

Бораты

Бор

Природные соединения В, в первую очередь **бура** $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, известны давно. В древнем Египте ее употребляли при мумифицировании. В 300 году в Китае, а несколько позднее в Аравии, начали использовать боросодержащие глазури. В средние века алхимики использовали буру в качестве флюса (плавня) при пайке золота и серебра.



Бура; Крамер, Калифорния, США

Английское название элемента *boron* было предложено Г. Дэви по сочетанию источника элемента (бура) и сходства свойств с углеродом: *bor(ax + carb)on*.

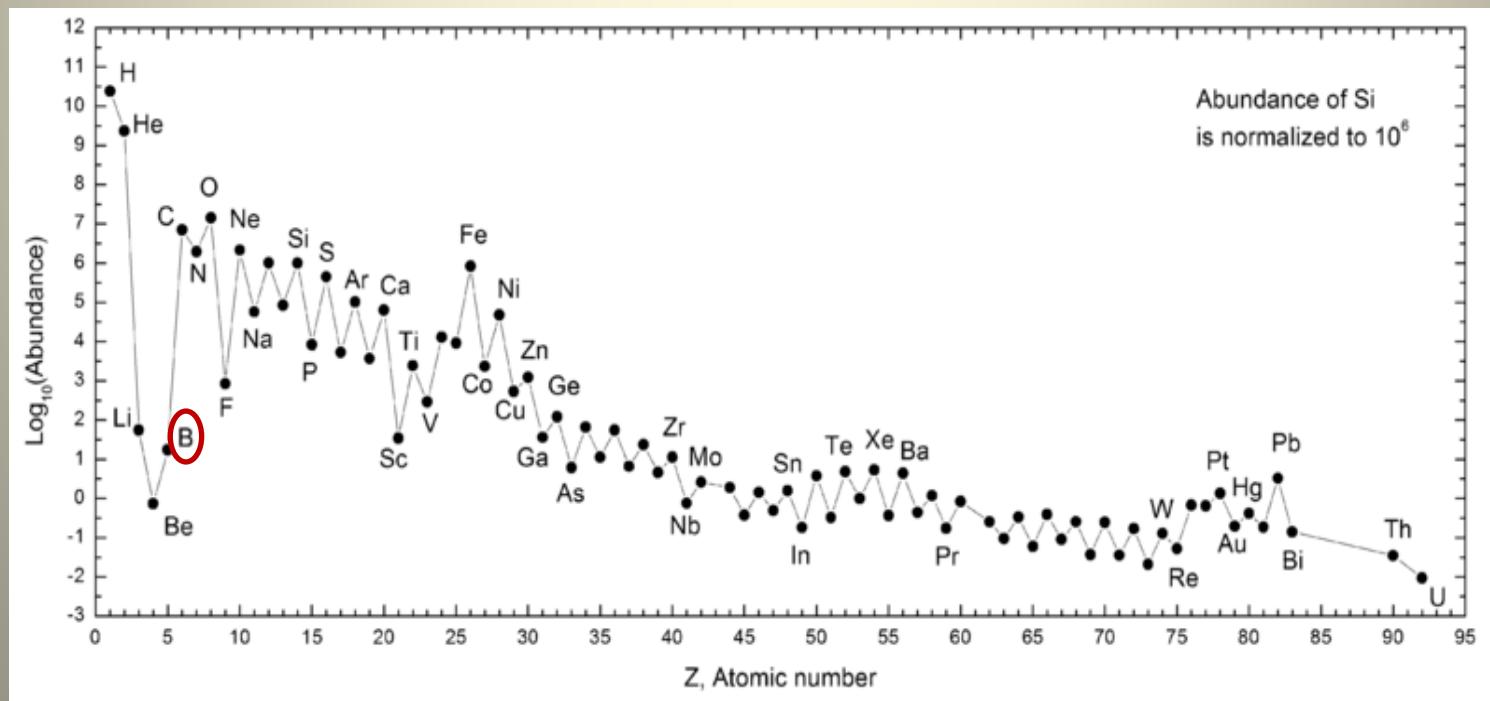
Впервые В в очень загрязненном виде был получен в 1808 году Г. Дэви, Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром.

Бор с чистотой 95-98% выделен в 1892 г А. Муассаном, а степень чистоты >99% достигнута только в XX веке.

В имеет ряд общих химических свойств (и кристаллохимических особенностей) с С и Si.

Бор

Кларк бора: 1.2×10^{-3} мас.%. При таком небольшом содержании в земной коре на сегодняшний день найдено более 270 (!) собственных минералов бора, довольно многие из которых способны давать очень значительные концентрации, в том числе формировать крупные месторождения.



Бор

Бор проявляет литофильные свойства и в природе известен практически только в виде кислородных соединений.

Бескислородные соединения бора малочислены и очень редки (найдено всего четыре фторбората, структуры которых базируются на тетраэдрах BF_4).

269 минералов бора (на сентябрь 2014):

143 бората

109 боросиликатов

Минералогия бора - это практически полностью минералогия кислородных соединений (боратов и боросиликатов).

Основные принципы, определяющие своеобразие кристаллохимии бора

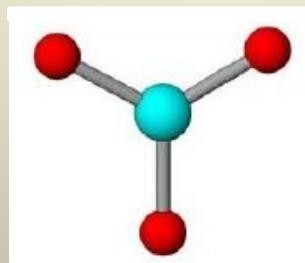
1-ое Правило Полинга: расстояние катион - анион в КП определяется суммой ионных радиусов, а КЧ - их отношением

B^{3+} имеет малый ионный радиус ($\sim 0,2 \text{ \AA}$). В соответствии с соотношением радиусов B^{3+} и O^{2-} устойчивы два типа КП – *треугольные и тетраэдрические*.

1) Координация B^{3+} в структурах минералов может быть тройной (треугольник) и четверной (тетраэдр)

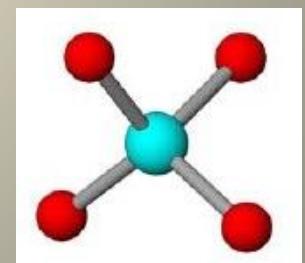
$$KCh = 3$$

КП - треугольник



$$KCh = 4$$

КП - тетраэдр



Основные принципы, определяющие своеобразие кристаллохимии бора

2-ое Правило Полинга: сумма валентных усилий катионов первой координационной сферы, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона.

- 2) В-центрированные полиэдры легко объединяются по кислородным вершинам (причем как между собой так и с другими анионными поликратами – силикатными, сульфатными, карбонатными и др.) в кристаллических структурах с образованием полимеризованных анионов.
- 3) Кислородные вершины боратных анионов, если они не находятся на мостиках B-O-B или B-O-Si, легко протонируются, превращаясь в OH-группы.

