

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.*

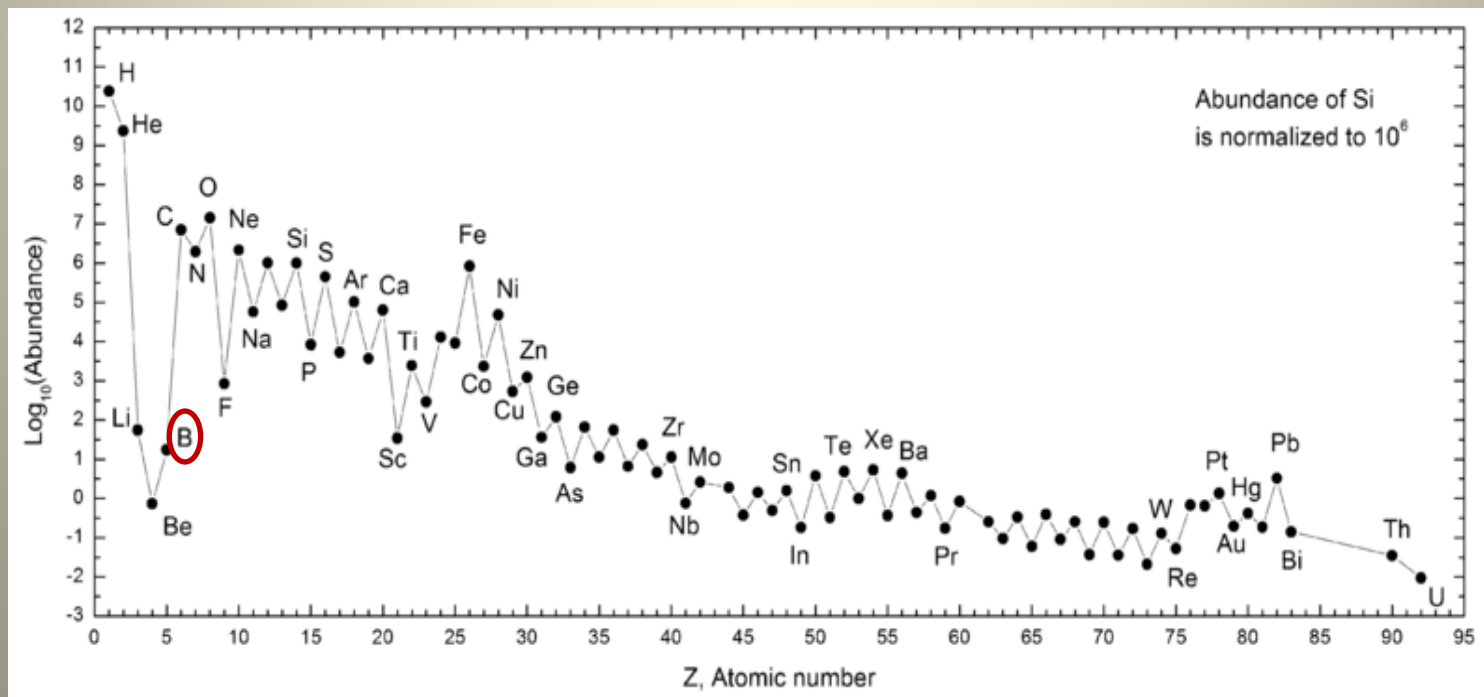
Впервые В в очень загрязненном виде был получен в 1808 году Г. Дэви, Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром.

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:  $1.2 \times 10^{-3}$  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 (найденно всего четыре фторбората, структуры которых базируются на тетраэдрах  $\text{BF}_4$ ).

**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

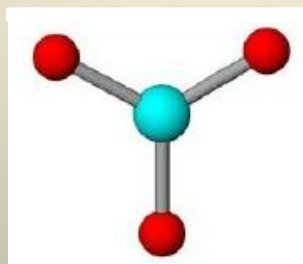
***1-ое Правило Полинга: расстояние катион - анион в КП определяется суммой ионных радиусов, а КЧ - их отношением***

$B^{3+}$  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)

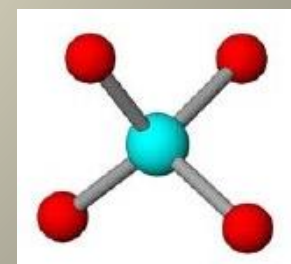
КЧ = 3

КП - треугольник



КЧ = 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 полиэдрами — силикатными, сульфатными, карбонатными и др.) в кристаллических структурах с образованием полимеризованных анионов.

3) Кислородные вершины боратных анионов, если они не находятся на мостиках В-О-В или В-О-Si, легко протонируются, превращаясь в ОН-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–виллюит, 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 родицит–лондонит

*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 нередко ситуации, когда все немостиковые их вершины представлены ОН-группами; это еще больше расширяет структурное разнообразие соединений В.

