

Л. П. БЛАЗКО, В. В. КОНДРАТЬЕВА и Я. Я. ЯРЖЕМСКИЙ

АКСАИТ — НОВЫЙ ВОДНЫЙ МАГНИЕВЫЙ БОРАТ

При обработке материалов сбора 1956 г. в каменной соли, содержащей примесь пелитоморфного вещества, кизерита, ангидрита, преобразенскита, были обнаружены светло-серые кристаллы неизвестного минерала. Последующее минералогическое, химическое и рентгеновское исследование этого минерала показало, что он отличается по своим свойствам от всех известных в литературе боратов. По месту нахождения минералу дано название аксаит (Aksaitе) — Ак-Сай в переводе с казахского языка означает «белая лощина».

В настоящей статье приводятся результаты гониометрического и рентгеновского изучения аксаита, его физические свойства, химический состав и описание условий нахождения.

Кристаллы аксаита, имевшиеся в нашем распоряжении, оказались морфологически однотипными.

В принятой нами установке кристаллы вытянуты по [001] и уплощены по (100). Ось [100] является осью наиболее развитой зоны. Параллельно этой оси на гранях призматической зоны наблюдалась грубая штриховка, которая давала сплошную полосу сигналов.

Гониометрическое исследование аксаита производилось на двукружном гониометре Гольдшмидта (большая модель) с точностью отсчетов по лимбам $\pm 1'$. Размеры измеренных кристаллов колебались от 3 до 7 мм по [001], 2—4 мм по [010] и 1.5—3.5 мм по [100]. Кристаллы юстировались по грани (100). Чтобы придать кристаллу общепринятую установку, сводный кристалл был повернут вокруг оси [010] на 90°. Результаты измерения восьми кристаллов приведены в табл. 1, где указаны

Таблица 1

Гониометрическое измерение аксаита

Символы граней	Сферические координаты		Колебания в измерениях сферических координат		Количество измеренных граней
	<i>f</i>	<i>S</i>	<i>f</i>	<i>S</i>	
100	90°	90°	90°03'—89°58'	—	8
010	0°	90°	0°04'—359°55'	90°27'—89°45'	16
001	—	0°	—	0°04'—1°06'	2
021	0°	31°58'	359°56'—0°35'	42°26'—31°15'	31

формы, обнаруженные на кристаллах аксаита, и сферические координаты. В связи с плохим качеством кристаллов в табл. 1 даны колебания в измерениях сферических координат. На рис. 1 показана форма кристаллов аксаита.

На основании гониометрического изучения аксаита внешняя форма его кристаллов является ромбической. Отсутствие пьезоэлектрического эффекта¹ в кристаллах аксаита дает возможность сделать предположе-

¹ Исследование пьезоэлектрических свойств аксаита произведено И. С. Резом (ЦНИЛП, Москва).

ние о наличии центра инверсии. Следовательно, аксаит можно отнести к ромбо-дипирамидальному виду симметрии ромбической сингонии mmm .

Наиболее характерными формами являются пинакоиды $\{100\}$, $\{010\}$ и ромбическая призма $\{021\}$. Грани пинакоида $\{001\}$ очень редки и имеют небольшую относительную величину. Они были обнаружены только на двух кристаллах из восьми (по одной грани на каждом кристалле).

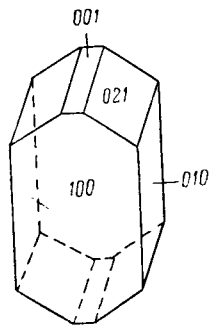


Рис. 1. Кристалл аксаита.

На гранях $\{100\}$ были видны ступеньки скола. В одном случае на гранях $\{010\}$ вертикальная штриховка, о которой сказано выше, отсутствовала. Вероятно, по $\{100\}$ и $\{010\}$ имеется спайность.

