

УДК 549.7

Н. Н. ПЕРЦЕВ, И. В. ОСТРОВСКАЯ и И. Б. НИКИТИНА

НОВЫЙ МИНЕРАЛ БОРКАРИТ

Новый минерал — карбонатоборат кальция и магния — был обнаружен летом 1963 г. в Сибири и назван по составу.

Боркарит найден в метасоматических карбонатных породах, образовавшихся за счет нижнепалеозойских доломитов вблизи их контакта с верхнемезозойскими гранитоидами. Изверженные породы представлены гранодиоритом. Карбонатные породы представляют линзообразный остаток кровли гранитоидного массива с максимальной мощностью до 100 м при протяженности до 130 м. Они сложены бруситовыми мраморами, котоитовыми мраморами и кальцифирами. На контакте с гранитоидами в этих породах развиты магниезальные скарны, мощность которых достигает 1—3 м. В них выделяется две зоны, шпинель-пироксеновая и шпинель-форстеритовая, сменяющаяся котоитовыми мраморами. На магниезальные скарны налагается постмагматическая минерализация, связанная с развитием известковых скарнов. При этом в непосредственном контакте гранитоидов и шпинель-пироксеновой зоны появляется зона скарнов пироксен-гранатового и пироксен-везувианового состава; между шпинель-пироксеновой и шпинель-форстеритовой зонами развивается монтичеллит. В результате более поздних процессов минералообразования в магниезальных скарнах появляются клинтонит, флогопит, клиногумит, хондродит, людвигит, суанит, флюборит, магнетит, серпентин, тальк, ссайбелиит; в известковых скарнах — аксинит, турмалин, данбурит, эпидот, пренит, датолит. В котоитовых мраморах, кроме котоита и кальцита, встречаются магниолюдвигит, варвикит, клиногумит и хондродит, а также брусит и ссайбелиит, являющиеся продуктами изменения котоита. В них же отмечаются небольшие линзовидные тела, сложенные кубическим карбонатоборатом.¹ Среди котоитовых мраморов вблизи контакта со шпинель-форстеритовой зоной скарнов встречено гнездообразное выделение боркарита размером около 0.5 м в поперечнике. Минерал образует сплошную массу, в которой отдельные кристаллические индивиды боркарита почти не различимы невооруженным глазом. В свежем изломе он обладает светлой голубовато-зеленой окраской. При внимательном рассмотрении среди боркарита заметны тонкие белые прожилки ссайбелиита,² пятна желто-зеленого серпентина, редкие мелкие зерна магнетита. В плотном боркарите наблюдались прожилковые выделения этого минерала, распространяющиеся далее в котоитовый мрамор и частично в аполюдвигитовую ссайбелиит-магнетитовую породу. Прожилки боркарита имеют протяженность до 0.5 м и мощностью до 1 см. Они сложены крупнозернистым параллельно- и радиальношестоватым очень чистым полупрозрачным боркаритом, окрашенным от почти бесцвет-

¹ Упомянутый здесь минерал по свойствам очень близок к карбонатборосиликату харкериту, за который и был первоначально принят (Перцев, 1961). Однако он не содержит в своем составе кремния и несколько отличается по структуре. Подробные сведения об этом минерале будут опубликованы в ближайшее время.

² Ссайбелиит был диагностирован оптическими методами и по порошкограмме.

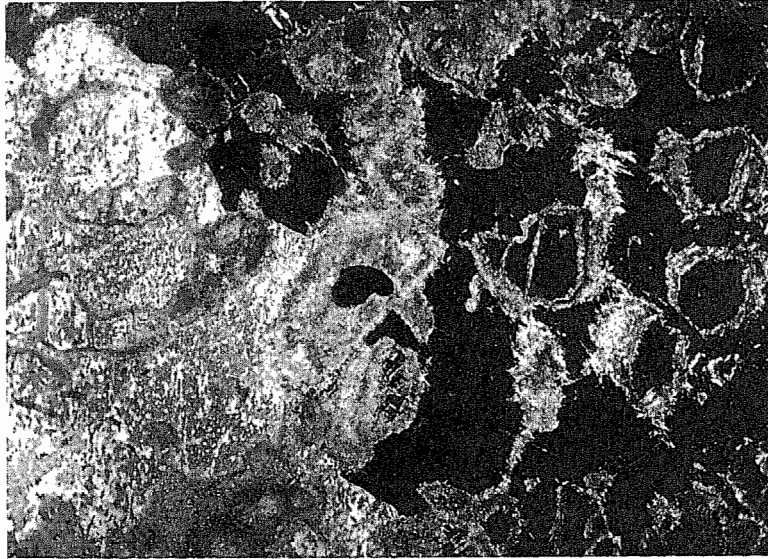


Рис. 1. Порода, сложенная боркаритом. Одно из двух зерен этого минерала в положении угасания: в нем видны округлые участки, окаймленные микроволнистым ссайбеллитом.
(С анализатором; увел. 30).