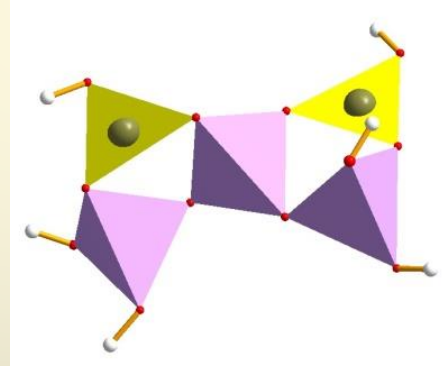
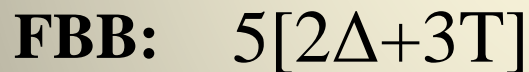
*Уступая Si по кларку почти в **25000 раз**, В отстает от него по числу минералов менее чем в **6 раз** (у кремния собственных минералов около 1400), а среди синтетики соединения В стоят по структурному многообразию на втором месте после органических веществ.*



# Классификация боратов

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

Вводится краткая запись с использованием общего числа атомов бора в блоке и символов -  $\Delta$  -  $\text{BO}_3$ -треугольник, T -  $\text{BO}_4$ -тетраэдр.



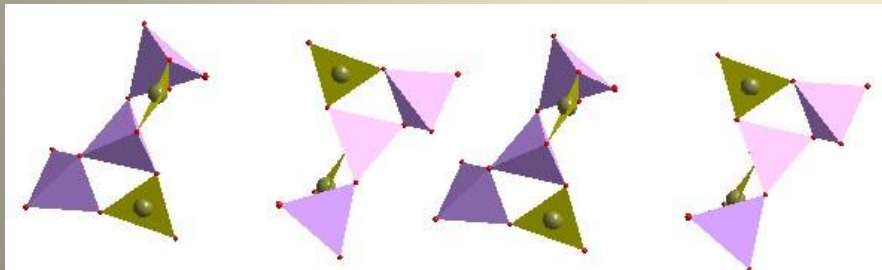
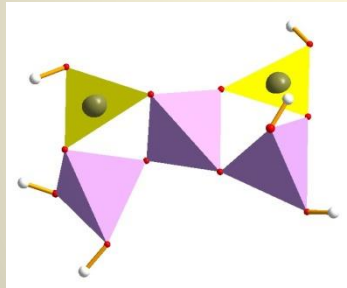
Выделяются подклассы *моно-, ди-, три-, тетр-, пента- и гексаборатов*, в зависимости от числа атомов бора в блоке. Бораты с более сложными формулами анионных радикалов отнесены к *полиборатам*.

# Классификация боратов

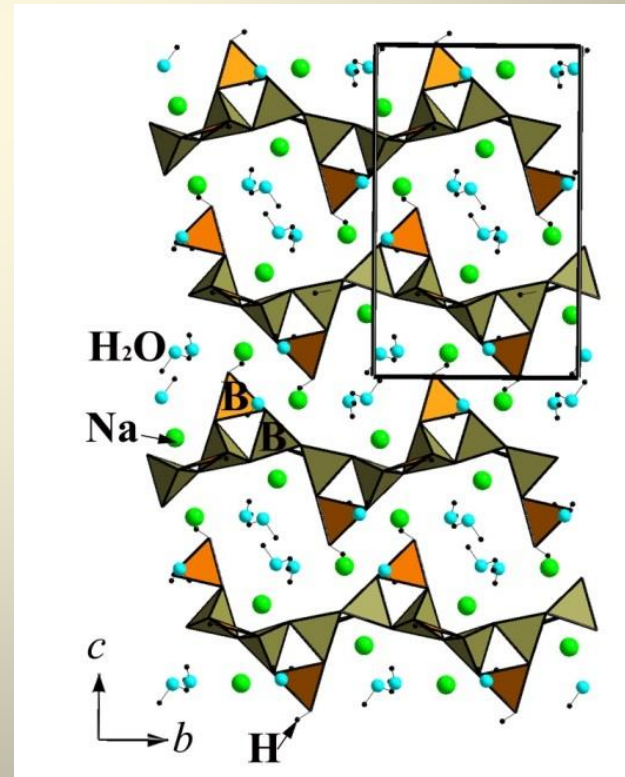
В рамках каждого из подклассов выделяются островные, цепочечные, слоистые и каркасные бораты, и далее для каждого из этих структурных семейств рассматриваются разные варианты по соотношению количеств треугольников и тетраэдров в составе аниона.

Пример: классификация **пентаборатов**

**FVB:**  $5[2\Delta+3T]$



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

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

*Минералы бора:* бура, кернит, тинкалконит, улексит, иньоит, колеманит

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

#### б) *Вулканогенно-соленосные*

*Минералы бора:* бура, тинкалконит, типлеит, улексит

*Месторождения:* озеро Сёрлс (Калифорния, США)

### 2) Морской осадочный (осадочно-галоге́нный) тип:

связан с эвапоритовыми галоге́нными 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



```
graph TD; A[Бораты] --> B[ЭНДОГЕННЫЕ]; A --> C[ЭКЗОГЕННЫЕ]
```

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 ОН-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



