

В. М. КОЛЕСНИКОВА, И. В. ОСТРОВСКАЯ, А. И. СМИРНОВ,
Н. Г. ФРИДМАН

ГИДРОАШАРИТ ИЗ БОРОНОСНЫХ ГИПСОВЫХ ПОРОД

Ашарит (ссайбелиит) $Mg_2B_4O_5 \cdot H_2O$ — широко распространенный борный минерал как в экзогенных, так и в эндогенных месторождениях бора. При изучении системы $MgO - B_2O_3 - H_2O$ он был получен в широком интервале температур и концентраций (Van't Hoff, 1907; Николаев, 1947; D'Ans, Behrendt, 1957; Григорьев и др., 1966; Григорьев, Некрасов, 1966).

Нами был изучен ашарит из слабо бороносных гипсовых пород, образовавшихся при гипергенном изменении соляной толщи. Толща солей сложена каменной солью, красноцветными галопелитами (солевые глины), полигалит-сильвинитовой и карналлитовой породами, смята в складки и образует купольную структуру.

Борные минералы в соляных породах, не затронутых гипергенными процессами, представлены калиборитом, борацитом, преобразженскитом, хильгардитом, кургантаитом, пинноитом, сульфоборитом, гидроборацитом. В приповерхностных условиях под воздействием поверхностных вод происходит выщелачивание бороносных пород и образование ряда новых минералов. Ангидрит и полигалит переходят в гипс. Образуются вторичные борные минералы: гидроборацит, иньоит, улексит, колеманит, пандермит, ашарит. Последний представляет собой конечный продукт изменения ряда магнийсодержащих боратов.

В слабо бороносных гипсовых породах ашарит является одним из основных борных минералов. Он образует прослои и линзы, часто окаймленные огипсованной мергелистой породой. Зерна гипса, слагающего вмещающую породу, покрыты серовато-белым и буроватым налетом, представляющим собой дисперсную смесь кальцита, ашарита и глинистого минерала. Среди основной массы тонкозернистого ашарита наблюдается развитие более крупнокристаллического ашарита с высокой интерференционной окраской. Местами ашарит пронизывает зерна гипса по плоскостям спайности. Между зернами гипса содержится в основном глинисто-карбонатный материал. Среди мелкокристаллического ашарита изредка встречается «веерообразный» ашарит, состоящий из отдельных секторов, сложенных тонкими, наложенными друг на друга пластинками (рис. 1). В порошковатых массах эти агрегаты сохраняют свою форму или распадаются на слагающие их лепестки.

Выделение ашарита в чистом виде затруднялось его тесным сростанием с гипсом, глинистыми и карбонатными минералами. Освобождение от гипса велось путем растворения в дистиллированной воде. Затем материал отмучивался по классам крупности, и последние центрифугировались на фракции различного удельного веса. Были выделены четыре морфологические разновидности ашарита: игольчатый, тонковолокнистый, дисперсный, веерообразный.

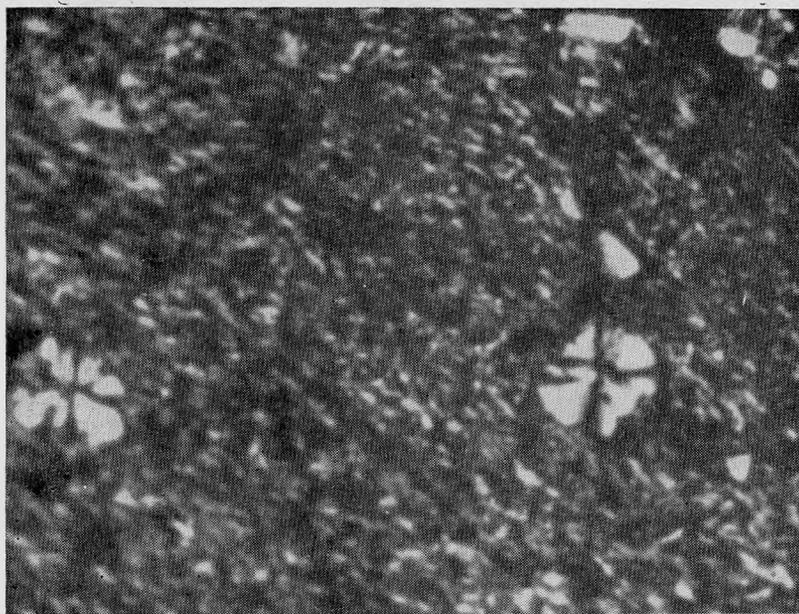


Рис. 1. Веерообразный ашарит среди дисперсной и зернисто-волокнистой его разновидностей. С анализатором, увел. 500

Игольчатый ашарит (обр. 269) представляет собой тонкие уплощенные иголки размером до $0,02 \times 0,003$ мкм с прямым погасанием. Показатели преломления, измеренные в плоскости уплощения, равны: $n_g = 1,650 \pm 0,003$, $n_e = 1,575 \pm 0,003$, $n = c$, т. е. соответствуют стандартным значениям для $Mg_2V_2O_5 \cdot H_2O$.

