

Д О К Л А Д Ы

АКАДЕМИИ НАУК СССР

1967

ТОМ 174

№1



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА

Е. И. НЕФЕДОВ

БЕРБОРИТ, НОВЫЙ МИНЕРАЛ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 8 XII 1966)

В отвалах старых горных выработок одного из скарповых месторождений в северо-западной части Союза автором обнаружены минералы бериллия. Помимо известного ранее гельвина, здесь были встречены даналит-гелитгельвин, берtrandит, фенакит, хризобериллы, бромеллит, гердерит, гамбергит и новый борат бериллия, названный по химическому составу берборитом.

Первоначально берборит был обнаружен в петрографическом шлифе в виде редких мелких зерен во флюорите, а затем был найден в очень небольшом количестве в образце скарна, сложенного магнетитом, везувианом, сфалеритом, гидратизированным биотитом, с подчиненными кальцитом, флюоритом, гельвином и апатитом. Часть берборита была представлена тонкими пластинками и пленками, нарощеными на кристаллы магнетита и заключенными в трещинах спайности флюорита и сфалерита. Под микроскопом такие пластинки и пленки оказались монокристаллами берборита, резко уплощенными на базопинакоиду. В аналогичных условиях обнаружены инкрустации гамбергита, нередко выросшего в берборит.

В результате дополнительных исследований были обнаружены хорошо ограниченные кристаллы берборита, приуроченные к мелким полостям в скоплениях флюорита, иногда содержащего реликты корродированного везувиана и гельвина. На стенках этих полостей, вместе с кристаллами берборита, находились кристаллы гамбергита, франклинита, пирита, реже арсенипирита и халькопирита. Особо тесная ассоциация наблюдается у берборита с гамбергином. Большинство кристаллов берборита содержит вросстки кристаллов гамбергита, наблюдаются нарастания берборита на гамбергит и гамбергита на берборит. Создается впечатление, что по времени образования эти минералы почти одновременны, с вероятно более поздним окончанием кристаллизации берборита. На поверхности отдельных кристаллов берборита иногда нарастают сноповидные агрегаты гетита и обнаруживается сыпь микроскопических кристаллов смитсонита.

Парагенетическая ассоциация минералов указывает на гидротермальное происхождение берборита при относительно умеренной температуре. Гомогенизация газово-жидких включений в его кристаллах, по определению Ю. Ф. Левицкого, происходит при 260°.

Кристаллы берборита имеют изометричную форму и обычно не превышают 0,1—0,5 мм в диаметре. Морфология их указывает на наличие оси симметрии третьего порядка. Габитусными формами являются пинакоид (0001), тригональная дипирамида (1121) и ромбоэдр (1011) (см. рис. 1). В качестве второстепенных встречены грани гексагональной призмы

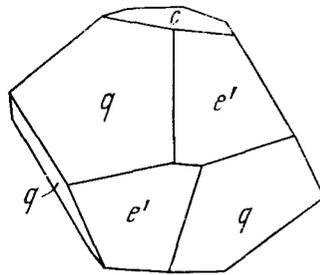


Рис. 1. Кристалл берборита. Грани: c (0001) — базопинакоид; e' (1121) — тригональная дипирамида; q (1011) — ромбоэдр

(0110), тригональных призм (1120), (2110), дипирамид (3364), (1121) и некоторые другие формы. В табл. 1 приведены результаты гониометрических исследований кристаллов берборита.

Фигуры травления на кристаллах берборита, полученные воздействием серной кислоты, четко проявляются на гранях пинакоида. Они имеют форму равносторонних треугольников, стороны которых параллельны ребрам, образованным гранями пинакоида и дипирамиды (1122) и одинаково

Таблица 1
Сферические координаты граней кристаллов берборита (в установке Дэна)

Формы	Наблюдаемые		Вычисленные	
	φ	ρ	φ	ρ
c (0001)	—	00°00'	—	00°00'
m (1010)	30°00'	90°00'	30°00'	90°00'
a' (1120)	00°00'	90°00'	00°00'	90°00'
a' (2110)	60°00'	90°00'	60°00'	90°00'
q (1011)	30°00'	54°17'	30°00'	54°14'
l' (1122)	00°00'	50°45'	00°00'	50°17'
f' (3364)	00°00'	60°45'	00°00'	61°01'
g (1121)	00°00'23"	66°23'	00°00'	66°27'
p' (2118)	60°00'	16°40'	60°00'	16°45'
f (6334)	60°00'	60°00'	60°00'	61°00'

ориентированы как на (0001), так и на (0001). На других гранях фигуры травления очень мелкие, нечеткие, обычно в виде косоугольных треугольников.

