

УДК 548

О.В. Димитрова, Ян Вэй, Н.Н. Моченова, Н.А. Ямнова, Г.И. Дорохова

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОРАТОВ КАЛЬЦИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Бор образует собственные минералы на всех этапах геологических процессов как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Высокая летучесть борных соединений объясняет присутствие бора во всех газовых и жидких фазах земной коры. Бор, как типичный комплексобразователь, формирует различные борные минералы, в которых кроме наиболее типичных групп $(\text{OH})^-$ часто присутствует Cl^- , иногда F^- , CO_3^{2-} и такие катионы, как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , реже Al^{3+} , Mn^{2+} и др. [5]. Бораты в зависимости от температурной последовательности их выделения разделяются на три основные группы: низкотемпературные (0—50°C), промежуточные (50—250°C) и высокотемпературные (>250°C). Для низкотемпературной области характерны только водные бораты с островными формами борокислородных анионов. Для высокотемпературной области предпочтительнее образование безводных боратов с островными и димерными борокислородными анионами $(\text{BO}_3)^{3-}$ и $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$, характерными для минералов контактово-метасоматических и пегматитовых процессов.

В интервале 50—250°C находится область образования наиболее многообразных по строению и составу боратов. Поэтому наибольший интерес представляет исследование генезиса многочисленных боратных минералов в среднетемпературных гидротермальных условиях. Они генетически связаны с галогенными, вулканогенными и вулканогенно-осадочными формациями, с известковыми и магнезиальными скарнами, с гидротермальными рудами, развивающимися по карбонатным породам в эндогенных условиях [3].

Тетраэдрическая и треугольная координация атомов бора, а также их одновременная реализация в кристаллических структурах приводят к большому разнообразию соединений, так как бор охотно меняет координационное число в зависимости от внешних параметров кристаллизационной среды. В кислых условиях ($\text{pH} < 6$) образуются бораты с BO_3 -треугольниками, в щелочных ($\text{pH} > 12$) — с BO_4 -тетраэдрами, в интервале $6 < \text{pH} < 12$ — с треугольными и тетраэдрическими В-анионами. В свою очередь повышение температуры способствует полимеризации анионов и их обезвоживанию [2]. Среди боратов выделяются группы орто-, пиро-, три-, тетра-, пента-, гексаборатов и т.д. по числу BO_4 -тетраэдров и BO_3 -треугольников в полианионе [15].

Исследования Н. Ингри [18, 19] показали, что форма и степень комплексообразования находятся в зависимости от pH среды. Установлено, что в кислых растворах при $\text{pH} < 5$ бор находится главным образом в виде $\text{H}_3(\text{BO}_3)$, а в щелочных растворах с $\text{pH} > 12,5$ — в виде комплексных ионов $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$. При промежуточных значениях pH появляются различные смешан-

ные комплексы. Один из путей выяснения механизма полимеризации анионов и генезиса боратов связан с воспроизведением параметров кристаллизации, близких к природным. В экспериментах можно создать условия для изучения индивидуального влияния на кристаллизацию боратов каждого из таких физико-химических факторов, как температура, давление, состав и концентрация минерализаторов. Стремление приблизить лабораторную модель к природному кристаллогенезису стимулировало изучение возможности синтеза боратов Ca — одного из ведущих минералообразующих катионов.

Под воздействием гидротермальных растворов исходные минералы при новых *PT*-условиях становятся неустойчивыми и замещаются другими минералами близкого химического состава. Интенсивность такого замещения варьирует в широких пределах. Так, кальциборит — CaB_2O_4 , будучи наиболее ранним среди боратов при $T > 300^\circ\text{C}$, может замещаться, образуя новые минералы [3]. В работе С.В. Малинко [7] описаны замещения кальциборита поздними боратами — сибирскитом, коржинскитом и фроловитом, близкими по составу к кальцибориту, но содержащими различные количества молекулярной воды. Пандермит $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — характерный минерал эвапоритовых отложений (морских, озерных, вулканических), где встречается в виде мелоподобных образований [3]. При преобразовании химической формулы пандермита в предполагаемую кристаллохимическую $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_7]$ этот минерал может быть отнесен к группе пентаборатов, однако в современной классификационной таблице минералов [22] пандермит (другое название минерала — *пирцеит*) остается неклассифицированным, так как его кристаллическая структура до сих пор неизвестна.