Цвет крупных кристаллов аксаита светло-серый, мелкие кристаллы бесцветны. Твердость около 2.5. Удельный вес 2.066.* Под микроскопом минерал бесцветен. Оптически двуосный, отрицательный. $2V=88^\circ$ (вычисл.). Оптическая ориентировка: $Ng=b$, $Nm=c$, $Np=a$. Погасание прямое. Удлинение отрицательное.

Показатели преломления аксаита определены в иммерсионном препарате методом сравнения подвижности цветных полосок в белом свете (Татарский, 1949): $Ng=1.528 \pm 0.001$, $Nm=1.508 \pm 0.001$, $Np=1.473 \pm 0.001$. Иммерсионные жидкости проверялись на рефрактометре. Двупреломление 0.055.

По своим физическим свойствам аксаит похож на экуррит ($2NaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$), который представляет собой натриевый водный борат с близкой формулой (Muessig, Allen, 1957). Твердость экуррита около 2.5, удельный вес 2.153. Он также является двуосным отрицательным минералом с очень близкими показателями преломления: $Ng=1.526$, $Nm=1.506$, $Np=1.472$, $Ng-Np=0.054$, $2V=73.5^\circ$ (вычисл.), $cNg=42.6^\circ$, удлинение положительное.

В воде аксаит не растворяется, в HCl растворяется довольно хорошо.

Химический анализ аксаита выполнен химиками-аналитиками: ВСЕГЕИ К. А. Баклановой и ВНИИ галургии М. М. Вильнером (1959 г.). В табл. 2 приведены результаты химических анализов для нашего аксаита (I) и аксаита из другого месторождения (II) (образец В. В. Лобановой). Образцы идентичны по своим морфологическим и оптическим свойствам.

В пересчете на формулу анализов I (1, 2) получаем $2MgO \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$, а анализа II — $3MgO \cdot 7B_2O_3 \cdot 10H_2O$.

На кривых нагревания аксаита, выполненных К. В. Кострюковой, зафиксированы два эффекта. Эндотермический эффект при температуре $246-254^\circ C$ отвечает процессу дегидратации. Экзотермический эффект ($660-664^\circ C$), характерный для большинства боратов, по-видимому, также связан с перегруппировкой в кристаллической решетке. Температура плавления аксаита не была достигнута. На рис. 2 приведена дифференциальная запись термограммы аксаита, весьма сходной с термограммой экуррита.

Рентгеновское исследование аксаита производилось монокристалльными методами и методом порошка.

Лауэграммы, рентгенограммы вращения и колебания снимались в камере типа КРОН-2 с диаметром цилиндрической кассеты 57.3 мм на элек-

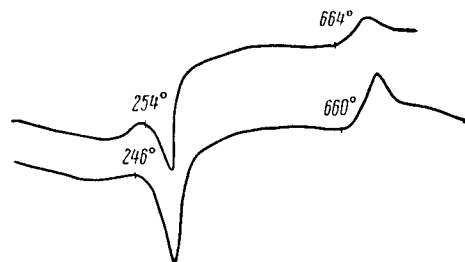


Рис. 2. Термограммы аксаита.

* Удельный вес определен химиком-аналитиком ВНИИГ А. И. Соколовой.

Таблица 2

Химический анализ аксаита

Компоненты	I						II (аналитик М. М. Вильнер)		
	1 (аналитик М. М. Вильнер)			2 (аналитик К. А. Бакланова)			весовые %	молекулярные количества	соотношение
	весовые %	молекулярные количества	соотношение	весовые %	молекулярные количества	соотношение			
MgO	13.8	342	2	13.44	333	2	14.6	380	3
B ₂ O ₃	61.4	881	5	61.13	878	5	58.4	881	7
CaO	—	—	—	—	—	—	2.15	—	—
SO ₃	—	—	—	—	—	—	2.75	—	—
B ₂ O ₃	—	—	—	0.56	—	—	—	—	—
Нерастворимый остаток	—	—	—	0.56	—	—	—	—	—
H ₂ O _{крст.}	23.73 *	1322	8	23.73	1318	8	22.2	1295	10
Сумма	98.93			99.42			100.1		

тронной трубке БСВ1 с медным анодом ($\lambda \text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1.539 \text{ kX}$). Условия съемки: напряжение 35 kV, сила тока 18 mA, экспозиция от $1/2$ до 3 час. Размеры исследовавшихся кристаллов приблизительно 0.5—1.0 мм. Координатные оси выбраны в соответствии с гониометрическими данными.

