

Минералогия литофильных редких элементов

БОР

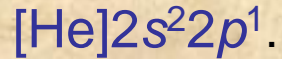
И.В. Пеков

Бор – удивительный элемент с совершенно своеобразными химией и минералогией. С древности известны его природные соединения, в первую очередь бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, достаточно широко применявшаяся в античные времена.

В то же время, получение бора в качестве простого вещества и сегодня представляет собой трудную задачу в силу его тугоплавкости и способности при высокой температуре легко реагировать с кислородом, азотом и большинством металлов. Впервые бор 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.

Бор – единственный неметалл в III-й группе Периодической системы. Он имеет ряд общих химических свойств (и кристаллохимических особенностей) с углеродом и кремнием. Английское название элемента *boron* было введено Г. Дэви как раз по сочетанию источника – буры – и сходства свойств с углеродом: *bor(ax + carb)on*.

Подобно углероду и кремнию, бор обладает замечательной способностью образовывать ковалентные молекулярные соединения, однако резко отличается от них дефицитом валентных электронов по сравнению с числом валентных орбиталей: его электронная конфигурация:



Другие элементы – металлы – в подобной ситуации образуют металлические связи, в то время как у бора малый размер атома (атомный радиус 0.98 Å, ковалентный радиус 0.82 Å) и очень высокие энергии ионизации (I, II и III: соответственно 801, 2427 и 3657 кДж/моль) приводят к образованию ковалентной связи.

«Преодолевают» эти противоречия элементарный бор, образуя большое число кристаллических полиморфных модификаций, уникальных по сложности строения. В основе их структур лежит икосаэдр B_{12} . Икосаэдры обладают осями 5-го порядка и поэтому упаковываются неплотно, что порождает в структуре регулярно расположенные пустоты, в которые легко входят как дополнительные атомы бора, так и атомы металлов. Даже в самой плотной α -ромбоэдрической модификации бора лишь 37% объема занято атомами (для сравнения: в плотнейшей шаровой упаковке – 74%). В элементарной ячейке наиболее термодинамически устойчивой β -ромбоэдрической модификации бора находится 105 атомов.

Из-за полиморфизма и неудаляемых примесей точное определение физических свойств бора оказалось затруднено. Бор очень тугоплавок: температура плавления β -ромбоэдрической модификации с плотностью 2.35 г/см³ составляет 2092°C.

Применение бора

Элементарный бор применяется в качестве микролегирующей добавки, повышающей прокаливаемость сталей, а в виде волокон – для упрочнения многих композитных материалов.

Бор – «ядерный яд»: ядра ^{10}B (но не ^{11}B) обладают очень высоким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, поэтому бориды металлов, карбиды бора, борная кислота широко используются в ядерной промышленности (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.*

Бороводороды (бораны) – эффективные жидкие ракетные топлива.

Нитрид бора BN и карбид бора B_4C – важные абразивы.

Боросиликатные стекла (пирекс и др.) прочны, обладают малым коэффициентом термического расширения, легко обрабатываются и, как следствие, широко используются.

Пербораты (пероксобораты) – соединения с анионом $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ – активные компоненты отбеливателей «без хлора».

Бор – важный микроэлемент для растений. В связи с этим растворимые соединения бора (борная кислота, бура) широко применяются как удобрения.

Неорганическая химия бора разнообразнее и сложнее, чем у **любого** другого элемента.

Химические свойства бора в первую очередь определяются малыми размерами атома в сочетании с высокой энергией ионизации.

Это привело, вкпе с близкими значениями электроотрицательности у В, С и Н, к появлению целой области ковалентной (молекулярной) химии бора.

Электронная конфигурация $2s^22p^1$ обуславливает тот факт, что в соединениях бор как правило трехвалентен: B^{3+} .

Однако, наличие всего трех электронов для образования ковалентных связей с участием четырех орбиталей (s, p_x, p_y, p_z) придает бору свойства акцептора электронной пары (льюисовская кислотность) и возможность многоцентрового связывания (связи В-В).

Малый размер атома бора позволяет давать многочисленные металлоподобные бориды внедрения.

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

Для минералогии наиболее важно, что он обладает очень высоким сродством к кислороду: это обуславливает большое структурное разнообразие боратов и других оксосолей с его участием.

Кларк бора: 1.2×10^{-3} мас.%. При таком небольшом содержании в земной коре на сегодня найдено 245 (!) собственных минералов бора, довольно многие из которых способны давать очень значительные концентрации, в том числе формировать крупные месторождения.

Бор резко литофилен и в природе известен только в составе кислородных соединений и фторидов (фторборатов).

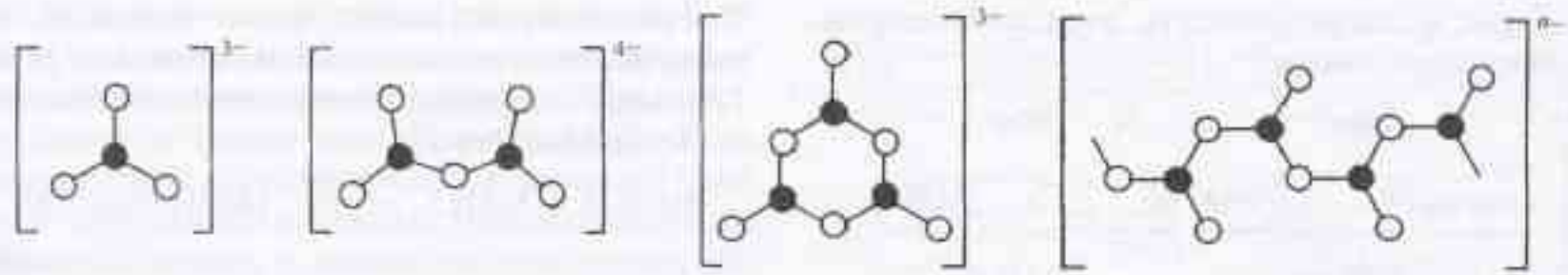
Из 245 минералов бора 144 приходится на бораты и 86 – на боросиликаты (вместе 230). Оставшиеся 15 представляют собой фторбораты (4 минерала: бескислородные фазы, чьи структуры базируются на тетраэдрах BF_4), борные кислоты, боросульфаты (по 3), борофосфаты (2) и по одному бороарсенату, борохлориду и сложному оксиду с бором. Таким образом, пока найдено всего четыре природных бескислородных соединения бора, и все они очень редки, поэтому мы можем смело говорить, что минералогия бора – это практически полностью минералогия кислородных соединений, более того – в основном боратов и боросиликатов, имеющих в качестве катионов различные металлы. Именно их мы и будем подразумевать, говоря в целом о кристаллохимии минералов бора.

Бор очень своеобразен (крайне малый размер и валентность +3), и это, конечно же, определяет его кристаллохимию.

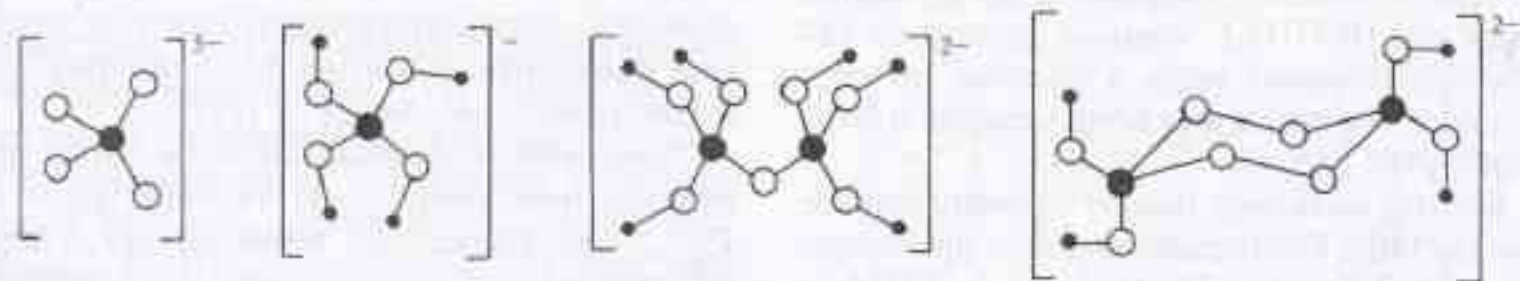
Попробуем сформулировать основные ее принципы (*обратите внимание на рефрен «легко»*), которые справедливы и для минералов.

1. Координационные числа B^{3+} в структурах минералов и соответствующие им ионные радиусы: III – 0.01 Å, IV – 0.11 Å. При sp^2 гибридизации реализуются плоские треугольные боратные группы с углом O-B-O около 120° , но координационная ненасыщенность (дефицит электронов) обуславливает легкий переход бора в состояние sp^3 гибридизации, и образуются B-центрированные тетраэдры.

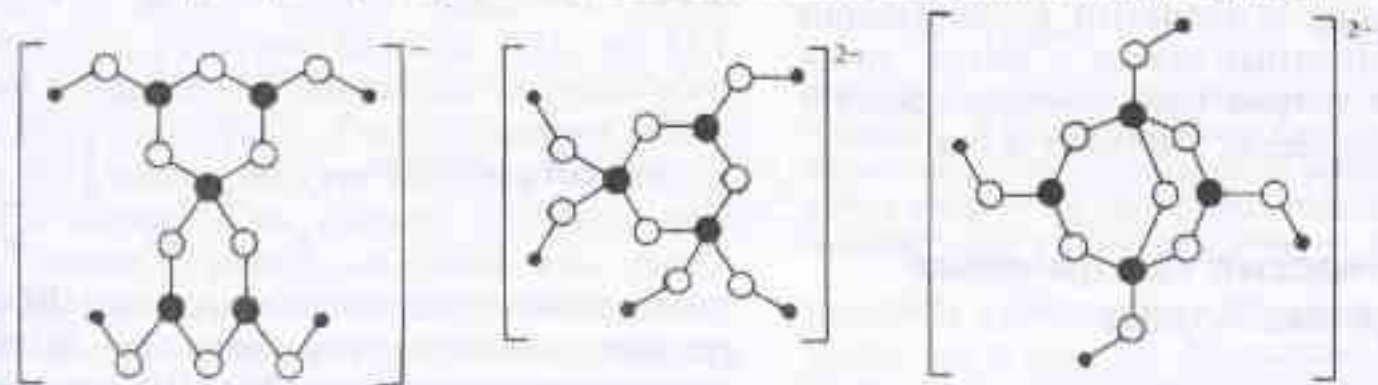
2. Путем объединения B-центрированных полиэдров по кислородным вершинам в кристаллических структурах легко возникают боратные полианионы (= конденсированные = полимеризованные = полиядерные анионы) в виде изолированных групп (димеров, колец и др.) или же бесконечных цепочек, лент, слоев, трехмерных каркасов разных типов. При этом возможно объединение тетраэдров с тетраэдрами, тетраэдров с треугольниками и треугольников с треугольниками.