Основные принципы, определяющие своеобразие кристаллохимии бора

4) Изоморфизм бора резко ограничен

Изоморфизм бора **резко** ограничен, он обособляется в кристаллических структурах, занимая собственные позиции:

для бора в треугольной координации неизвестно никаких изоморфных замещений

бор в тетраэдрической координации также как правило ничем не замещается, за редким исключением:

B ↔ Al: некоторые слюды, Li-хлориты, члены рядов везувиан–виллюйт, корнерупин–призматин и др.

Корнерупин $(Mg,Fe^{2+})_4Al_6(Si,Al,B)_5O_{21}(OH)$ -
призматин $(Mg,Al,Fe)_6Al_4(Si,Al)_4(B,Si,Al)(O,OH,F)_{22}$

B ↔ Be: минералы группы гадолинита–датолита и ряда родицита–лондонита

Гадолинит-(Y) $Y_2FeBe_2Si_2O_{10}$ -датолит $Ca_2B_2Si_2O_8(OH)_2$

Основные принципы, определяющие своеобразие кристаллохимии бора

По своей способности давать полимеризованные анионы В близок к Si, но, если разнообразие силикатов ограничивается только вариантами сочленения Si-тетраэдров, то В способен давать кристаллические постройки, где огромным количеством способов могут объединяться между собой В-центрированные тетраэдры и треугольники.

При этом кислородные вершины борных полиэдров, особенно тетраэдров, протонируются значительно легче, чем кремниевых, и нередки ситуации, когда все немостиковые их вершины представлены OH-группами; это еще больше расширяет структурное разнообразие соединений В.

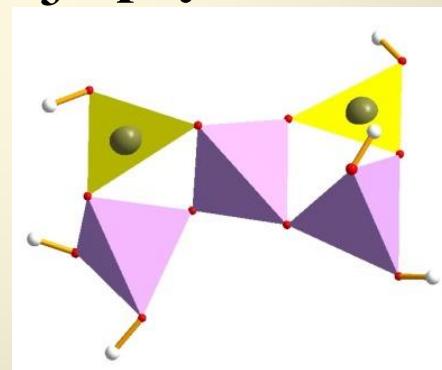
Уступая Si по кларку почти в 25000 раз, В отстает от него по числу минералов менее чем в 6 раз (у кремния собственных минералов около 1400), а среди синтетики соединения В стоят по структурному многообразию на втором месте после органических веществ.

Классификация боратов

Наиболее принятой является минералогическая систематика **Х.Штрунца**. В ее основе - принцип выделения в структуре **фундаментального строительного блока** (FBB) – симметрийно-независимой борокислородной группировки согласно **Ч.Крист и Дж.Кларк**.

Вводится краткая запись с использованием общего числа атомов бора в блоке и символов - Δ - BO_3 -треугольник, T - BO_4 -тетраэдр.

FBB: $5[2\Delta+3T]$



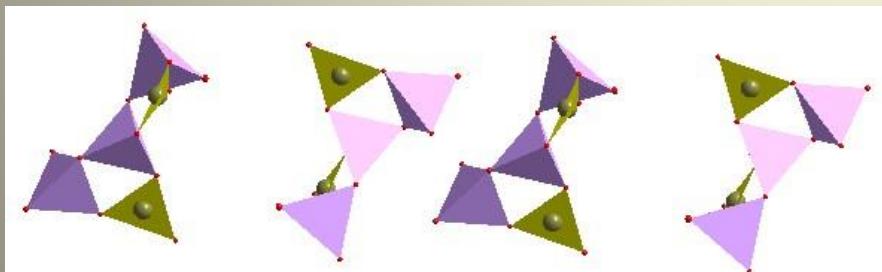
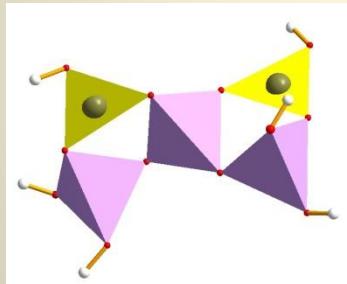
Выделяются подклассы **моно-, ди-, три-, тетр-, пента- и гексаборатов**, в зависимости от числа атомов бора в блоке. Бораты с более сложными формулами анионных радикалов отнесены к **полиборатам**.

Классификация боратов

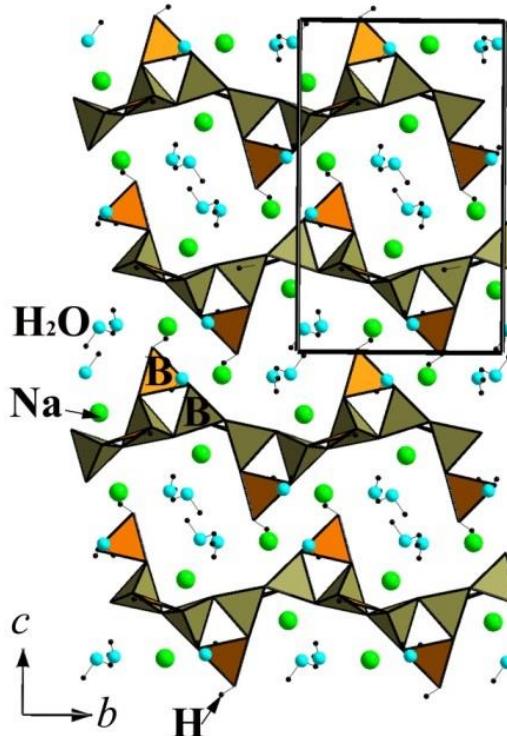
В рамках каждого из подклассов выделяются островные, цепочечные, слоистые и каркасные бораты, и далее для каждого из этих структурных семейств рассматриваются разные варианты по соотношению количеств треугольников и тетраэдров в составе аниона.

Пример: классификация пентаборатов

FBB: $5[2\Delta+3T]$



Улексит - островной пентаборат $[2\Delta+3T]$



Кернит -
цепочечный
пентаборат
 $[2\Delta+3T]$

Генетические типы месторождений и проявлений бора

I. Эндогенные

а) Гранитные пегматиты

б) Магнезиальные скарны

Минералы бора: надгруппа людвигита, котоит, суанит

Месторождения: Титовское, Снежное (Верхоянье, Северная Якутия); Таежное (Южная Якутия); Хол Кол (Северная Корея);

в) Известковые скарны

Минералы бора: боросиликаты - датолит, данбурит, аксинит

Месторождения: Дальнегорское (Приморье), Ак-Архар (Таджикистан)

г) Вулканические возгоны

Промышленные эндогенные месторождения – только скарновые.

