

УДК 548.73.07

МИНЕРАЛОГИЯ

И. Я. НЕКРАСОВ, С. В. МАЛИНКО

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ САХАИТА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 18 IV 1972)

Сахаит — новый карбонатоборат кальция и магния $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_{16}(\text{CO}_3)_{16} \cdot (\text{BO}_3)_{28}\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — в значительных скоплениях установлен в скалах и кальцифирах Полярной Якутии и Забайкалья (¹⁻³). В ассоциации с ним наблюдаются форстерит, клиногумит, хондродит, шпинель, везувиан, гранат, кальциевые, магниевые, железо-магниевые и кальциево-магниевые бораты — сибирскит, суанит, ссайбелиит, котоит, людвигит и курчатовит. Взаимоотношение сахаита с боратами свидетельствует о его более позднем образовании по сравнению с суанитом, людвигитом, котоитом и курчатовитом; ссайбелиит и сибирскит, наоборот, образуются при гистерогенном

Таблица 1

Условия проведения опорных опытов по синтезу сахаита

№ оп.	Навеска, мг					Объем H_2O , мл	$[\text{H}_2\text{O}]$ в раств., вес. %	pH	t , °C	Экспозиция, сутки	Продукты синтеза (выход, %)
	CaO	MgO	CaCO_3	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3						
6	160	60	160	100	205	6	0,43	7,34	200	98	Сс (50), Сб (30), Кур (20)
1	160	60	160	100	180	6	0,35	7,82	200	98	Кт (55), Сб (25), Кур (20)
8	160	60	160	165	265	6	0,78	6,98	250	98	Сх (60), Сс (20), Сб (20)
9		340	425	165	362	5,8	2,3	6,53	250	98	Сс, Сб, Кур, Сх (знаки)
16	160	60	100	100	200	6	0,57	7,54	300	86	Сх (45), Кур (25), Сб (20), Сс (10)
18	160	60	100	100	256	6	0,96	8,50	300	86	Сх (90), Кур (10)
19	160	60	100	150	256	6	1,05	8,92	300	86	Сх (чистый)
21	160	60	100	150	360	6	2,27	7,85	300	86	Кб (40), Сс (40), Кур (20)
2	160	60	100	100	203	6	0,54	6,78	400	27	Сх, Кур (5)
3	160	60	100	120	256	6	0,76	6,45	400	27	Сх (20), Кур (80)
22	160	60	100	176	180	5	0,42	6,75	500	12	Су, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Сх (знаки)
26	160	60	100	178	203	5	0,89	6,25	500	12	Сх (90), Кур (8) Кб + Су (примесь)
27	160	60	100	180	256	5	1,17	6,15	500	12	Кур (60), Сх (30), Су (10)
28	160	60	100	180	362	5	2,38	5,85	500	12	Кур (98), Су (2)
32	160	60	100	180	203	5	0,83	6,32	550	12	Су, Кур, Кб

разложению сахаита. В природе сахаит образовался либо путем взаимодействия хлоридных бороносных растворов с карбонатными породами вблизи их контакта с гранитоидами, либо при замещении ранее образовавшихся боратов (котоита, суанита, курчатовита).

При широком распространении этого карбонатобората в природе изучение условий формирования сахаитовых руд важно для понимания проблемы генезиса эндогенных месторождений бора. Ранее исследования по синтезу сахаита и определению поля его стабильности в зависимости от t и активности бора в растворах никем не проводились.

Нами синтез сахаита осуществлен в условиях, близких к природным (табл. 1). Опыты проводились по методике (⁴). Для синтеза использова-

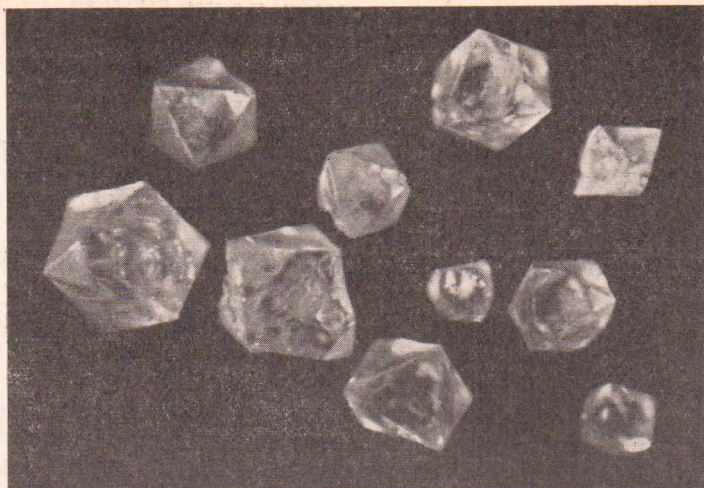
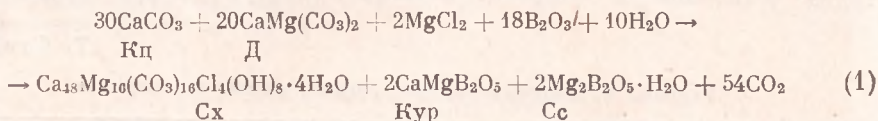


