

В. Т. ДУБИНЧУК, С. В. МАЛИНКО

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КАЛЬЦИБОРИТА И СИБИРСКИТА**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 28 VI 1973)

Безводный кальциевый борат — кальциборит был впервые установлен в Новофроловском месторождении Урала в 1955 г. и описан в соответствии с формулой  $\text{Ca}_5\text{B}_3\text{O}_{17}$  (<sup>1</sup>). Более позднее исследование (<sup>2</sup>) показало, что в действительности кальциборит является безводным метаборатом кальция  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ . Ошибка при первом описании минерала связана с интенсивным развитием в нем другого бората — сибирскита  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ранее открытого в скарновом месторождении Юлия в Хакасии (<sup>3</sup>). В боратовых рудах Новофроловского месторождения сибирскит в виде сноповидных агрегатов, состоящих из чрезвычайно тонкопгольчатых выделений, обычно присутствует в зернах кальциборита, будучи неразличим в них как визуально, так и под микроскопом в шлифах без анализатора. Судя по взаимоотношениям обоих минералов, представлялось, что сибирскит развивается позднее кальциборита и замещает его. Еще более поздними являются впервые установленные здесь природные водные метабораты кальция, формирующиеся последовательно в соответствии с увеличением содержания в них воды, — коржинскит, уралборит, нифонтовит, фроловит и пентагидроборит (<sup>4-8</sup>).

Вместе с тем, исследование высокотемпературной части системы  $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , проведенное в последние годы (<sup>9-11</sup>), показало, что гидратация кальциборита приводит к образованию метаборатов, и в первую очередь очередь коржинскита, независимо от изменения концентраций бора в растворах. Сибирскит же образуется в результате гидролиза безводного пиробората кальция  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Действительно, в боратовых рудах Новофроловского месторождения коржинскит метасоматически развивается по кальцибориту, замещая его зерна в периферических частях, в то время как остальным, более многоводным и, соответственно, более поздним метаборатам свойственно формирование преимущественно в виде мономинеральных прожилков, пересекающих кальциборит и сибирскит. Эти данные привели к сомнению в возможности замещения кальциборита сибирскитом в природных условиях. Поэтому представилось целесообразным провести более детальное исследование взаимоотношений кальциборита и сибирскита, особенно в связи с весьма ограниченной изученностью последнего, что и было осуществлено путем электронной микроскопии.

Исследование проведено на электронном микроскопе «Tesla» BS-613 методом реплик со свежесколотых поверхностей. Как видно на рис. 1а, б, кальцибориту свойственна блоковая микроструктура, в то время как сибирскитовые выделения представлены плотно уложенными призматическими кристаллами. Различный характер выделения кальциборита и сибирскита позволяет хорошо различать эти минералы на репликах при совместном нахождении (рис. 1в — д). В экстрагированной частице сибирскита наблюдались просветы в виде светлых призмочек, по которым определена толщина слагающих его кристаллов, равная 0,2 мкм. С извлеченной частицы получена микродифракционная картина сибирскита (табл. 1). Впервые определены параметры элементарной ячейки сибир-

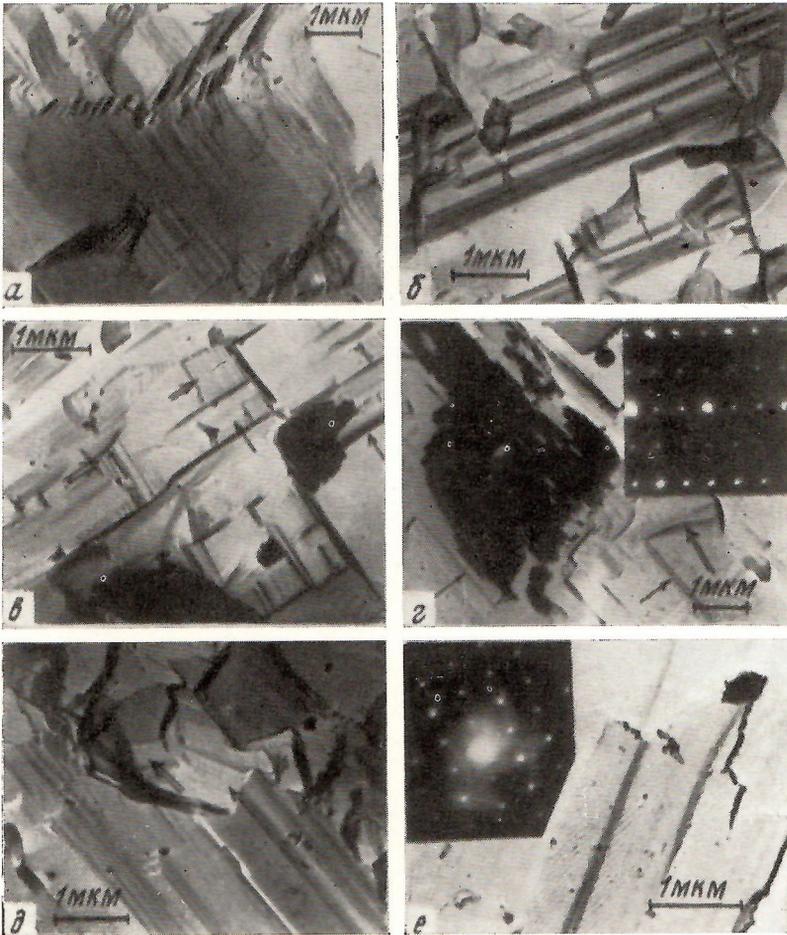


Рис. 1. Взаимоотношения сибирскита (показан одинарной стрелкой) и кальциборита (двойная стрелка). *a* – блоковая микроструктура кальциборита; *b* – призматическая микроструктура сибирскита и изометричные выделения кальциборита; *в* – закономерное срастание кальциборита и сибирскита; *г* – спорадические выделения кальциборита в сибирските (на врезке – микродифракционная картина с извлеченной частицы сибирскита); *д* – наложение сибирскита на кальциборит; *е* – эпитаксиальное нарастание кальциборита по сибирскиту (на врезке – микродифракционная картина кальциборита с извлеченной частицы)

скита:  $a = 3,67$ ,  $b = 4,89$ ,  $c = 19,30$  Å,  $\angle\beta_{\text{монокл}} = 61^\circ$ , — при помощи гониометрической головки с углом поворота  $\pm 24^\circ$  с частиц, извлеченных на реплику.