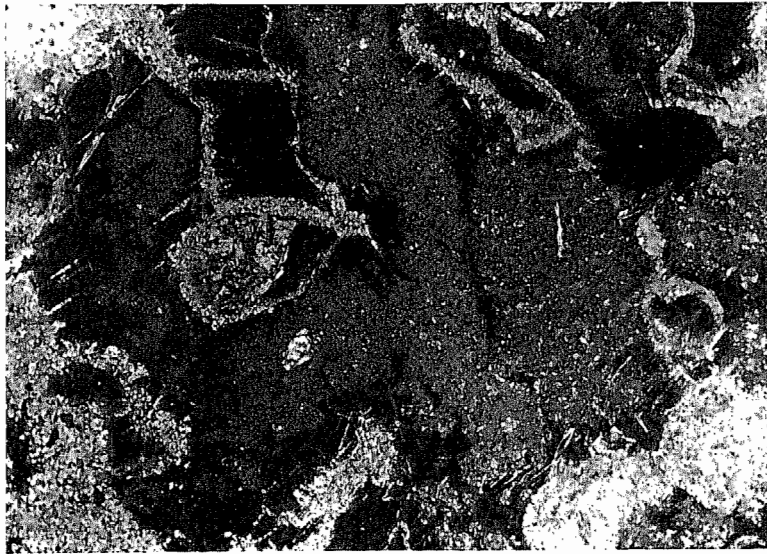


Рис. 2. Замещение кальцита (темно-серое) боркаритом (черное);
светло-серое — ссайбеллит. (С анализатором; увел. 70).



Рис. 3. Зерна боркарита, окаймленные ссайбелинитом в кальците.
(С анализатором; увел. 30).

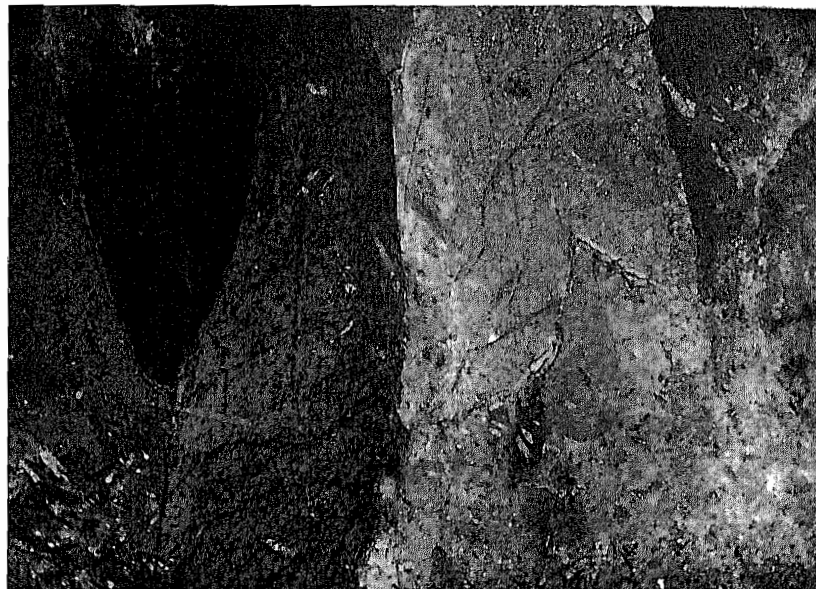


Рис. 5. Субпараллельные сростки кристаллических индивидов
боркарита. (С анализатором; увел. 30).

ного, небесно-голубого, до довольно яркого, голубовато-зеленого. На выветрелой поверхности минерал покрыт желтовато-белыми и светло-бурыми корками, толщиной около 1 мм, сложенными карбонатами с примесью гидроокислов железа.