II. Экзогенные

1) Вулканогенно-осадочный тип:

связан с кайнозойской наземной вулканической и поствулканической деятельностью; отложения приурочены к бессточным озерам в межгорных впадинах.

Минералы бора: натриевые и кальциевые бораты

a) *Вулканогенно-глинистые - это самые крупные скопления боратов в мире!*

Минералы бора: бура, кернит, тинкалонит, улексит, иньоит, колеманит

Месторождения: Крамер (Калифорния, США), Тинкалау (Аргентина)

б) *Вулканогенно-соленосные*

Минералы бора: бура, тинкалонит, типлеит, улексит

Месторождения: озеро Сёрлс (Калифорния, США)

2) Морской осадочный (осадочно-галогенный) тип:

связан с эвапоритовыми галогенными отложениями

Минералы бора: главные - бораты магния, менее значимы K, Ca, Sr: борацит, ссайбелиит, калиборит, гидроборацит, пинноит, сульфоборит, хильгардит

Месторождения: Индер, Челкар (Западный Казахстан), Штасфурт, Люнебург (Германия)

Происхождение боратов

Бораты

Эндогенные

Mg, Ca, Fe, Mn, Al, Sn, Be, Cs, Rb, Li, REE, Ti, Ta, Nb

Экзогенные

Ca, Mg, Na, K, Sr

С понижением температуры кристаллизации в боратах:

- растет степень полимеризации анионных полиэдров
- растет гидратированность и содержание OH-групп
- понижается роль чисто треугольных и чисто тетраэдрических мотивов, и растет гетерополиэдрических (т.е. смешанных треугольных и тетраэдрических)

В природе В не меняет валентность (+3) и поэтому индефферентен к колебаниям окислительного потенциала минералообразующих систем.

Эндогенные бораты

Бораты гранитных пегматитов

Главными носителями бора в гранитных пегматитах являются минералы группы турмалина. Реже отмечаются различные бораты и боросиликаты. *Не образуют промышленные концентрации!*

Гамбергит - $Be_2BO_3(OH)$



Tamponilapa, Antananarivo Province, Madagascar

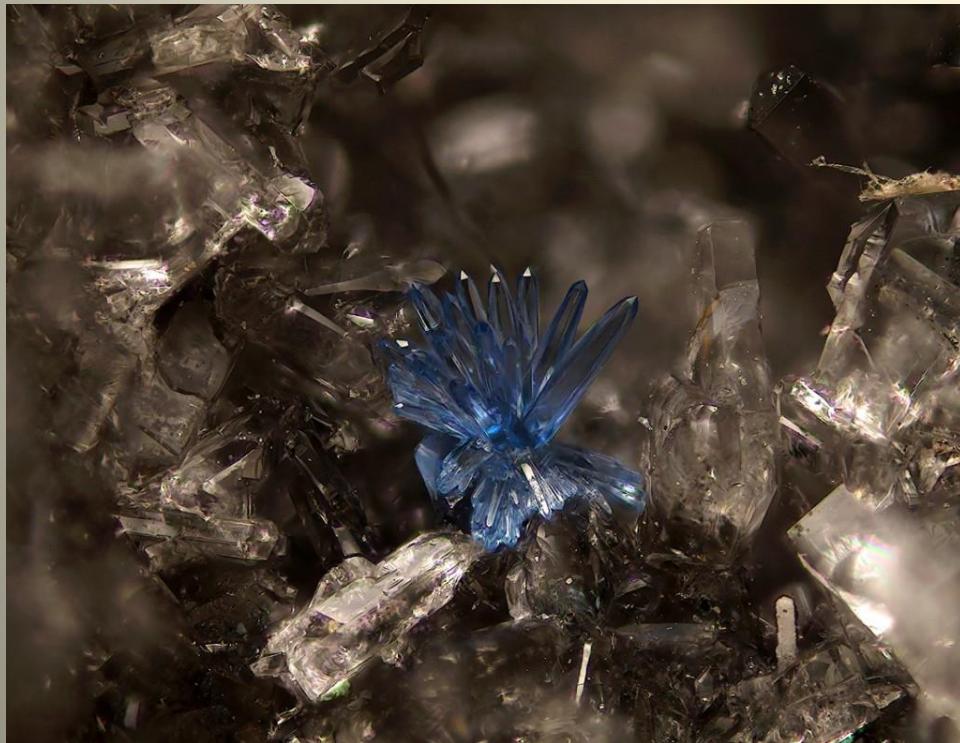


Stak Nala, Skardu District,
Pakistan

Бораты гранитных пегматитов

Еремеевит $\text{Al}_6(\text{BO}_3)_5(\text{F},\text{OH})_3$

Открыт в конце XIX века в материале из топаз-берилловых пегматитов горы Соктуй в Забайкалье, добытом местными старателями. Эту находку так и не удалось повторить. Минерал также известен в высокотемпературных пневматолитовых образованиях, связанных с вулканитами.



Палеовулкан Эммельберг, Эйфель, Германия



Эронго, Намибия
Бывает ювелирного качества!

Бораты гранитных пегматитов

Бехиерит $(\text{Ta}, \text{Nb})\text{BO}_4$ и скиавинатоит $(\text{Nb}, \text{Ta})\text{BO}_4$.

Изоструктурны циркону ZrSiO_4 . Встречаются в виде тетрагонально-дипирамидальных кристаллов размером до нескольких мм в ряде редкометально-самоцветных пегматитов Мадагаскара.

Родицит $\text{KAl}_4\text{B}_{12}\text{Be}_4\text{O}_{28}$ и лондонит $\text{CsAl}_4\text{B}_{12}\text{Be}_4\text{O}_{28}$.

Встречаются в виде бесцветных, желтых или зеленоватых ромбододекаэдрических кристаллов в редкометально-самоцветных пегматитах Среднего Урала (Мурзинка, Шайтанка) и Мадагаскара.