Значительная часть кристаллов берборита проявляет признаки двойникового строения: наблюдаются входящие граничные углы, а на некоторых кристаллах фигуры травления на (0001) и (0001) повернуты одна относительно другой на 180°.

Рентгеновское исследование кристаллов берборита, произведенное А. И. Комковым в камере типа РКВ-86А, показало, что в них имеется ось симметрии третьего порядка и три рентгеновских плоскости симметрии, параллельные L_3 и расположенные под углом 120° одна к другой. Известно, что рентгеновские плоскости симметрии отражают как плоскости симметрии кристаллов, так и двойные оси, и в данном случае они могли проявиться в результате наличия в кристаллах берборита лишь трех двойных осей.

По лауэграммам берборит может быть отнесен к тригональной сингонии, к лауэвскому классу симметрии D_{3d} , включающему три вида симметрии: дитригонально-пирамидальный — $C_{3v}(3m)$, тригонально-скеленоэдрический — $D_{3d}(3m)$ и тригонально-трапецоэдрический — $D_3(32)$. В первом из них ромбоэдр и тригональная дипирамида, а во втором тригональная дипирамида являются запрещенными формами, тогда как на кристаллах берборита именно эти формы представлены наиболее хорошо развитыми гранями. На этом основании можно предположить, что берборит относится к тригонально-трапецоэдрическому виду симметрии.

Таблица 2

Интенсивности отражения и межплоскостные расстояния берборита*

I	d/n, Å	hkil	I	d/n, Å	hkil	I	d/n, Å	hkil
3	(5,9)	0001	2	(2,435)	1120	2	1,388	1123
10	5,3	0001	1	(2,251)	1121	3	1,280	1232
2	(4,3)	1010	8	2,208	1120	2	1,259	1014
3	3,85	1010	10	2,044	1121	2	1,244	3031
2	(3,45)	1011	1	1,919	2020	3	1,152	3032
10	3,11	1011	3	1,777	0003	3	1,141	1124
3	(2,945)	0002	4	1,705	1122	2	1,122	1233
10	2,656	0002	4	1,616	1013	1	1,106	2240

* d = 9,5 мм, резиновый шарик с порошком минерала, D = 57 мм, Fe-антикатоде, 30 кв, 14 ма, экспозиция 5 час., внесены исправления по NaCl.

Элементарная ячейка берборита гексагональная, с параметрами $a_0 = 4,43 \pm 0,03$ Å и $c_0 = 5,33 \pm 0,03$ Å. Отношение $a_0 : c_0 = 0,8312$ (рентгеновское) близко к отношению $a : c = 0,8332$ (морфологическое). Объем элементарной ячейки $V_0 = 90,5$ Å³.

Расчеты дебаеграммы представлены в табл. 2.

Берборит бесцветен, обычно прозрачен, обладает стекляннм блеском, неровным изломом, а по плоскости (0001) совершенной спайностью. Твердость 3, микротвердость на вдавливание на плоскости (0001) составляет 85 гГ/мм². Удельный вес, определенный автором по взвешенному состоянию чистых пластинок берборита в разбавленной жидкости Клеричи, оказался равным 2,12 (по двум измерениям 2,11 и 2,13). Однако удельный вес минерала, определенный более точным способом В. Е. Клейнбоком по методу градиентной трубки, оказался равным $2,200 \pm 0,003$. Перед паяльной трубкой минерал не плавится, после сильного прокалывания беллет.

В закрытой трубке при нагревании выделяет небольшое количество воды. Азотная и соляная кислоты на него не действуют. Серная концентрированная кислота при обычной температуре лишь через несколько суток проявляет на гранях кристаллов фигуры травления, в то время как при нагревании минерал в ней растворяется сравнительно быстро. В плавиковой кислоте при нагревании он также хорошо растворяется. Берборит оптически одноосный, отрицательный. Он не проявляет признаков вращения плоскости поляризации при толщине кристаллов до 1 мм. Показатели преломления минерала по $N_o = 1,580 \pm 0,001$; $N_e = 1,485 \pm 0,002$; $N_o - N_e = 0,095$.

После умеренного прокалывания берборит остается одноосным отрицательным, но снижает показатели преломления и силу двупреломления до $N_o = 1,518$; $N_e = 1,450$; $N_o - N_e = 0,068$. После сильного прокалывания перед паяльной трубкой становится почти изотропным с показателем преломления $N = 1,4718$.

Кривая нагревания и кривая обезвоживания минерала получены одновременно на приборе ТУ-1М по навескам 50 и 30 мг соответственно. На кривой нагревания (рис. 2) проявились две эндотермические и одна экзотермическая реакции. Первая из них происходит в интервале 200—340°, с пиком при 300°, и сопровождается потерей 13% веса минерала. Резкий характер изгиба кривой в этом интервале позволяет предположить выделение кристаллизационной воды, так как вода цеолитного типа, выделяющаяся постепенно, должна бы иметь плавный характер изгиба.