В шлифах видно, что плотный боркарит состоит из изометрических зерен размером до нескольких миллиметров, которые содержат тонкие включения кальцита, ссайбелиита, серпентина, магнетита и шпинели, распределенные довольно неравномерно. Внутри некоторых зерен наблюдаются участки, совершенно лишены включений. Обычно они имеют округлые очертания и окаймлены волокнистым ссайбелиитом (рис. 1).

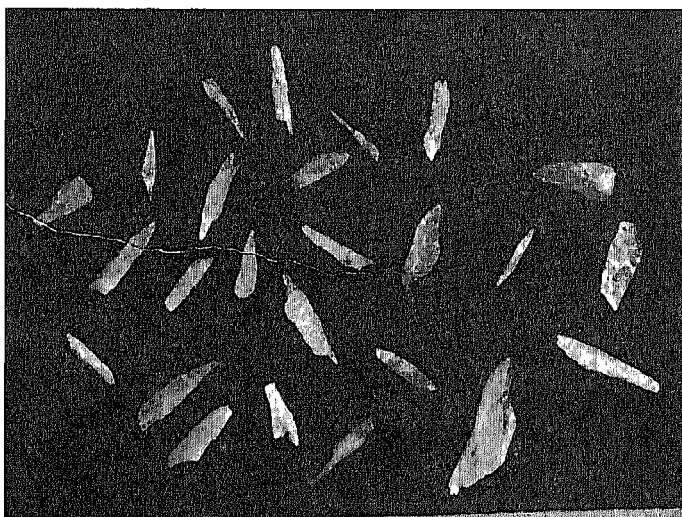


Рис. 4. Форма осколков боркарита. (Увел. 9).

По форме эти участки очень напоминают включения котоита в котоитовом мраморе и образовались, вероятно, на месте зерен котоита. На контакте гнездобразного тела, сложенного боркаритом с котоитовыми мраморами в шлифах отчетливо прослеживается замещение кальцита боркаритом (рис. 2). Далее от контакта в мраморах встречаются отдельные включения боркарита, окаймленные ссайбелиитом (рис. 3). По-видимому, образование этого минерала происходило путем замещения котоитовых мраморов. Ссайбелиит образует включения и тонкие прожилки в боркарите и выделялся в основном позже. Однако иголки ссайбелиита, концентрирующиеся вокруг чистых участков в зернах боркарита, возможно, возникли несколько ранее, непосредственно по котоиту. На стыках зерен кальцита и боркарита ссайбелиит отсутствует. Включения магнетита образуют нередко скопления удлиненной формы и образовались, по-видимому, на месте игольчатых кристаллов людвигита.

Свойства и состав боркарита. Для изучения свойств и состава минерала были использованы его прожилковые выделения небесно-голубого цвета.

Ограненных кристаллов боркарита не встречено. При ударе кусочки минерала рассыпаются на мелкие осколки своеобразной формы. Обычно они вытянуты в одном направлении, несколько уплощены и имеют в той или иной степени заостренные концы (рис. 4). В зоне удлинения они ограничены плоскостями совершенной спайности.

При рентгеновском изучении одного из осколков ¹ установлена при-

¹ Для рентгеновского изучения использовался осколок толщиной 0,3 мм. Лауэ-граммы и рентенограммы качания снимались Н. И. Органовой (рентгеновская лаборато-

надлежность боркарита к моноклинной сингонии. За ось c принято направление удлинения осколков. Параметры элементарной ячейки: $a_0 = 17.52 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $b_0 = 8.40 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ 30' \pm 30'$ (угол β измерен на лауэграмме), $V = 655.6 \text{ \AA}^3$; $a : b_0 : c_0 = 2.86 : 1 : 0.532$; элементарная ячейка примитивная. Возможен также выбор элементарной ячейки с углом $\beta = 102^\circ$. Пьезоэффект не был обнаружен,¹ в связи с чем можно предполагать, что боркарит принадлежит к призматическому классу симметрии $2/m$. Порошковая диаграмма приведена в табл. 1.