(113) $[BO_3]^{2-}$ (114) $[B_2O_5]^{4-}$ (115) $[B_3O_6]^{3-}$ (116) $[(BO_2)_n]^{n-}$

Группировки, содержащие атомы В только в плоской треугольной координации BO_3

(117) $[BO_4]^{2-}$ (118) $[B(OH)_4]^{-}$ (119) $[B_2O(OH)_6]^{2-}$ (120) $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$

Группировки, содержащие атомы В только в тетраэдрической координации BO_4

(121) $[B_2O_6(OH)_4]^{-}$ (122) $[B_3O_5(OH)_5]^{2-}$ (123) $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$

Группировки, содержащие атомы В в координации BO_3 и BO_4

3. Как простые (одиночные), так и комплексные (полимеризованные) боратные анионы разных типов не только сочленяются в структурах между собой и с полиэдрами типичных катионов – металлов, но и легко объединяются по кислородным вершинам с другими анионными полиэдрами: силикатными, сульфатными, фосфатными и пр. с возникновением соответствующих смешанных анионных мотивов.

4. Кислородные вершины боратных анионов, если они не находятся на мостиках В-О-В, В-О-Si или В-О-«другой анионообразующий неметалл», легко подвергаются протонированию, превращаясь в ОН-группы. Встречаются соединения со структурами, где все вершины изолированных боратных полиэдров протонированы с образованием анионов $\text{B}(\text{OH})_4^-$ или даже незаряженных групп $\text{B}(\text{OH})_3^0 = \text{H}_3\text{BO}_3^0$. Вершины боратных тетраэдров протонируются легче, чем у треугольников. В целом, в Н-содержащих боратах последовательность протонизации атомов кислорода, способных к этому, такова: сначала протонируются не связанные с бором O^{2-} (если они есть), затем кислородные вершины В-тетраэдров, затем кислородные вершины В-треугольников, и, наконец, к «свободным» ОН-группам присоединяются оставшиеся протоны с образованием молекул H_2O .

По своей способности давать полимеризованные анионы бор близок к кремнию, но, если разнообразие силикатов ограничивается только вариантами сочленения Si-тетраэдров, то бор 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 немостиговые их вершины представлены ОН-группами; это еще больше расширяет структурную вариативность соединений бора.

Такие особенности вкупе с сильнейшей кристаллохимической индивидуальностью, мешающей бору рассеиваться в виде изоморфной примеси, резко расширяют многообразие возникающих структур и открывают перед этим элементом практически неограниченные возможности в части структурного и видового разнообразия соединений, включая минералы. Так, уступая кремнию по кларку почти в 25000 раз, бор отстает от него по числу минералов менее чем в 6 раз (у кремния собственных минералов около 1400), а среди синтетики соединения бора стоят по структурному многообразию на втором месте после органических веществ.

Бораты держат рекорд среди химических классов минералов по разнообразию структурных типов (величине отношения числа структурных типов к числу минеральных видов), и это при относительно простом катионном составе большинства из них (Ca, Mg, Na).

Дело не только в разнообразии анионных мотивов.

У большинства боратов не очень сильно, относительно других классов минералов, проявлен катионный изоморфизм и немного изоструктурных или просто структурно близкородственных видов.

По сути, только надгруппа людвигита является достаточно большой (14 видов).

Пять минералов объединяются в группу борацита, среди прочих же боратов можно выделить четверку и тройку структурно близких минералов (хильгардиты и витчиты, соответственно) и не более десятка изоструктурных пар (в т.ч. образующих изоморфные ряды), а остальные (большинство) обладают уникальными структурами.

Схожая ситуация и у природных боросиликатов.

Бор еще более резко, чем бериллий, обособляется в кристаллических постройках, целиком занимая собственные структурные позиции. Для бора в треугольной координации в минералах вообще неизвестно изоморфных замещений. Бор в тетраэдрах тоже как правило ничем не замещается в сколь-либо ощутимых количествах, но здесь все-таки есть исключения.

В первую очередь это изоморфизм с Al и частично – с Si (иногда при «посреднической» роли Al): некоторые слоистые силикаты (слюды, Li-хлориты), члены рядов везувиан–виллюит, корнерупин–призматин, гиалотекит–капицаит, мелилиты, перцевиты, бакерит.

Недавно обнаружено широкое распространение минералов группы гумита с примесным бором.

Также изредка отмечается вхождение Be в позиции B, и наоборот (члены группы гадолинита–датолита, ряда родицит–лондонит).

Структуры борных минералов в целом очень своеобразны.

Аналогий на уровне структурных типов и даже структурных архетипов с минералами, не содержащими бора, у них немного.

В качестве таких редких примеров можно назвать структурные архетипы

лейцита (^{IV}B на месте ^{IV}Al : лисицынит, кирхгоффит),

полевых шпатов (^{IV}B на месте ^{IV}Al : ридмерджнерит, данбурит, пековит, малеевит),

циркона (^{IV}B на месте ^{IV}Si : бехиерит, скиавинатоит),

оливина (^{IV}B на месте ^{IV}Si : сингалит),

гадолинита (^{IV}B на месте ^{IV}Be : датолит, бакерит, гомилит),

доломита (^{III}B на месте ^{III}C : норденшельдин, тусионит).

Своеобразна **группа этtringита**, где тетраэдры $B(OH)_4$ могут занимать то же структурное положение (в каналах), что и тетраэдры SO_4 , треугольники CO_3 или пирамиды SO_3 .

Но, повторим, такая структурная близость борных минералов с безборными скорее экзотика, чем правило,

и подавляющее большинство минералов бора, включая самые распространенные (члены групп турмалина, аксинита, людвигита и др.)

обладает оригинальными структурами, в которых этот элемент играет уникальную роль. Не имеют, в частности, аналогов все минералы,

в чьих структурах борные полиэдры полимеризованы,

т.е. присутствуют мостики B-O-B.

Отметим, что термин «боросиликат» имеет в химии и минералогии долгую историю и неоднократно подвергался критике за то, что он может дать ложное впечатление об изоморфизме бора и кремния.

В частности, предлагалось заменить его терминами «боратосиликат» и «силикатоборат». Однако, если не принимать во внимание возможность терминологической путаницы, то в термине «боросиликат» нет ничего плохого, особенно в применении к соединениям, в структурах которых полиэдры Si и B имеют общие кислородные вершины, образуя смешанный мотив (особенно если и те, и другие – тетраэдры: данбурит, датолит и др.; называем же мы алюмосиликатами Al,Si-упорядоченные полевые шпаты, цеолиты и пр.). Термин «боратосиликат», в противовес ему, можно было бы сузить для обозначения соединений, где Si- и B-центрированные полиэдры не имеют общих вершин (например, турмалины). Но это уже предмет специальной терминологической дискуссии, мы же для простоты будем пользоваться традиционным термином «боросиликат» в применении к любым минералам с видообразующими B и Si (при $Si \geq B$).

Прочность связи В-О в треугольниках у боратов выше, чем в тетраэдрах (и кислотность соединений ^{III}B выше, чем у соединений ^{IV}B).

Соответственно, это сказывается на свойствах минералов.

Так, треугольные бораты, содержащие в катионной части только (или в основном) некрупные катионы и не содержащие молекулярной воды, имеют наиболее высокую твердость (>7 по шкале Мооса),

устойчивы по отношению к термическому и химическому воздействию: например, гамбергит, еремеевит. Твердость выше 6-7 характерна и для боросиликатов с треугольными боратными группировками: турмалины, аксиниты, дюмортьерит, серендибит, грандидьерит.

Минералы с высокой твердостью, имеющие тетраэдрическую координацию бора, тоже встречаются среди боратов (сингалит, члены рядов родицит–лондонит и бехиерит–скиавинатоит) и боросиликатов (данбурит), но их меньше. Появление мостиков В-О-В и замещение в вершинах борных полиэдров О на (ОН) приводят к существенному понижению твердости, термической и химической устойчивости минералов.

Соответственно, чем выше степень конденсации борокислородного аниона, и чем более он «гидроксильирован» (а также чем больше в минерале молекулярной воды), тем сильнее снижаются эти характеристики.

Бораты – самый многочисленный химический класс минералов бора и до недавнего времени – главный источник этого элемента для практических нужд.

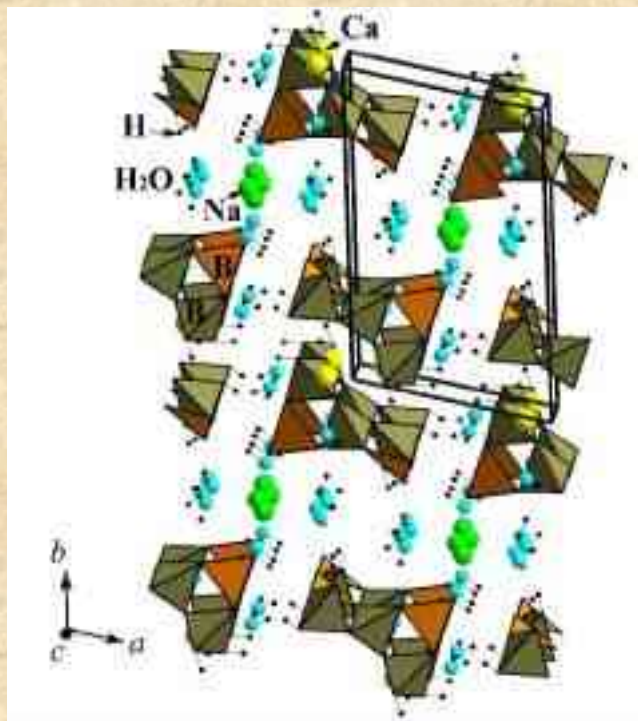
Существует целый ряд классификаций природных боратов.