По лауэграммам и рентгенограммам колебания была подтверждена ромбическая сингония аксаита. На лауэграмме, полученной при совмещении оси [001] кристалла с первичным пучком рентгеновских лучей, выявились две взаимно-перпендикулярные плоскости симметрии (рис. 3). На рентгенограммах колебания, снятых вдоль трех кристаллографических осей, также обнаруживаются плоскости симметрии, перпендикулярные этим осям.

Параметры элементарной ячейки по трем координатным осям оказались различными. Таким образом, сингония аксаита является ромбической, что согласуется с результатами гониометрического изучения аксаита.

Параметры элементарной ячейки, вычисленные по рентгенограммам вращения, имеют следующие значения: $a = 12.54 \pm 0.01 \text{ kX}$, $b = 24.28 \pm 0.02 \text{ kX}$, $c = 7.49 \pm 0.01 \text{ kX}$. Объем элементарной ячейки 2280.49 kX^3 . Отношение осей $a : 1 : c = 0.516 : 1 : 0.308$.

Для определения пространственной группы аксаита с одного и того же кристалла были сняты и проиндицированы вайсенбергограммы нулевой, первой, второй слоевых линий вдоль [001] и с нулевой по пятую — вдоль [100].

Съемка вайсенбергограмм производилась на отфильтрованном медном излучении ($\lambda \text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1.539 \text{ kX}$) при напряжении 35 kV и силе тока 20 mA, экспозиция от 15 до 40 час.

Всего проиндицировано 1752 рефлекса. Из полученного набора индексов видно, что среди отражений типа $kk\bar{l}$ погасаний не наблюдается, среди отражений типа hoo , oko и ool имеются только такие, у которых соответственно h , k , l четное. Отражение типа okl имеет четное k , hko — четное h и hol — четное l .

* Среднее из двух прямых определений кристаллизационной воды.

Отсюда однозначно определяется дифракционный класс mmm с одной единственной федоровской группой $Pbca-D_{2h}^{15}$. Исходя из размеров элементарной ячейки, установленной для аксаита формулы $(2MgO \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O)$ и удельного веса ($\rho_{\text{эксп.}} = 2.066$), число формульных единиц оказывается равным 5, при этом рентгеновская плотность ($\rho_{\text{рентген.}}$) равна 2.072.

Аксаит из другого месторождения (образец В. В. Лобановой) имеет близкие размеры элементарной ячейки ($a = 12.52 \pm 0.01$ кХ, $b = 24.27 \pm 0.03$ кХ, $c = 7.47 \pm 0.01$ кХ). Химический анализ для него

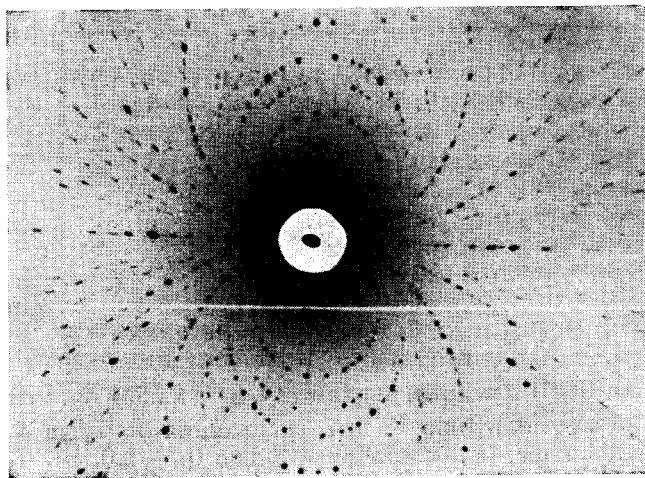


Рис. 3. Лауэграмма аксаита. (Ось [001] совмещена с первичным пучком рентгеновских лучей).

