

С. В. МАЛИНКО

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ БОРА — УРАЛБОРИТ
И ПЕНТАГИДРОБОРИТ

При изучении одного из скарновых меднорудных месторождений Урала Е. С. Петровой (1955) и позднее нами (Малинко и Лисицын, 1961) установлен ряд новых боратов кальция — кальциборит, фроловит, нифонтовит, вместе с ними найден и магниезальный борат — ашарит (Малинко, 1961).

Участок месторождения, на котором обнаружена борная минерализация, приурочен к контакту кварцевых диоритов и мраморизованных известняков, осложненному двумя пересекающимися крупными тектоническими нарушениями. В контакте известняков и кварцевых диоритов развита зона пироксен-гранатового скарна, мощностью от 30 до 60 м. Скарн сложен пироксеном типа диоксида и гранатом промежуточного гроссуляр-андрадитового состава, местами скарн интенсивно эпидотизирован и хлоритизирован. Борная минерализация в скарне отсутствует.

Бораты приурочены к слабо скарнированным известнякам, которые наблюдаются в участках, примыкающих к мощным зонам скарнов, а также нередко в непосредственной близости от мелких жил диоритовых порфиров в мраморизованных известняках. Скарнирование известняков выражается в развитии среди них гнезд, линз и прожилковидных выделений граната, реже граната совместно с диопсидом и магнетита.

Помимо обнаруженных здесь ранее и отмеченных выше боратов, нами в последнее время установлены еще два новых водных бората кальция — уралборит и пентагидроборит.

Уралборит (uralborite), названный нами по месту его первого нахождения на Урале и по его химической природе, образует радиально-лучистые агрегаты шестоватых кристаллов размером до 0.5—0.7 см, приуроченные к выделениям граната и магнетита в скарнированном известняке (рис. 1). Кристаллы уралборита прозрачны, с перламутровым блеском на отдельных гранях, обладают призматическим обликом и ясной спайностью параллельно удлинению (рис. 2). Кристаллографическое изучение уралборита будет выполнено в дальнейшем. Удельный вес уралборита 2.60, твердость около 4. В длинных ультрафиолетовых лучах люминесцирует фиолетовым цветом. При комнатной температуре нерастворим в разбавленной уксусной кислоте, но медленно растворяется в 10%-й HCl, при небольшом подогревании растворимость в кислотах возрастает.

Минерал двуосный, оптически положительный; $2V = +85^\circ$. Показатели преломления, измеренные в иммерсии методом центрального экранирования, соответствуют: $N_g = 1.615 \pm 0.001$, $N_m = 1.609 \pm 0.001$, $N_p = 1.604 \pm 0.001$, $N_g - N_p = 0.011 \pm 0.001$. Нормаль к плоскости спайности составляет с осью N_g угол, изменяющийся от 90 до 86° , с осью N_m 90° и с осью N_p $0-4^\circ$.

Минерал характеризуется сильно выраженной дисперсией оптических осей, $r > v$. В некоторых разрезах при угасании наблюдаются аномальные сизые и бурые интерференционные окраски. Уралборит, отобранный



Рис. 1. Радиальнолучистые агрегаты кристаллов уралборита. (Увел. 15).

под бинокляром, был подвергнут химическому, спектральному, рентгенометрическому и термическому анализам.

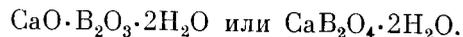
Результаты химического анализа и данные его пересчета приводятся в табл. 1. Наличие SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 объясняется присутствием небольшого количества граната андрадит-гроссулярового состава, с которым уралборит тесно сростается. Мелкие тонкие обломочки этого граната бесцветны, и в сростках с уралборитом не всегда удается их заметить даже под бинокляром. Некоторое количество MgO в анализе объясняется присутствием незначительного количества ашарита, находящегося в сростании с гранатом. Химический анализ произведен Н. Н. Кузнецовой и Г. В. Розовской.



Рис. 2. Призматические зерна уралборита. (Увел. 25).

Кроме того, спектральным анализом в уралборите обнаружена незначительная (в количестве 0.001—0.01%) примесь Mn , Cu , Ag .