Некоторые базируются на их катионном составе, в основе других лежит топология борокислородного аниона, подобно тому, как это принято для силикатов (островные, цепочечные, слоистые и др.).

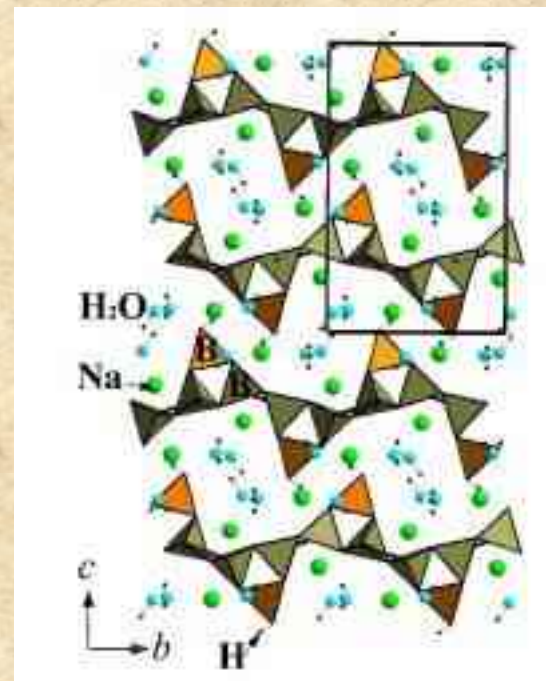
Для генетических целей наиболее применимой оказалась классификация, в основе которой лежит число В-центрированных полиэдров в боратном анионе (для бесконечных мотивов – период повторяемости, как и у силикатов), т.е., по сути, степень полимеризации борокислородного аниона.

В пределах каждого из подклассов (это моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и полибораты) 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: например, в пределах подкласса триборатов можно выделить $3[3\Delta]$, $3[2\Delta+1T]$, $3[1\Delta+2T]$ и $3[3T]$.

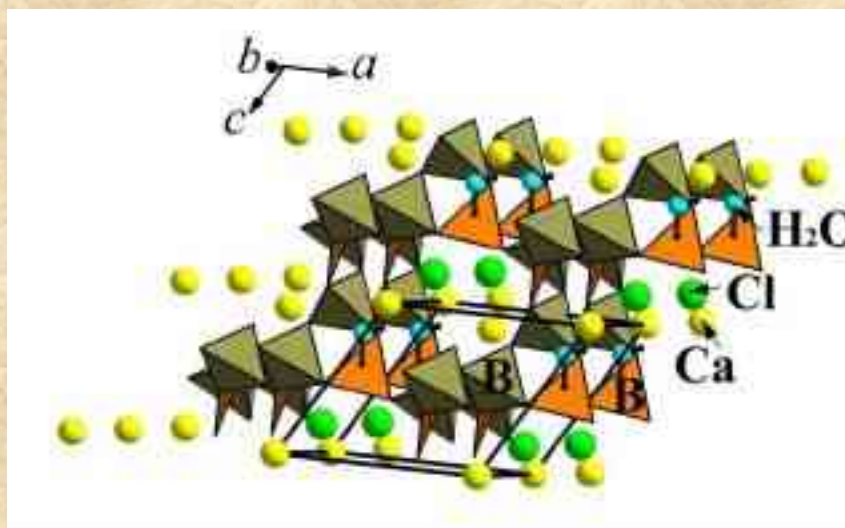
Кристаллические структуры пентаборатов с разными типами аниона $5[2\Delta+3T]$



Улексит:
островной



Кернит:
цепочечный



Хильгардит:
квазислоистый
каркасный

С генетическими закономерностями оказались связаны именно подклассы: от моно- к гексаборатам (и далее к полиборатам с числом В-полиэдров в анионе >6 , которых в природе мало) падает доля высокотемпературных и растет – низкотемпературных. Так, среди поли-, гекса- и пентаборатных минералов нет ни одного эндогенного, в подклассах тетра- и триборатов присутствуют как экзогенные, так и низкотемпературные гидротермальные, среди диборатов появляются, наряду с ними, относительно высокотемпературные скарновые, а монобораты уже имеют в подавляющем большинстве высокотемпературное (скарновое, пегматитовое) происхождение.

Интересно соотношение треугольных и тетраэдрических групп в разных по генезису боратных минералах. Высокотемпературные бораты – в подавляющем большинстве своем чисто треугольные, реже встречаются чисто тетраэдрические, а гетерополиэдрических среди эндогенных боратов крайне мало, и они весьма редки (диборат кальциборит, триборат солонгоит). С падением температуры кристаллизации понижается роль чисто треугольных и чисто тетраэдрических мотивов, а гетерополиэдрических – растет. Так, среди экзогенных боратов чисто треугольным мотивом обладает только ссайбелиит (ашарит). Чисто тетраэдрические боратные мотивы встречаются у большего числа экзогенных боратов, но все равно резко преобладают здесь гетерополиэдрические, причем соотношение треугольников и тетраэдров в составе их анионов широко варьирует, как и принадлежность к тому или иному топологическому типу. Подавляющее большинство природных боратов, не относящихся к каркасным (т.е. таким, у которых все О-вершины боратных полиэдров представляют собой мостики В-О-В: группы борацита и хильгардита), при сколь-либо высокой степени полимеризации анионного мотива, начиная с триборатов, характеризуется протонированием части или даже всех свободных вершин В-полиэдров. Таким образом, при низких температурах образуются в основном бораты с сильно полимеризованными гетерополиэдрическими анионными мотивами, в которых часть вершин В-центрированных полиэдров представлена ОН-группами.

Благодаря большому структурному разнообразию и чувствительности характера боратного аниона и структурного типа к РТХ-условиям кристаллизации большинство природных боратов имеет достаточно узкие поля термодинамической стабильности. Это приводит к тому, что многие из этих минералов, хотя и зафиксированы в очень небольшом числе местонахождений, могут образовывать огромные скопления.

Например, кернит $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ известен не более чем в пяти точках на земном шаре, но в трех из них – гигантских месторождениях – является главным промышленным минералом бора: это Крамер в Калифорнии, США (крупнейшее в мире боратное месторождение), Тинкалау в Аргентине и Кырка в Турции.

Еще одна специфическая особенность многих боратов, особенно с крупными катионами, – «жесткость» структурных типов, благодаря чему эти минералы обладают устойчивым химическим составом и способны образовывать (благодаря незначительности проявления примесных и вакансионных дефектов) очень крупные совершенные кристаллы. Это же относится и к боросиликатам устойчивого, стехиометричного состава (данбурит, датолит).

Миграционная способность бора в природе очень высока. Будучи небольшим, легким, относительно высоковалентным (+3) и имеющим способность образовывать многочисленные ковалентные соединения с Н, О, С, галогенами, он обладает очень высокой подвижностью в жидкой и особенно газовой фазах. При этом, в отличие от Li и Be, бор не привязан столь сильно к фтору, что обуславливает гораздо более широкий диапазон обстановок нахождения его минералов по сравнению с минералами этих элементов. Минералы бора мы можем встретить практически везде, где существенно проявлено флюидное «дыхание».

У этого элемента наблюдаются две сильные противоположные тенденции: к рассеянию (вследствие высокой миграционной способности в самых разных формах) и к концентрированию (обособлению в твердом кристаллическом веществе, вследствие ярко выраженной кристаллохимической индивидуальности). Как результат, не только возможность образовывать существенные скопления, но и сами формы концентрации бора очень сильно зависят от условий минералогенеза: у бора, несмотря на достаточное многообразие обстановок формирования, очень мало «сквозных» минералов: подавляющее большинство из них типоморфно для определенного, достаточно узкого круга обстановок.

Минералогия бора достаточно четко разделяется на эндогенную и экзогенную ветви, которые очень незначительно перекрываются по набору минералов.

Эндогенные и экзогенные (т.е. различающиеся в первую очередь по температуре кристаллизации) минералы бора сильно разнятся химически и кристаллохимически.

Об особенностях строения анионов в боратах мы уже говорили, теперь рассмотрим химические особенности. Здесь удобно использовать величину атомного отношения $B:M$, где M – катионы металлов (еще нагляднее проявятся закономерности, если мы возьмем M в пересчете на общий заряд катионов металлов, т.е. формально на одновалентные катионы). Эта величина, безусловно, взаимосвязана со степенью полимеризации боратного мотива: чем он более конденсирован, тем выше значение $B:M$.

Для эндогенных минералов бора характерны низкие величины $B:M$, т.е. эти минералы в целом существенно беднее бором, чем экзогенные. Именно с эндогенными образованиями связано подавляющее большинство боросиликатов (и по массе, и по разнообразию), в которых бора, конечно, меньше, чем в боратах, да и сами эндогенные бораты представлены практически только минералами с изолированными треугольниками или тетраэдрами, и, соответственно, наиболее бедны бором среди представителей своего класса. Даже резко обогащенные собственными минералами бора глубинные образования (турмалиниты, аксинитовые жилы, существенно датолитовые, сахаитовые или людвигитовые скарны, флюорит-флюоборитовые грейзеноподобные породы, котоитовые мраморы) оказываются беднее бором, чем рудные тела экзогенных боратных месторождений просто в силу того, что эндогенные минералы бора с изолированными B -полиэдрами содержат этот элемент в меньших количествах. Очевидно, это связано с двумя сопряженными факторами – в целом более низкими концентрациями бора в эндогенных минералообразующих системах по сравнению с экзогенными и значительной подвижностью этого элемента при повышенных температурах. Иными словами, можно считать, что даже при формировании богатой эндогенной борной минерализации существенная часть бора не входит в кристаллические фазы, а уводится из системы с «отработавшим» раствором (флюидом). Доказательством этого можно считать тот факт, что в газовой-жидких включениях в минералах из турмалиноносных миарол гранитных пегматитов обычны сассолин и бура – очень богатые бором низкотемпературные фазы.