Бехиерит, Мадагаскар



Лондонит, Мадагаскар

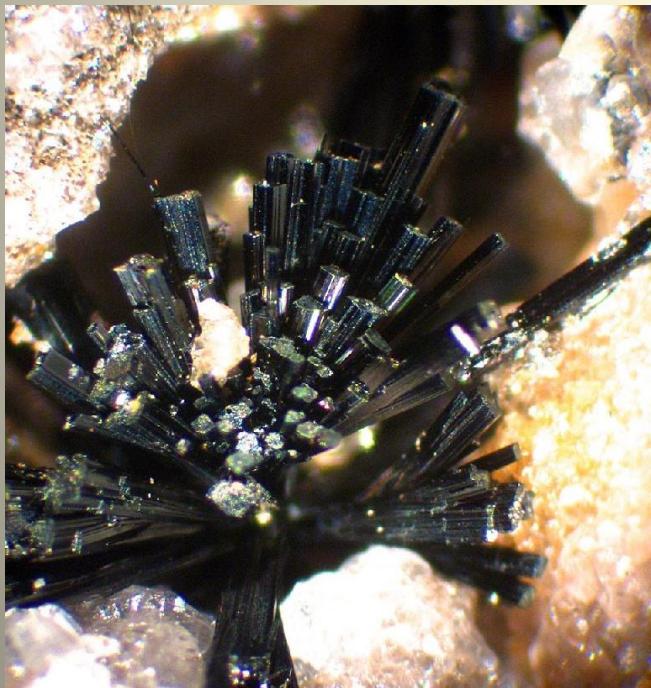
Бораты магнезиально-скарновых месторождений

Людвигит $Mg_2Fe^{3+}[BO_3]O_2$

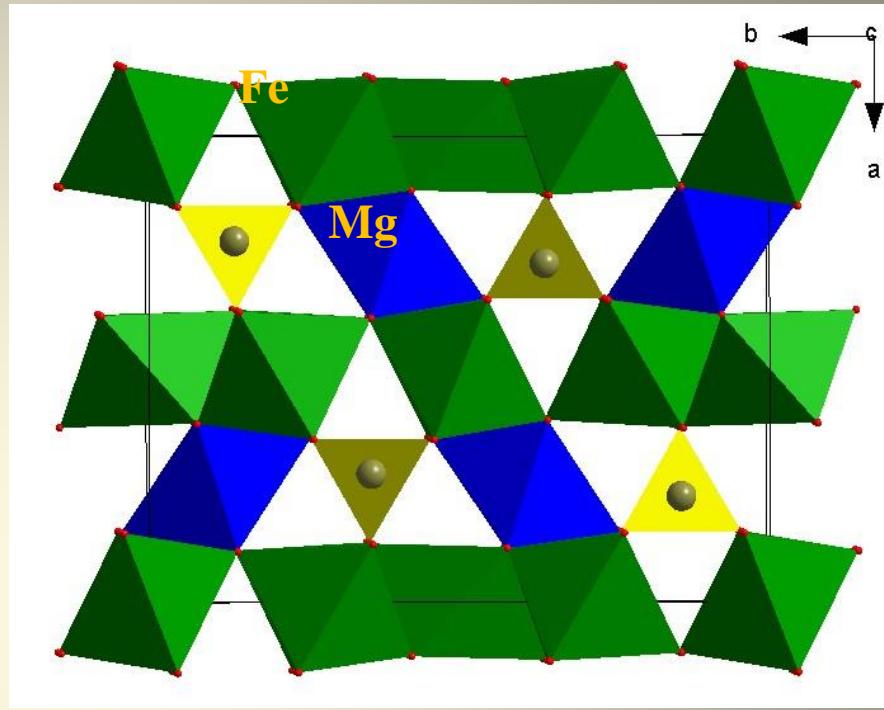
моноборат [1Δ]

Самый распространенный из эндогенных боратов.

Главный потенциальный промышленный минерал бора большинства магнезиально-скарновых месторождений.



Корколле, Италия



Кристаллическая структура людвигита



Броссо, Италия

Котоит и суанит - типичные минерал боратных мраморов и кальцифиров, примыкающих к бороносным магнезиально-скарновым телам

Котоит $Mg_3(BO_3)_2$
моноборат [1Δ]



Суанит, Людвигит; Титовское м-ние, Якутия



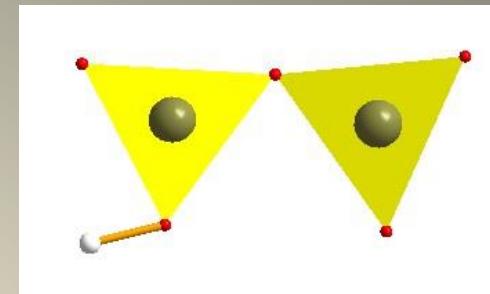
Котоит, Людвигит; Наледное м-ние, Якутия

Суанит $Mg_2(B_2O_5)$
диборат [2Δ]

Ссайбелиит (ашарит) $Mg_2[B_2O_4(OH)](OH)$

островной диборат [2Δ]

Встречается в виде масс и прожилков со спутано-волокнистой структурой, конкреций, плотных и мелоподобных выделений, лучистых сростков игольчатых кристаллов



Ссайбелиит - один из наиболее широко распространенных в природе боратов.

Он образуется в широком диапазоне обстановок, эндогенных и экзогенных:

- это главный продукт позднегидротермального изменения скарновых боратов, содержащих Mg;
- в месторождениях морского осадочного типа он имеет как седиментационное происхождение, так и вторичное, постседиментационное (замещает калиборит, гидроборакит, пинноит);
- широко развит в элювиальных и постэлювиальных боратных залежах.



Броссо, Италия



Бу-Аззер, Марокко

Боросиликаты известково-скарновых месторождений

Боросиликаты - минералы с видообразующими В и Si,
при $\text{Si} \geq \text{B}$

Данбурит $\text{Ca[B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ – борный аналог аортита $\text{Ca[Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
Основа его кристаллической структуры - тетраэдрический
боро-силикатный каркас.

Самые крупные скопления данбурита приурочены к известково-
скарновым месторождениям, также встречается в пегматитах и
эвапоритах.



Буфа, Мексика



Дальнероское м-ние, Приморье



Алто Чапаре, Боливия

Датолит $\text{Ca}[\text{BSiO}_4](\text{OH})$

минерал группы гадолинита—датолита

Образует крупные, сложноограненные кристаллы, друзы, зернистые агрегаты.



Дальнероское м-ние, Приморье



Минералы группы аксинита $\text{Ca}_2\text{B}^{2+}\text{Al}_2[\text{BSi}_4\text{O}_{14}](\text{OH})$,

где $B = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$.

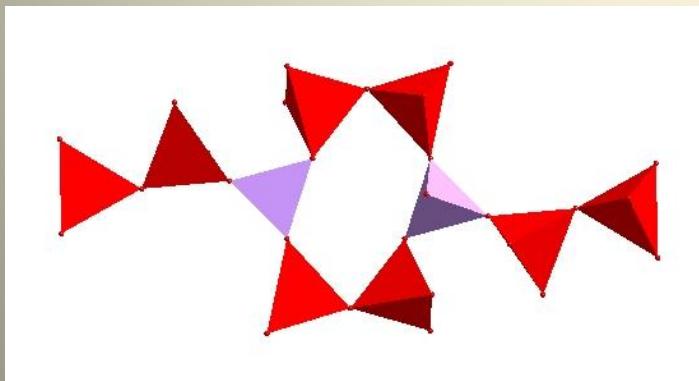
Минеральные виды выделяются по преобладающему B -катиону:

ферроаксинит [=аксинит-(Fe)]

манганаксинит [=аксинит-(Mn)]

магнезиоаксинит [=аксинит-(Mg)]

Ферроаксинит и манганаксинит широко распространены, магнезиоаксинит редок.