Вторая эндотермическая реакция выражена менее четко. Она начинается плавным изгибом кривой при 500°, несколько усиливающимся при 680°, достигает перелома при 780° и возвращается в исходное положение при 830—840°. Этому эндотермическому эффекту соответствует потеря 7% веса минерала, за счет конституционной воды.

Второй эндотермический эффект непосредственно переходит в отчетливую экзотермическую реакцию в интервале 850—950° с пиком при 890°. На кривой изменения веса эта реакция не отражается, что указывает на фазовые превращения в веществе берборита при данной температуре.

В аналогичных условиях были получены кривые нагревания и потеря веса двух боратов — гамбергита из Мадагаскара (обр. № 406 1/1 Г. С., музей Ленинградского горного института) и флюоборита из Питкьянты, не

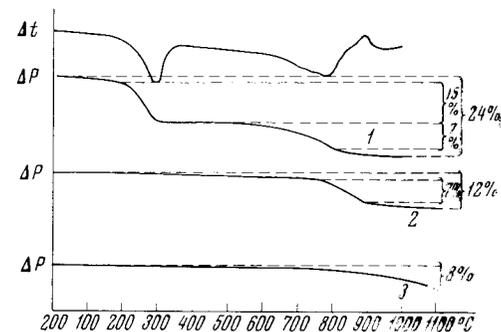


Рис. 2. Дифференциальная кривая нагревания берборита и кривые потери веса берборита (1), гамбергита (2) и флюоборита (3)

содержащих кристаллизационной воды. Как и следовало ожидать, на них не проявилось эндотермической реакции и потерь веса в интервале первого термического эффекта берборита.

Из-за недостатка материала оказалось возможным произвести лишь приближенный химический анализ минерала, по пробе весом 36 мг, содержащей до 2—3% примеси гамбергита и флюорита. Проба сначала прокаливалась, затем в остатке определялся В и Ве. Результаты анализа, выполненного И. А. Столяровой, следующие (%): BeO 39,3; Be_2O_3 23,5, п.л.п. (длительно, до 1000—1100°) 33,2, сумма 96,0.

Обычный спектральный анализ нескольких зерен минерала показал в нем лишь бериллий и бор. Специальный спектральный анализ на фтор по молекулярной полосе CaF 5291 Å, произведенный Р. Д. Герасимовым (Всесоюзный институт техники и методики геологоразведочных работ), показал наличие в берборите 1—1,5% F.

Полученные данные химического анализа, несмотря на их приближенный характер, в совокупности с результатами других исследований позволяют предпринять попытку выяснения формулы минерала.

Расчеты показывают, что при найденном объеме элементарной ячейки $V_0 = 90,5 \text{ \AA}^3$ и удельном весе 2200 молекулярный вес элементарной ячейки (MZ) составляет 120 ед. Наиболее простой по химическому составу борат бериллия — минерал гамбергит имеет формулу $\text{Be}_2(\text{BO}_3)\text{OH}$, которой соответствует молекулярный вес 94. Очевидно, что искомым борат бериллия, более сложный по химическому составу, содержащий как конституционную, так и кристаллизационную воду, может иметь в данной элементарной ячейке только одну формульную единицу ($Z = 1$). Следовательно, молекулярный вес элементарной ячейки ($M = 120$) одновременно является молекулярным весом формульной единицы берборита.

По анализу минерала отношение $\text{Be} : \text{B} = 2,3$. Вероятно, оно завышено за счет возможного вытеснения бора при длительном прокаливании и в действительности соответствует 2. В таком случае наиболее вероятной формулой минерала может быть $\text{Be}_2(\text{BO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ при молекулярном весе 112. Более высокий молекулярный вес (120), вычисленный для элементарной ячейки, может быть обязан возможному изоморфному замещению бериллия более тяжелыми катионами.

При допущении отношения $\text{Be} : \text{B} = 3$ молекулярный вес элементарной ячейки не позволяет включить в формулу минерала электронейтральную кристаллизационную воду, не нарушив равновесия между положительными и отрицательными валентными зарядами.

Таким образом, можно предположить, что вероятная формула берборита с учетом наличия в нем фтора, имеет вид $\text{Be}_2(\text{BO}_3)(\text{OH}, \text{F}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

К настоящему времени было известно только два природных бората бериллия — родицит и гамбергит. Берборит резко отличается от них по структурным признакам и физическим свойствам. Результаты исследований позволяют считать, что он является новым минеральным видом класса водных боратов.

Образцы с берборитом переданы на хранение в Минералогический музей Ленинградского горного института.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
19 VII 1966