Для экзогенных образований, наоборот, типичны бораты с высокими значениями $B:M$, с конденсированными анионными мотивами.

Именно с процессами отложения из остывающих или упаривающихся растворов связано формирование самых богатых бором минералов и пород (руд).

Их скопления, иногда огромные (100 млн тонн боратов в месторождении Крамер в Калифорнии, при среднем содержании 25-30 мас.% B_2O_3 в руде), возникают там, где бор уже не может далее мигрировать, попадает в «ловушку» и вынужден переходить из подвижного состояния в фиксированное – минералы.

Гигантский борный карьер
на месторождении Крамер
(Калифорния, США)



Именно здесь достигаются самые высокие концентрации бора в природных системах. Однако, даже рассеянная экзогенная борная минерализация (например, борацитовая или хильгардитовая в солях) представлена боратами с высокими значениями $B:M$, что, очевидно, связано уже не с повышенной активностью бора, а с его способностью формировать при низких температурах конденсированные анионы.

Сильно различается и катионный состав минералов бора, в первую очередь боратов, в эндогенных и экзогенных образованиях. «Сквозными» катионами являются только кальций и магний. Разнообразие катионов экзогенных боратов и боросиликатов минимально: Ca, Mg, Na, K, Sr, прочих же очень немного, и роль их ничтожна. В формировании эндогенной боратной минерализации Na, K, Sr играют крайне незначительную роль, а наиболее важны Mg, Ca, Fe; в этих формациях встречаются бораты с видообразующими Mn, Al, Sn, Be, Cs, Rb, Li, REE, Ti, Ta, Nb, Ni, Cr и даже халькофильными Cu, Sb. Боросиликаты добавляют к этому списку еще ряд катионов: Ba, Pb, Th, V, Zr.

Вероятно, эта разница обусловлена не только кристаллохимическими (сродство боратов с полимеризованными анионами в основном к крупным катионам и Mg), но и геохимическими различиями – большим разнообразием катионов в эндогенных системах.

Сильно различаются эндогенные и экзогенные минералы бора по степени гидратированности и по характеру Н-содержащих групп.

Эндогенные бораты и боросиликаты в целом существенно более низководные и, если содержат Н (часто они совсем безводородные), то в форме гидроксил-иона.

Боросиликаты с молекулярной водой вообще экстремально редки (мартинит, бобтрейллит, касаткинит), да и содержащих ее эндогенных боратов немного (как по разнообразию, так и по массе).

И те, и другие приурочены только к низкотемпературным гидротермальным парагенезисам.

Среди экзогенных боратов, наоборот, резко преобладают высоководные, с разными формами Н-содержащих групп. Больше всего тех, что содержат вместе ОН-группы и молекулы H_2O , но типичны и чисто гидроксильные.

Из безводородных минералов бора в экзогенных образованиях развит борацит $Mg_3B_7O_{13}Cl$, в котором структурную роль OH^- выполняют более крупные анионы Cl^- (как и у членов группы хильгардита и ряда других боратов с хлором).

Летучесть соединений бора обусловила обогащенность этим элементом вулканических эксгаляций и термальных вод вулканических областей. Это один из главных источников бора в экзосфере, и он же порождает, напрямую или опосредованно, крупные месторождения боратов. Интересно проследить эволюцию вулканогенно-экзогенной (источник – вулканический, условия минералообразования – поверхностные) борной минерализации.

Минералы бора часто наблюдаются в возгонах относительно низкотемпературных «сухих» фумарол, где сублимируются непосредственно из газа при его контакте с холодным воздухом. Масса этих минералов здесь невелика, а состав зависит от активности кислорода в фумарольном газе. Именно с восстановленными фумаролами связаны все бескислородные минералы бора – фторбораты с тетраэдрическим анионом (BF_4)⁻; их катионы – щелочные металлы и аммоний. В присутствии кислорода анион (BF_4)⁻ неустойчив, и в окисленных фумаролах образуются уже борные кислоты – сассолин H_3BO_3 , реже полиморфы HBO_2 – метаборит и клинометаборит. С минералами бора в возгонах восстановленных фумарол ассоциируют сера, нашатырь, фторсиликаты с анионом (SiF_6)²⁻ и фторалюминаты, в окисленных же фумаролах – разнообразные сульфаты. Такая минерализация наиболее хорошо изучена на вулканах Италии (Везувий; остров Вулкано), известна на Камчатке (Ключевская сопка), в Исландии и др.



Ромбододекаэдрический кристалл метаборита, обросший листочками сассолина, из фумарольных сублиматов.
О-в Вулкано, Липарский архипелаг, Италия.

В высокотемпературных пневматолитовых образованиях, связанных с вулканитами, в небольших количествах встречаются бораты (члены ряда людвигит–вонсенит, флюоборит, еремеевит, пепроссиит-(Ce)) и боросиликаты (данбурит, члены группы гелландита, виканит): это Везувий и вулканические комплексы Лацио (Италия) и Айфеля (Германия).



Еремеевит
на санидине.
Палеовулкан
Эммельберг,
Айфель, Германия.

Если бороносные вулканические газы смешиваются с подземными водами («соффиони» – струи пара) или разгружаются в воду («лагони»), то возникает очень специфическая борная минерализация. Масштабы ее невелики, но проявления бывают весьма богатыми. Здесь формируются в основном воднорастворимые фазы сассолин – природная ортоборная кислота и бораты NH_4 , Na, K: аммониоборит, сборджит, бирингучит, лардереллит, назинит, бура и др. Эти минералы с античных времен добываются из лагун Тосканы в Италии (Сассо Пизани, Лардерелло и др.).



Корка кристаллов сассолина.
Сассо Пизани, Тоскана,
Италия.

Следующая бороносная формация – вулканогенно-осадочные боратные месторождения. Именно с ней связаны самые крупные скопления боратов. Эти объекты возникли в результате кайнозойской наземной вулканической и поствулканической деятельности и приурочены к бессточным или слабопроточным озерам в межгорных впадинах, грабенах, часто вблизи глубинных разломов, в сейсмофокальных зонах. Месторождения тяготеют в основном к центральным частям вулканических дуг, где развит преимущественно известково-щелочной и щелочной вулканизм. Минералообразование в таких бассейнах протекает в условиях аридного климата. Такие условия реализовались в пределах Кордильеро-Андийского и Альпийско-Гималайского тектоно-вулканических поясов. Самые крупные месторождения и бороносные районы расположены в пустыне Мохаве (Калифорния, США) и на Анатолийском плато в Турции. Также они есть в Аргентине, Китае. Для месторождений этого типа характерно резкое преобладание натриевых и кальциевых боратов, в отличие от прочих формаций. Типична концентрическая зональность: в центре располагаются залежи натриевых боратов (самые богатые) – кернита, буры, тинкалконита, которые к периферии сменяются натриево-кальциевыми (в основном это улексит) и затем кальциевыми (иньоит, колеманит и др.). Такая зональность четко прослеживается на крупнейших объектах, таких, как Крамер (Калифорния), Кырка (Турция), Тинкалау (Аргентина). По времени кристаллизации (осаждения) порядок тоже четкий: сначала менее растворимые кальциевые (иньоит) и магниевые (если они есть: курнаковит, индерит) бораты, затем кальциево-натриевый (улексит) и наконец натриевые (бура).

Механизм образования некоторых боратов здесь – седиментационный (донные осадки озер), других же – постседиментационный.

Геологические наблюдения показывают, что к седиментационным относятся из важнейших боратов иньоит, улесит, бура, а из менее распространенных – курнаковит, индерит, хунчжаоит. Постседиментационный характер имеют колеманит, тинкалконит, кернит, пробертит, гидроборатит и ряд других боратов. Они возникают при диагенезе на глубине.

Этот процесс обычно сопровождается частичной дегидратацией минералов, а иногда – дополнительной полимеризацией боратных анионов (переход от буры или тинкалконита к керниту). Важную роль играло перераспределение бора в залежах через термальные источники.

Перекристаллизация тоже имела большое значение: возникали крупно-, иногда гигантокристаллические агрегаты боратов. Кроме того, бор «расползался» по площади при посредстве инфильтрации растворов от боратных залежей, и вокруг них в глинах и других проницаемых породах росли конкреции боратов, в основном улесита и кальциевых, и иногда боросиликатов (бакерита). Такие боратные ореолы имеют намного большие площади, чем сами месторождения, и именно по ним открыты многие объекты (Крамер; Кырка).

Среди вулканогенно-осадочных месторождений боратов выделяют, в соответствии с характером вмещающих пород, вулканогенно-глинистые и вулканогенно-соленосные.

Вулканогенно-глинистые месторождения – наиболее крупные.

Они сформировались в неогеновое время, одну из самых мощных вулканических эпох Земли. В это время на поверхность поступало огромное количество бора, не требовалось его дополнительно концентрировать, и поэтому диапазон формирования этих объектов охватывает практически все фации по солёности – от слабо- до сильнозасолоненных водоемов. Важнейшие боратные месторождения Калифорнии, Турции, Аргентины относятся к этому типу.

Вулканогенно-соленосные месторождения меньше и не имеют такого большого значения. Они возникли в четвертичное время, на фоне затухания вулканической деятельности. Теперь бора поступало меньше, и требовалось его дополнительное концентрирование путем упаривания озерной воды до стадии садки солей: эти объекты связаны только с сильнозасолоненными водоемами. Таково, например, месторождение озера Сёрлс в Калифорнии, где натриевые (бура, тинкалконит, типлеит) и натриево-кальциевые (улексит) бораты ассоциируют с тенардитом, мирабилитом, глауберитом, гипсом, другими сульфатами, галитом.

Отсутствие вулканогенно-осадочных месторождений боратов докайнозойского возраста, вероятно, связано с их «уязвимостью» по отношению к процессам выветривания. Малоустойчивые бораты с конденсированными анионами легко разлагаются, и бор мигрирует в морские бассейны, где, в свою очередь, могут возникать боратные месторождения морского осадочного типа.

