

И. В. ОСТРОВСКАЯ

О ФОРМУЛЕ НОВОГО БОРАТА САТИМОЛИТА

Условия нахождения и свойства нового минерала сатимолита описаны в статье В. М. Бочарова и других¹. Настоящая заметка содержит результаты исследований, позволивших установить формулу этого минерала, имеющего сложный и своеобразный химический состав.

Переданный нам для изучения образец представлял собой белые угловатые обломки размером до 2 мм. Под бинокулярной лупой было установлено, что материал неоднороден; наряду с сатимолитом он содержал желвачки буровато-серого цвета, а также незначительное количество обломков смоляно-черного цвета и ярко-красных включений. Были выбраны наиболее чистые кусочки, осторожно раздавлены так, чтобы не нарушилась цельность буровато-серых включений. Последние оптическим методом и по ИК-спектру поглощения были идентифицированы как борацит. Полученный при раздавливании кусочков порошок был тщательно очищен от примесей под бинокулярной лупой.

Полученная таким путем проба просматривалась под микроскопом в иммерсионных препаратах. Она оказалась сложенной мельчайшими ($< 0,001$ мм) зернами сатимолита неправильной формы, среди которых были вкраплены единичные зерна или группы зерен борацита, имеющих тот же размер. Количество борацита — не более 15—20%. Других примесей не обнаружено. Поскольку разделить оба минерала не удалось, химический и термический анализы, а также определение удельного веса и ИК-спектра поглощения производились из пробы, содержащей примесь борацита.

Сатимолит, так же как и борацит, медленно разлагается холодной водой. Хорошо растворяется в соляной кислоте.

Химический анализ (см. таблицу) был выполнен в микрохимической лаборатории ВИМС аналитиком И. Н. Кузнецовой из навески 100 мг. Удельный вес анализировавшегося образца, определенный В. С. Амелиной микрообъемным методом из навески 15 мг, оказался равным $2,10$ г/см³. При расчете анализа (см. таблицу) принималось, что железо изоморфно замещает магний в бораците, поскольку борацит имеет буровато-серый цвет, а сатимолит — снежно-белый. Таким образом, атомные количества бора и хлора, соответствующие борациту, вычитались по сумме магния и железа. Оставшиеся атомные количества элементов в пределах точности анализа относятся между собой как целые числа.

Содержание примеси борацита составило 31 вес.%. Пересчет удельного веса с учетом этого количества примеси дал для чистого сатимолита значение $1,70$ г/см³. Так как борацит значительно тяжелее, в объемном выражении его примесь существенно меньше, чем согласуется с наблюдениями в иммерсионных препаратах. Таким образом, химический

¹ В. М. Бочаров и др. Новый минерал сатимолит — водный хлорсодержащий борат алюминия и щелочей. См. настоящий сборник.

Таблица

Расчет химического анализа

Компоненты	Вес. %	Атомные количества			Количество атомов в формуле		Вес. % после вычитания борацита	Вес. % в пересчете на 100	Теоретический состав при Na : K = 2 : 1	Атомные количества	Количество атомов в ячейке
		сатимолит с примесью борацита	борацит	сатимолит	при коэффициенте пересчета 0,0819	округленно					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B ₂ O ₃	35,80	1,0281	0,5376	0,4905	5,99	6	17,08	24,76	24,92	0,7157	12,02
Al ₂ O ₃	16,62	0,3260	—	0,3260	3,98	4	16,62	24,10	24,32	0,4770	8,01
Fe ₂ O ₃	1,78	0,0223	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	Не обн.	—	0,2304	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	8,39	0,2081	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	4,97	0,1603	—	0,2490	3,04	3	4,97	7,21	7,39	0,2384	4,00
K ₂ O	4,18	0,0887	—	—	—	—	4,18	6,06	5,62	0,1193	2,00
H ₂ O ⁺	19,33	2,1458	—	2,1458	26,20	26	19,33	28,03	27,93	3,1005	52,08
H ₂ O ⁻	Нет	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	11,48	0,3238	0,0768	0,2470	3,01	3	8,76	12,70	12,68	0,3576	6,00
Сумма	102,55	—	—	—	—	—	70,94	102,85	102,86	—	—
—(O=Cl ₂)	2,59	0,1619	—	0,1235	—	—	1,97	2,85	2,86	—	—
Сумма	99,96	—	—	—	—	—	68,97	100,00	100,00	—	—
Уд. вес		2,10	3,00	1,70	—	—	—	—	1,70	—	—