После исключения примесей, формула уралборита представляется в следующем виде:



Дебаеграмма (анализ проведен Г. А. Сидоренко) показала, что описываемый минерал дает четкую индивидуальную дифракционную картину и по значениям межплоскостных расстояний не идентифицируется ни

Таблица 1

Химический анализ уралборита

Компоненты	Весовые %	Молекулярные количества				Соотношения	Расчетный состав	
		общие	апарита	граната	уралборита		соотношения	весовые %
SiO ₂	4.00	0.066	—	0.066	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	1.12	0.011	—	0.011	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	2.13	0.013	—	0.011	0.002	—	—	—
CaO	35.27	0.629	—	0.066	0.563	1.05	1	34.7
MgO	0.67	0.016	0.016	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃	38.06	0.547	0.008	—	0.539	1	1	43.0
H ₂ O ⁺	19.08	1.06	0.008	—	1.052	1.95	2	22.3
H ₂ O ⁻	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100.33							

Таблица 2

Рентгенограмма уралборита

№ п/п	I	d _α	№ п/п	I	d _α	№ п/п	I	d _α
1	10	7.61	17	5	2.05	33	1	1.442
2	6	6.18	18	3	1.996	34	8	1.407
3	2	5.41	19	3	1.964	35	2	1.342
4	5	4.81	20	2	1.934	36	2	1.316
5	1	(3.74)	21	4	1.905	37	1	1.266
6	6	3.42	22	5	1.830	38	2	1.246
7	3	(3.29)	23	1	1.795	39	1	1.214
8	2	3.08	24	2	1.766	40	2	1.203
9	9	2.97	25	3	1.707	41	2	1.192
10	5	2.72	26	1	1.669	42	1	1.166
11	3	2.66	27	1	1.645	43	1	1.108
12	4	2.59	28	2	1.626	44	3	1.097
13	1	(2.47)	29	2	1.603	45	1	1.090
14	5	(2.31)	30	2	1.583	46	1	1.076
15	4	2.26	31	2	(1.550)	47	1	1.029
16	10	2.13	32	1	1.501			

с одним из известных борных минералов. Значения межплоскостных расстояний уралборита приведены в табл. 2.

Съемка порошковой рентгенограммы велась на нефилтрованном железном излучении при напряжении 35 kV, силе тока 12 mA, в продолжение 6 час., в камере диаметром 57.3 мм, диаметр образца 0.3 мм. Интенсивность линий оценивалась визуально по десятибалльной шкале.

Термический анализ уралборита производился Л. И. Рыбаковой. Полученная кривая нагревания характеризуется одним сильным эндотермическим эффектом при 341° С и двумя слабыми эндотермическими эффектами при 450° и 641° С, а также экзотермическим эффектом при 725° С и не идентична кривым нагревания известных боратов (рис. 3, кривая I).

Таким образом, по кристаллооптическим свойствам, химическому составу, рентгенометрической и термической характеристике минерал не может быть отождествлен ни с одним из известных ныне боратов, природных или синтетических, и должен рассматриваться как новый минеральный вид.

Нередко уралборит встречается в ассоциации с фроловитом. При этом уралборит образует мелкие, размером до 0.5 мм сферолитовые выделения среди фроловита, в шлифах без анализатора легко отличимые от фроловита благодаря значительно более высокому рельефу. В скрещенных николях видно, что сферолиты уралборита имеют листоватое сложение и радиальнолучистое строение (рис. 4). Листоватые выделения этого минерала характеризуются серыми, часто аномальными темно-бурыми интерференционными окрасками; иногда в шлифах наблюдаются постепенные переходы листоватых агрегатов минерала в более крупные монокристаллические выделения. Оптические константы свидетельствуют о принадлежности описываемых листоватых сферолитов к уралбориту. С целью более точной диагностики сферолитовых образований была снята их дебаграмма (материал отбирался под микроскопом непосредственно из шлифа, анализ произведен Г. А. Сидоренко). Полученная дебаграмма показала принадлежность минерала к уралбориту.

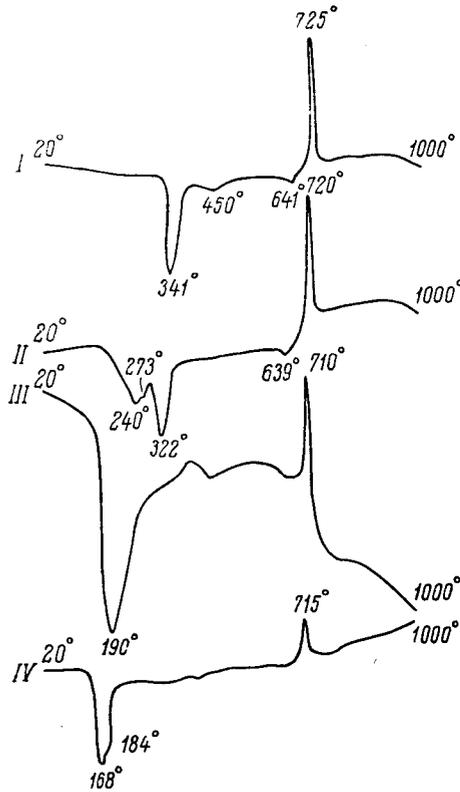


Рис. 3. Кривые нагревания минералов группы водных метаборатов кальция.

