

И. В. ОСТРОВСКАЯ, И. Б. НИКИТИНА
О ФОРМУЛЕ ПРЕОБРАЖЕНСКИТА

Водный борат магния — преобразенскит — впервые был обнаружен Я. Я. Яржемским в соленосной толще Индерского поднятия и описан в работах 1956—1957 гг., где на основании одного химического анализа (табл. 1) ему приписывалась формула $3\text{MgO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (или $4,5 \text{H}_2\text{O}$). За прошедшее десятилетие было опубликовано несколько статей с результатами изучения этого минерала различными методами (Александров, 1966; Изюмский, 1963; Каражанов, 1966; Кондратьева, 1959, 1962, 1966, 1969; Коробов, 1963; Кострюкова, 1964; Татарский, 1967; Толмачев, Макаров, 1964). Но только в работе И. И. Толмачева и В. Б. Макарова содержится еще один химический анализ, расчет которого привел к формуле $4\text{MgO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В сборнике «Методы анализа рассолов и солей» (1964) для преобразенскита дана формула $5\text{MgO} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (на основе неопубликованного анализа, выполненного в химической лаборатории ВНИИГалургии).

Проведенный нами расчет показал, что все три формулы неудовлетворительно согласуются с измеренным удельным весом и параметрами элементарной ячейки, определенными В. В. Кондратьевой (1962), и поэтому ни одна из них не отвечает, по-видимому, действительному составу преобразенскита.

Образец для исследования был нами получен от Я. Я. Яржемского. Он представлял собой агрегат лимонно-желтых, несколько удлиненных зерен преобразенскита с преобладающим размером 0,25—1,00 мм. После промывания водой он распался на отдельные прозрачные зерна, в которых под бинокулярной лупой не было обнаружено никаких включений. В промывочной воде качественной реакцией определено значительное количество Cl и немного SO_3 , т. е. зерна преобразенскита были цементированы воднорастворимыми хлоридами с сульфатами.

Спектральным анализом в этом образце кроме Mg и B были обнаружены лишь тысячные доли процента Na, Cu, Si, Al, Fe и Ca (аналитик А. С. Дудыкина). Результат химического анализа, выполненного одним из авторов (И. Б. Никитиной), приведен в табл. 1. По сравнению с двумя предыдущими анализами установлено более высокое содержание B_2O_3 и более низкое содержание H_2O .

Количество атомов Mg, B и H в элементарной ячейке вычисляли путем умножения соответствующих атомных количеств на фактор $F = Vd$ 0,00623 (Борнеман-Старынкевич, 1964), равный для преобразенскита 23, 34; V — объем элементарной ячейки, равный 1584, Å^3 (Кондратьева, 1962), d — измеренный удельный вес, равный 2,445 (определен Е. Погодиной пикнометрическим методом для оригинала анализа). Расчет анализа привел к брутто-формуле: $3\text{MgO} \cdot 5,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ при $Z = 4$. Вычисленный удельный вес для этой формулы практически совпал с измеренным (см. табл. 1).

Таблица 1

Химический состав преобразенскита

Компоненты	Вес. %			Атомные количества	Количество атомов			Теоретический состав
	1	2	3		в ячейке	в формуле		
MgO	20,82	20,44	20,65	0,5122	11,95	2,99	3	20,68
CaO	0,01	—	Не обн.	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0,38	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,25	—	—	—	—	—	—	—
R ₂ O ₃	0,11	—	0,17	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃	60,91	63,66	65,90	1,8925	44,17	11,04	11	65,47
SO ₃	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	0,13	—	0,30	—	—	—	—	—
F	—	—	Не обн.	—	—	—	—	—
Cl	0,82	—	—	—	—	—	—	—
Br	0,008	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	14,30	15,86	13,39	1,4864	34,69	8,67	9	13,35
H ₂ O ⁻	0,20	—	0,16	—	—	—	—	—
H. o.	0,06	—	Не обн.	—	—	—	—	—
Сумма	98,00	99,96	100,57	—	—	—	—	100,0
Уд. вес	—	—	2,445 ± ±0,004	—	—	—	—	2,452

Примечание. 1 — Я. Я. Яржемский (1956); аналитики В. М. Петрова и В. П. Ерехович; 2 — И. И. Толмачев и В. Б. Макаров (1964); аналитик В. М. Гудожникова; 3 — анализ выполнен И. В. Никитиной.