(табл. 2) приводит к несколько иной формуле $(3MgO \cdot 7B_2O_3 \cdot 10H_2O)$. В этом случае число формульных единиц оказывается равным 4, причем рентгенометрический удельный вес ($\rho_{\text{рентген.}} = 2.293$) близок к экспериментальному ($\rho_{\text{эксп.}} = 2.367$).

Таким образом, вопрос о химической конституции аксаита нельзя считать окончательно решенным. Надо думать, что различие составов и удельного веса при идентичных параметрах решетки связано с недостаточной чистотой исследованного материала. В связи с тем, что для определенной нами федоровской группы аксаита ($Pbca$) кратности правильных систем точек равны 4 и 8, вероятно второй анализ более точно отражает химический состав аксаита. Отклонения от него в первом анализе возможно связаны с неучтенными примесями.

Надо отметить, что рентгеновское исследование аксаита значительно осложнялось отсутствием совершенных монокристаллов (обычно кристаллы оказывались сростками). В связи с этим на вайсенбергограммах, снятых при совмещении с осью вращения оси [010], местами наблюдались раздвоенные пятна разной интенсивности, не всегда наблюдалось симметричное расположение рефлексов, что не давало возможности однозначно ее проиндексировать. На снимках по другим осям эти аномалии отсутствовали и индицирование получалось однозначным.

В связи с этим при определении пространственной группы использовались данные о погасаниях, выявленные только на вайсенбергограммах, снятых по [100] и [001].

Порошковая рентгенограмма аксаита была получена как эталонная. Предварительно минерал очищался от обычно присутствующей примеси каменной соли растворением ее в воде и последующей промывкой в спирте.

Невозможно было полностью очистить образцы от незначительной примеси ангидрита.

Дебаеграмма снималась в камере типа РКД с диаметром цилиндрической кассеты 57.29 мм на трубке БСВЛ с железным анодом и Мп-фильтром. Условия съемки: напряжение 35 kV, сила тока 20 mA, экспозиция 5 час., диаметр столбика образца 0.35 мм. Поправки вносились по особому снимку с NaCl в качестве внутреннего стандарта. Интенсивность линий оценивалась по 10-балльной шкале. Дебаеграмма проиндцирована по параметрам элементарной ячейки, определенным монокристалльными методами.

В табл. 3 приведены межплоскостные расстояния, интенсивности и индексы отражений аксаита. В этой же таблице помещены для сравнения межплоскостные расстояния и интенсивности линий эзкуррита, близкого по химической формуле и оптическим свойствам к аксаиту. Как видно из сравнения, дебаеграммы аксаита и эзкуррита не совпадают друг с другом, хотя некоторые интенсивные линии у них тождественны, что естественно в связи с кристаллохимической близостью этих двух минералов. Однако геологические позиции обоих минеральных образований резко различаются. Эзкуррит ассоциирует вместе с бурой, кернитом, тикалконитом, улекситом в неогеновых месторождениях боратов вулканогенно-осадочного типа Аргентины, залегающих в мелководных осадках, сложенных аргиллитами, алевролитами, песчаниками с прослоями вулканических туфов и базальтовых лав. Аксаит находится в разрезах каменной соли различных регионов кунгурских отложений, содержащих примесь пелитоморфного вещества, ангидрита, кизерита, преображенскита, иногда борацита, джинорита. Аксаит не является особенно редким боратом в разрезах галогенных пород, но количественная роль его не выяснена, и его следует пока считать акцессорным минералом спорадического распространения.

Аксаитсодержащая каменная соль, как и обычно, имеет значительное количество зонально-кристаллического галита. Как и во всех случаях, зональный «рисунок» галита связан главным образом с микровключениями маточной рапы.