Они связаны с эвапоритовыми галогенными отложениями. Боропроявления этого типа, формировавшиеся на протяжении многих эпох галогенеза от кембрия до неогена, известны в Сибири, Западном Казахстане, Германии, Канаде, США и др. Однако, потенциально промышленные месторождения боратов этого типа связаны только с солями пермского возраста. Пермский период – главная эпоха галогенеза на Земле, когда образовались самые мощные и дифференцированные соляные залежи. Пермские месторождения бора в галогенных отложениях сформировались в условиях особого платформенного тектонического режима, когда длительное и интенсивное прогибание способствовало отделению солеродного усыхающего бассейна от открытого моря. Такие месторождения расположены в двух впадинах – Прикаспийской (Западный Казахстан: Индер, Челкар, Сатимола и др.) и Северо-Германской (Штасфурт, Люнебург, Ганновер и др.). Для эвапоритовых толщ характерно цикличное развитие – от низших стадий галогенеза к более высоким. Борная минерализация приурочена в основном к карналлит-сильвин-галитовой фации. Здесь главенствуют бораты магния, менее значимым катионами являются K, Ca, Sr.

Минеральный состав седиментационных боратов, кристаллизовавшихся непосредственно путем осаждения из морской воды (рассолов), простой: в первую очередь это борацит (в основном кубическая бета-модификация), менее распространены хильгардит и ссайбелиит, редок сульфоборит. Минералы дают очень мелкие тонкозернистые, иногда псевдоолитовые образования, микрокристаллы. Следующая стадия боратообразования – диагенетическая: раннедиагенетические бораты выделяются из межкристальной рапы при уплотнении соляной залежи (ромбический альфа-борацит, калиборит), позднедиагенетические образуются путем собирательной перекристаллизации ранних. Формируются отдельные мелкие кристаллы, желвачки, прослои.

Борацит в соляной породе.
Бернбург, Штасфурт, Германия.



Наконец, наиболее крупные индивиды, обособления и богатые скопления боратов связаны с проявлениями соляной тектоники (галокинеза). Галокинетические бораты и наиболее разнообразны. Здесь к ромбическому борациту и калибориту присоединяются преображенскит, гидроборацит, пинноит, сульфоборит (Индер), галургит, аксаит, хильгардит, кургантаит, метаборит (Челкар). В магнезиальных боратах появляются примеси Fe, Mn, окрашивающие эти обычно бесцветные минералы в желтый (гидроборацит), розовый, зеленый, фиолетовый (борацит) цвета. Кристаллы боратов в зонах галокинеза достигают нескольких сантиметров, массивные скопления – десятков сантиметров. С ними ассоциируют и различные сульфаты – тоже продукты галокинетического минералообразования: ангидрит, полигалит, кизерит, каинит, гёргейит. Боратные месторождения морского осадочного типа в Северном Прикаспии четко связаны с наиболее мощными проявлениями галокинеза – соляными куполами (диапирами).



Желтый гидроборацит на гёргейите и ангидрите.
Индер, Западный Казахстан.

Состав боратной минерализации в месторождениях морского осадочного типа связан с составом вмещающих солей. Так, в зонах карналлита и бишофита борацит ассоциирует с преображенскитом, галургитом, аксаитом, а в чисто бишофитовых – с хильгардитом, джиноритом, метаборитом (Челкар).

В сильвиновых зонах распространен КМg-борат – калиборит, ассоциирующий с сульфоборитом, гидроборацитом, пинноитом, ссайбелиитом (Индер).

Интересна ассоциация боратов, установленная с кембрийских сильвинитах Непского калийного месторождения (Иркутская область): борацит, хильгардит, флюоборит, волковскит и стронциевые бораты: члены ряда витчит-кальциовитчит, кургантаит.

В ангидрит-галитовых эвапоритах Коршуновского месторождения в той же Иркутской области развиты хлор- и фторсодержащие бораты – екатеринит, шабынит, флюоборит, члены ряда хильгардит–кургантаит.



Борацит в галите. Ганновер, Германия.

Изредка к эвапоритам приурочены и скопления боросиликатов – например, желвакового мелоподобного данбурита в гипсовой толще Гаурдака (Туркмения). Специфическая натриевая и натрий-бариевая боросиликатная минерализация связана с битуминозными осадками содоносной формации Грин Ривер (Вайоминг и Юта, США): ридмерджнерит, сирлезит, гаррелсит, лейкосфенит.

Сирлезит $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ в виде микроконкреций рассеян в прослоях галопелитов, содержащих вулканический пепел, на соляном куполе Азгир (Зап. Казахстан).

Боратные месторождения морского осадочного типа в целом бедны бором, хотя и могут быть велики по запасам. В то же время, в зоне их выветривания формируются богатые залежи боратов другого минерального состава. Такая ситуация возникает там, где бороносные соляные купола выходят на поверхность, и на них возникает кепрок – глинисто-гипсовая шляпа: растворимые соли вымываются, глина остается, кальциевый компонент огипсовывается, а бор концентрируется, переходя в другие минеральные формы. Так образуются боратные месторождения элювиального типа, самый яркий представитель которых – Индерское в Северном Прикаспии (Зап. Казахстан), активно разрабатывавшееся в период 1930-х – 1990-х гг. Оно приурочено к кепроку крупного бороносного Индерского соляного купола и представлено более чем сотней боратных залежей.

**Борный карьер № 100
на Индерском месторождении,
Западный Казахстан**



Борные минералы собственно элювиальных залежей – гидроборацит, улексит и ссайбелиит. Этот парагенезис, возникающий непосредственно при гипергенном изменении боратной минерализации в солях, типоморфен именно для данного типа месторождений.

Выше уровня грунтовых вод за счет элювиальных боратов возникает так называемая постэлювиальная боратная минерализация, обычно еще более богатая. В первую очередь это кальциевые бораты: колеманит, иньоит, прайсеит, в подчиненных количествах присутствуют магниевые и кальций-магниевые: курнаковит, индерит, индерборит, пинноит, макаллистерит. Характерны и поздние генерации гидроборацита, улексита, ссайбелиита.

Конкреция улексита из отложений, связанных с деятельностью грязевых вулканов. Булганак, Керчь, Крым.



Другие генетические типы экзогенной боратной минерализации существуют, но крупных скоплений минералов бора здесь не встречено.

Они связаны с:

- грязевым вулканизмом (улексит и бура: Булганак, Керчь, Крым);
- саларами, содержащими залежи солей и/или селитры (улексит, пробертит, икикеит: Атакама, Чили);
- корой выветривания бороносных скарнов (ссайбелиит, индерит: Догдо, Якутия);
- зонами выветривания экзогенных боратных залежей (ссайбелиит, улексит: Индер, Казахстан; Долина Смерти, Калифорния, США).

Из глубинных формаций крупные скопления боратов связаны только со скарновой (включая скарново-грейзеновую), во всех же остальных из минералов бора значимы лишь боросиликаты, а боратов нет, или же они играют резко подчиненную роль.

Скарновые зоны в контактах с бороносными интрузивами (чаще всего гранитными) выступают в качестве геохимического барьера, на котором «разгружается» флюид. Наиболее богатая борная минерализация обычно приурочена к экзоскарновым зонам, часто развита непосредственно по карбонатным породам (боратные мраморы и кальцифиры).

Минералогия бора в разных типах скарнов очень сильно различается.

Самые мощные скопления боратов возникают на контакте обогащенных бором гранитоидов, чаще всего протерозойских, с магнезиальными карбонатными породами – доломитами, реже магнезитами. Здесь резко преобладают бораты магния (котоит, суанит, члены ряда флюоборит–гидроксилборит, иногда перцевит) и, конечно, железо-магнезиальные бораты надгруппы людвигита, в первую очередь сам людвигит, представленный чаще всего существенно магнезиальной разновидностью $(Mg, Fe^{2+})_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$. Иногда эти бораты обогащены двухвалентным железом, вплоть до образования вонсенита $Fe^{2+}_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$ (Титовское, Якутия). Остальные члены надгруппы людвигита редки. Содержания боратов в магнезиальных скарнах и сопровождающих их (точнее, являющихся частями скарновых колонок) боратных мраморов и кальцифиоров могут достигать до породообразующих (десятки %), и именно с этой субформацией скарновой формации связаны единственные практически значимые месторождения эндогенных боратов (часто комплексные – с магнетитом).

Типичная людвигитовая руда.
Вальфурва, Ломбардия, Италия.



Ассоциируют с боратами здесь кальцит, доломит, шпинель, магнетит, форстерит, монтичеллит, магнезиальные члены группы гумита (нередко борсодержащие), различные сульфиды, реже диопсид, флогопит. Как можно видеть, эти минералы бескремниевые либо, в большинстве своем, низкокремнеземистые. Именно дефицит SiO_2 обусловил присутствие боратов, а не боросиликатов, которые здесь редки (из них отметим серендибит: Таежное, Алдан; Уоррен, Нью Йорк, США), а обычно их просто нет.



Серендибит. Могок, Бирма.



Серендибит. Уоррен, Нью Йорк, США.

Бораты надгруппы людвигита и серии флюоборита довольно устойчивы к гидротермальному воздействию, в отличие от котоита и суанита, которые под воздействием поздних растворов легко замещаются ссайбелиитом. В силу этого мы нередко видим именно вторичный ссайбелиит в виде главного бората в объектах этого типа.

Магнезиально-скарновые боратные месторождения широко распространены во многих регионах мира. Примеры можно найти в Полярной Якутии (многочисленные месторождения Верхоянья: Титовское, Снежное, Докучан, Наледное и др.), Южной Якутии (Таежное), Восточном Забайкалье (Железный кряж, Донинское и др.), Хабаровском крае (Гоночан), на Чукотке (Итеньюргинское), Аляске (месторождения полуострова Сьюард), в Северной Корее (Хол Кол и др.), Северо-Восточном Китае и пр.

При грейзенизации магниезиальных скарнов, в условиях фторидного метасоматоза главным боратом как правило становится флюоборит $Mg_3BO_3(F,OH)_3$, обычно ассоциирующий с флюоритом. Флюорит-флюоборитовые руды развиты в месторождении Карагайлы-Актас (В. Казахстан), известны проявления флюоборитовой минерализации такого типа в Питкяранте (Карелия), в Верхоянье и др. Гидротермальная боратная минерализация возникает иногда и в контактах бороносных гранитов с серпентинитами. Она представлена флюоборитом (Питкяранта) или же ссайбелиитом (Баженовское, Средний Урал: гнезда в серпентине).