I — уралборит; II — нифонтовит; III — фроловит, IV — пентагидроборит.

Уралборит совместно с фроловитом развивается по кальциту в мраморизованном известняке.

Пентагидроборит (pentahydroborite). В той же зоне борной минерализации, где установлено развитие уралборита и других отмеченных выше боратов, геологом Уральского геологического управления Г. Л. Гомбергом в 1960 г. был обнаружен и передан нам для изучения неизвестный борный минерал. Как показали исследования, этот минерал представляет собой еще один новый кальциевый борат, благодаря высокому содержанию воды ($5H_2O$) названный нами пентагидроборитом.

Пентагидроборит обнаружен в образце слабо скарнированного мраморизованного известняка, содержащего многочисленные мелкие гнездышки ашарита и маломощные (до 2—3 мм) прожилковидные скопления

граната и магнетита. Выделения пентагидроборита приурочены непосредственно к скоплению зерен граната и магнетита и располагаются в его периферической части, выполняя промежутки между отдельными зернами магнетита и граната. Пентагидроборит бесцветен, прозрачен в мелких зернах и полупрозрачен в более крупных, обладает небольшой твердостью — 2.5 и малым удельным весом, равным 2.00. Зерна минерала лишены кристаллографических очертаний (рис. 5). Спайность, по-видимому, отсутствует. При комнатной температуре в воде нерастворим, но легко растворяется в разбавленных кислотах — 10%-й HCl и 10%-й CH_3COOH . В длинных ультрафиолетовых лучах люминесцирует фиолетовым цветом. Ввиду малой твердости и легкой растворимости при изготовлении шлифов минерал обычно не сохраняется.

Таблица 3

Химический анализ пентагидроборита

Компоненты	Весовые %	Молекулярные количества				Соотношения	Расчетный состав	
		общие	ашарита	граната	пентагидроборита		соотношения	весовые %
SiO ₂	2.80	0.047	—	0.047	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	1.13	0.011	—	} 0.016	} 0.007	—	—	—
Fe ₂ O ₃	1.87	0.012	—			—	—	—
CaO	27.27	0.486	—	0.047	0.439	1.1	1	26.0
MgO	0.66	0.016	0.016	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃	28.35	0.407	0.008	—	0.399	1	1	32.3
H ₂ O ⁺	37.78	2.098	0.008	—	2.090	5.2	5	41.7
H ₂ O ⁻	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99.86							

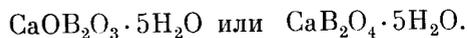
Кристаллооптические свойства пентагидроборита следующие: двуосный, положительный, $2V = +73^\circ$. Показатели преломления, определенные в иммерсии методом центрального экранирования (измерения проведены Ю. А. Черкасовым), соответствуют $N_g = 1.544 \pm 0.001$, $N_m = 1.536 \pm 0.001$, $N_p = 1.531 \pm 0.001$, $N_g - N_p = 0.013$.

Минерал, отобранный под бинокляром, был подвергнут спектральному, химическому, рентгенометрическому и термическому анализам.

Химический состав (анализ проведен Н. Н. Кузнецовой и Г. В. Розовской) и результаты пересчета приведены в табл. 3. Небольшая примесь SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и MgO объясняется присутствием незначительного количества граната андрадит-гроссулярового состава, с которым тесно срастается исследуемый минерал, и тончайших иголок ашарита, иногда включенных в выделения пентагидроборита. Кроме того, спектральным анализом в пентагидроборите установлено присутствие марганца в количестве около 0.01 %.

Некоторый избыток при пересчете Al₂O₃ + Fe₂O₃ объясняется, по-видимому, несовершенством анализа.