Тонковолокнистый ашарит (обр. 267 и 268) сложен тонкими волокнами, которые хотя и различимы под микроскопом, но настолько тонки,

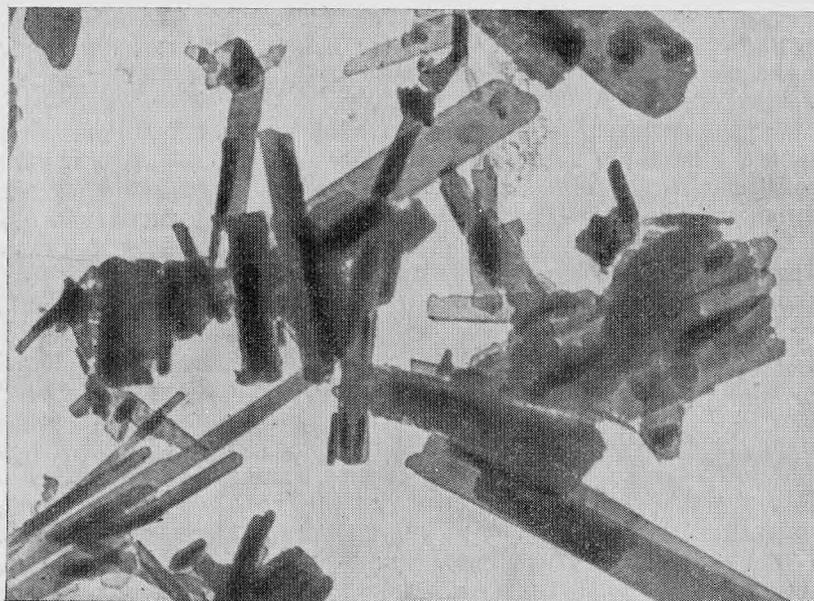


Рис. 2. Дисперсный ашарит под электронным микроскопом (обр. 8812). Реплика, увел. 20 000

что удалось измерить только средний показатель преломления, он равен 1,615.

Д и с п е р с н ы й ашарит (обр. 8812) — наиболее распространенная разновидность в бороносных гипсовых породах (до 70% и более). Отдельные кристаллики неразличимы под световым микроскопом. При изучении под электронным микроскопом (метод суспензии) установлено, что он состоит из агрегатов пластинок размером до 0,37 мк (рис. 2). Реплика с поверхности образца, сложного в основном дисперсным ашаритом, имеет скорлуповатый облик. Средний показатель преломления 1,613. Удельный вес, определенный с помощью центрифуги, равен 2,40—2,50 г/см³.

В е е р о о б р а з н ы й ашарит (обр. 8859) встречается редко. Его агрегаты заключены в массу дисперсного и волокнистого ашарита и представляют собой пачки тончайших пластинок, развернутых относительно друг друга на небольшой угол, так что получаются «веера», которые в свою очередь иногда образуют розетки размером до 0,03—0,02 мм (см. рис. 1). Под микроскопом характерно волнистое погасание. В плоскости уплощения определяются два показателя преломления: 1,627 и 1,588. Наблюдениями при свободном плавании зерен в иммерсионной жидкости установлено, что в направлении, перпендикулярном уплощению, показатель преломления наибольший и достигает 1,650. В плоскости уплощения пластинчатых агрегатов измерялись $n_p = 1,588$ и $n_m = 1,627$.