Дальнероское м-ние, Приморье

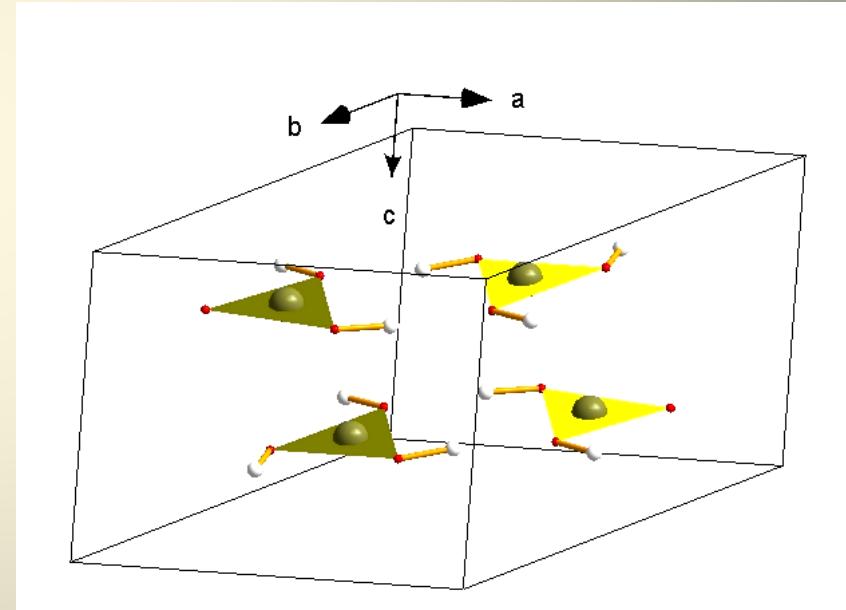
Бораты вулканических эксгалаций

Сассолин H_3BO_3

Встречается в окисленных фумаролах: вулканы
Везувий (Италия), Ключевская сопка (Камчатка) и др.



Остров Вулкано, Италия



Кристаллическая структура сассолина

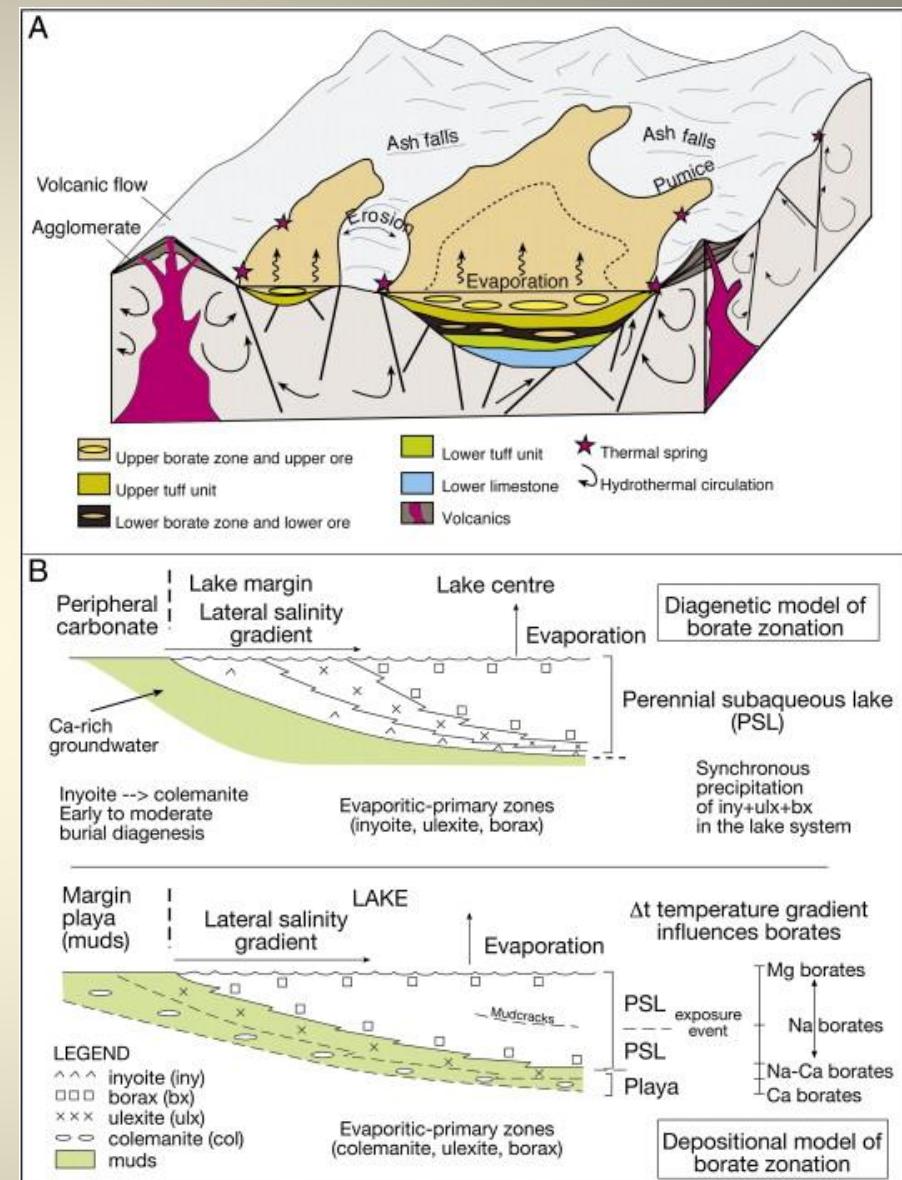
Экзогенные бораты

Бораты вулканогенно-осадочного типа месторождений.

Седиментационные - иньоит, улексит, бура. Это донные осадки озер.

Постседиментационные - колеманит, тинкальконит, кернит, пробертит, гидроборацит. Они образуются при **диагенезе седиментационных боратов** на глубине. Этот процесс сопровождается перекристаллизацией с образованием крупно- и гигантокристаллических агрегатов боратов, частичной дегидратацией, иногда – полимеризацией.

Кроме того, В под действием инфильтрационных растворов мигрирует от боратных залежей, в результате вокруг них в глинах и других проницаемых породах растут конкреции кальциевых боратов и улексита. Площадь таких ореолов может значительно превышать площадь самих месторождений.