Наибольший интерес представляют собою сочетания пелитоморфного (микрозернистого) вещества и аксаита. Обычно пелитоморфное вещество располагается между зернами галита. В процессе собирательной кристаллизации находящегося в нем борного вещества образуются в разной степени идиоморфные кристаллы аксаита. Нередко концы кристаллов, увенчанные головками, выступают в галит, а другие концы кристаллов аксаита оказываются вросшими в пелитоморфную массу бората (рис. 4). Надо полагать, что процессу собирательной кристаллизации аксаита способствуют микровключения маточной рапы, имеющейся в галите. Каков состав пелитоморфного борного вещества, точно ли он соответствует химическим анализам аксаита, — на это ответить пока нельзя, так как нет возможности получить в чистом виде это пелитоморфное борное вещество. Обычно в последнем содержатся в тонкораспыленном виде включения ангидрита, аксаита, преображенскита, возможно кизерита.

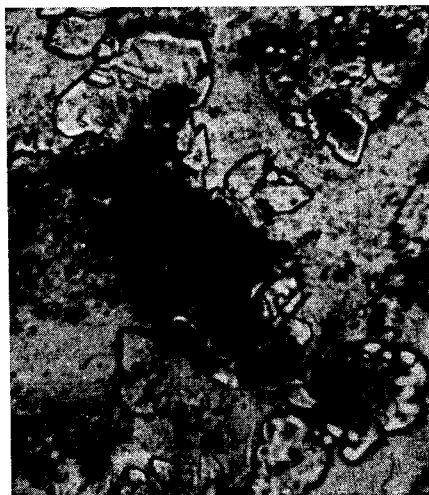


Рис. 4. Зерна и кристаллы аксаита. (Николи не скрещены; увел. 80).

Рентгенограммы аксаита и эзкуррита Таблица 3

Аксаит			Эзкуррит			Аксаит			Эзкуррит			
<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d_a}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d_a}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d_a}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d_a}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d_a}{n}$
021; 200	10	6.36	1	8.98	223; 143	5	2.300	604	p 2	1.401	< 1	1.374
210	8	6.00	< 1	7.69	2.10.0; 442	4	2.259	911	4	1.369	< 1	
220; 121	3	5.63	10	6.94	541	1	2.215	891	p 4	1.334	< 1	
					452	3	2.162	774	p 2	1.304	< 1	
					161	5	2.115	242; 535	p 4	1.278	< 1	
230	6	4.98	< 1	5.50	462; 292; 610	5	2.074	136; 10.3.0	4	1.237	< 1	
211	9	4.68	< 1	5.28	173	6	2.013	236	p 1	1.220	< 1	
240	6	4.33	2	4.48	353	7	1.970	804; 933	p 1	1.208	< 1	1.215
060; 231	p 3	4.10	< 1	4.20	423	p 5	1.938	655	p 2	1.187	< 1	
					283; 660	6	1.856	992; 176	6	1.178	< 1	
002; 311	4	3.70	< 1	4.04	134; 204	6	1.816	086	3	1.164	< 1	
061; 321	9	3.54	< 1	3.80	670; 572	4	1.795	286	pp 1	1.144	< 1	
251; 161	3	3.43			383	1	1.764	466	p 4	1.123	< 1	

Таблица 3 (продолжение)