Снимались порошкограммы (в камере с $2R = 114,6$ мм на Fe-излучении) и дифрактограммы (на Si-излучении); их сравнение показало сходство положения линий при различной четкости. Наиболее отчетливые линии у игольчатого ашарита (обр. 269), у дисперсного и веерообразного ашаритов,

Результаты химических анализов ашаритов*

Компоненты	Игольчатый, обр. 269	Тонковолокнистый		Дисперсный, обр. 8812**	Веерообраз- ный, обр. 8859	Гидроксил- ашарит, Си- бирь
		обр. 267	обр. 268			
B ₂ O ₃	39,71 1,1404	38,63 1,1094	39,00 1,1200	36,02 1,0344	36,81 1,0571	35,60 1,0224
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	Следы	—
Fe ₂ O ₃	—	—	Следы	—	0,58 0,0072	Не обн. —
CaO	—	—	—	Следы	Следы	0,40 0,0071
MgO	47,23 1,1713	45,22 1,1215	46,73 1,1589	44,33 1,0994	46,85 1,1619	45,36 1,1250
FeO	—	—	—	—	—	3,52 0,0490
MnO	—	—	—	—	—	0,06 0,0085
Na ₂ O	—	—	—	—	Следы	—
K ₂ O	—	—	—	—	Не обн.	—
CO ₂	Следы	0,57 0,0130	Следы	0,80 0,0182	0,72 0,0164	1,13 0,0257
H ₂ O-(500°C)	2,2 0,2442	3,4 0,3774	3,0 0,3330	4,9 0,5440	3,5 0,3885	14,37 —
H ₂ O+	10,8 1,1989	10,7 1,1878	11,2 1,2433	11,0 1,2211	11,3 1,2544	1,5952 —
H. о.	—	1,04	0,60	0,64	0,15	SiO ₂ 0,26
Сумма	99,94	99,56	100,53	97,69	99,91	100,70

* В первой строке указаны вес. %, во второй — атомные отношения.

** Определение CO₂ велось на небольшом количестве материала.

несмотря на различие в величине зерен, порошкограммы идентичны и отличаются от порошкограммы игольчатого ашарита более размытыми и менее интенсивными линиями при более сильном фоне.

Химические анализы приведены в таблице (аналитик Л. И. Грачева). Вода определялась как потеря при прокаливании (700°C). При расчете анализов за единицу принималось содержание B_2O_3 . Были получены следующие формулы ашарита:

игольчатый (обр. 269) $\text{Mg}_{2,05}\text{B}_{2,00}\text{O}_{5,05} \cdot 1,26 \text{H}_2\text{O}$;
тонковолокнистый (обр. 267) $\text{Mg}_{2,00}\text{B}_{2,00}\text{O}_{5,00} \cdot 1,41 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,02 \text{MgCO}_3$;
тонковолокнистый (обр. 268) $\text{Mg}_{2,07}\text{B}_{2,00}\text{O}_{5,07} \cdot 1,41 \text{H}_2\text{O}$;
дисперсный (обр. 8812) $\text{Mg}_{2,10}\text{B}_{2,00}\text{O}_{5,10} \cdot 1,71 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,02 \text{MgCO}_3$;
веерообразный (обр. 8859) $\text{Mg}_{2,18}\text{B}_{2,00}\text{O}_{5,18} \cdot 1,55 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,03 \text{MgCO}_3$.

Для всех изученных разновидностей ашарита характерны значительный избыток воды и в большинстве случаев избыток Mg (или дефицит бора, что то же самое, так как при расчете за единицу можно принять атомное количество MgO).

Термическое поведение всех установленных разновидностей ашарита изучалось методом дифференциального термогравиметрического анализа на установке ТВУ-7. Скорость нагревания 15 град/мин . Дифференциальные кривые изученных разновидностей ашарита сходны (рис. 3) и имеют в общем

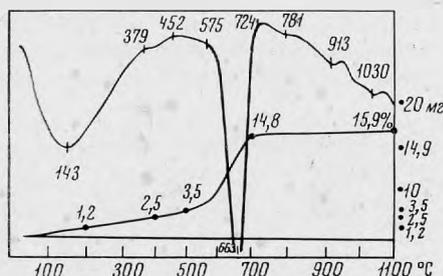


Рис. 3. Дифференциальная термогравиметрическая веерообразной разновидности ашарита (обр. 8859)

более низкую начальную температуру ($500\text{--}575^{\circ}\text{C}$) эндотермического эффекта дегидратации и диссоциации по сравнению с такими же кривыми (615°C) стехиометрического ашарита (Николаев, 1947; Феодотьев, 1949). Наиболее низкое значение температуры начала эндотермического эффекта имеет дисперсный ашарит (500°C). Снижение начальной температуры эндотермической реакции у дисперсного ашарита полностью согласуется с его высокой общей гидратированностью и повышенным содержанием низкотемпературной воды (до 500°C).