Флюоборит. Стерлинг Хилл,
Нью Джерси, США.

Очень интересна в минералогическом отношении субформация апомагнезиальных известковых бороносных скарнов.

Здесь также встречаются (хотя и редко) существенные, до промышленных, скопления боратов, и разнообразие их заметно больше, чем в магнезиальных скарнах. Наряду со всеми перечисленными для магнезиальной субформации боратами магния и железа, включая гидротермальный ссайбелиит, здесь развит специфический, типоморфный комплекс СаMg-боратов, иногда с дополнительными карбонатными или силикатными анионами.

Среди них наиболее значимы члены ряда сахаит–харкерит, а также диморфная пара курчатовит–клинокурчатовит. Типичные ассоциирующие минералы – кальцит, уграндитовые гранаты, магнетит.

На гидротермальном этапе могут возникать уже ассоциации чисто кальциевых водных (гидроксильно-водных) боратов, кальциевых боросиликатов (датолит, данбурит, а особо отметим типоморфный для этой субформации виллюит), а также скопления ОН-содержащего СаMg-бората федоровскита. Наиболее яркий пример – боратно-магнетитовое месторождение Солонго в Бурятии, где развиты курчатовит-сахайтовые руды.

Известны такие объекты в Хакасии (Юлия Свинцовая), Казахстане (Саяк-IV), Шотландии, США и др.

Отдельно отметим специфические скарноиды, встречающиеся в контактах долеритов с мергелями в ряде мест на Сибирской платформе. Здесь развит породообразующий вилюит, встречен борсодержащий мелилит; они ассоциируют с гроссуляром, андрадитом, гидрогранатами. Самое крупное и известное проявление такой минерализации находится на реке Вилюй (устье р. Ахтарагды), но известен и ряд других (Эвенкия; Норильский район).

Кристалл вилюита
в скарнированном
мергеле
с «ахтарагдитом».
Ахтарагда, Вилюй,
Якутия.



Некоторые магнезиальные бораты имеют марганцевые аналоги: с Mn^{2+} на месте Mg (пары котоит – джимбоит, ссайбелиит – суссексит, федоровскит – роуит) или с Mn^{3+} на месте Fe^{3+} (пинакиолит, ортопинакиолит, такеучиит, блаттерит – члены надгруппы людвигита). В скарновых месторождениях, богатых марганцем, они занимают место своих магнезиальных «родственников», иногда образуя с ними непрерывные изоморфные ряды (ссайбелиит – суссексит во Франклине, США; федоровскит – роуит на Солонго). Наиболее яркие примеры – Лонгбан в Швеции, Франклин и Стерлинг Хилл в Нью Джерси (США), Касо и Рито в Японии, некоторые участки Солонго. Боросиликаты здесь могут быть представлены марганцовистыми членами группы аксинита (месторождения Калахари, ЮАР).



Тинценит. Весселс, Калахари, ЮАР.

Борная минерализация субформации чисто известковых скарнов резко отличается от той, что мы видим в скарнах магнезиальных и апомагнезиальных известковых. Все минералы бора здесь содержат в качестве видообразующего катиона кальций (что неудивительно), причем большинство из них – только его. Если в магнезиально-скарновых субформациях среди борных минералов преобладают бораты, то здесь резко доминируют боросиликаты: в подавляющем числе бороносных известково-скарновых объектов боратов вообще не встречено. Минеральный состав боросиликатов в известковых скарнах прост: датолит, или данбурит, или оба этих минерала вместе (но, как правило, они образуются в разное время), иногда с подчиненным количеством аксинита (как правило промежуточного между ферроаксинитом и манганаксинитом состава) или турмалина. Других минералов бор здесь практически никогда не образует.



Датолит с сульфидами. Чаркас, Мексика.

Примеров таких объектов множество. Среди них отметим Дальнегорское боросиликатное месторождение в Приморье – единственное разрабатываемое месторождение бора в России, с богатыми датолитовыми рудами; был здесь и участок Данбуритовый, к настоящему времени выработанный, довольно широко развит аксинит. С датолитом тесно ассоциируют пироксеноиды серии твердых растворов волластонит–бустамит, кальцит, андрадит, пироксены системы диопсид–геденбергит–иоганнсенит, кварц, ильваит, апофиллит. Датолитовые и данбуритовые известково-скарновые проявления в большом количестве известны в районе Чаркас в Мексике. Данбуритовое месторождение Ак-Архар разведано на Памире (Таджикистан). В скарновом месторождении Тырнауз (Сев. Кавказ) установлены датолитовые и аксинит-датолитовые жилы.

Крупная друза данбурита.
Дальнегорск, Приморье.
(Центрально-Сибирский
Геологический Музей)



Впрочем, известны и проявления чисто боратной минерализации в контактах борносных с известняками, причем проявления очень богатые (хотя и мелкие) и минералогически разнообразные: это Новофроловское на Северном Урале и Фука в Японии. Боратные гнезда локализованы в приразломных зонах среди известняков, на удалении от контакта с силикатными породами, что, видимо и обусловило появление здесь именно боратов, а не боросиликатов. За очень малым исключением, здесь находятся только кальциевые бораты. Ранняя минерализация представлена безводными боратами – кальциборитом CaB_2O_4 (Новофроловское) или такедаитом $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ (Фука).

На низкотемпературном гидротермальном этапе здесь возникает большое видовое и структурное разнообразие гидроксильных и водно-гидроксильных кальциевых боратов, в основном с полимеризованными борокислородными анионами: фроловит, коржинскит, вимсит, нифонтовит, уралборит, пентагидроборит, гексагидроборит, сибирскит и др. Аналогичная поздняя минерализация развивается иногда и в апомагнезиальных известковых бороносных скарнах (Солонго; Титовское).

На месторождении Фука вместе с позднегидротермальными боратами кальция в значительном количестве встречен своеобразный, очень красивый густо-синий CaCu-борат хенмилит.



Кристаллы хенмилита. Фука, Окаяма, Япония.

Из нескарновых глубинных формаций сколь-либо значимы в отношении боратной минерализации только некоторые типы обогащенных бором редкометально-самоцветных гранитных пегматитов. Бор здесь находится в тесной ассоциации с бериллием и литием. Бораты в гранитных пегматитах не образуют заметных скоплений, но достаточно разнообразны (их известно более десятка) и специфичны по катионному составу: видообразующими катионами в них являются K, Rb, Cs, Na, Li, Be, Mn, Al, Sn, Nb, Ta. Наиболее типичные для боратов других генетических типов Ca и Mg в этом списке отсутствуют, как и Sr, Fe; только в буре из включений здесь установлен катион Na. Это только монобораты (если не считать буры и раманитов, низкотемпературных минералов-узников, возникших из растворов во включениях), достаточно высокотемпературные, с компактными структурами и высокой твердостью – как с треугольными (гамбергит, еремеевит), так и с тетраэдрическими (члены рядов родицит–лондонит и бехиерит–скиавинатоит) В-О-анионами. Бораты не встречаются в пегматитах без боросиликатов: главенствует по массе из минералов бора здесь турмалин, как правило, эльбаит, иногда присутствуют данбурит или же В-содержащие слоистые силикаты, а боратов по массе намного меньше. Чаще других боратов в гранитных пегматитах встречается гамбергит. Наиболее яркие примеры пегматитов с боратами известны на Мадагаскаре (многочисленные тела с K,Cs,Be,Al-боратами ряда родицит–лондонит, реже – также с Ta,Nb-боратами ряда бехиерит–скиавинатоит), Восточном и Юго-Западном Памире (гамбергит, еремеевит, тусионит), Среднем Урале (родицит–лондонит, гамбергит).

В целом же в гранитных пегматитах главными носителями бора являются минералы группы турмалина. Они в тех или иных количествах встречаются в гранит-пегматитах всех типов и кристаллизуются на всех стадиях, от ранних до наиболее поздних, причем состав их закономерно эволюционирует, в первую очередь в части *D*-катионов. Генеральная тенденция эволюции – от железистых (шерл), иногда с примесным магнием, к более глиноземистым и литиевым, обогащенным также Mn (эльбаит, реже оленит). Содержание турмалина в отдельных зонах пегматитовых тел может достигать десятков %, а размеры индивидов – метра и более (особенно у шерла).

Гранитные пегматиты редкометально-самоцветного и самоцветного типов являются главным источником цветного ювелирного турмалина, по преимуществу эльбаита. Все другие минералы бора в гранит-пегматитах имеют резко подчиненный характер и практически всегда ассоциируют с преобладающим по массе турмалином.

Эльбаит на альбите и кварце.
Пала, Калифорния, США



В объектах редкометально-самоцветной субформации встречаются обогащенные бором слоистые силикаты: слюды ряда мусковит–боромусковит, Li-хлориты ряда кукеит–борокукеит, манандонит (Малхан в Забайкалье; Памир; Мадагаскар; Ю. Калифорния).

В пегматитах, обогащенных кальцием, встречаются данбурит и аксинит (Малхан; Памир). Глиноземистые пегматиты бывают обогащены дюмортьеритом (Мокруша и Липовка, Средний Урал),

а некоторые типы редкометальных – его своеобразным Ta,Sb,As-содержащим аналогом холтитом (Вороньи тундры, Кольский п-ов; Гринбушес, Австралия).

В обогащенных *REE* пегматитах изредка встречаются боросиликаты группы гелландита (Крагерё, Ю. Норвегия; Тусион, ЮЗ Памир).



Аксинит на морионе. Болдер, Монтана, США.

Из всех эндогенных формаций наиболее обогащены бором (и, соответственно, его минералами) производные кислой магмы. Главной формой его нахождения, если это не «скрещенные» породы, всегда выступают турмалины, в основном шерл или же промежуточные члены системы шерл–дравит–оленин. Не редкость – турмалиновые граниты, встречаются и риолиты с этими минералами. Такие турмалины обычны (вплоть до порообразующих концентраций) в грейзенах и других связанных с кислыми интрузивными, субвулканическими и эффузивными породами метасоматитах (включая рудоносные), кварц-касситеритовых, кварц-сульфидных месторождениях разных типов. Развита здесь турмалины как в рудах, так и, в еще большей степени, в околорудных образованиях, иногда в качестве порообразующих минералов. В случае взаимодействия порожденными кислыми магматическими породами бороносного флюида с основными или ультраосновными породами возникает дравитовая минерализация, иногда очень богатая.