Для выяснения роли температуры и давления на изменение формы борокислородных комплексов при фазообразовании проведены две серии экспериментов по исследованию устойчивости двух боратов кальция — кальциборита и пандермита — в гидротермальных условиях при температуре 270—280°C и давлении 70—80 атм. Продолжительность опытов (20—24 сут) обеспечивала полное прохождение реакции, так как для боратных систем характерно длительное установление равновесия, связанное с промежуточными структурными изменениями в растворе. В обоих случаях получены сростки мелких, бесцветных, прозрачных тонкопризматических кристаллов, близких, по данным рентгенографических исследований, к природному Ca-борату коржинскиту $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. ИК-спектры указывают на присутствие в его структуре только групп $(\text{OH})^-$, что позволяет записать формулу соединения как $\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$ [4].

В случае перекристаллизации кальциборита при значениях температуры и давления ниже минералообразующих наблюдается явление гидратации и образование соединения, сходного с коржинскитом. При понижении *PT*-параметров появляется возможность усложнения анионных борокислородных группировок [2]. Перекристаллизация пандермита при значениях *T* и *P* выше *PT*-условий его минералообразования привела как к потере воды, так и к переходу части ионов бора в раствор, что благоприятствует процессам поликонденсации борокислородных мотивов. Синтезирован безводный борат $\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$, близкий к коржинскиту, в состав которого входят группы $(\text{OH})^-$. Можно предположить, что перекристаллизация пандермита при более высоких *T* и *P* приведет к образованию безводного кальциборита CaB_2O_4 .

В зависимости от концентрации B_2O_3 в водном растворе сдвигается равновесие в системе с образованием соединений различных структурных типов. В кальциборите и коржинските отношение $\text{MO}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1$. Пандермит, образующийся при низких *PT*-параметрах, характерных для эвапоритовых отложений, имеет существенно меньшее соотношение $\text{MO}/\text{B}_2\text{O}_3 = 0,8$. В отдельной серии экспериментов с пандермитом и кальциборитом в H_2O добавлялся B_2O_3 в различных соотношениях с исходными минералами в шихте. Игрная роль минерализатора, B_2O_3 изменяет pH раствора (собственное значение pH для H_3BO_3 равно 6). В работе М.Г. Валяшко [1] на основании результатов ИК-спектроскопических исследований предложена последовательность смены борокислородных полиионов с ростом pH раствора: $[\text{B}(\text{OH})_3]$ (pH 1—4); $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ (pH 5—6); $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ (pH 7—8); $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ (pH 8—9); $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ (pH 9,5—11) и $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ (pH 11—13).

Эксперименты проводились с учетом данных, приведенных в работе [1]. Значение pH раствора измеряли перед началом опытов и по их окончании и экстраполировали по результатам, таким образом был синтезирован ряд новых соединений, относящихся к группе гекса- и пентаборатов, образование которых происходило в интервале pH 5—8 (табл. 1). В опытах с пандермитом, составляющим шихту, по мере увеличения

содержания B_2O_3 в растворе состав и структурный тип соединений изменяются от гексабората $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (структурный тип фабианита) к новому пентаборату $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11], образующему пластинчатые, бесцветные, прозрачные кристаллы размером до 0,1 мм (рис. 1). Основу его структуры (рис. 2) составляют трехслойные Са-борокислородные пакеты, центральная часть которых представлена Са-девятивершинниками, объединенными через общее ребро в колонки, вытянутые вдоль одной из коротких осей ($c = 6,53 \text{ \AA}$) элементарной ячейки. С двух сторон Са-колонок расположены ажурные борокислородные сетки. Строительной единицей каждой сетки являются пентагруппы $[\text{B}_2\text{B}_3^{\Delta}\text{O}_8(\text{OH})]^{2-}$, составленные из двух В-тетраэдров и трех В-треугольников. Пентагруппы формируют тройные и девятичленные кольца. В плоскости борокислородного слоя в центре больших девятичленных колец располагаются ионы Са. Между собой пакеты объединены только водородными связями, локализованными между ионами O^{2-} и молекулами воды одного Са-борокислородного пакета и группами $(\text{OH})^-$ соседнего. Подобные пакеты присутствуют в структурах волковскита $\text{KCa}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_4 \cdot 2\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [8], а также являются основой структур ряда природных и синтетических боратов, в частности витчита $\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot [\text{V}(\text{OH})_3]$ [16], *p*-витчита с аналогичной формулой [9] и синтетического $\text{Ba}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($a = 6,785$, $b = 6,831$, $c = 10,629 \text{ \AA}$, $\alpha = 100,07^\circ$, $\beta = 91,98^\circ$, $\gamma = 119,46^\circ$, пр. гр. $P \bar{1}$, $Z = 2$) [21].