Инфракрасные спектры поглощения сняты на спектрометре UR-10 (рис. 4). Препараты готовились методом осаждения из суспензии в бутиловом спирте. В области $400\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ спектры всех изученных образцов практически идентичны и на рисунке не показаны. В области $1200\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ спектры ашаритов с составом, точно отвечающим формуле $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 4,1) и с нестехиометрическим отношением B и Mg в ней (см. рис. 4,5), различны. В серии кривых 1—5 происходит уширение полос. По-видимому, по мере отклонения от идеальных отношений B и Mg структура минерала становится все более нарушенной за счет вrostков $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или замещения B на протон, о чем говорится далее. В изученных ашаритах, содержащих избыток воды, появляются дополнительные полосы поглощения в области валентных колебаний при 3700 см^{-1} в виде характерного плеча у основного интенсивного пика. Кроме того, появляется слабая полоса деформационных колебаний молекул H_2O . На кривых 2—5 она сравнительно узкая с максимумом при 1580 см^{-1} , на кривой 6— более широкая (вследствие избытка воды) с мак-

симумом при 1620 см^{-1} . Интенсивность обеих полос увеличивается пропорционально содержанию воды.

Таким образом, изученные образцы ашарита отличаются от обычного ашарита повышенным содержанием воды, т. е. относятся к так называемым гидроашаритам, порошковые графики которых сходны с порошковыми ашаритов, содержащих много воды. Общая формула ашарита и гидроашарита $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, у ашарита $n = 1$, у гидроашаритов $n > 1$ и может достигать 3 — 4. Размер кристаллов гидроашарита обычно во много раз меньше, чем ашарита, и уменьшается по мере увеличения содержания воды, соответственно снижается удельный вес, несколько уменьшается температура основного эндотермического эффекта, увеличивается фон на порошковых графиках, расширяются дифракционные линии, часть их исчезает. Эти особенности гидроашаритов позволили считать, что избыточная вода в них является адсорбированной (Григорьев, Некрасов, 1966). Гидроашариты получают искусственно при температурах ниже 450°C . До настоящего времени считалось, что в природе гидроашарит неустойчив и переходит в ашарит. Приведенные данные показывают, что гидроашарит широко распространен в борносных породах. То обстоятельство, что он до сих пор не был изучен, можно объяснить его дисперсностью и тем, что он находится в смеси с карбонатным и глинистым материалом. Выделить его очень трудно, и обычно исследовался более крупнокристаллический ашарит, не содержащий существенного избытка воды. Другой особенностью изученных образцов ашаритов является избыток в их составе магния (или соответственно недостаток бора). Наиболее нестехиометричным является веерообразный ашарит (обр. 8859). Ашарит с нестехиометрическим соотношением $\text{MgO}:\text{B}_2\text{O}_3$ недавно был описан в эндогенных породах Сибири (обр. И-1) и назван гидроксил-ашаритом (Григорьев и др., 1966).

Охарактеризованный выше веерообразный ашарит (обр. 8859) проявляет большое сходство с обр. И-1 по составу и свойствам. Оба образца пред-

