиитом (Соколов, Лузин, 1981), в тальк-карбонатных метасоматитах и кварцевых жилах встречается магнезиальный турмалин, а в серпентинитах и родингитах — датолит, иногда дающий щетки крупных кристаллов. Формирование борной минерализации рассматривается как результат флюидного воздействия соседствующих гранитных интрузий (Ерохин, Шагалов, 1998).

Бариевых минералов на месторождении мало как по числу, так и по массе. Ю. В. Ерохиным (персональное сообщение) в родингитах недавно найден кимрит, а в плагиогранитах — барит. В. А. Попов (1995) опубликовал данные по кристалломоρφологии гармотома из полостей баженовских родингитов, но не привел никаких диагностических данных, которые бы позволили уверенно сказать, что это не филлипсит-К, широко распространенный здесь (Антонов, 2003). Достоверный гармотом

установлен в 2011 г. А. В. Касаткиным (персональное сообщение) в образцах из Пролетарского карьера, где он образует в полостях родингита бесцветные двойники размером до 4 мм, обладающие типичной для цеолитов серии филлипсита-гармотома морфологией; химический состав минерала (электронно-зондовые данные, формула рассчитана на  $Si + Al = 16$ ) таков:  $(Ba_{3.26}Na_{0.96}K_{0.51}Ca_{0.32})_{\Sigma 5.05}(Al_{5.17}Si_{10.83}O_{31.94}) \cdot nH_2O$ .

Существенное обогащение барием отдельных участков могло происходить в результате его высвобождения из полевого шпата (особенно калиевого) при родингитизации даек средних и кислых пород, источником же бора для касаткинита мог быть как турмалин гранитоидов, так и ссайбелиит, развитый в серпентинитах Баженовского месторождения.

Авторы благодарны Л. Н. Блиновой за проведение термического анализа, А. М. Колесниковой за определение содержания водорода методом газовой хроматографии, Ю. К. Кабалову за съемку порошкограммы, Л. А. Паутову за содействие в получении РЭМ-фотографий минерала и Ю. В. Ерохину за обсуждение. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 11-05-00407-а.

#### Список литературы

- Антонов А. А. Минералогия родингитов Баженовского гипербазитового массива. СПб.: Наука, 2003. 128 с.
- Ерохин Ю. В. Кадастр минеральных видов Баженовского месторождения / Матер. Уральской минералогической школы-1997. Екатеринбург: УГГГА, 1997. С. 178—180.
- Ерохин Ю. В., Шагалов Е. С. Борсодержащие минералы Баженовского месторождения как результат воздействия флюидов гранитных интрузий / Проблемы генезиса магматических и метаморфических пород. СПб., 1998. С. 165—166.
- Ефимов В. И. Родингиты Баженовского месторождения хризотил-асбеста // Уральский геол. журн. 2004. № 2(38). С. 93—121.
- Золов К. К., Чемякин В. И., Шмаина М. Я., Медведева Т. Н. и др. Баженовское месторождение хризотил-асбеста. М.: Недра, 1985. 271 с.
- Минералогия родингитов Баженовского месторождения хризотил-асбеста / Под ред. О. К. Иванова, Э. М. Спиридонова, В. Г. Кривовичева. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 1996. 94 с.
- Попов В. А. Точилинит, двойники диопсида, брусита, шабазита и гармотома из родингитов Баженовского месторождения / Уральский минер. сб. № 5. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. С. 139—144.
- Соколов Ю. А., Лузин В. П. Борная (ашаритовая) минерализация серпентинитов Баженовского месторождения хризотил-асбеста // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 9. С. 133—136.
- Christy A. G., Grew E. S., Mayo S. C., Yates M. G., Belakovskiy D. I. Hyalotekite,  $(Ba,Pb,K)_4(Ca,Y)_2Si_8(B,Be)_2(Si,B)_2O_{28}F$ , a tectosilicate related to scapolite; new structure refinement, phase transitions and a short-range ordered 3b superstructure // *Miner. Mag.* 1998. Vol. 62. P. 77—92.
- Du L.-S., Stebbins J. F. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 2003a. Vol. 315. P. 239—255.
- Du L.-S., Stebbins J. F. Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: a high-resolution  $^{11}B$  and  $^{17}O$  NMR study // *J. Phys. Chem. B.* 2003b. Vol. 107. P. 10063—10076.
- Du L.-S., Allwardt J. R., Schmidt B. C., Stebbins J. F. Pressure-induced structural changes in a borosilicate glass-forming liquid: boron coordination, non-bridging oxygens and network ordering // *J. Non-Crystalline Solids.* 2004. Vol. 337. P. 196—200.
- Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calve S., Alonso B., Durand J.-O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra // *Magnetic Resonance in Chemistry.* 2002. Vol. 40. P. 70—76.
- Rollion-Bard C., Blamart D., Trebosch J., Tricot G., Mussi A., Cuif J.-P. Boron isotopes as pH proxy: A new look at boron speciation in deep-sea corals using  $^{11}B$  MAS NMR and EELS // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011. Vol. 75. P. 1003—1012.

Поступила в редакцию  
7 декабря 2011 г.