Таблица 2

Потери при прокаливании преобразенскита, мг

Показатель	Желтый преобразенскит (оригинал анализа)	Белый преобразенскит
Потеря при прокаливании (1000°)	16,40	16,38
H ₂ O, определенная прямым методом	13,48	13,39
Разность	2,92	3,01
B ₂ O ₃		
в непрокаленном образце	66,07	65,92
в прокаленном образце	63,33 *	62,81
разность	2,74	3,11

* Цифра дана в пересчете к непрокаленному материалу.

В процессе выполнения анализа было обнаружено, что потеря при прокаливании существенно выше, чем содержание воды, определенное прямым методом. Для того чтобы показать, что при прокаливании улетучивается часть борного ангидрида, в двух образцах преобразенскита из различных месторождений параллельно были определены: 1) потеря при прокаливании; 2) содержание H₂O прямым методом; 3) содержание B₂O₃ в непрокаленном материале; 4) содержание B₂O₃ в прокаленных образцах (при расчете за 100% принимали вес до прокаливании). Результаты представлены в табл. 2, из которой видно, что в обоих образцах избыток потери при прокаливании против содержания воды равен разности между

содержаниями бора, определенными из непрокаленной и предварительно прокаленной навески, т. е. несомненно, что при прокаливании улетучивается приблизительно 3% B_2O_3 .

Кривые потери веса, дифференциальные термогравиметрические и термические кривые, снятые Н. Т. Ивановой на дериватографе в термической лаборатории ИГЕМ АН СССР с тех же образцов, оказались идентичными (рис. 1). При скорости нагрева 10 град/мин потеря веса достигает 15% и происходит одноактно при температуре 520—600°, независимо от того, был растерт образец до нагрева или нет. Это свидетельствует о том, что бор выделяется одновременно с парами воды, по-видимому, в виде H_3BO_3 , поскольку из борных кислот только эта кислота летуча. Количество борного ангидрида, захваченного парами воды, зависит от режима нагрева и, вероятно, может существенно снижаться при малых скоростях нагрева. Возможно, с этим обстоятельством связано завышенное содержание воды и заниженное B_2O_3 в предыдущих анализах (см. табл. 1).

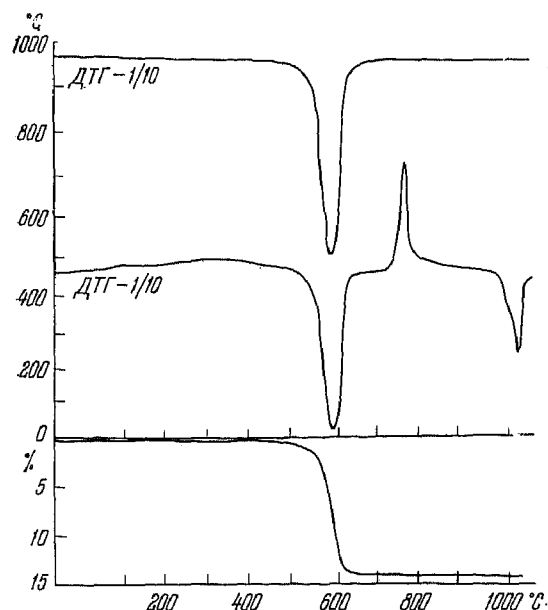


Рис. 1. Дифференциальная термогравиметрическая кривая, дифференциальная термическая кривая и кривая потери веса преобразенскита

Относительно структурной формулы преобразенскита вполне определенные заключения можно сделать, основываясь на данных, полученных из ИК-спектра поглощения (рис. 2) (спектрофотометр UR-10, препараты готовились путем осаждения минерала из суспензии в спирте на пластинку К.Вг). Широкие интенсивные полосы в спектре наблюдаются как