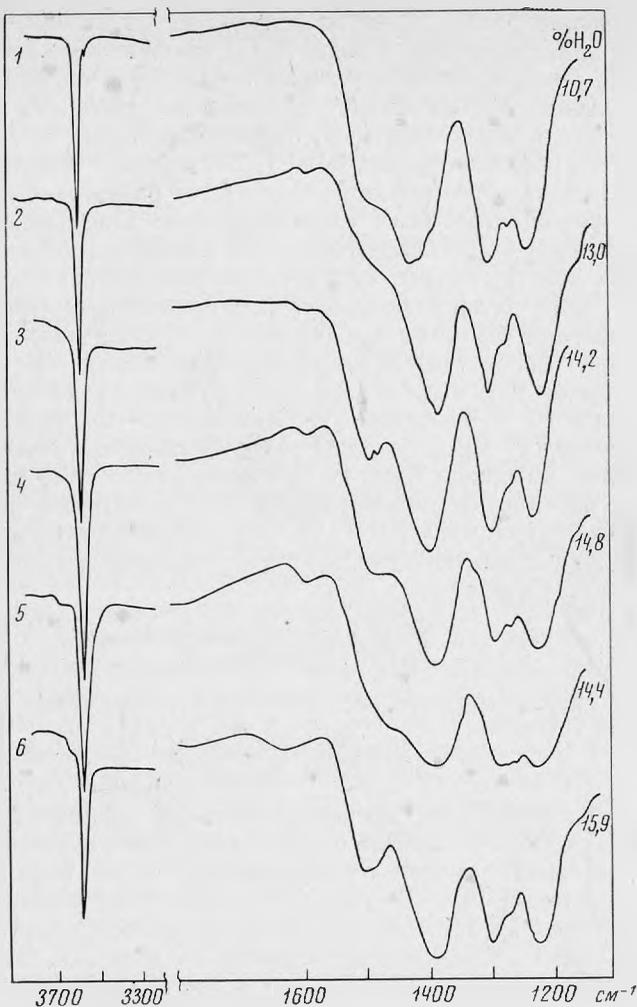


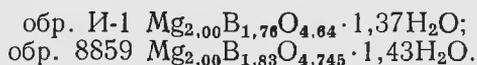
Рис. 4. ИК-спектры поглощения ашаритов

1 — из Сибири, обр. Л. И. Шабынина; 2 — игольчатый, обр. 269; 3 — тонковолокнистый, обр. 268; 4 — веерообразный, обр. 8859; 5 — из Сибири, обр. И-1 А. П. Григорьева; 6 — дисперсный, обр. 8812

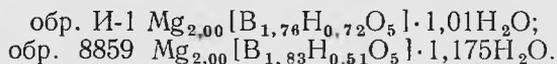
Охарактеризованный выше веерообразный ашарит (обр. 8859) проявляет большое сходство с обр. И-1 по составу и свойствам. Оба образца пред-

ставляют собой агрегаты тончайших пластинок. У сибирского гидроксил-ашарита они расположены менее закономерно, несколько изогнуты, скручены. Показатели преломления в плоскости уплощения у обоих образцов занижены по сравнению с показателями обычного ашарита. Наибольшие показатели у них практически одинаковы (1,627 и 1,629), наименьший у сибирского образца заметно ниже (1,562 против 1,588 у обр. 8859). Порошкограммы обоих образцов характеризуются размытыми линиями и по виду сходны с порошкограммами гидроашаритов. Инфракрасные спектры идентичны (см. рис. 4). Это свидетельствует о том, что избыточная вода в обоих образцах имеет сходное структурное положение.

Хотя согласно анализам количество воды на одну молекулу B_2O_3 в обоих образцах одинаково, в обр. 8859, по-видимому, относительное количество низкотемпературной воды несколько больше, чем в обр. И-1. Кроме того, избыток MgO относительно B_2O_3 в нем меньше. А. П. Григорьев, А. А. Бровкин и И. Я. Некрасов (1966) считают, что нестехиометрическое соотношение между MgO и B_2O_3 в гидроксилашарите является следствием изоморфного замещения бора на протоны, аналогично тому, как в гидрогранатах на протоны замещается кремний, т. е. тетраэдр SiO_4 замещается на равнообъемную группу $(OH)_4$. В этом случае при пересчете анализа за 2 принимается атомное количество Mg и отбрасывается CO_2 с эквивалентным количеством Ca и Mg :



Недостаток бора восполняется в 3 раза большим количеством протонов:



К сожалению, экспериментальные данные, приведенные в обоих работах А. П. Григорьева с соавторами (1966) и полученные нами, не позволяют подтвердить гипотезу о замещении В на Н. В то же время есть основания сомневаться в существовании такого рода замещений в ашаритах. Одним из основных признаков изоморфного вхождения элементов в состав минерала является сохранение целостности его решетки. Обр. И-1 и 8859 дают порошкограммы с размытыми линиями и сильным фоном, как и гидроашариты (обр. 8812), сложенные частичками, неразличимыми под световым микроскопом, т. е. структура их явно нарушена. Трудно также, с точки зрения представлений об изоморфизме бора и протонов, объяснить наличие полос деформационных колебаний молекул воды в инфракрасном спектре и то обстоятельство, что характер спектрального проявления воды в обр. И-1 и 8859 неотличим от характера ее проявления в спектрах гидроашаритов, содержащих меньше избыточной воды (см. рис. 4).