состав сатимолита может быть выражен следующей брутто-формулой: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{NaCl} \cdot \text{KCl} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. В графе 8 таблицы приведен теоретический состав, рассчитанный по этой формуле.

Для подтверждения факта вхождения NaCl и KCl в состав минерала был проанализирован на щелочи и хлор полученный нами дополнительно образец сатимолита, сложенный полностью хорошо образованными ромбическими пластинками (к сожалению, он имелся в очень небольшом количестве). Образец был тщательно отобран под бинокулярной лупой от комочков, в которых сатимолит мог быть сцементирован хлоридами. В иммерсионных препаратах он состоял из отдельных пластиночек сатимолита с небольшой примесью изометрических зерен борацита. В навеске 10 мг микрохимическим методом обнаружено 6,24% Na_2O ,

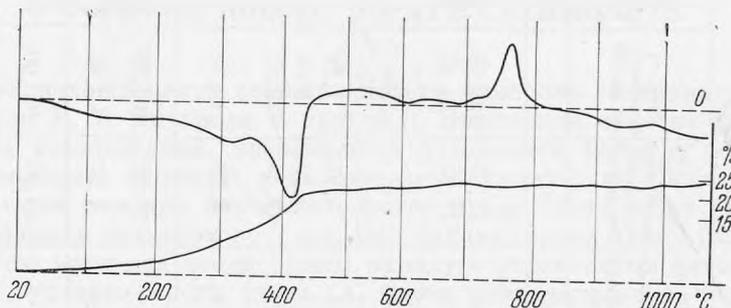


Рис. 1. Дифференциальная термическая кривая и кривая обезвоживания сатимолита

4,97% K_2O и 12,0% Cl (аналитики Н. И. Степанова и Р. Л. Телешова ИГЕМ АН СССР). Соответствующие атомные количества равны 0,2012 0,1055 и 0,3381, т. е. NaCl содержится приблизительно в два раза большим количестве, чем KCl . По избытку хлора, равному 0,0314 атомных количеств, легко подсчитать, что примесь борацита составляет 13%; следовательно, содержание Na_2O и K_2O для чистого минерала будет соответственно 7,2 и 5,7%, т. е. в пределах точности определения равно теоретическому.

В последней графе таблицы приведены количества атомов в элементарной ячейке, вычисленные умножением теоретических атомных количеств металлов и хлора на фактор $F = Vd$ 0,006023 = 16,81, где V — объем элементарной ячейки в Å^3 , равный 1639,6 Å^3 , d — удельный вес (Борнеман-Старынкевич, 1964). Полученные таким путем целочисленные значения, в два раза превышающие количества соответствующих атомов в формуле, рассчитанной из химического анализа, свидетельствуют о том, что полученная нами формула сатимолита, удельный вес и параметры элементарной ячейки хорошо согласуются между собой; количество формульных единиц в ячейке $Z = 2$. Из этих же расчетов следует, что теоретический удельный вес совпадает с измеренным.

Для получения информации, которая позволила бы сделать предположение относительно структурной формулы сатимолита, был выполнен термический анализ изучаемого образца и получен инфракрасный спектр поглощения.

Дифференциальная термическая кривая и кривая потери веса сняты Н. Ф. Соловьевой (ИГЕМ АН СССР, навеска 62,6 мг; рис. 1). При нагревании сатимолита улетучивание воды происходит постепенно в интервале 100—430°. Потеря веса при 420° полностью соответствует процентному содержанию воды в образце. Несмотря на то что выделение воды происходит постепенно и непрерывно, намечаются три интервала, отличающиеся по скорости этого процесса. Каждому из них на дифференциальной термической кривой соответствует эндотермический ник или перегиб.