Характер взаимоотношений кальциборита и сибирскита демонстрируется на рис. 1*в* — *д*. На рис. 1*г* граница контакта обоих минералов, с одной стороны, очень четкая и определяется морфологией сибирскита (показано одинарной стрелкой), с другой — свидетельствует о наложении

Таблица 1

Вычисленные и измеренные межплоскостные расстояния сибирскита \*

$d_{\text{выч.}} \text{ \AA}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{изм.}} \text{ \AA}$	$d_{\text{выч.}} \text{ \AA}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{изм.}} \text{ \AA}$
4,70	0	1	1	4,78	1,65	1	1	6	1,660
3,70	0	1	3	3,74	1,58	--2	1	9	1,588
3,24	--1	0	0	3,31	1,47	0	1	11	1,476
2,94	+1	0	1	2,96	1,37	--1	0	14	1,367
2,70	1	1	0	2,73	1,34	2	1	3	1,340
2,50	--1	1	6	2,59	1,30	--2	2	11	1,303
2,35	0	2	2	2,35	1,19	--1	3	11	1,194
2,24	0	2	3	2,217	1,18	0	1	14	1,182
2,03	--1	2	2	2,063	1,15	--3	1	11	1,152
2,00	--1	2	1	2,011	1,12	2	3	1	1,123
1,95	--1	2	0	1,973	1,11	--3	1	2	1,110
1,91	--1	2	5	1,943	1,07	--3	1	14	1,078
1,89	0	0	9	1,892	1,06	--3	2	4	1,069
1,80	2	2	5	1,813	1,03	--2	1	18	1,038
1,76	0	1	9	1,779	1,02	2	3	4	1,026
1,72	0	2	7	1,732	1,01	--2	2	17	1,017
1,70	1	2	3	1,697					

\* Вычислено из параметров, определенных микродифракционно; измерено по рентгенограмме.

сибирскита на кальциборит (показано двойной стрелкой). Такие взаимоотношения, по-видимому, определяются близкоодновременным образованием обоих боратов. На рис. 1*д* наблюдается идеальная спайность сибирскита вдоль 001. Выделения кальциборита здесь имеют неправильные контуры и приурочены к трещинам в сибирските, что, по-видимому, отражает более позднее образование метабората. На рис. 1*е* четко видно ориентированное прорастание кальциборита и сибирскита; подобные структуры наблюдаются при спинодальном распаде твердых растворов. На рис. 1*е* показано пластинчатое выделение кальциборита (установлен микродифракционно) в сибирските. На поверхности кальциборита видна сеточка с углом между двумя направлениями, равным углу моноклинности кальциборита. Характер выделения кальциборита свидетельствует об его эпитаксиальном нарастании на сибирскит.

Анализ экспериментальных данных приводит к выводу о том, что кальциборит и сибирскит в рудах Новофрловского месторождения формировались близкоодновременно при двойном характере фазовых переходов: кальциборит  $\rightleftharpoons$  сибирскит. На определенных этапах имело место совместное выделение обоих боратов, образующих закономерные сростания.

Подобные явления, не отмечавшиеся в боратовых рудах ранее, по-видимому, широко распространены среди эндогенных боратов и требуют изучения, ибо дают ценную информацию об условиях их формирования.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
минерального сырья  
Москва

Поступило  
14 VI 1973

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> *Е. С. Петрова*, В кн. Геология горно-химического сырья, Тр. Гос. н.-и. инст. горно-хим. сырья, в. 2 (1955). <sup>2</sup> *С. В. Малинко, Н. Н. Кузнецова и др.*, Зап. Всесоюзн. мин. общ., т. 92, в. 6 (1963). <sup>3</sup> *Н. Н. Василькова*, Зап. Всесоюзн. мин. общ., т. 92, в. 4 (1962). <sup>4</sup> *С. В. Малинко*, Зап. Всесоюзн. мин. общ., т. 92, в. 5 (1963). <sup>5</sup> *С. В. Малинко*, Зап. Всесоюзн. мин. общ., т. 90, в. 6 (1961). <sup>6</sup> *Д. П. Шашкин, М. А. Симонов и др.*, ДАН, т. 182, № 6 (1968). <sup>7</sup> *С. В. Малинко, А. Е. Лисицын*, ДАН, т. 139, № 1 (1961). <sup>8</sup> *Е. С. Петрова*, Зап. Всесоюзн. мин. общ., т. 86, в. 5 (1957). <sup>9</sup> *И. Я. Некрасов, А. П. Григорьев и др.*, В кн. Изучение высокотемпературных боратов, «Наука», 1970. <sup>10</sup> *И. Я. Некрасов, Е. В. Власов*, В сборн. Рентгенография минерального сырья, т. 8, 1971. <sup>11</sup> *И. Я. Некрасов*, В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования, «Наука», 1973.