Вторичные кварциты бывают обогащены дюмортьеритом.

Повышенные концентрации бора часто связаны и со средними породами – диоритами, андезитами, реже с основными. Здесь, в основном на гидротермальном этапе, возникают преимущественно кальциевые боросиликаты – датолит, аксинит (как правило ферроаксинит), которые могут образовывать гнезда, жилы, рассеянную вкрапленность. Нередок в таких образованиях и турмалин, преимущественно дравитового состава.

Для производных ультрабазитов бор нехарактерен.



Щетка ферроаксинита. Карона, Ломбардия, Италия.

В дифференциатах щелочных пород, в т.ч. щелочных гранитов, бор, в отличие от лития и бериллия, практически не дает значимых скоплений минералов. Исключений очень немного. Из них первую очередь надо упомянуть геохимически уникальные пегматиты и метасоматиты, связанные с щелочно-граносиенитовым комплексом Дарай-Пиоз (Алайский хр., Таджикистан), где в изобилии развиты разнообразные боросиликаты, в основном высококремнистые, с широким и своеобразным набором катионов: Na, Cs, Ca, Sr, Ba, Pb, *REE*, Fe, Mn, Ti. Значительный дефицит глинозема обуславливает высокую аспаитность, и бор начинает играть роль алюминия: так, здесь встречаются щелочные пегматиты, где вместо нормальных полевых шпатов породообразующим минералом выступает борный аналог альбита ридмерджерит NaBSi_3O_8 . Другой пример – нефелин-сиенитовые пегматиты Лангезундфьорда (Ю. Норвегия), где участками широко развит борат бериллия гамбергит $\text{Be}_2\text{VO}_3(\text{OH},\text{F})$, присутствуют боросиликаты групп датолита (гомилит), тритомита и гелландита. В глубокодифференцированных пегматитах и гидротермалитах других щелочных комплексов встречаются боросиликаты (Ловозеро и Хибины, Кольский п-ов; Сент-Илер, Канада) или бораты (Бурпала, С. Прибайкалье), но в ничтожных количествах.

Наконец, еще одна ветвь эндогенной минералогии бора – метаморфическая. При метаморфизме бор становится легкоподвижным, если существенно участие в этом процессе флюидной фазы. В этом случае он легко мигрирует, эффективно перераспределяется и может иногда давать существенные концентрации. При незначительной роли флюида бор малоподвижен, и метаморфиты наследуют его из протопород.

В метаморфогенных образованиях из минералов бора присутствуют практически только боросиликаты. Наиболее распространены и здесь турмалины, в основном системы шерл–дравит–оленин (их состав определяется геохимией пород). Обычны турмалиновые кварциты, сланцы, парагнейсы, вплоть до почти мономинеральных турмалиновых пород (Ю. Якутия). Нередко турмалинсодержащие метаморфиты развиваются за счет обогащенных бором вулканогенных образований (туфов, туфопесчаников, туфоалевролитов). Бор охотно перераспределяется на поздних стадиях развития метаморфических комплексов: гидротермальные растворы порождают турмалины и аксиниты в метаморфогенных кварцевых жилах, в т.ч. альпийского типа, поздних образованиях среди карбонатных пород (дравит) и пр.

В кварцитах и связанных с ними кварцевых жилах, а также в некоторых глиноземистых метаморфитах бывает широко развит дюмортьерит $\text{Al}_7(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3\text{O}_3$. Породы, где он является главным минералом, обычны на Мадагаскаре, Памире, в Южной Якутии и др.

С дюмортьеритом ассоциируют другие глиноземистые минералы – в разных случаях это мусковит, все известные в природе модификации Al_2SiO_5 , пирофиллит, топаз, иногда турмалин, а также полевые шпаты, гематит, магнетит, рутил, титанит и др.



Дюмортьерит. Беракета,
Туллар, Мадагаскар.

Другие боросиликаты, развитые в глиноземистых метаморфитах, – члены ряда корнерупин–призматин (последний богаче бором). Это породообразующие минералы обычно достаточно высокометаморфизованных пород, ассоциирующие с полевыми шпатами, биотитом, силлиманитом, кианитом, альмандином, сапфирином, шпинелью, корундом, кварцем, жедритом и др.



Корнерупин. Хартс Рейндж, Северная Территория, Австралия.



Корнерупин. Хоромбе, Мадагаскар.

Существенные скопления датолита возникают в результате перераспределения бора гидротермальными растворами при низкоградном метаморфизме бороносных вулканитов среднего и основного состава. Так, друзовый датолит развит, участками в значительном количестве, в миндалинах и трещинах метаморфизованных в условиях цеолитовой и пренит-пумпеллитовой фаций траппов Сибирской платформы (Норильский район; бассейн р. Авам), в многочисленных проявлениях в Нью Джерси (США). В месторождениях самородной меди, связанных с метаморфизованными эффузивами района озера Верхнего (Мичиган, США) в значительных количествах встречается своеобразный тонкозернистый желваковый датолит такого генезиса.



Датолит с вкрапленностью самородной меди. Сентенниэл, Мичиган, США.

В метаморфизованных марганцевых рудах и связанных с ними зонах перекристаллизации участками распространены марганцевые аксиниты – члены ряда манганаксинит–тинценит (марганцевые месторождения Южного Урала, Швейцарских Альп и Калахари в ЮАР).

В специфических обогащенных хромом и ванадием метаморфитах концентраторы бора – хромистые, ванадиевые и хромванадиевые турмалины (Слюдянка в Ю. Прибайкалье; месторождения Заонежского полуострова в Карелии; Балмат, Нью Йорк, США).

Тинценит. Фалотта,
Швейцария.



Надгруппа людвигита занимает особое место среди боратов.

Она самая многочисленная в этом классе (14 минеральных видов) за счет того, что ее представители характеризуются наиболее сильно варьирующим катионным составом. Кроме того, они, обладая общим структурным архетипом, принадлежат к нескольким близкородственным структурным типам, различающимся симметрией и метрикой элементарных ячеек.

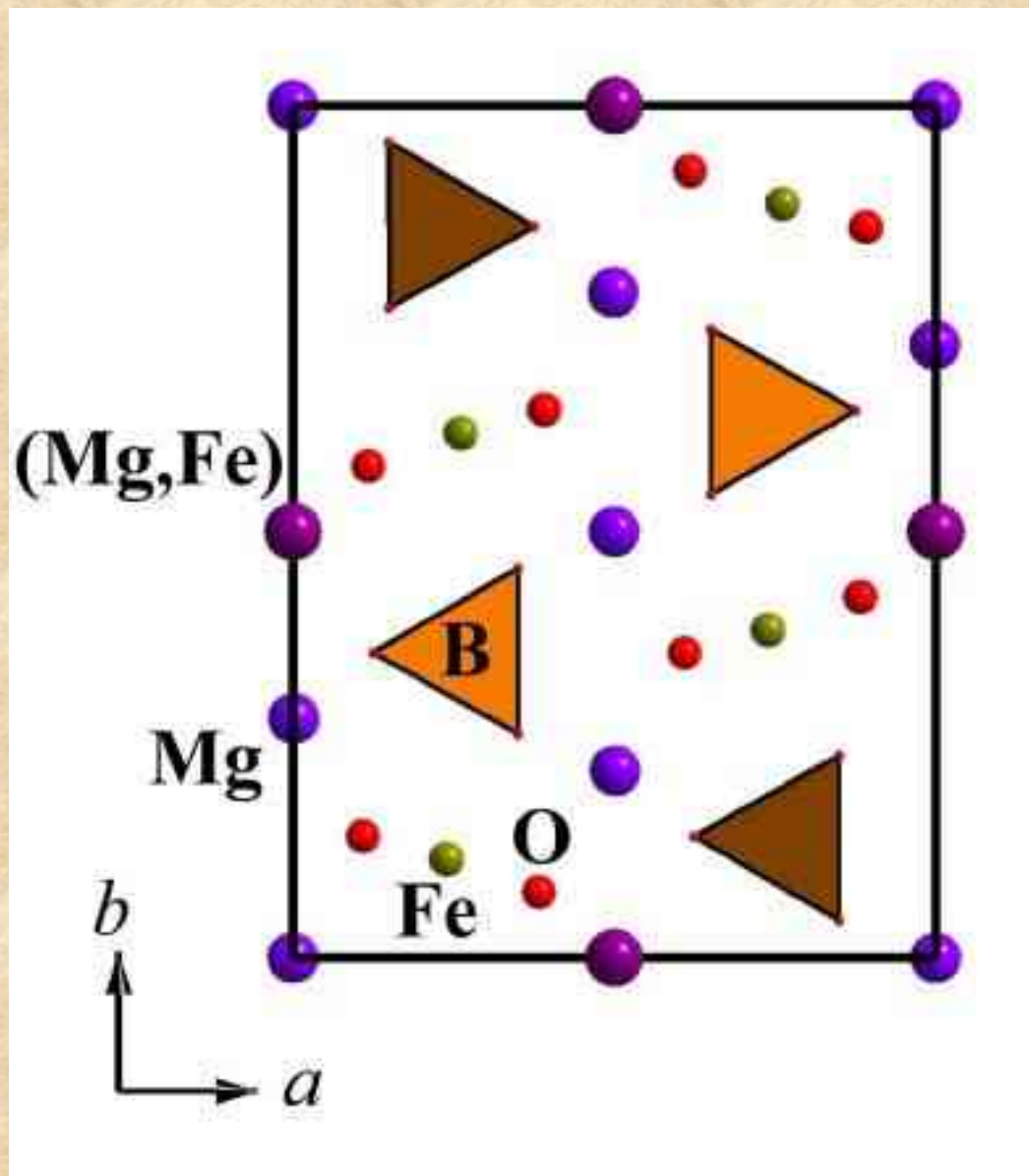
В ней можно выделить ромбические бораты групп людвигита ортопинакиолита и моноклинные – группы пинакиолита.