Несмотря на сходство химических формул и соизмеримость метрик элементарных ячеек Ва-пентабората и синтезированного нами Са-пентабората (табл. 2), они не являются структурными аналогами из-за различия в способах объединения катионных полиэдров в центральной части катион-борокислородных пакетов. В структуре $\text{Ba}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ более объемные Ва-девятивершинники (среднее расстояние Ва—О = 2,83 \AA) объединены в слои между двумя борокислородными сетками, а в структуре $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ аналогично расположенные меньшие по размеру Са-девятивершинники (среднее расстояние Са—О = 2,56 \AA) связаны в колонки.

Таблица 1

Кристаллические фазы, полученные при гидротермальном синтезе Са-боратов

Состав шихты $\text{M}^* + \text{B}_2\text{O}_3$	Весовое соотношение компонентов в шихте $\text{M}^*/\text{B}_2\text{O}_3$	Полученные соединения	Структурный тип
Кальциборит	—	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$	Коржинскит
То же	1:5	$\text{Ca}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_4 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Волковскит**
Пандермит	—	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$	Коржинскит
То же	1:1	$\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Волковскит**
— " —	2:1	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фабианит

* М — название минерала; ** фрагменты структуры волковскита.

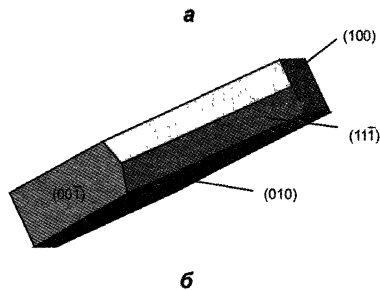
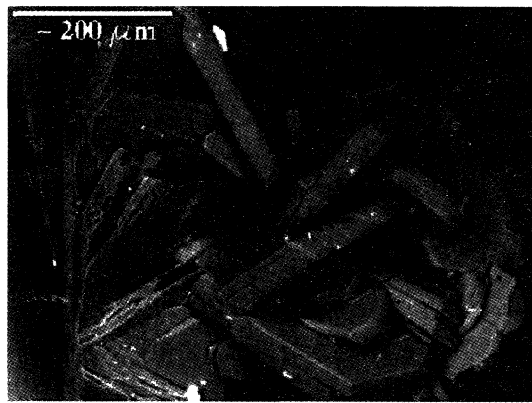


Рис. 1. Соединение $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$: *a* — сросток пластинчатых псевдогексагональных кристаллов, *б* — идеализированное изображение кристалла из центральной части сростка

Кроме того, если на период *b* (19,61 Å) моноклинной элементарной ячейки Ca-пентабората приходится два смещенных относительно друг друга Ca-борокислородных пакета, связанные винтовыми осями 2_1 и центрами инверсии, то в триклинной структуре Ва-пентабората вдоль аналогичной “длинной” оси (*c* = 10,63 Å) чередуются идентичные пакеты, чем и объясняется сокращение приблизительно вдвое соответствующего параметра элементарной ячейки.

В случае перекристаллизации кальциборита в области избытка V_2O_5 в растворе синтезирован новый пентаборат $\text{Ca}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_4 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в виде бесцветных, хорошо огранных, уплощенно-призматических кристаллов размером до 1 мм (рис. 3). Анализ полученной модели структуры нового соединения также выявил фрагменты, характерные для описанных выше пентаборатов, параллельные (001) слои из пентагрупп $[\text{B}_2\text{B}_3\text{O}_8(\text{OH})]^{2-}$, образованных двумя VO_4 -тетраэдрами и тремя VO_3 -треугольниками. Так же как и в структуре волковскита, $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$,

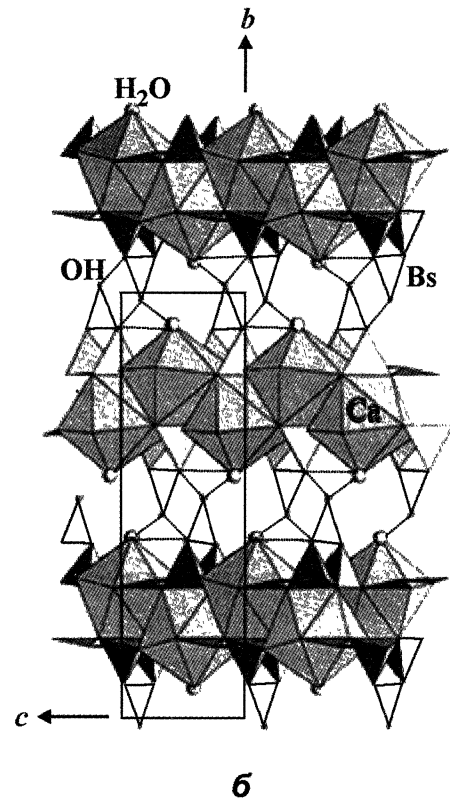
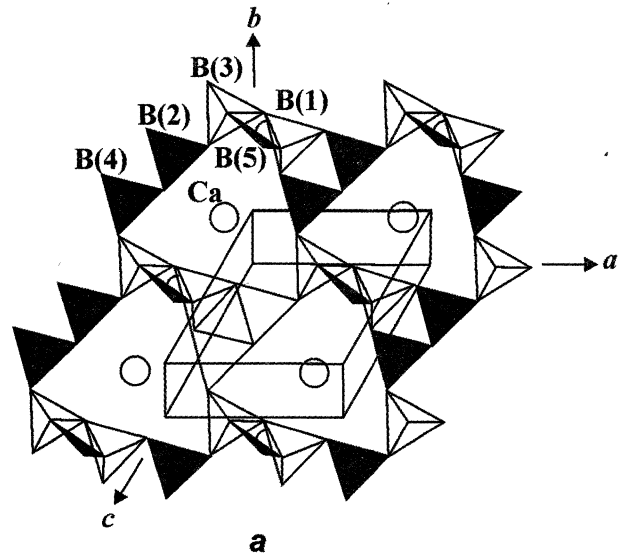