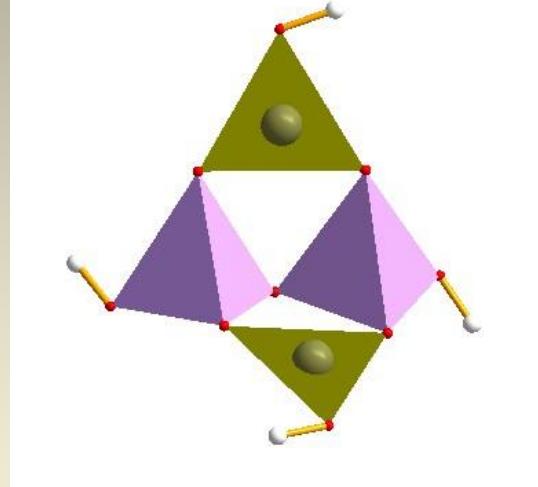
Месторождение боратов Крамер в Калифорнии, США - вулканогенно-осадочный тип

Бура $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

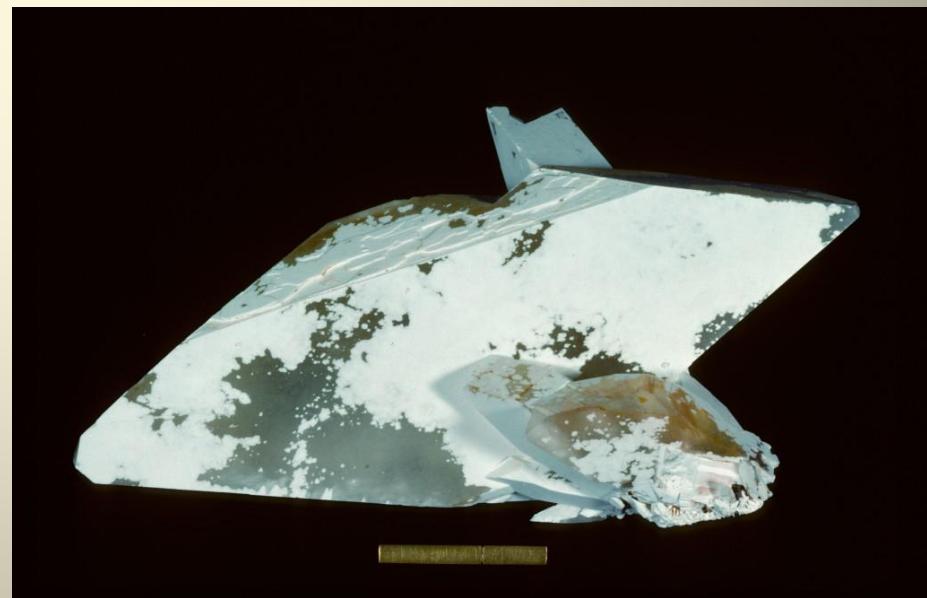
островной тетраборат $[2\Delta+2T]$

Образует короткопризматические по (001)
и таблитчатые по (100) кристаллы.

Наиболее крупные скопления буры связаны с
вулканогенно-осадочными месторождениями
Калифорнии, Турции, Аргентины и Китая.



Крамер, Калифорния, США



При диагенезе бура легко превращается в
менее гидратированный тетраборат
тинкалконит $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$

Кернит $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

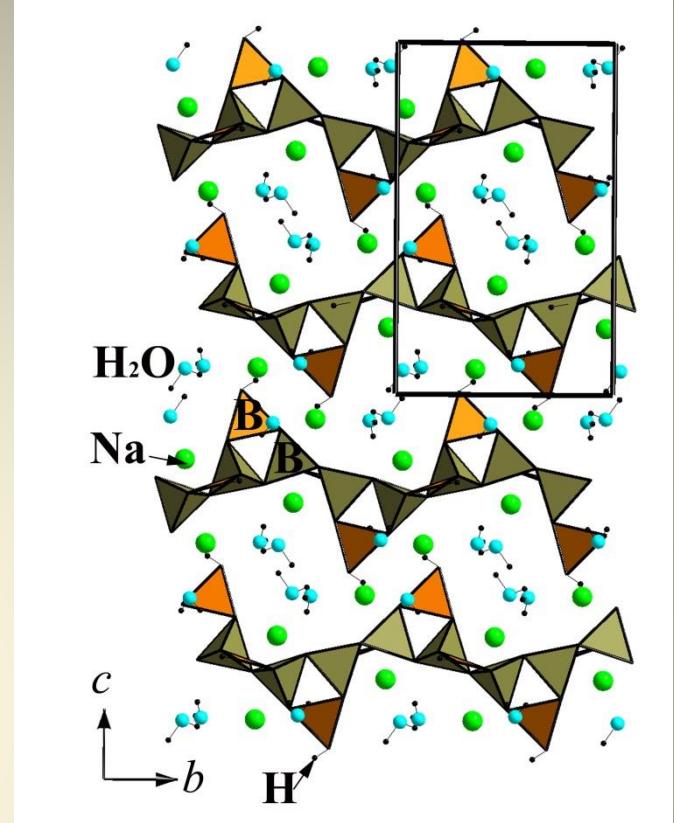
цепочечный пентаборат $[2\Delta+3T]$

Образует бесцветные призматические кристаллы, грубошестоватые неограненные индивиды и их массивные агрегаты

Характерный минерал крупных вулканогенно-осадочных месторождений бора. Образуется при диагенезе буры $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.



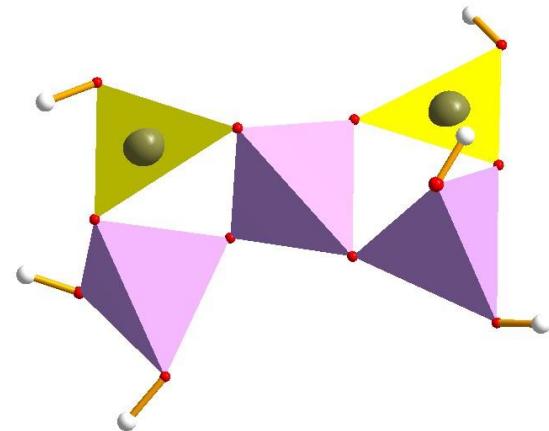
Крамер, Калифорния, США



Улексит $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

островной пентаборат $[2\Delta+3T]$

Один из самых распространенных
экзогенных боратов.



Крамер, Калифорния, США



Бигадич, Турция

Улексит $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Интересным оптическим свойством - сильно проявленным эффектом световода - обладают параллельно-шестоватые агрегаты улексита из м-ния Крамер, Калифорния.

Это природный прототип волоконно-оптических приборов.