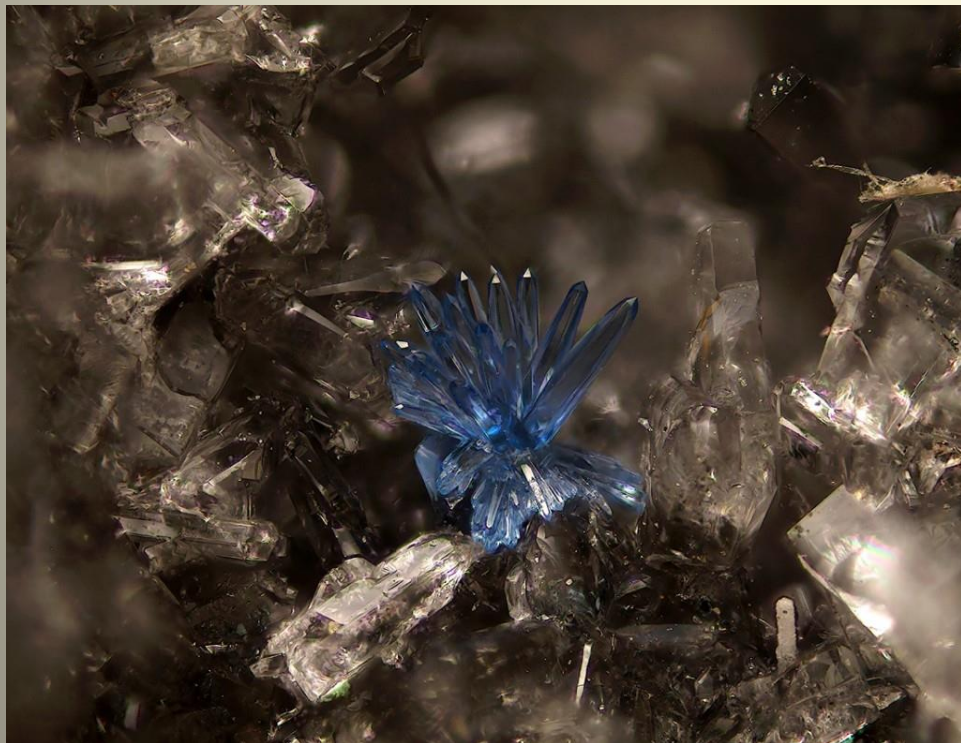
Stak Nala, Skardu District,  
Pakistan



# 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  $\text{ZrSiO}_4$ . 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

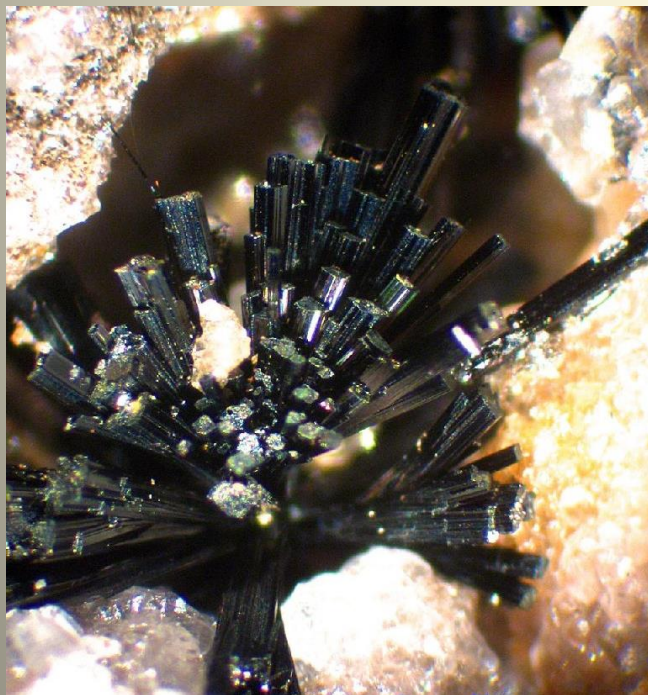
# Бораты магнезиально-скарновых месторождений

Людвибит  $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$

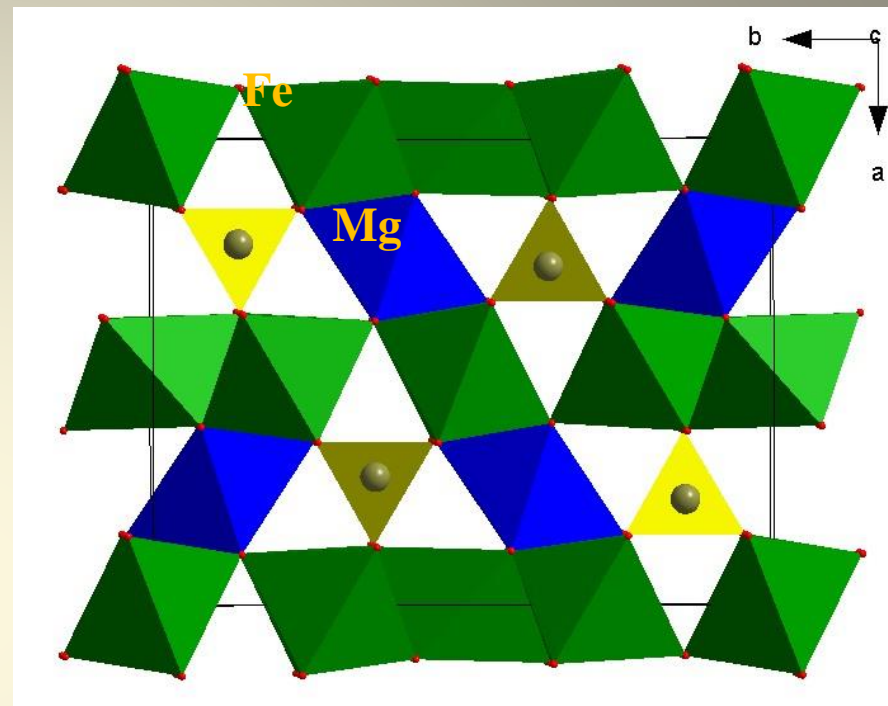
моноборат  $[1\Delta]$

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**  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$   
моноборат  $[1\Delta]$