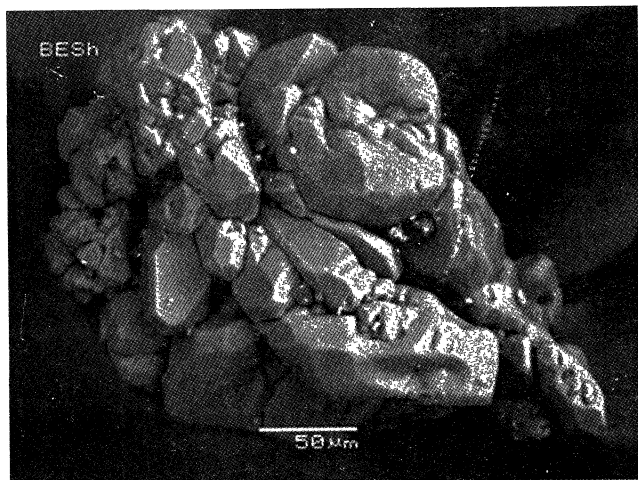
Рис. 2. Проекция структуры $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ на плоскости *xz* (*a*) и *yz* (*б*) соответственно

Таблица 2

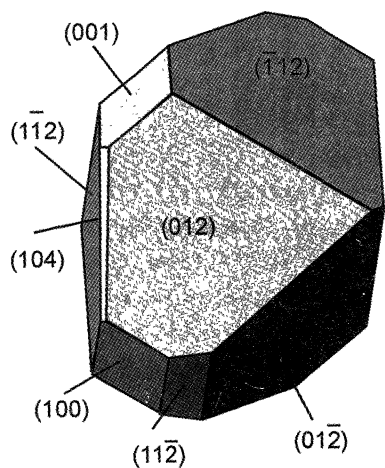
Рентгенографические характеристики новых полученных соединений

Формула	Параметры элементарной ячейки (Å, град)			Пр. гр.
	<i>a</i> α	<i>b</i> β	<i>c</i> γ	
$\text{CaB}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4$	7,4480 (5)	8,2627 (5)	9,8102 (6) 108,331 (1)	$P2_1$
$\text{Ca}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_4 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,665 (7) 85,56 (6)	6,617 (4) 87,18 (8)	20,67 (2) 120,93 (6)	$P1$
$\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,5303 (9)	19,613 (3) 119,207 (2)	6,5303 (9)	$P2_1/c$
$\text{CaLi}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$	8,807 (7)	9,372 (7)	8,265 (6)	$Pb2n$

витчитов и $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, в структуре нового пентабората Ca-восьмигранники находятся в треугольных пустотах слоев и объединяются с ними в трехслойные В—Ca—В-пакеты, которые, связываясь в направлении, перпендикулярном борокислородному слою, формируют единую структуру (рис. 4).



а



б

Рис. 3. Соединение $\text{Ca}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_4 \cdot [\text{B}(\text{OH})_3]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: а — сросток кристаллов, б — идеализированное изображение хорошо ограниченного кристалла левой части сростка