«Телевизионный камень»; Крамер, Калифорния, США



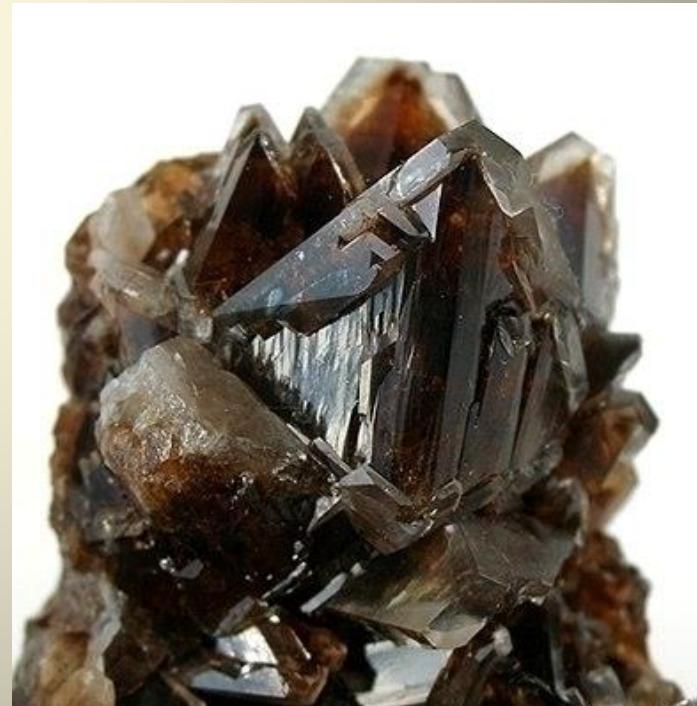
цепочечный триборат [$1\Delta + 2T$]

Образуется как при диагенезе ранних боратов, так и осадочным путем в озерах.

Колеманит – главный рудообразующий борат многих вулканогенно-осадочных месторождений Калифорнии и Турции.



Долина Смерти, Калифорния, США



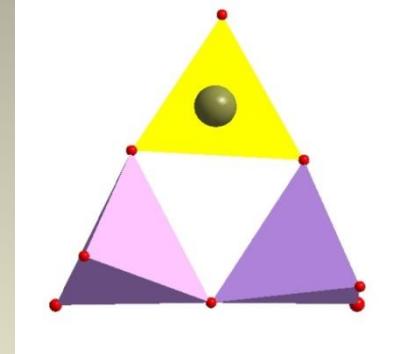
Бигадич, Турция

Иньоит $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

островной триборат $[1\Delta+2T]$

Образует короткопризматические до таблитчатых кристаллы, радиально-лучистые агрегаты, мелко- и тонкозернистые массы.

По распространенности в природе он из чисто кальциевых боратов уступает только колеманиту. Может возникать как при диагенезе ранних боратов, так и осадочным путем в озерах.



Индер, Западный Казахстан

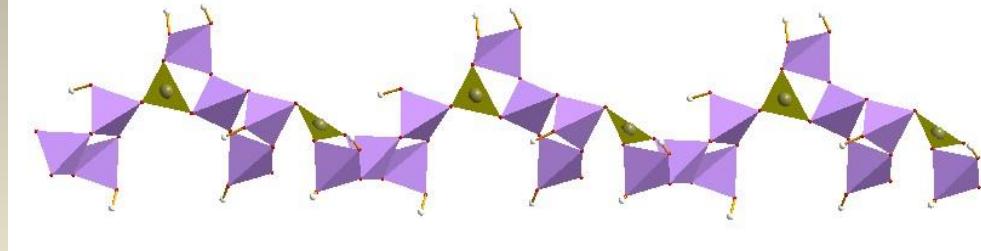


Монте Азул, Аргентина

Прайсейт (пандермит)



цепочечный пентаборат [1Δ+4T]



Практически всегда встречается в виде крайне тонкозернистых белых агрегатов, плотных фарфоровидных или рыхлых, мягких, мелоподобных.

Образуется там же, где колеманит и иньоит, но существенно менее распространен, чем эти бораты.



Индер, Западный Казахстан



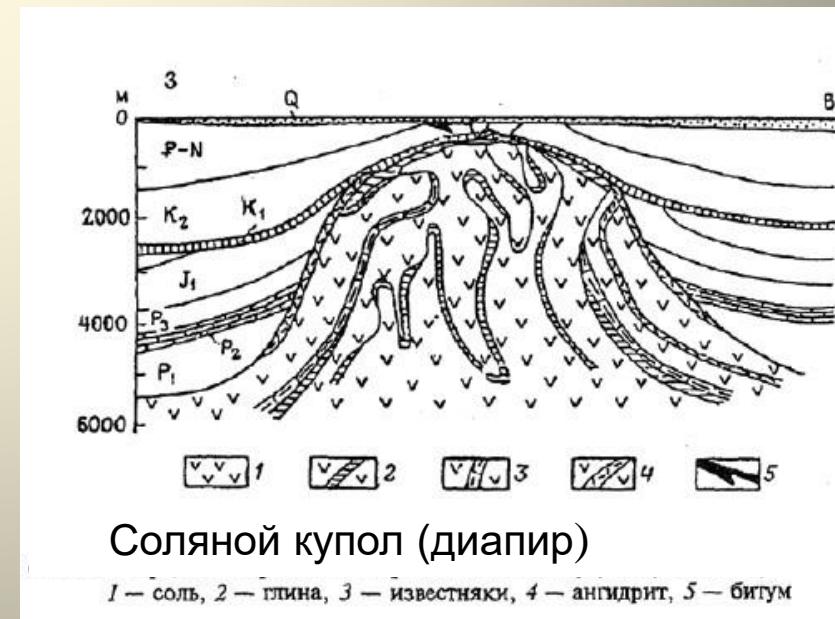
Конштайн, Тюрингия, Германия

Месторождения морского осадочного (осадочно-галогенного) типа

Седиментационные, кристаллизующиеся непосредственно путем осаждения из морской воды (рассолов) вместе с галитом, сильвином, полигалитом и другими солями в виде мелкой вкрапленности, желвачков - борацит (в основном кубическая β -модификация), менее распространены хильгардит и ссайбелиит, редок сульфоборит.

Постседиментационные, образующиеся при диагенезе седиментационных боратов - α -борацит, калиборит, гидроборацит и др. Этот процесс сопровождается перекристаллизацией с образованием крупно- и гигантокристаллических агрегатов боратов.

Связанные с проявлениями соляной тектоники (галокинеза) – преображенскит, пинноит, сульфоборит, галургит, аксайт, хильгардит, кургантайт, метаборит и др.