Порошковая диаграмма боркарита

Таблица 1

hkl	I^*	d	hkl	I	d	hkl	I	d
010; 110 β	3	8.4	621; 202; 701	5	2.13		2	1.365
110	10	7.57	040; 440 β	8	2.09		2	1.335
310	3	4.78	431	4	2.06		6	1.329
400; 101	3	4.37	312; 311 β	1	1.991		2	(1.316)
020	3	4.19	721; 122	2	1.959		6	1.301
201; 011	1	3.90	222	1	1.931		6	1.294
211; 510 β	1	3.57	721; 222	7	1.902		2	1.281
301	1	3.46	440; 141	10	1.886		2	1.271
510; 600 β	8	3.22	631	2	1.856		1	1.259
121; 321 β	2	3.02	341	8	1.812		1	1.241
411; 321 β	3	2.98	350 β	1	(1.780)		1	1.226
600; 221	9	2.91	522; 032	1	1.740		1	1.216
501	1	2.81	640	8	1.699		1	1.204
030	0.5	2.79	622	6	1.658		8	1.196
130; 610	0.5	2.76	350	9	1.610		3	1.176
321	8	2.73		2	1.594		3	1.163
321; 230; 511	10	2.67		1	1.572		3	1.153
330; 231 β	2	2.52		1	1.562		3	1.133
331 β	2	(2.44)		6	1.523		2	1.122
601; 620; 611; 710	8	2.39		1	1.498		7	1.103
031	1	2.37		1	1.480		2	1.098
611; 231	1	2.29		1	1.435		7	1.091
231; 521	9	2.27		1	1.427		2	1.086
331	9	2.21		3	1.391		5	1.069
331; 502; 530	2	2.17		2	1.382		1	1.057

Примечание. Условия съемки: Fe-антикатола, без фильтра; $D = 57.3 \text{ мм}$.

Гониометрическое изучение осколков позволило установить, что боркарит обладает совершенной спайностью по (100) и (110) и несколькими направлениями совершенной спайности (hkl) и ($h0l$) с углами ρ от 50° до 70° . Символы были определены путем измерения осколка, ориентированного по лауэграммам, и сопоставления найденных значений углов между плоскостями с вычисленными по рентгеновским данным:

Угол между гранями	Среднее из измерений углов в 20 осколках	Вычисленный угол по рентгеновским данным
(110) : (110)	$51^\circ 18'$	$51^\circ 16'$
(100) : (110)	$64^\circ 16'$	$64^\circ 22'$

рил ИГЕМ) в камере РКОН с диаметром цилиндрической кассеты 57.3 мм , на рентгеновской трубке БСВ-2 с молибденовым анодом. Условия съемки: напряжение 70 кВ , сила тока 16 мА , экспозиция 2 часа для лауэграмм, 6 часов для рентгенограмм качания.

¹ Испытание на пьезоэффект было произведено на физическом факультете МГУ А. Ф. Соловьевым.

* Интенсивности оценивались визуально по десятибалльной шкале. Следует отметить, что при съемке порошковой диаграммы на дифрактометре относительные интенсивности некоторых отражений могут измениться вследствие того, что при запрессовке образца в форму частички ориентируются совершенной спайностью (110) перпендикулярно давлению. Особенно четко этот эффект проявляется в увеличении относительной интенсивности отражения (110).

Плоскости спайности (100) всегда ровные, плоскости спайности (110) — очень часто исптрихованы параллельно оси *c*. Большая часть обломков уплощена по (110). Сколы, проходящие под косым углом к удлинению осколков, имеют неровную поверхность, нередко они составлены несколькими плоскостями, наклоненными друг к другу под небольшими углами, вплоть до образования изогнутых поверхностей.

Твердость боркарита по шкале Мооса 4. Значения микротвердости, полученные по наиболее четким отпечаткам, колеблются в пределах 350—400 кг/мм². Обычно вокруг отпечатков минерал растрескивается. Анизотропии микротвердости не обнаружено.¹ Удельный вес 2.77 ± 0.01 ,² вычисленный — 2.765.