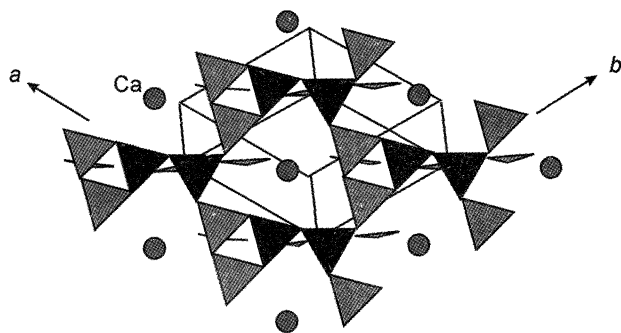


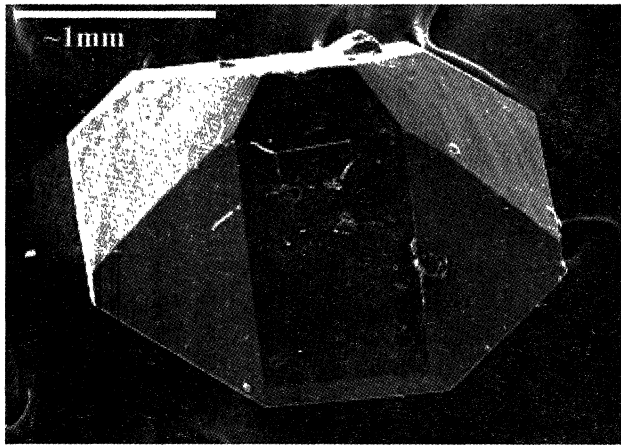
Рис. 4. Модель структуры $\text{Ca}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_4 \cdot [\text{B}(\text{OH})_3]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — борокислородный слой из пентагрупп $[\text{B}_3^{\Delta}\text{B}_2^{\Delta}\text{O}_8(\text{OH})]^{2-}$

Присутствие B_2O_3 в растворе увеличивает количество (концентрацию) борного компонента и одновременно позволяет контролировать pH среды, определяя тип боратного радикала.

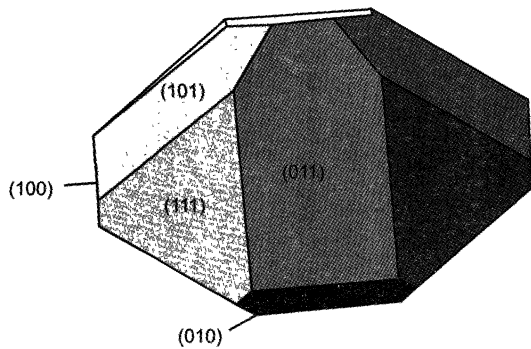
Разнообразие форм боратных радикалов зависит от pH раствора, полученного при растворении не только анионов, но и щелочных катионов, причем именно в растворах боратов щелочных элементов происходит синтез боратов других металлов. Гидротермальные растворы обогащены в основном Na^+ и Cl^- , меньше K^+ и Ca^{2+} , и значительно они содержат CO_3^{2-} , HCO_3^- , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ . Для выяснения роли минерализаторов (тип и концентрация) в процессе генезиса минералов при конденсации боратных мотивов были проведены эксперименты по получению кристаллов боратов в сложных поликомпонентных Ca-содержащих боратных системах с использованием минерализаторов, приближенных по составу к природным. Большинство природных растворов характеризуется высокими концентрациями хлоридов. Для повышения pH гидротермальных растворов в них должны присутствовать такие ионы, как CO_3^{2-} , HCO_3^- , препятствующие увеличению кислотности. Встречаются гидротермы, обогащенные CO_2 , HCO_3^- [5]. Поэтому в качестве минерализаторов использовались карбонаты и галогениды щелочных элементов, что позволило рассмотреть влияние щелочного катиона на процесс кристаллизации.

Различие в поведении щелочных элементов зависит от величины их ионных потенциалов, значение которых уменьшается в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ с увеличением щелочности. При изучении особенностей кристаллизации Ca-боратов в системах $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Me}_2\text{O}-\text{X}-\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$, а $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{CO}_3^{2-}$, концентрация минерализаторов в растворах не превышала 20 мас.%, а весовые соотношения компонентов в шихте варьировали в пределах $\text{CaO}:\text{Me}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:(1+2):(1,5+3)$ при параметрах синтеза $T = 260 \div 280^\circ\text{C}$ и $P = 70 \div 100$ атм. Результаты экспериментов показали, что замена щелочного катиона по мере усиления щелочных свойств в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Rb}$ характеризуется следующей сменой фаз.