Наиболее низкотемпературная вода, не менее 3 молекул из 13, выделяется медленно. При 260° скорость несколько возрастает, второе повышение скорости наблюдается при 370°. Кроме того, термическим анализом устанавливается существование характерной для боратов экзотермической реакции при 760°, называемой боратовой перегруппировкой (Николаев, 1947). Общая потеря веса при 1100°, достигающая 26,84%, почти равна содержанию воды и хлора, входящих в состав сатимолита. Боразит до 1100° не изменяется (Heide, 1955).

ИК-спектр поглощения снят на спектрофотометре UR-10. Препарат готовился путем осаждения частиц на пластинку KBr из суспензии в бутиловом спирте (рис. 2). Обнаружены полосы (в $см^{-1}$): 445 (шир.); 480 (плечо); 570 (средн.); 615 (сл.); 690 (средн.); 785 (сл.); 830 (сл.); 960 (сильн., шир.); 1140 (средн.); 1290 (сильн.); 1375 (средн.); 1450

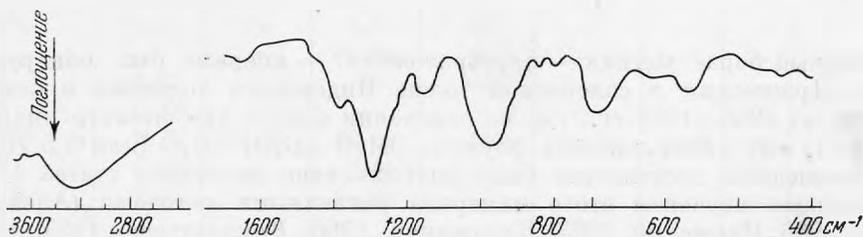


Рис. 2. ИК-спектр поглощения сатимолита в области 400—3700 $см^{-1}$

(плечо); 1640 (сл.); 3200 (оч. шир.). Наличие в спектре полосы поглощения при 1640 $см^{-1}$ определенно указывает на то, что часть воды в структуре сатимолита находится в виде молекул H_2O . Какое-либо определенное заключение о координационном числе бора в данном случае сделать затруднительно, поскольку невозможно достоверно отличить полосы валентных колебаний связей B—O от полос, обусловленных деформационными колебаниями гидроксильных групп.

Таким образом, данных, позволяющих с большой степенью достоверности судить о характере борокислородного аниона в сатимолите, получить не удалось, однако некоторые предположения можно сделать. Если алюминий в сатимолите играет ту же роль, что щелочные и щелочноземельные металлы в других кислородных соединениях бора, то этот минерал относится к боратам (с отношением $MeO : B_2O_3 \geq 1$), в структуре которых в случае большого содержания воды имеются тетраэдры $B(OH)_4$, изолированные или конденсированные в той или иной степени. Тогда, учитывая установленный выше факт нахождения части воды в виде молекул H_2O , структурную формулу можно написать в виде: $KNa_2Al_4 [BO(OH)_2]_6 (OH)_6Cl_3 \cdot 4H_2O$ или $KNa_2Al_4 [B_2O(OH)_6]_3 \cdot (OH)_6Cl_3 \cdot H_2O$. В первом случае подразумевается наличие цепей или конец из борокислородных тетраэдров, во втором — диортогрупп, аналогичных таковым в пинноите, $Mg [B_2O(OH)_6]$. Но не исключена возможность, что часть алюминия находится в тетраэдрическом окружении кислорода и входит в анионную группу. Тогда возможен бор в тройной координации и, следовательно, более сложный радикал. Пока не получено каких-либо определенных данных о структуре сатимолита, его формулу удобно писать в следующем виде: $KNa_2Al_4 (B_2O_5)_3Cl_3 \cdot 13H_2O$.

ЛИТЕРАТУРА

- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
 Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд-во АН СССР, 1947.
 Heide F. Über bemerkenswerte Borazit-Vorkommen in den Kalilagern des Südhartzbezirkes.— Chemie der Erde, 1955. 17, H. 3.