Суанит, Людвигит; Титовское м-ние, Якутия



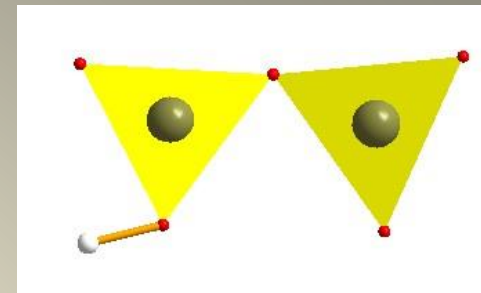
Котоит, Людвигит; Наледное м-ние, Якутия

**Суанит**  $\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$   
диборат  $[2\Delta]$

# Ссайбелиит (ашарит) $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})](\text{OH})$

островной диборат  $[2\Delta]$

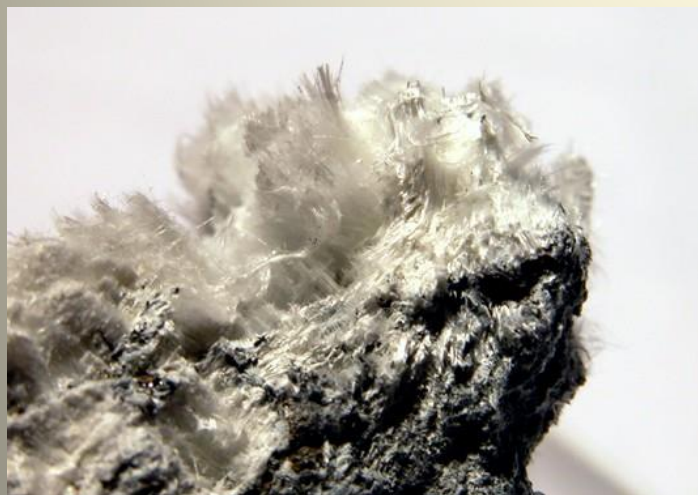
Встречается в виде масс и прожилков со спутано-волокнуистой структурой, конкреций, плотных и мелоподобных выделений, лучистых сростков игольчатых кристаллов



***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, гидроборацит, 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  $Si \geq B$

**Данбурит**  $Ca[B_2Si_2O_8]$  – борный аналог анортита  $Ca[Al_2Si_2O_8]$   
Основа его кристаллической структуры - тетраэдрический  
боросиликатный 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.



Дальнеросское м-ние, Приморье

<http://webmineral.ru>



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

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

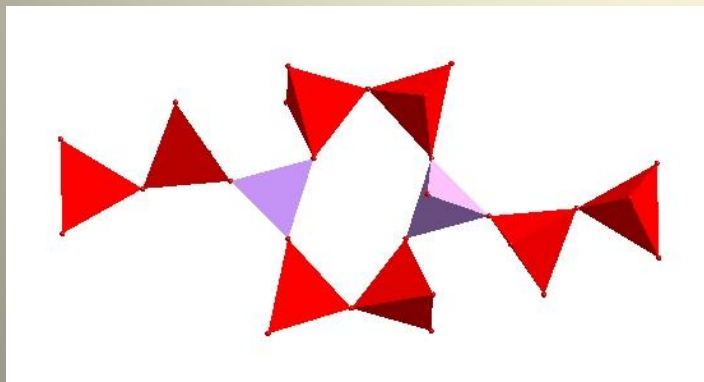
Минеральные виды выделяются по преобладающему  $\text{B}$ -катиону:

**ферроаксинит** [=аксинит-(Fe)]

**манганаксинит** [=аксинит-(Mn)]

**магнезиоаксинит** [=аксинит-(Mg)]

Ферроаксинит и манганаксинит широко распространены, магнезиоаксинит редок.