В Li—Ca-системе синтезирован новый Ca, Li-борат $\text{CaLi}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$ в виде прозрачных, бесцветных, хорошо ограниченных кристаллов размером 1—2 мм (рис. 5). Основу структуры данного соединения составляют ажурные борокислородные слои, образованные из пентагрупп $[\text{B}_3^{\Delta}\text{B}_2^{\Delta}\text{O}_8(\text{OH})_2]^{3-}$, состоящих из трех В-тетраэдров и двух В-треугольников. Объединение борокислородных слоев в единую постройку осуществляется через изолированные Li-тетраэдры. Катионы Ca^{2+} , образующие восьмигранники, локализованы в каналах структуры (рис. 6) [6]. Идентичные борокислородные слои присутствуют в структуре Li-пентабората $\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]\text{-II}$ [10], различие же данных структур заключается в расположении части катионов Ca^{2+} и Li^+ . Слои, образованные из аналогичных пентагрупп $[\text{B}_3^{\Delta}\text{B}_2^{\Delta}\text{O}_8(\text{OH})_2]^{3-}$, — основа структур минералов гейдорнита $\text{Na}_2\text{Ca}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$ [14], тузлаита



а



б

Рис. 5. Соединение $\text{CaLi}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$: а — кристалл, б — идеализированное изображение кристалла

$\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [13], а также синтетических $\text{Na}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [20] и $\text{Ba}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{OH})$ [21], однако и в этих структурах, и в описанных выше способы объединения пентагрупп в слой и конфигурация самих слоев принципиально отличаются.

В Na—Ca-системе образуются пентабораты $\text{Ca}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_4] \cdot [\text{B}(\text{OH})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В K—Ca-системе кристаллизуется $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде прозрачных, бесцветных, призматических кристаллов размером до 0,1 мм.

В Rb—Ca-системе получены прозрачные бесцветные пластинчатые кристаллы размером до 0,2 мм (рис. 7) состава $\text{CaB}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4$. Структура исследованного Ca-бората, идентичная структуре природного Sr-бората стронциоборита $\text{Sr}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]$ и ранее синтезированного его Ca-аналога, построена из пакетов, состоящих из связанных в ажурные слои борокислородных полианионов состава $[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]^{2-}$. Полианион образован кольцевой гексаборатной группировкой $[\text{B}_3^1\text{B}_2^2\text{O}_{10}(\text{OH})]^{3-}$ и связанным с ним димером из В-треугольников $[\text{B}_2^3\text{O}(\text{OH})_3]^{1+}$. В треугольных пустотах слоев расположены изолированные Ca-полиэдры. Между пакетами образуются сквозные каналы, в которых возможно размещение молекул H_2O (рис. 8) [12].

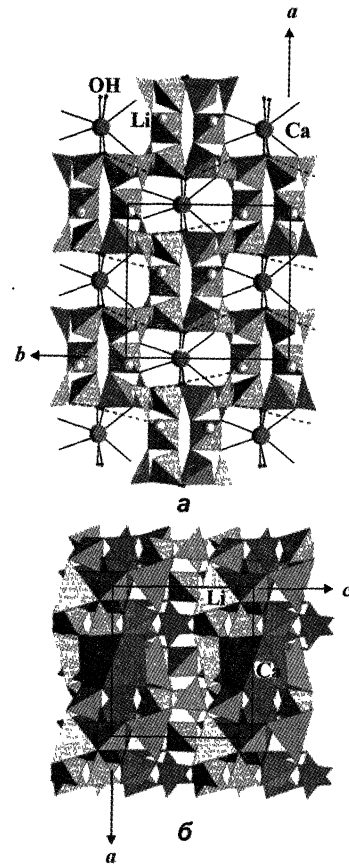


Рис. 6. Проекция структуры Ca,Li-пентабората $\text{CaLi}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$ на плоскости xy (а) и xz (б)

Повышение концентрации минерализаторов в растворе до 20 вес.% приводит к кристаллизации таких пентаборатов щелочных элементов, как $\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$, $\text{Na}_4[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (искусственный аналог бирингучита), $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 3).

Образование одних и тех же фаз при перекристаллизации минералов и синтезе кристаллов в поликомпонентных системах показывает, что синтез Ca-пентаборатов и гексаборатов находится в прямой зависимости от значений pH среды. Следует отметить, что ионы-минерализаторы косвенно влияют на кристаллизацию путем изменения pH водного раствора. Так, в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ усиление щелочных свойств ведет к изменению pH в сторону его увеличения, при этом происходит изменение структурного типа соединения: вместо пентабората кристаллизуется гексаборат. В Ca-системе выявлены области устойчивости пента- и гексаборатных комплексов, что позволило синтезировать 4 новых соединения (табл. 2), изоструктурных с природными боратами кальция или имеющих сходные с ними структурные фрагменты.