Исходя из данных химического анализа и пересчета, формула пентагидроборита представляется в следующем виде:



Дебаграмма, полученная Г. А. Сидоренко, показала, что описываемый минерал дает четкую индивидуальную дифракционную картину и по значениям межплоскостных расстояний не идентифицируется с каким-либо ранее изученным боратом (природным или синтетическим).

Значения межплоскостных расстояний пентагидроборита приводятся в табл. 4.

Условия съемки порошковой рентгенограммы те же, что и рентгенограммы уралборита (см. выше).

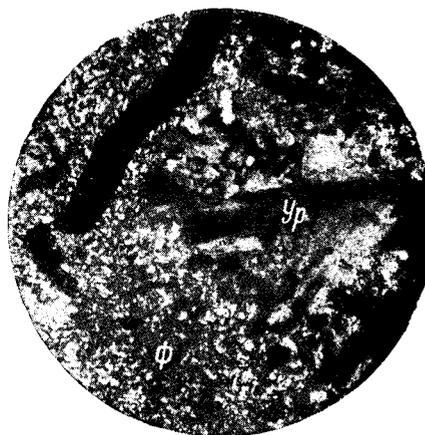


Рис. 4. Сферолиты уралборита (Ур) среди фроловита (Ф). (Микрофотография шлифа: увел. 70; николи скрещены).

Таблица 4

Рентгенограмма пентагидроборита

№ п/п	<i>I</i>	d_{α}	№ п/п	<i>I</i>	d_{α}	№ п/п	<i>I</i>	d_{α}
1	2	7.31	9	9	2.99	17	1	2.05
2	10	7.04	10	6	2.88	18	4 ш	2.00
3	4	5.86	11	1	(2.71)	19	8	1.937
4	2	5.46	12	1	2.57	20	3	1.920
5	3	3.66	13	5	2.49	21	1	1.883
6	8	3.54	14	1	2.46	22	3 ш	1.815
7	3	(3.31)	15	1	(2.27)	23	2	1.764
8	5	(3.20)	16	3	2.07	24	1	1.483

Кривая нагревания пентагидроборита (анализ производился Л. И. Рыбаковой) характеризуется двумя резкими эндотермическими эффектами с максимумами при 168 и 184° С и одним экзотермическим эффектом при 715° С и не обнаруживает полного сходства с известными боратами кальция (рис. 3, кривая IV).

Таким образом, по кристаллооптическим свойствам, химическому составу, рентгенометрической и термической характеристике описываемый минерал не может быть отождествлен ни с одним из известных ныне боратов и должен рассматриваться как новый минеральный вид.



Рис. 5. Зерна пентагидроборита.
(Увел. 30).

Образцы уралборита и пентагидроборита и оригиналы их исследования хранятся во Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья (ВИМС).

Приуроченность выделений уралборита и пентагидроборита к трещиноватым участкам скарированных известняков, обрастание ими зерен граната и магнетита свидетельствуют о позднем образовании описываемых боратов. О низкотемпературном характере этих минералов говорят и их собственные свойства: высокое содержание воды и низкие температуры дегидратации. Подробнее вопросы генезиса боратов, связанных с известковыми скарнами, будут рассмотрены в отдельной статье.

Описанные выше минералы — уралборит и пентагидроборит — вместе с установленными ранее Е. С. Петровой фроловитом, а позднее нами нифонтовитом составляют группу водных метаборатов кальция, пока что не известных нигде на других месторождениях. До недавнего времени из солей метаборной кислоты было известно лишь одно природное соединение — магниальный борат пинноит $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$. Фроловит явился первым представителем группы водных метаборатов кальция. Установление новых водных метаборатов кальция — нифонтовита, уралборита и пентагидроборита — позволяет дать характеристику основных химических и физических свойств минералов этой группы (табл. 5).

Помимо указанных минералов, водных метаборатов кальция, в табл. 5 внесены также известные синтетические соединения — четырехводный и шестиводный метабораты кальция (Курнакова, 1947, 1949; Fleischer, 1958).

Прежде чем дать общую характеристику минералов этой группы, следует несколько остановиться на одном соединении — фроловите. Определенные Е. С. Петровой показатели преломления этого минерала равны $N_g = 1.586$, $N_p = 1.572$ (определены с точностью ± 0.003). Показатели преломления фроловита, по нашим данным, соответствуют: $N_g = 1.580$, $N_m = 1.572$, $N_p = 1.569$ (определены в иммерсии методом центрального экранирования с точностью ± 0.001).