Рис. 1. Кристаллы сахайта. 36×

лись свежепрокаленные CaO и MgO , к которым добавляли CaCO_3 , $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и H_3BO_3 . Образование сахайта происходило по реакции типа *:



Из табл. 1 видно, что мономинеральный сахайт образуется редко (оп. №№ 2; 19). Обычно он кристаллизуется совместно с курчатовитом, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, суанитом, ссайбелиитом, сибирскитом и кальцитом. Минеральный состав продуктов синтеза зависит от t опыта и концентрации в растворе вполне подвижных компонентов (B_2O_3 и CO_2). Для синтеза сахайта наиболее оптимальными оказались следующие условия: $t = 200-500^\circ$, концентрация B_2O_3 в равновесном (закалочном) растворе 0,3–2,2% при 300° и 0,6–2,9% при 500° , рН растворов 6,5–8,5. Верхний температурный предел образования сахайта равен $535 \pm 10^\circ$, а нижний — менее 200° .

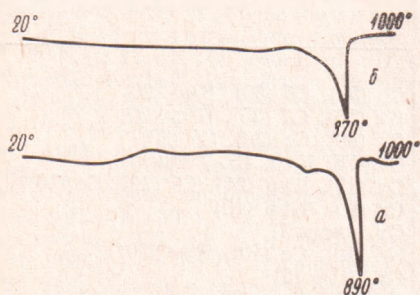


Рис. 2. Термограммы природного (а) и синтетического (б) сахайта

Синтезированный сахайт образует октаэдрические водяно-прозрачные кристаллы (рис. 1) с измеренным удельным весом 2,77 и показателем преломления $N = 1,632$. Его сингония кубическая, параметр элементарной ячейки a , определенный А. В. Чичаговым, равен $14,35 \pm 0,05$ Å. Термограмма (рис. 2), рентгенограмма (табл. 2) и п.-к. спектр синтетического и природного сахайта идентичны. Химический состав сахайта из оп. № 19 следующий (вес. %): CaO 48,97; MgO 12,62; B_2O_3 20,89; Cl 1,57; CO_2 13,13; H_2O^+ 3,50. Сумма 100,34 (аналитик Т. А. Столярова). Химический состав синтетического и природного сахайта близки. От природного ⁽¹⁾ синтезированный сахайт отличается повышенным содержанием B_2O_3 (17,65–18,07% в природном), что связа-

* Приняты сокращения: Сс — ссайбелиит, Сб — сибирскит, Кт — котоит, Су — суанит, Ксу — Са-аналог суанита, Сх — сахайт, Кур — курчатовит, Кб — кальциборит. Вбк — $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, Кц — кальцит, Д — доломит.

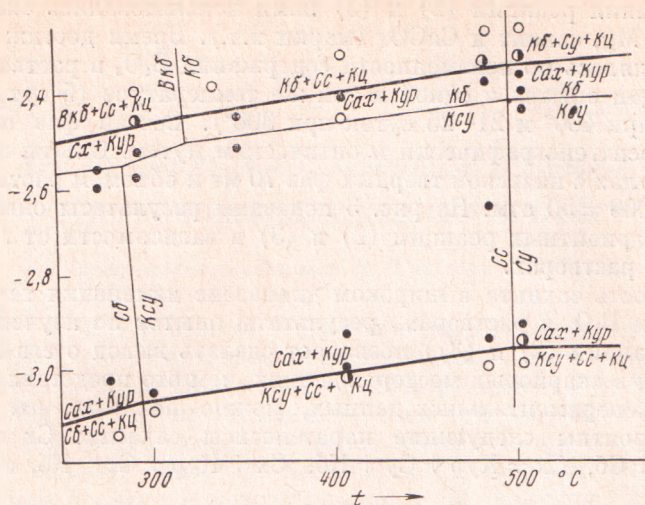


Рис. 3. Схема фазовых соотношений боратов Са и Mg с Сх + Кур: изменение логарифма концентрации BaCO_3 в растворе (выраженной в молях на 1 моль H_2O) с ростом температуры. Толстыми линиями окурено поле устойчивости Сх + Кур. Черными точками показаны опорные опыты с Сх + Кур, светлыми — без них

но, по-видимому, с частичным изоморфизмом в природных минералах группы сахита — харкерита (⁵) по схеме $4(\text{BO}_3)^3 \rightarrow \text{Al}(\text{SiO}_4)_4^{3-}$.