Цвет боркарита в кристаллических выделениях зеленовато-голубой до голубовато-зеленого, иногда почти бесцветный. Прозрачный. Блеск стеклянный, на плоскостях совершенной спайности обычно слегка перламутровый. В шлифах бесцветный, трещины спайности обычно нечеткие, наблюдаются только в отдельных сечениях; встречены субпараллельные сростки, напоминающие двойники (рис. 5). Двуосный отрицательный, измеренный угол $2V = -30 \pm 2^\circ$, вычисленный -32° . Дисперсия оптических осей заметная $r < v$. Оптическая ориентировка: $Ng = b$; $c : Nm = 28 \pm 4^\circ$. Показатели преломления определялись в иммерсионных жидкостях с помощью иглы Колотушкина, при одновременной проверке жидкостей на рефрактометре. Для оригинала химического анализа $Ng = 1.657 \pm 0.002$; $Nm = 1.651 \pm 0.002$, $Np = 1.590 \pm 0.002$; $Ng - Np = 0.067$ (по разности) (Na). У более интенсивно окрашенных

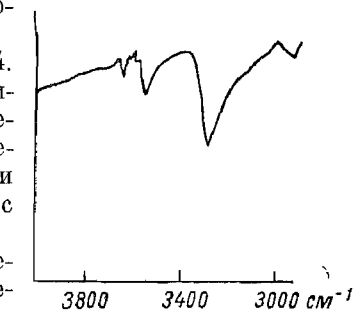


Рис. 6. Инфракрасный спектр поглощения боркарита в области 3000—3800 см⁻¹.



Рис. 7. Инфракрасный спектр поглощения боркарита в области 700—2000 см⁻¹.

образцов показатели преломления несколько выше: $Ng = 1.660 \pm 0.002$; $Nm = 1.653 \pm 0.002$; $Np = 1.594 \pm 0.002$.

Инфракрасный спектр поглощения снят на спектрофотометре UR-10 в интервале частот 700—4000 см⁻¹. В области валентных колебаний групп (ОН) наиболее интенсивная полоса имеет частоту 3280 см⁻¹, имеются также более слабые полосы при 2930, 3560 и 3630 см⁻¹ (рис. 6).

Величина частоты 3280 см⁻¹ свидетельствует о наличии в структуре водородных связей. Отсутствие в спектре полос в области 1600—1700 см⁻¹, соответствующих деформационным колебаниям молекул воды, позволяет говорить о том, что минерал не содержит молекул H₂O (Юхневич, 1964). В области 700—1600 см⁻¹, в которой проявляются валентные и деформационные колебания анионов бора и углерода, имеются следующие полосы поглощения: 690, 710, 734, 762, 800, 866 (плечо), 880, 910, 950, 1025, 1072, 1225, 1430, 1462 см⁻¹ (рис. 7). То обстоятельство, что спектр борка-

¹ Микротвердость измерялась в полированных шлифах на микротвердомере ПМТ-3, тарированном по NaCl, при нагрузке 50 г.

² Определен В. С. Амелиной из навески 20 мг микрообъемным методом.

рита сравнительно несложен и наиболее интенсивное поглощение наблюдается в области 1100—1300 и 1400—1500 см^{-1} , сближает его со спектрами боратов, в структуре которых бор находится в виде групп $(\text{BO}_3)^{3-}$ (Takeuchi, 1958).

В воде боркарит нерастворим, хорошо растворяется в кислотах, даже в уксусной. В HCl вскипает.

Спектральный полуколичественный анализ, выполненный А. С. Дудкиной (ИГЕМ) из тщательно отобранной навески боркарита (брались совершенно прозрачные осколки без каких-либо замутнений), показал присутствие большого количества Са и В, несколько процентов Mg, десятые доли процента Fe, сотые доли Si, тысячные доли Mn, Ti, Al, Sr и десятитысячные доли Cu.

Материал для химических анализов отбирался под бинокулярной лупой. Анализы двух различных проб дали сходные результаты (табл. 2;

аналитик И. Б. Никитина). Присутствие в анализе небольшого количества алюминия связано, очевидно, с примесью шпинели, так как спектральным анализом установлено лишь 0.00 п% Al, в то же время очень мелкие включения шпинели в боркарите наблюдались в шлифах. Поэтому при расчете формулы минерала алюминий исключался вместе с эквивалентным количеством магния. Количество атомов в элементарной ячейке определялось с учетом объема элементарной ячейки и измеренного удельного веса. При этом атомные количества элементов умножались на фактор $V \cdot d \cdot 0.006023$, равный для боркарита 10.94. В результате расчета получена следующая эмпирическая формула минерала: $4\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, число формульных единиц в элементарной ячейке $Z=2$. Отношение суммарного количества бора и углерода к кислороду в полученной формуле равно 1 : 3. Учитывая то обстоятельство, что в структуре боркарита имеются водородные связи, изучаемый минерал можно рассматривать как двойную кислоту соль ортоборной и угольной кислот $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{HBO}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$ или более кратко — $\text{Ca}_4\text{MgH}_6(\text{BO}_3)_4(\text{CO}_3)_2$.