Аксант			Эккуррит			Аксант			Эккуррит			Аксант			Эккуррит		
<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	
132	4	3.31	2	3.31	711; 533	5	1.738	10.10.0	p 1	1.114	< 1	1.734	10.10.0	p 1	1.114	1.112	
212; 042	9	3.19	< 1	3.22	254; 164	5	1.696	815	pp 1	1.088	< 1	1.692	815	pp 1	1.088		
261; 410; 142	7	3.09	2	3.19	741	2	1.676	606	p 3	1.079	< 1	1.670	606	p 3	1.079		
232; 420	p 1	3.02	6	3.13	690; 264	1	1.654	047	1	1.0635	< 1	1.642	047	1	1.0635		
152	p 2	2.90	< 1	3.08	563	2	1.634	984; 10.8.3	pp 3	1.0535	< 1	1.642	984; 10.8.3	pp 3	1.0535		
312; 440	8	2.78	< 1	2.86	414	1	1.612	12.0.0; 10.0.4	1	1.0454	< 1	1.590	12.0.0; 10.0.4	1	1.0454		
252	p 3	2.69	3	2.77	573; 364	3	1.585	10.4.4	3	1.0329	< 1	1.540	10.4.4	3	1.0329		
023	5	2.470	< 1	2.64	800; 682; 742	5	1.567	885	1	1.0265	< 1	1.540	885	1	1.0265		
412	1	2.393	< 1	2.59	0.16.0	p 3	1.525	087; 427	pp 3	1.0186	< 1	1.480	087; 427	pp 3	1.0186		
381	6	2.348	< 1	2.53	534	6	1.486	756	p 2	1.0090	< 1	1.480	756	p 2	1.0090		
				2.45	723; 802	4	1.451	377	pp 2	1.0031	< 1	1.459	377	pp 2	1.0031		
								766	pp 2	0.9974	< 1	1.416	766	pp 2	0.9974		

Примечание: p — размытые линии; pp — очень размытые линии.

В некоторых участках пелитоморфного вещества диагностируются под микроскопом скопления зерен только одного аксаита. Иногда в крупных (до 1 мм и более в сечении) зернах аксаита видны захваченные внутри них зерна галита, ангидрита.

Таким образом, становится очевидным, что аксаит в своих крупных светло-серых зернах и кристаллах получен путем собирательной кристаллизации и перекристаллизации первичных пелитоморфных борных участков в каменной соли, природа которых точно не установлена, но не исключается их принадлежность к аксаитовому (или близкому к нему) составу. Другими словами, судя по керновому образцу, крупные (до 12 мм в сечении) кристаллы аксаита находятся в виде единичных порфировидных образований в мелкозернистой кизеритсодержащей каменной соли, а микроскопические его скопления сосредоточены вокруг пелитоморфного, по-видимому борного вещества (рис. 4).

Намечается некоторая связь неотчетливо проявленной слоистой текстуры с преобладающим распределением аксаитовых образований.

В. В. Лобанова в своих коллекциях установила присутствие совместно с аксаитом борацита и джинорита. Образование аксаита в этих случаях также связано с бороносным пелитоморфным веществом, находящимся в каменной соли.

Несмотря на различия в формировании эскуррита и аксаита и принадлежность их к разным генетическим типам боратов гипергенного происхождения (эскуррита — к боратам вулканогенно-осадочного типа, аксаита — к боратам галогенного осадконакопления), для обоих этих боратов, осаждавшихся в пелитоморфном виде в результате поступления бора извне в материнские водоемы в различной физико-географической обстановке, характерна щелочная среда: для эскуррита (находящегося в парагенезисе с бурой, кернитом) — сильно щелочная, а для аксаита (находящегося в ассоциации с преображенскитом, джиноритом, кизеритом) — менее щелочная.

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность за содействие в диагностике минерала К. А. Баклановой, М. М. Вильнеру, А. И. Соколовой, В. А. Франк-Каменецкому, В. В. Нардову и В. В. Лобановой.

Литература

- Б о к и й Г. Б. и М. Л. П о р а й - К о ш и ц. (1951). Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. I, стр. 285.
- Т а т а р с к и й В. Б. (1949). Об окрашенной полоске Бекке. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 78, вып. 3.
- M u e s s i g E. S. a. R. D. A l l e n. (1957). Ezcurreite ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), a new sodium borate from Argentina: occurrence, mineralogy and associated minerals. Econ. Geol., v. 52, № 4, стр. 426—437.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт галургии,
Ленинград.