Поле стабильности ассоциации Сх + Кур ограничивается при высокой активности B_2O_3 в растворах линией моновариантной реакции (2), а при низкой — реакции (3). Реакция (2) в природных условиях не реализуется, вероятно, из-за того, что столь высокая концентрация B_2O_3 в растворах

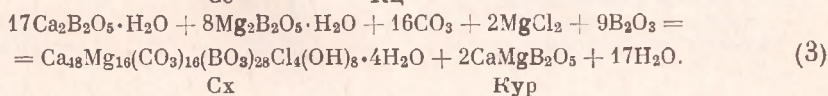
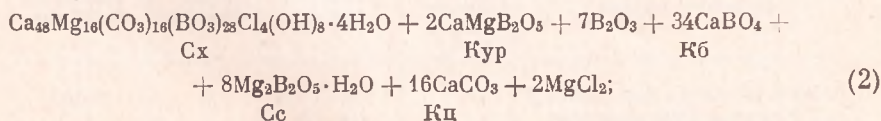
Дифрактограмма сахита

Таблица 2

а		б		а		б		а		б	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
37	8,74	9	8,4	—	—	0,5	2,47	14	1,903	5	1,902
70	5,13	22	5,16	—	—	3	2,44	40	1,830	21	1,827
21	4,22	5	4,21	13	2,315	5	2,31	13	1,723	6	1,722
7	3,666	3	3,65	—	—	1	2,23	9	1,687	5	1,686
35	3,346	11	3,35	6	2,206	5	2,20	8	1,678	4	1,676
—	—	2	3,11	66	2,111	56	2,108	12	1,636	6	1,633
24	2,988	3	2,98	20	2,045	10	2,04	7	1,561	4	1,557
100	2,585	100	2,58	27	1,955	14	1,951	29	1,495	12	1,491
								23	1,294	9	1,290

Примечание. Условия съемки: λCu -излучение, Ni-фильтр. а — синтетический сахит, опыт № 19; б — природный сахит из Полярной Якутии (¹).

бывает крайне редко. Поэтому-то нами и не наблюдалось замещение Сх + Кур ассоциациями Кб + Сс + Кц или Кб + Су + Кц. В то же время, развитее Сб + Сс + Кц по сахиту и курчатовиту — явление обычное.



Для изучения реакций (2) и (3) нами использовались синтетические бораты Са и Mg, сахит и CaCO_3 (марки х.ч.). Время достижения равновесия определялось по неизменности содержания B_2O_3 в растворе при разной экспозиции опытов и одной и той же температуре (5 суток при 500° , 8–10 суток при 400° и 21–25 суток при 300°). Состав фаз после опыта определяли рентгенографически и оптическим путем. Опыты проведены в золотых ампулах с навеской твердых фаз 70 мг и объемом раствора 0,15 мл при $P_{\text{общ}} = 1000 \pm 50$ атм. На рис. 3 показаны результаты опытов по изучению моновариантных реакций (2) и (3) в зависимости от t и $[\text{B}_2\text{O}_3]$ в равновесных растворах.

Устойчивость сахита в широком диапазоне изменения температуры и концентрации B_2O_3 в растворах (результаты опытов по изучению моновариантных реакций (2) и (3)) позволяет сделать вывод о его более широком развитии в скарновых месторождениях, чем это представлялось ранее. Исходя из экспериментальных данных, можно полагать, что в природе наиболее вероятны следующие парагенезисы сахита: $\text{Сх} + \text{Кур}$, $\text{Сх} + \text{Кур} + \text{Сс} + \text{Сб}$, $\text{Сх} + \text{Кур} + \text{Су} + \text{Кб}$, $\text{Сх} + \text{Кур} + \text{Сс} + \text{Кб}$ и $\text{Сх} + \text{Кт} + \text{Кал}$.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
16 IV 1972

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. В. Островская, Н. Н. Перцев, И. Б. Никитина, Зап. Всесоюзн. мин. общ., 95, в. 2 (1966). ² Н. Н. Перцев, Парагенезисы борных минералов в магнетитовых скарнах, «Наука», 1971. ³ С. В. Малинко, Д. Э. Цыденова, Разведка и охрана недр, № 9 (1970). ⁴ И. Я. Некрасов и др., Изучение высокотемпературных боратов, «Наука», 1970. ⁵ И. В. Островская, Тр. Минералогич. музея им. А. Е. Ферсмана, в. 19 (1969).