На основании проведенных экспериментов выявлены следующие особенности кристаллизации боратов:

1) минерализаторы (карбонаты и галогениды щелочных металлов) дают возможность контролировать

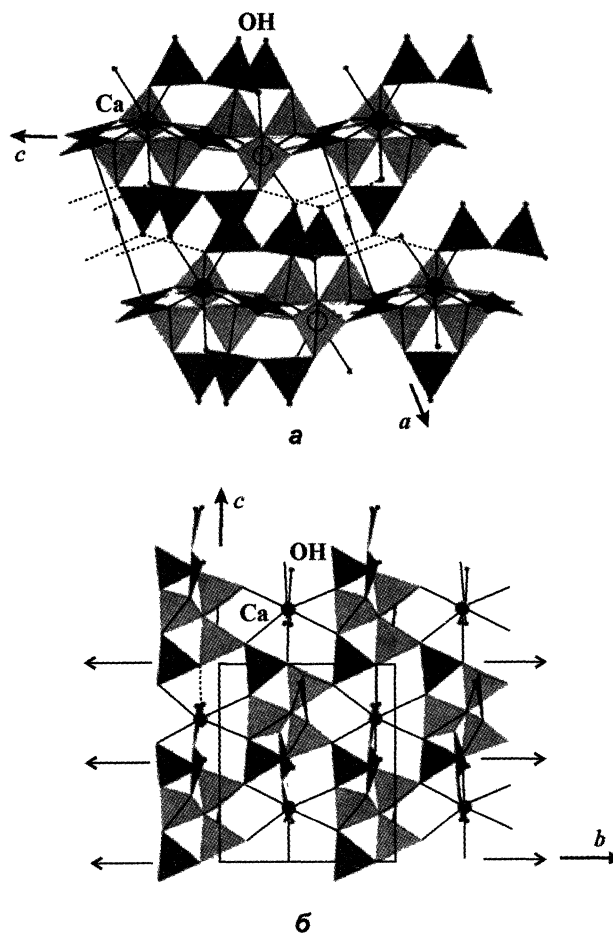
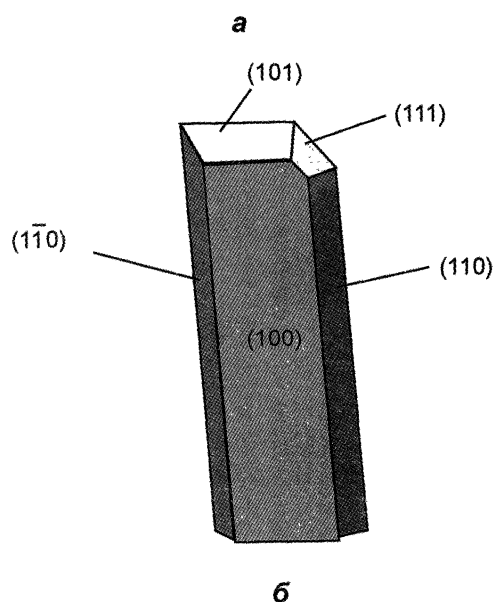
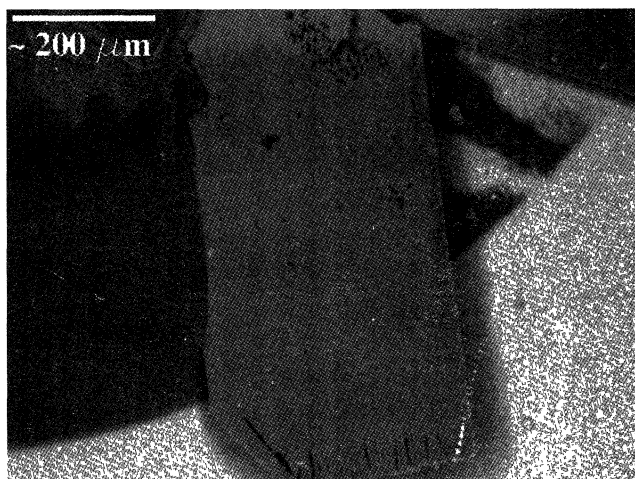


Рис. 8. Проекция структуры Са-бората $\text{Ca}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]$ на плоскости xz (а) и yz (б) соответственно. Связи катион-анион показаны сплошными линиями, водородные — пунктирными

Рис. 7. Соединение $\text{Ca}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]$: а — пластинчатый монокристалл, б — идеализированное изображение кристалла

Таблица 3

Результаты экспериментов по синтезу Са-боратов

Ионный состав минерализаторов	Весовое соотношение компонентов в шихте $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Me}^*\text{O}$	Полученные соединения	Структурный тип
$\text{Li}^+, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}$	1:3:1	$\text{CaLi}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$	—
$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}$	1:2,5:1	$\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Волковскит**
$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}$	1:3:1	$\text{Ca}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_4 \cdot [\text{B}(\text{OH})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Волковскит**
$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}$	1:2:1	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фабианит
$\text{Rb}^+, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}$	1:2:1	$\text{CaB}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4$	Сторонциборит
$\text{Li}^+, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}$	1:2,5:2	$\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$	—
$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}$	1:2,5:2	$\text{Na}_4[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Бирингучит
$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}$	1:2,5:2	$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—

* Me — Li, Na, K, Rb; ** фрагменты структуры волковскита.