На дифференциальной термической кривой (рис. 8) можно видеть, что наиболее сильный эндотермический эффект наблюдается при температуре 470—550°. Он обусловлен разложением минерала с выделением H_2O , соответствующая потеря веса равна 10%. Эндотермический эффект при 690—750° связан с диссоциацией карбонатной части и сопровождается потерей 15.8% веса. Кроме того, установлено два слабых эндотермических эффекта при 650—680° и 780—830°. Сравнение с кривой, полученной от навески, загрязненной ссайбелиитом и кальцитом, небольшая примесь которых возможна и в материале, отобранном для термических анализов, показывает, что эффект 650—680° может быть обусловлен небольшой примесью ссайбелиита. Экзотермические эффекты слабы, наблюдаются при 620—670° и 670—680°. Плавление наступает при 1020°. На термогравиметрической кривой (рис. 9) отчетливо видно, что все эндотермические эффекты сопровождаются потерей веса.

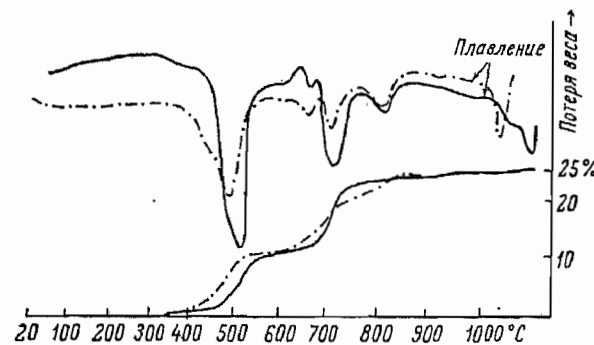


Рис. 8. Дифференциальная термическая кривая и кривая потери веса для чистого боркарита (сплошные линии) и для материала, загрязненного ссайбелиитом и кальцитом (штрих-пунктир).

Из навесок по 100 мг; нагревание до 1000° в течение 50 мин. Сняты Н. Ф. Соловьевой в лаборатории исследований при высоких температурах ИГЕМ.

Al₂
Fe₂
FeO
Mg
CaO
B₂O₃
CO
H₂
H₂O
SiO₂
Cl

МО
И
ча
но
мс
бо
ме
ог
ле
оч
кэ
от
ве
кэ
хэ
сл
м
с
р
в
п
с
М

Г
В
Е
Г
С
С
С

Химические анализы боркарита

Таблица 2

Компоненты	Анализ 1 (в вес. %, навеска 1.2 г)	Анализ 2 (в вес. %, навеска 1.0 г)	Среднее из 2 анализов (в вес. %)	Атомное количество	Количество атомов в элементарной ячейке	Коэффициенты	Теоретический состав (молекулярный вес 545.99)
Al ₂ O ₃	0.21	0.31	0.26	Al 0.0051	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0.05	Не обн.	0.02	—	—	—	—
FeO	0.48	0.44	0.46	Fe 0.0064	} 2.05	1.02	7.38
MgO	7.46	7.34	7.40	Mg 0.1835			
CaO	41.32	41.30	41.31	Ca 0.7366	8.06	4.03	41.09
B ₂ O ₃	24.70	24.83	24.77	B 0.7114	7.78	3.89	25.51
CO ₂	15.80	15.49	15.64	C 0.3554	3.89	1.94	16.12
H ₂ O ⁺	10.10	10.31	10.20	H 1.1329	12.38	6.19	9.90
H ₂ O ⁻	0.15	Не обн.	0.07	—	—	—	—
SiO ₂	Следы	» »	—	—	—	—	—
Cl	Не обн.	—	—	—	—	—	—
Сумма	100.27	100.02	100.13	—	—	—	100.00

Диагностические признаки боркарита. Макроскопически боркарит может быть принят за кальцит, поскольку имеет совершенную спайность и вскипает в соляной кислоте. Отличается углами между плоскостями спайности, занозистой формой обломков, моментальной интенсивной реакцией на бор с хиализарином, в шлифах — меньшим двупреломлением и двусным оптическим характером. По двупреломлению и показателям преломления очень похож на суанит, ссайбелиит, кальциоборит, сибирскит. Отличается от них по оптической ориентировке и величине угла $2V$, также реакцией с кислотами: цветную реакцию на бор с хиализарином дает несравненно быстрее и интенсивнее, чем любой из этих минералов. От ссайбелиита, имеющего сходный угол оптических осей, боркарит отличается, кроме того, отсутствием волокнистого строения и характерных полисинтетических двойников, столь свойственных ссайбелииту (Шабнин, Митюшина, 1964).