Дальнеросское м-ние, Приморье

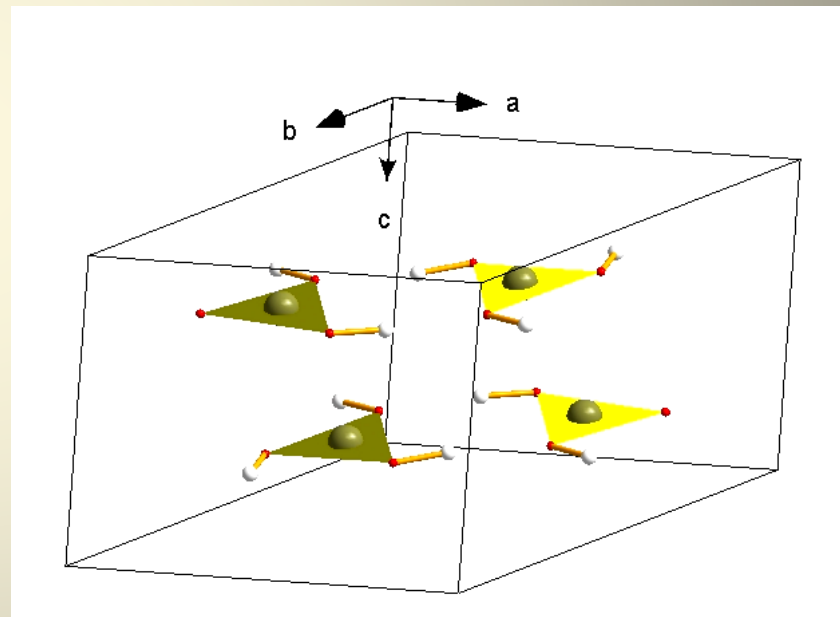
# Бораты вулканических эксгалаций

## Сассолин $\text{H}_3\text{BO}_3$

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



Остров Вулкано, Италия



Кристаллическая структура сассолина



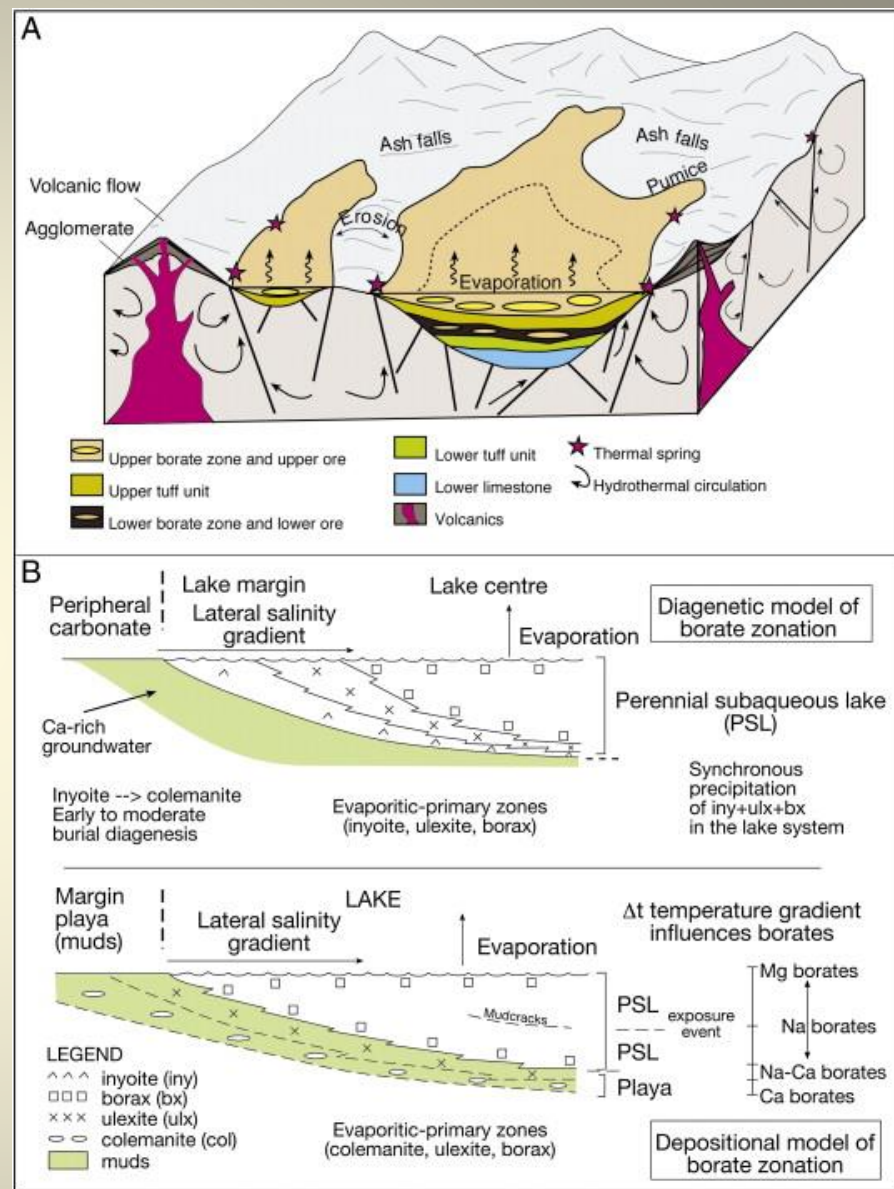
# Экзогенные бораты

# Бораты вулканогенно-осадочного типа месторождений.

**Седиментационные** - иньбит, улексит, бура. Это донные осадки озер.

**Постседиментационные** - колеманит, тинкалкониит, 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.



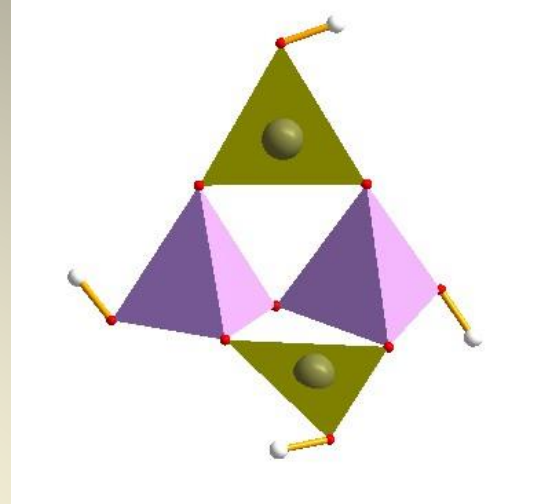
Месторождение боратов Крамер в Калифорнии, США - вулканогенно-осадочный тип