Учитывая большую точность определения показателей преломления применяемым нами методом и значительно большую четкость наблюдаемого при этом эффекта по сравнению с обычным методом Бекке, считаем, что наши данные являются более правильными для этого минерала. По-видимому, определенный Е. С. Петровой минимальный показатель преломления на самом деле является N_m . Кстати, сравнивая показатели преломления фроловита с таковыми для синтетического соединения состава $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученного В. Шаллером в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 70° , М. Флейшер (Fleischer, 1958) высказывает предположение, что определенный Е. С. Петровой минимальный показатель преломления фроловита в действительности является N_m .

Как видно из табл. 5, известные в настоящее время представители группы водных метаборатов кальция — минералы уралборит, нифонтовит, фроловит и пентагидроборит — характеризуются одинаковым отношением $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1$ и отличаются друг от друга содержанием воды. Как и в других группах боратов, изменение содержания воды здесь обуславливает образование совершенно новых минералов с определенным комплексом химических и физических свойств.

В табл. 5 минералы группы метаборатов кальция расположены в порядке возрастания количества молекул воды и соответственно убывания содержания борного ангидрида. В соответствии с увеличением содержания воды в минералах этой группы изменяются и их физические свойства: уменьшаются удельные веса и твердость. Совершенно закономерно изменяются и оптические свойства минералов: чем меньше содержание воды в минерале, тем больше угол оптических осей и тем выше все три показателя преломления — N_g , N_m , N_p .

Кривые нагревания минералов группы водных метаборатов кальция настолько индивидуальны, что позволяют легко отличать эти минералы не только друг от друга, но и от кальциевых боратов других групп (рис. 3). Сопоставление кривых нагревания исследованных минералов показывает, что с возрастанием содержания в них воды понижаются температуры эндотермических эффектов. В то же время все водные метабораты кальция характеризуются определенным экзотермическим эффектом в пределах $710-725^\circ \text{C}$, характерным также и для боратов других групп (Николаев, 1947). Как показали исследования А. В. Николаева, экзотермические эффекты боратов связаны с боратовой перегруппировкой, т. е. переходом из аморфного состояния в кристаллическое, а все эндотермические эффекты, лежащие ниже 470°C , связаны с потерей воды. Таким образом, в группе метаборатов кальция наблюдается определенная закономерность: чем больше минерал содержит воды, тем ниже температура его дегидратации. Эту закономерность подтверждают и синтетические соединения. Так, шестиводный метаборат кальция $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащий на одну молекулу больше воды, чем наиболее богатый водой минерал этой группы — пентагидроборит $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, характеризуется соответственно эндотермическими эффектами в пределах $90-150^\circ \text{C}$, т. е. еще ниже, чем пентагидроборит ($168-184^\circ \text{C}$).

Дебаграммы показывают, что известные метабораты кальция дают четкие индивидуальные диффракционные картины.

Общими признаками минералов группы водных метаборатов кальция являются: их бесцветность, прозрачность, относительно легкая растворимость в кислотах и относительно малый удельный вес, большой положительный угол оптических осей, сравнительно низкое двупреломление.

Автор приносит благодарность Н. Н. Кузнецовой, Г. В. Розовской, Л. И. Рыбаковой, Г. А. Сидоренко и Ю. А. Черкасову за участие в изучении новых минералов.

Литература

Курнакова А. Г. (1947). Физико-химическое изучение кальциевых и магниевых боратов. Изв. сект. физ.-хим. анализа, Инст. общ. и неорг. хим., т. 15, стр. 125.

Курнакова А. Г. (1949). О химическом взаимодействии кальциевых и натриевых боратов при 25°. Изв. сект. физ.-хим. анализа Инст. общ. и неорг. хим., т. 18, стр. 221.

Малинко С. В. (1961). Эндогенный ашарит в контактово-метасоматическом месторождении Урала. Бюлл. н.-техн. информ. МГиОН, № 2 (30), стр. 12.

Малинко С. В. и А. Е. Лисицын. (1961). Новый минерал бора — нифонтовит. Докл. АН СССР, т. 139, № 1.

Николаев А. В. (1947). Физико-химическое изучение природных боратов. Изд. АН СССР, М.—Л.

Петрова Е. С. (1955). Новый минерал кальциборит. Тр. Гос. инст. горно-хим. сырья, вып. 2, стр. 218.

Flischer M. (1958). New mineral names. Frolovite. Amer. miner., v. 43, nos. 3 and 4, стр. 385.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт
минерального сырья (ВИМС),
Москва.