значения рН раствора, определяющие образование боратного радикала, который в свою очередь играет ведущую роль в формировании типа структур соединений для катионов-минералообразователей;

2) степень конденсации боратных анионов повышается при увеличении температуры и давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валяшко М.Г., Власова Е.В.* К вопросу о состоянии бора в водных растворах // *Геохимия*. 1966. № 7. С. 818—831.
2. *Годовиков А.А.* Минералогия. М., 1983.
3. *Горбов А.Ф.* Геохимия бора. М., 1976.
4. *Димитрова О.В., Ямнова Н.А., Куражковская В.С., Кантор А.П.* Особенности перекристаллизации пандермита в гидротермальных условиях // *ЗВМО*. 2004. № 1. С. 96—101.
5. *Иванов В.А.* Экологическая геохимия элементов. Т. 2. М., 1994.
6. *Кантор А.П., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Димитрова О.В.* Кристаллическая структура нового синтетического Са, Li-пентабората $\text{CaLi}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$ // *Кристаллография*. 2004. Т. 49. № 6. С. 1031—1036.
7. *Малинко С.В., Дубинчук В.Т.* Новые данные о кальциевых боратах — сибирските и коржинските // *ЗВМО*. 1996. № 4. С. 60—71.
8. *Расцветаева Р.К., Андрианов В.И., Генкина Е.А.* и др. Кристаллическая структура волковскита $\text{KCa}_4\text{B}_{22}\text{O}_{32}(\text{OH})_{10}\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из Непского месторождения (Восточная Сибирь) // *Кристаллография*. 1992. Т. 37. № 2. С. 326—333.
9. *Руманова И.М., Гандымов О.* Кристаллическая структура природного стронциевого бората р-вечита $\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{V}(\text{OH})_3$ // Там же. 1971. Т. 16. С. 99—106.
10. *Соколова Е.В., Ямнова Н.А., Белов Н.В.* Кристаллическая структура ромбической модификации Li-бората $\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ -II // Там же. 1980. Т. 25. № 4. С. 716—721.
11. *Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Кантор А.П.* и др. Кристаллическая структура нового синтетического Са-пентабората $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ее место в семействе пентаборатов со сходными борокислородными постройками // Там же. 2003. Т. 48. № 4. С. 608—619.
12. *Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Зубкова Н.В.* и др. Уточненная кристаллическая структура синтетического Са-аналога стронциоборита $\text{Ca}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]$ // Там же. 2005. Т. 50. № 5. С. 827—833.
13. *Bermanec V., Armbruster T., Tibljaš D.* et al. $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mineral with a pentaborate sheet structure from the Tuzla salt mine, Bosnia and Herzegovina // *Amer. Miner.* 1994. Vol. 79. P. 562—569.
14. *Burzlaff H.* Die Structure des Heidornite $\text{Na}_2\text{Ca}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$ // *N. Jb. Miner. Mh.* 1967. S. 157—169.
15. *Christ C.L., Clark J.R.* A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates // *Phys. Chem. Minerals*. 1977. Vol. 2. P. 59—87.
16. *Clark R.J., Christ C.L.* Veatchite: crystal structure and correlation with p-veatchite // *Amer. Miner.* 1971. Vol. 56. P. 1934—1954.
17. *Ferro O., Merlino S., Vinogradova S.A.* et al. Crystal structure of two new Ba borates pentaborate, $\text{Ba}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{OH})$ // *J. Alloys and Compounds*. 2000. Vol. 305. P. 63—71.
18. *Ingri N.* Equilibrium studies of polyanions // *Acta Chem. Scand.* 1962. Vol. 16. N 2. P. 439—448.
19. *Ingri N.* Equilibrium studies of polyanions containing B^{III} , Si^{IV} , Ge^{IV} , and V^{V} // *Svensk Kem. Tidskr.* 1963. Vol. 75. N 4. P. 199—230.
20. *Menchetti S., Sabelli C.* The Crystal Structure of Synthetic Sodium Pentaborate Monohydrate // *Acta Crystall.* 1977. Vol. 33. P. 3730—3733.
21. *Pushcharovsky D.Yu., Merlino S., Ferro O.* et al. The crystal structure of two new borates: pentaborate hydrate, $\text{Ba}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, and decaborate, $\text{LiBa}_2[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3]$ // *J. of Alloys and Compounds*. 2000. Vol. 306. P. 163—169.
22. *Strunz H., Nickel E.H.* *Strunz Mineralogical Tables*. Stuttgart, 2001.

Поступила в редакцию
29.11.2005