Заключение. Боркарит относится к группе карбонатоборатов. До недавнего времени был известен только один минерал, содержащий в своем составе одновременно бор и углерод, это — карбонатборосиликат харкерит. В 1964 г. описано два новых минерала, являющихся, как и боркарит, карбонатоборатами: годефруаит $\text{Ca}_4\text{Mn}_{3-x}\text{I}(\text{BO}_3)_3/(\text{CO}_3)/(\text{O}, \text{OH})$, обнаруженный в марганецсодержащих жилах в Южном Марокко (Jouravsky, Permingeat, 1964) и карбоборит $\text{MgCa}_2[\text{CO}_3/\text{B}_2\text{O}_5] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ из месторождения бора озерного происхождения в Китае (Се Сянь-да и др.).

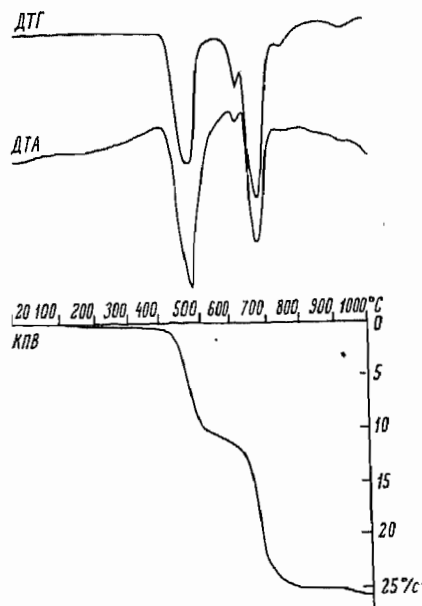


Рис. 9. Дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТГ), дифференциальная термическая кривая (ДТА) и кривая потери веса (КПВ) боркарита.

Навеска 300 мг. Сняты на дериватографе Н. Д. Топором (Геологический факультет Московского университета).

1964). Боркарит встречен в магнезиальных скарнах. Образование боркарита возможно лишь на небольших глубинах, где парциальное давление CO_2 в растворах достаточно мало и не препятствует реакции образования этого минерала на месте ассоциации котоит+кальцит. Новые находки боркарита можно ожидать в условиях магнезиальных скарнов наименьших глубин (монтчеллитовая и ларнит-мервинитовая фации глубин, по Коржинскому, 1940). Образцы изученного минерала переданы в Минералогические музеи: АН СССР им. А. Е. Ферсмана, МГРИ и Ленинградского горного института.

Авторы пользуются возможностью выразить свою благодарность Э. М. Куплетской, Л. И. Шабынину, В. И. Степанову и В. С. Чурикову за ценные замечания при подготовке рукописи к печати.

Литература

Коржинский Д. С. (1940). Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. Тр. Инст. геолог. наук АН СССР, вып. 12.

Перцев Н. Н. (1961). Харкерит и котоит из скарновых образований Полярной Якутии. Геолог. и геофиз., № 7.

Се Сянь-дэ, Цянь Цзы-цян, Лю Лай-бао. (1964). Новый минерал карбоборит $\text{MgCa}_2[\text{CO}_3/\text{B}_2\text{O}_5] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Scientia sinica, 13, № 5, стр. 813.

Шабынин Л. И., Т. М. Митюшина. (1964). Новые данные о ссайбеллите и о так называемом алюмоферроапарите. Зап. Всесоюз. Минер. общ., вып. 1.

Юхневич Г. В. (1963). Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей. Усп. химии, т. 32, вып. 11.

Takeuchi Y. (1958). Infrared absorption and structure of borate polyatomic ions. Miner. Journ., v. 2, N 4, стр. 245—268.

Jougausky G., F. Permingeat. (1964). La gaudefroyite, une nouvelle espèce minérale. Bull. Soc. franc. Miner. Crist., v. 87, № 2, стр. 216.

Институт геологии рудных
месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии АН СССР, Москва.