Вместе с тем трудно исключить возможность присутствия тонкораспыленной примеси в обр. И-1. Если предположить, что избыток Mg в анализах действительно связан с присутствием в образцах другой фазы, то это может быть брусит $Mg(OH)_2$, с которым ашарит очень тесно связан генетически. Брусит возникает в средах, недосыщенных бором, оба соединения могут образовываться совместно. В природных условиях Л. И. Шабниным (1960) были описаны закономерные вросстки ашарита в брусит, которые в виде удлиненных кристаллов находились внутри табличек брусита и были различимы под микроскопом только в скрещенных николях: волокна ашарита выглядели как три системы полисинтетических двойников. А. П. Григорьевым и др. (1966) была получена фаза с составом, промежуточным между бруситом и гидроашаритом ($Mg_7B_4O_{13} \cdot 7H_2O$), структура которой, как установлено методом микродифракции, аналогична структуре брусита, но a_0 несколько меньше. Все это дает основание предположить, что ашарит и брусит могут образовывать структуры типа смешанно-слоистых. С этим

представлением согласуется то, что наибольший избыток MgO наблюдается в пластинчатых разностях ашаритов. Тончайшие «прослой» брусита не могут быть установлены на порошкограмме в качестве отдельной фазы, но неизбежно вызовут расширение линий ашарита, так как нарушают целостность его решетки. При нагревании избыточная вода в этом случае должна выделяться до начала дегидратации ашарита, но при достаточно высоких температурах.

Таким образом, хотя нельзя исключить возможность замещения в ашарите бора протонами, пока мало данных, позволяющих с уверенностью говорить о существовании такого изоморфного замещения. Более согласующимся с экспериментальными данными представляется предположение о том, что нестехиометрическое соотношение между MgO и B_2O_3 в анализах некоторых ашаритов обусловлено включениями или мельчайшими закономерными вростками $Mg(OH)_2$.

Условия образования ашарита, гидроашарита и гидроксилашарита недавно были подробно изучены экспериментально А. П. Григорьевым и др. (1966). По данным этих авторов, ашарит с составом, точно соответствующим теоретической формуле, образуется только при высоких температурах и больших концентрациях B_2O_3 . При температуре $400^\circ C$ и ниже выпадают гидроашариты. Количество избыточной воды в их формуле определяется температурой образования: при $430^\circ C$ $1,01 H_2O$, при $250^\circ C$ $1,29 H_2O$, при $150^\circ C$ $1,91 H_2O$. Синтез гидроксилашарита был осуществлен А. П. Григорьевым только при значительно меньших концентрациях раствора, причем одновременно образовывался брусит, от которого приходилось избавляться кипячением в $0,1n$. растворе HCl .

Рассмотрение литературных материалов и их анализ дали возможность сделать некоторые выводы относительно условий образования разновидностей ашарита в бороносных гипсовых породах. В условиях гипсовой шляпы развит в основном тонкодисперсный гидроашарит. Находясь в приповерхностных условиях, под постоянным воздействием вадозных вод он подвергается гидролизу. При этом бор в виде ортоборной кислоты выносится, и отношение $MgO:B_2O_3$ возрастает. Наличие ортоборной кислоты в пермских гипсовых породах Прикаспия было установлено В. В. Лобановой и Н. П. Авровой (1964). Когда тонкодисперсный ашарит не подвергается активному выщелачиванию, происходит его раскристаллизация, зерна укрупняются, и состав постепенно приближается к теоретическому ($Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$). Иногда среди тонкодисперсного гидроашарита развиваются более крупные веерообразные агрегаты, в которых нестехиометрическое отношение Mg и B сохраняется. Последнее обстоятельство, очевидно, можно объяснить раскристаллизацией гидроашарита в участках с медленной циркулирующей вод.

ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев А. П., Некрасов И. Я. Бораты высокотемпературной части системы $MgO - B_2O_3 - H_2O$. — Геол. рудн. месторожд., 1966, 8, № 2.
- Григорьев А. П., Бровкин А. А., Некрасов И. Я. О новой разновидности ашарита. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 4.
- Лобанова В. В., Аврова Н. П. Новый минерал метаборит — природная метаборная кислота. — Записки Всес. мин. об-ва, 1964, ч. 93, вып. 3.
- Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд-во АН СССР, 1947.
- Феодотьев К. М. Водные бораты. — Труды ГИН АН СССР, серия петрогр., 1949, вып. 120, № 35.
- Шабьинин Л. И. О находке брусита с включениями бората в доломитовом мраморе. — Геол. и геофиз., 1960, № 6.
- D'Ans J., Behrendt K. Über die Existenzbedingungen einiger Magnesium Borate. — Kali und Steinsalz, 1957, 2, Hf. 4.
- Van't Hoff I. H. Borakalcit und Künstliche Darstellung von Ascharit. — Sitzungsber Preuss. Akad. Wissensch. Berlin, phys. mathem., 1907, K1. 652—663.