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

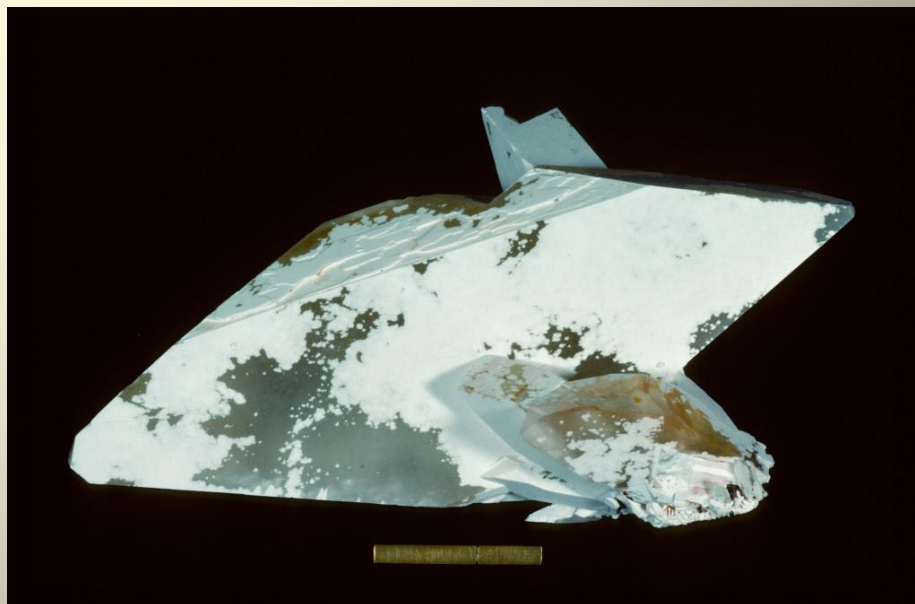
островной тетраборат  $[2\Delta+2\text{T}]$

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

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



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



Крамер, Калифорния, США



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

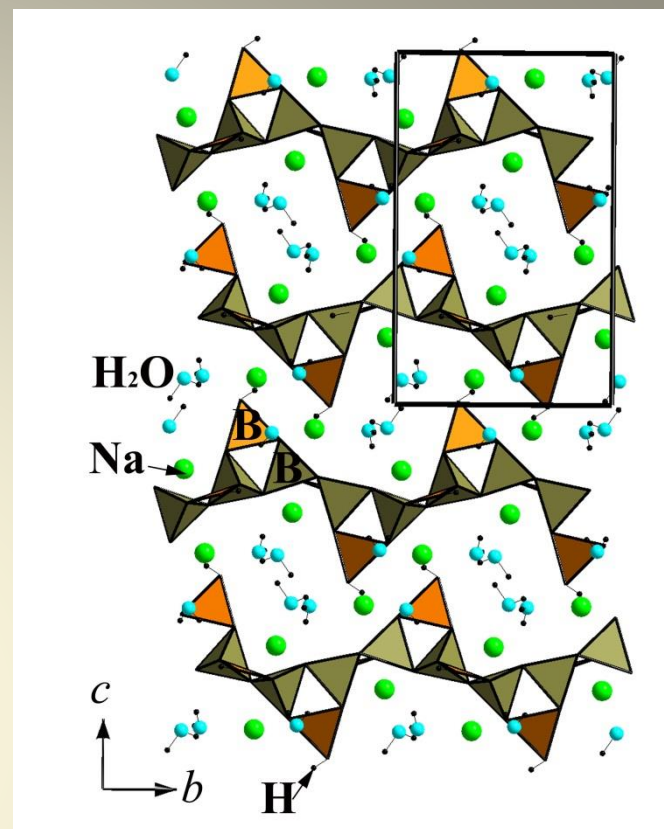
цепочечный пентаборат  $[2\Delta+3\text{T}]$

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

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



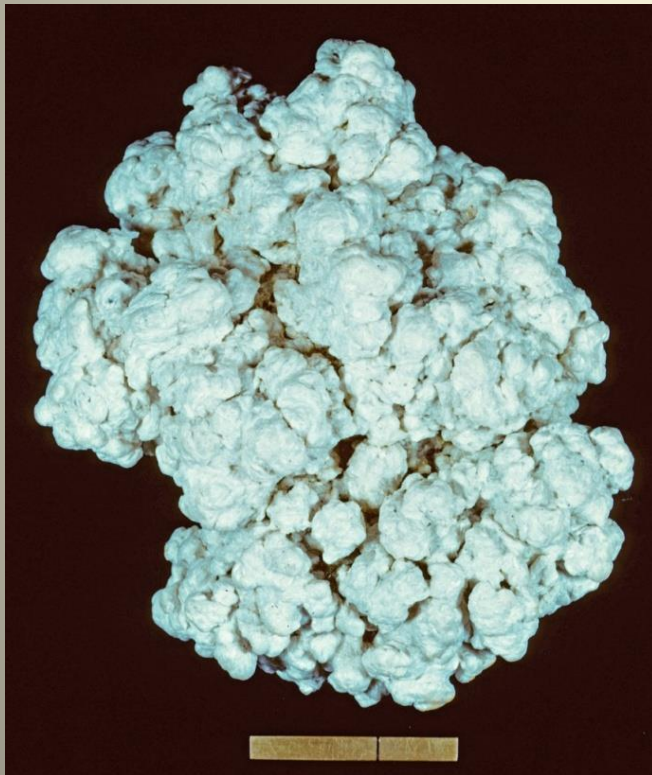
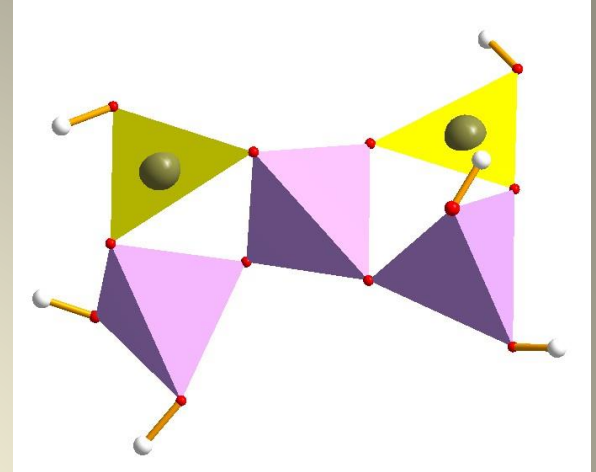
Крамер, Калифорния, США



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

островной пентаборат  $[2\Delta+3\text{T}]$

Один из самых распространенных экзогенных боратов.