Месторождения морского осадочного (осадочно-галогенного) типа

Если соляной купол выходит на поверхность, то он подвергается интенсивному выветриванию. При этом легкорастворимые соли размываются и выносятся, а нерастворимые соединения (глина, гипс) накапливаются с образованием «кепрока» - элювиальной шляпы соляного купола. Соединения В растворимы, как правило, много хуже, чем вмещающие их соли, поэтому В накапливается в породах кепрока, переходя в другие минеральные формы. Так образуются боратные месторождения элювиального типа, самый яркий представитель которых – м-ние **Индер**, Западный Казахстан

К собственно **элювиальным** боратам, возникающим непосредственно при гипергенном изменении боратной минерализации в солях, в Индере относятся *гидроборацит, улексит и ссайбелиит*.

В результате переработки этих минералов поверхностными инфильтрационными водами возникают **постэлювиальные** бораты, в первую очередь это кальциевые: *колеманит, иньоит, прайсеит*, в подчиненных количествах присутствуют магниевые и кальций-магниевые: *курнаковит, индерит, индерборит, пинноит*. Характерны поздние генерации *гидроборацита, улексита, ссайбелиита*.

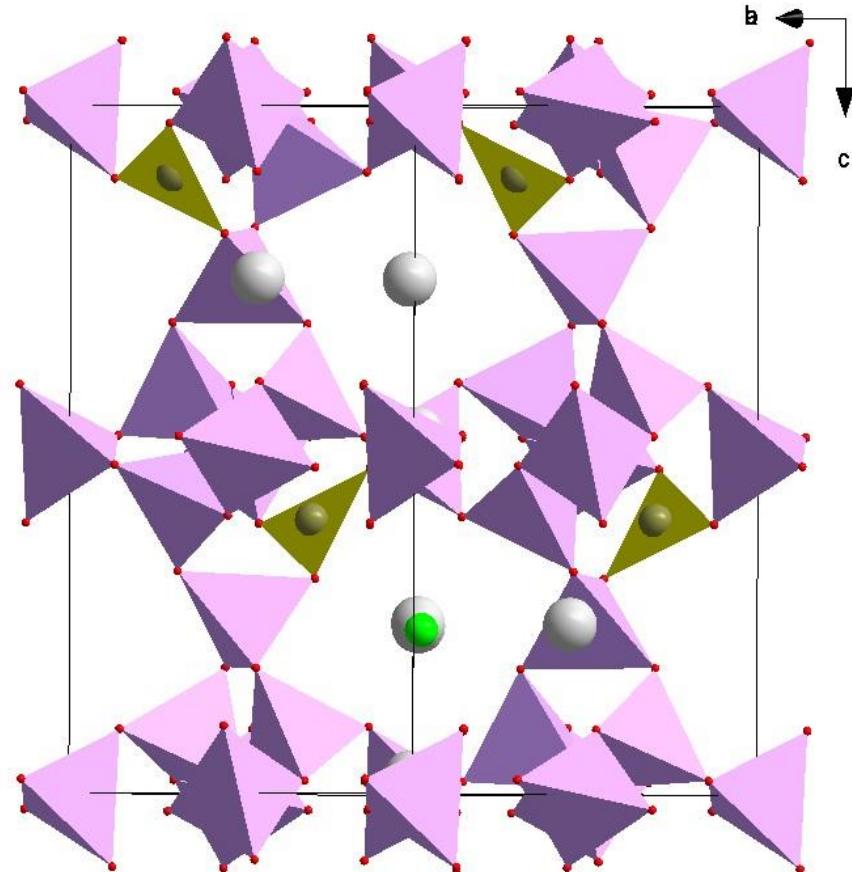
Борацит $Mg_3[B_7O_{13}]Cl$

каркасный полиборат



Штасфурт,
Германия

Главный борат в месторождениях
морского осадочного генезиса



Кристаллическая структура борацита

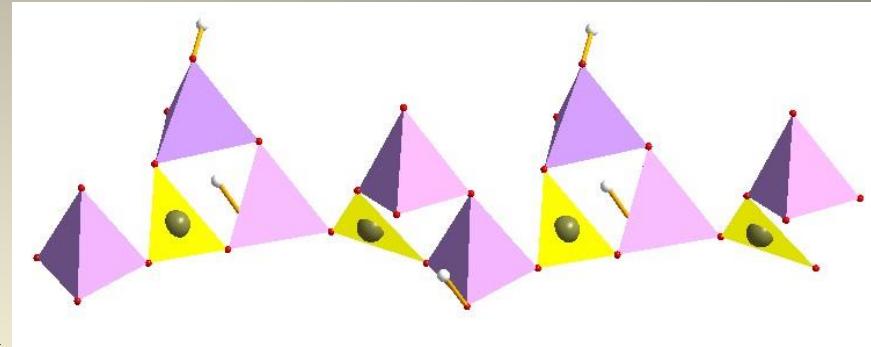
Известны кубическая (β) и ромбическая (α) модификации борацита. Кубическая высокотемпературная модификация устойчива выше $265^{\circ}C$, но может образовываться и в низкотемпературных условиях, при непосредственном осаждении из морской воды. Ромбическая модификация, стабильная при нормальных условиях, она формируется при диагенезе солей, в т.ч. путем перекристаллизации β -борацита.

Гидроборат



цепочечный триборат [1Δ+2T]

Широко распространен в месторождениях морского осадочного генезиса (как постседиментационный минерал), в продуктах их выветривания, в кепроках соляных куполов и в залежах вулканогенно-осадочных месторождений.



Индер, Западный Казахстан



Крамер, Калифорния, США

Использование борного сырья

- **55%** - стекольная и керамическая промышленности (оптические стекла, теплоизолирующие стекловолокна, кислото- и огнеупорные изделия, эмали, глазури, фарфор и т.д.);
- **15-30%** - мыловарение и в производстве отбеливающих средств (активные компоненты отбеливателей «без хлора»);
- до **10%** - в сельском хозяйстве (микроудобрение);



Использование борного сырья

- в медицине как антисептики;
- в металлургии и металлообработке;
- в резиновой, лакокрасочной, кожевенной и парфюмерной пром.;
- для предохранения древесины от гниения и придания ей огнестойкости;
- бориды - при производстве особо прочных деталей газовых турбин и реактивных двигателей;
- карбиды бора - в шлифовальном деле, для изготовления ступок, сопел пескоструйных аппаратов и т.п.;
- сложные бороводороды (бораны) - горючее для реактивных двигателей;
- Бор – «ядерный яд»: ядра ^{10}B обладают очень высоким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, поэтому бориды металлов, карбиды бора, борная кислота широко используются в ядерной пром. (нейтронные экраны, графитовые управляющие стержни).



Сразу после Чернобыльской катастрофы около 40 тонн карбида бора было сброшено с вертолетов на разрушенный реактор для прекращения ядерной реакции, вышедшей из-под контроля.