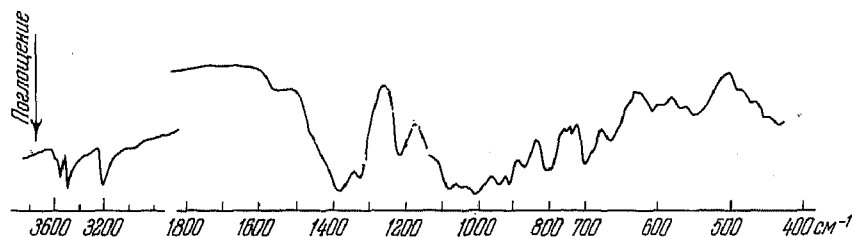


Рис. 2. ИК-спектр поглощения преобразенскита

в области 1400 см^{-1} , так и в области 1000 см^{-1} , что доказывает присутствие в структуре бора и в четверной, и в тройной координациях одновременно. Отсутствие полос в области $1600\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что в структуре преобразенскита нет молекул H_2O и вся вода входит в виде групп (OH) . Это позволяет структурную формулу написать в виде $Mg_3B_{11}O_{15}(OH)_9$. Согласно правилу Крэг-Му (Krogh-Moe, 1962), для водных боратов с отношением $MeO : B_2O_3 < 1$ количество тетраэдрического бора в элементарной ячейке равно суммарному заряду катионов.

Следовательно, в преобразенските из 11 атомов бора 6 имеют координационное число 4, остальные 5 находятся в треугольниках из атомов кислорода, и более развернуто формулу можно написать таким образом: $Mg_3B_6^{[4]}B_5^{[3]}O_{15}(OH)_9$.

ЛИТЕРАТУРА

- Александров Н. М., Ушаков В. М. Ядерный магнитный резонанс B^{11} в поликристаллических боратах.— Вестник ЛГУ, 1966, № 10.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Изюмский С. И., Толмачев И. И. Об особенностях люминесценции некоторых галопдов.— Изв. АН Каз. ССР, серия геол., 1963, вып. 3 (54).
- Каражанов И. А., Габджанов З. Г. Дегидратация природных боратов.— Ж. неорг. химии, 1966, 11, вып. 6.
- Кондратьева В. В. Рентгеновское исследование преобразенскита.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1959, ч. 88, серия 2.
- Кондратьева В. В. Новые данные о преобразенските.— Рентгенография минерального сырья, 1962, № 2.
- Кондратьева В. В. По поводу статьи И. И. Толмачева и В. Б. Макарова «Рентгенометрическое исследование преобразенскита». — Изв. АН Каз. ССР, серия геол., 1966, № 3.
- Кондратьева В. В., Островская И. В., Гаврилова Г. С. Поведение преобразенскита при нагревании.— Труды ВНИИГалургии, 1969, вып. 56.
- Коробов С. С. О происхождении борной минерализации соляных толщ. — Минер. сырье, 1963, вып. 8.
- Кострюкова К. В. Дифференциально-термический анализ некоторых солей. Материалы по геологии районов соленакпления.— Труды ВНИИГалургии, 1964, XLV.
- Методы анализа рассолов и солей (под ред. Ю. В. Морачевского и Е. М. Петровой). — Труды ВНИИГ. Изд-во «Химия», 1964.
- Татарский В. Б. Оптические свойства преобразенскита.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1967, ч. 96, вып. 1.
- Толмачев И. И., Макаров В. Б. Изв. АН Каз. ССР, серия геол., 1964, № 1.
- Яржемский Я. Я. Преобразенскит — новый борат соленосной толщи Индерского поднятия.— Докл. АН СССР, 1956, 111, № 5.
- Яржемский Я. Я. Явления собирательной кристаллизации и природного высаживания в некоторых галогенных породах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 2.
- K r o g h-M o e. New evidence on the boron coordination in alkali borate glasses.— Phys. Chem. Glasses, 1962, 3.