Крамер, Калифорния, США



Бигади́ч, 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



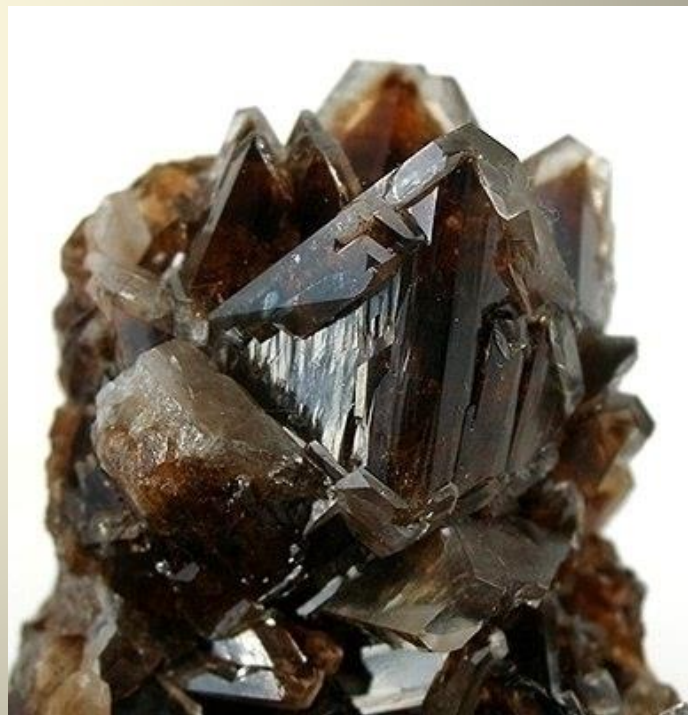
**Колеманит**  $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$       цепочечный триборат  $[1\Delta+2\text{T}]$

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



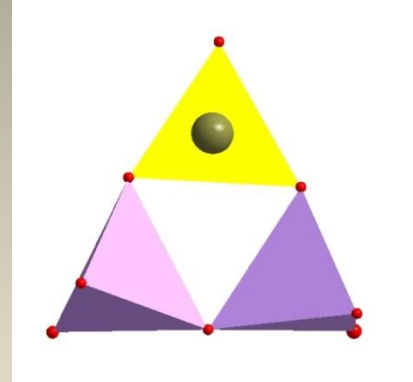
Бигадиш, Турция

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

островной триборат  $[1\Delta+2\text{T}]$

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



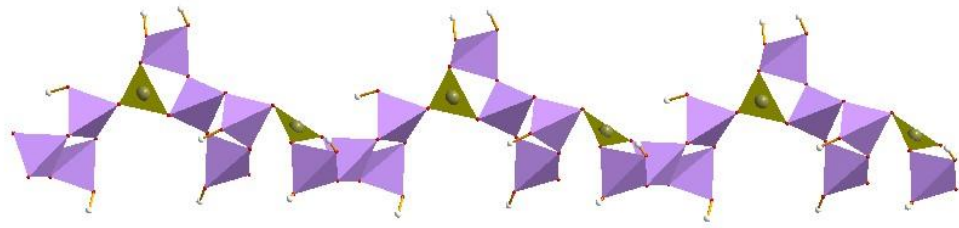
Монте Азул, Аргентина



# Прайсеит (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 иньбит, но существенно менее распространен, чем эти бораты.



Индер, Западный Казахстан



Конштейн, Тюрингия, Германия

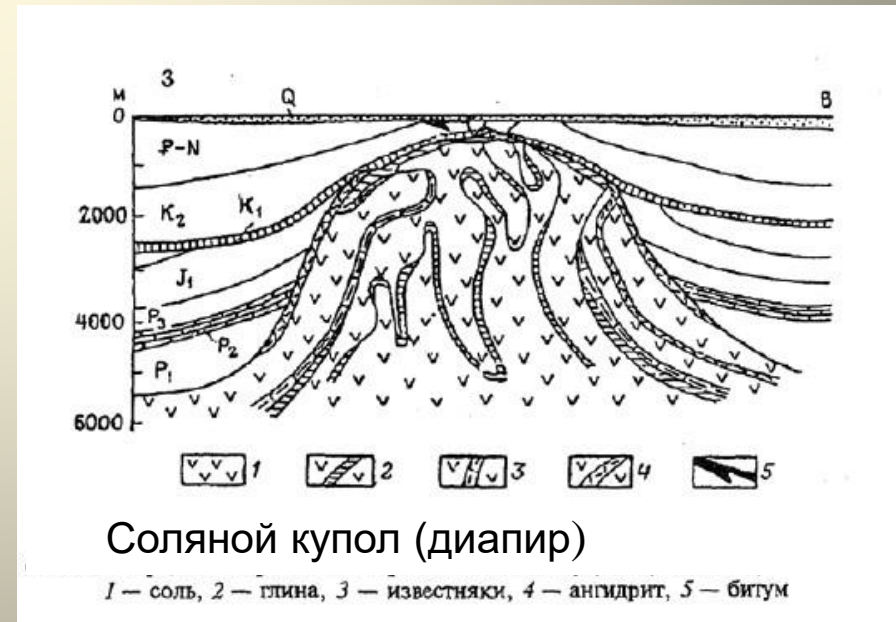


# Месторождения морского осадочного (осадочно-галогенного) типа

**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  $\beta$ -модификация), менее распространены хильгардит и ссайбелиит, редок сульфоборит.

**Постседиментационные**, образующиеся при диагенезе седиментационных боратов -  $\alpha$ -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, аксаит, хильгардит, кургантаит, метаборит и др.



## **Месторождения морского осадочного (осадочно-галогенового) 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 $\text{Mg}_3[\text{B}_7\text{O}_{13}]\text{Cl}$

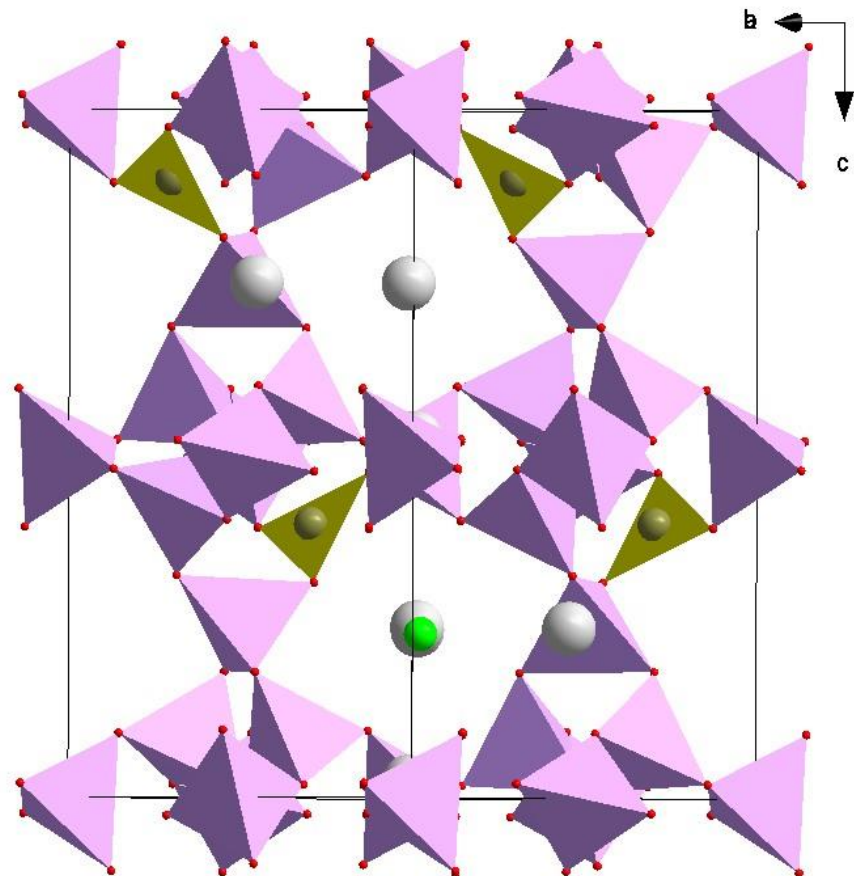
каркасный полиборат



Штасфурт,  
Германия



Главный борат в месторождениях  
морского осадочного генезиса

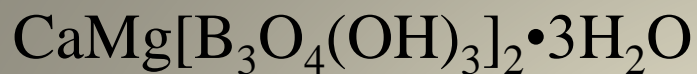


Кристаллическая структура борацита

Известны кубическая ( $\beta$ ) и ромбическая ( $\alpha$ ) модификации борацита. Кубическая высокотемпературная модификация устойчива выше  $265^\circ\text{C}$ , 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  $\beta$ -борацита.

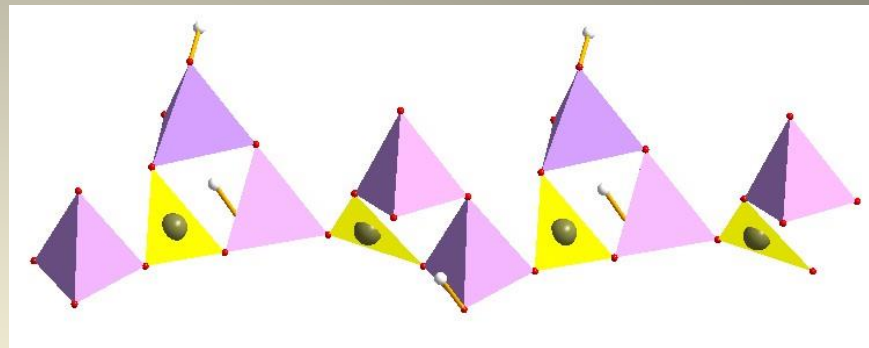


# Гидроборацит



цепочечный триборат  $[1\Delta+2\text{T}]$

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  $^{10}\text{B}$  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.*