Представители надгруппы людвигита – безводородные монобораты с треугольными BO_3 -группами и дополнительными анионами O^{2-} .

В отличие от большинства природных боратов, они не содержат крупных катионов. Главные катионы распространенных представителей этой надгруппы – **Mg**, **Fe²⁺** и **Fe³⁺**, подчиненные – **Al**, **Mn²⁺**, **Mn³⁺**, Sn, Ti. Именно для этих минералов характерны такие экзотические в природных боратах компоненты, как **Ni**, **Cr³⁺**, **Sb⁵⁺**, **Sb³⁺** (жирным шрифтом выделены видообразующие катионы).

Упрощенную общую формулу этих минералов можно записать как $M^{2+}_2(M^{3+}, M^{2+ \div 5+})(\text{BO}_3)\text{O}_2$. В отличие от большинства других боратов, члены надгруппы людвигита характеризуются в пределах изоструктурных серий широким катионным изоморфизмом, и подчас возникают весьма сложные по составу кристаллы, одновременно содержащие в существенных количествах (целые мас.%) по 5-6 разных катионов.

Кристаллическая структура людвигита



Ромбические члены надгруппы формируют призматические до игольчатых и даже волокнистых, иногда досковидные индивиды, у моноклинных же минералов индивиды уплощенные, иногда листоватые, чешуйчатые, зачастую изогнутые. Длина шестоватых индивидов достигает 0.5 м (вонсенит), а размер сплошных или почти мономинеральных обособлений – метра и более (людвибит, вонсенит, гулсит, магнезиогулсит), что является большой редкостью для эндогенных боратов.



Людвибит. Корколле, Лацио, Италия.



Вонсенит. Вико, Лацио, Италия

Среди боратов члены надгруппы людвигита выделяются еще и очень темной окраской, чаще всего черной, и металловидным блеском; редкие разновидности с небольшим содержанием Fe^{2+} зеленые. Эти минералы имеют облик весьма необычный для природных боратов в целом. Так, черные или темно-зеленые пучки и сферолиты людвигита в породе часто принимают при визуальной диагностике и даже в шлифах за пироксен, амфибол или турмалин, а слюдоподобный черный гулсит в агрегатах легко спутать с сильно блестящим высокожелезистым биотитом.



Высокомаг-
незиальный
людвицит.
Биг Коттонвуд,
Юта, США.



Гулсит с андрадитом.
Титовское, Якутия.

Магнезиально-железистые члены группы (нередко с существенными примесями Al, Ti, Sn) распространены в магнезиальных скарнах и сопровождающих их кальцифирах, где ассоциируют с чисто магнезиальными ранними боратами – котоитом, суанитом, флюоборитом, а также с карбонатами, магнетитом, форстеритом, монтичеллитом, членами группы гумита. При наложении известковых скарнов на магнезиальные минералы надгруппы людвигита часто сохраняются, иногда перекристаллизуются, и тогда в ассоциации с ними появляются андрадит, пироксены.

Марганцевые члены надгруппы – пинакиолит, ортопинакиолит, такеучиит, фредрикссонит, блаттерит – приурочены к богатым Mn скарнам.

Относительно котоита и суанита члены надгруппы людвигита устойчивы к низкотемпературным преобразованиям, но тем не менее, как и все скарновые бораты, разлагаются при гидротермальном воздействии, переходя в смеси с сайбелита, магнетита, гематита, брусита, членов группы гидроталькита и др.

Людвигит – самый распространенный из эндогенных боратов вообще, главный потенциальный промышленный минерал бора большинства магнезиально-скарновых месторождений.

Относительно распространены вонсенит и члены ряда гулсит–магнезиогулсит, остальные же представители надгруппы редки.



Людвигит. Хол Кол, Сев. Корея.



Вонсенит. Титовское, Якутия.

Котоит $Mg_3(BO_3)_2$ – моноборат с треугольными BO_3 -группами, характерный для многих магнезиально-скарновых месторождений. Как правило, он приурочен к карбонатным зонам, примыкающим к скарновым телам с боратной (преимущественно людвигитовой) минерализацией, где является породообразующим минералом так называемых котоитовых мраморов или кальцифиров, присутствуя в них в количестве до десятков %.

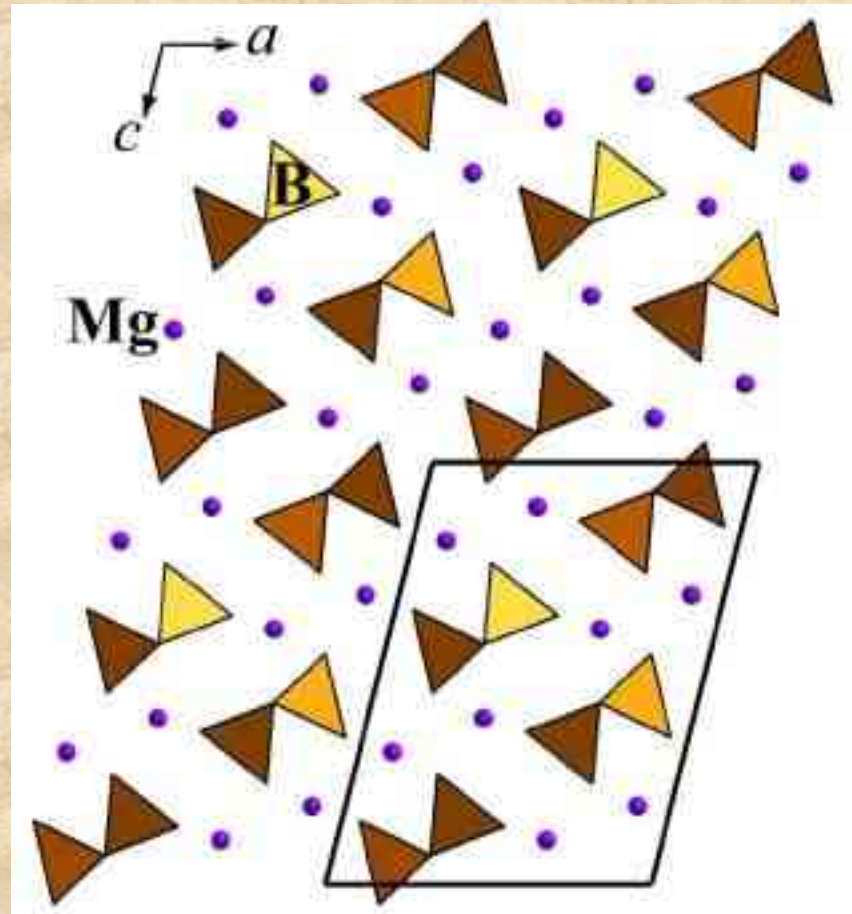
Зерна котоита мелкие (доли миллиметра), бесцветные, субизометричные, рассеянные в массе карбоната, иногда вместе с суанитом, людвигитом. Котоитовые мраморы являются борной рудой на месторождении Хол Кол (Сев. Корея), слагают целые рудные зоны на месторождениях Верхоянья (Наледное, Титовское и др.). Изредка этот минерал совместно с людвигитом дает массивные жилы в доломитах у контакта с магнезиально-скарновыми телами (Гоночан, Хабаровский край).

Котоит неустойчив в гидротермальном процессе и легко замещается ссайбелиитом, сахаитом, боркаритом.



Людвигит-котоитовый мрамор.
Наледное, Якутия.

Суанит $Mg_2(B_2O_5)$ содержит в структуре сдвоенные борокислородные треугольники.



Как и котоит, суанит – типичный минерал боратных мраморов и кальцифиров, примыкающих к бороносным магнезиально-скарновым телам. Суанит дает здесь более крупные (до первых мм) по сравнению с ассоциирующим котоитом призматические или шестоватые бесцветные кристаллы, часто веерообразно расщепленные. Собственно в скарновых телах встречаются его пластинчатые индивиды до 1 см и более, обычно вместе с людвицитом, иногда с форстеритом, диопсидом, шпинелью, членами группы гумита. Суанит еще легче, чем котоит, замещается ссайбелиитом. Во многих месторождениях Верхоянья распространены характерные ссайбелиитовые псевдоморфозы по суаниту, иногда с его реликтами. Суанит – важный компонент борных руд скарновых месторождений Северной Кореи и северо-востока Китая, а в России он распространен в месторождениях Полярной (Титовское, Наледное и др.) и Южной (Таежное) Якутии.



Шестоватый суанит с людвицитом.
Титовское, Якутия.

Минералы ряда **флюоборит** $Mg_3BO_3F_3$ – **гидроксилборит** $Mg_3BO_3(OH)_3$ – гексагональные монобораты с треугольными BO_3 -группами. Отношение F/OH в них варьирует в пределах практически всего ряда, что позволяет этим минералам формироваться в разных по фтористости условиях.

Катионный состав, наоборот, весьма устойчив: это существенно магниезиальные фазы. Их находки значительно более многочисленны, чем у суанита и котоита. Минералы этого ряда распространены в магниезиальных и апомагниезиальных известковых скарнах, включая зоны кальцифиоров (промежуточные по фтористости и существенно гидроксильные члены ряда: месторождения Верхоянья, Румынии, Швеции, Северной Кореи), типичны для вулканических пневматолитовых образований (высокофтористые разновидности: Везувий и область Лацио в Италии), встречаются и в эвапоритах (Непское и Коршуновское месторождения, Сибирь).



Волокнистый гидроксилборит.
Догдо, Полярная Якутия.

В скарнах эти минералы обычно играют подчиненную роль среди боратов, уступая по количеству людвигиту, суаниту, котоиту, сахаиту. На первое место они (в основном флюоборит с $F > OH$) выходят в грейзенизированных магнезиальных скарнах и в грейзенах, наложенных на серпентиниты, где тесно ассоциируют с флюоритом, магнезиальными слоистыми силикатами, магнетитом и др. (Карагайлы-Актас в Казахстане, Питкяранта в Карелии и др.). Для таких объектов характерны ритмично-полосчатые флюорит-флюоборитовые агрегаты. Флюоборит и гидроксилборит чаще всего образуют бесцветные, белые, розоватые, зеленоватые или серые шестоватые до игольчатых и волокнистых индивиды, часто собранные в пучки, розетки, сферолиты, хаотические скопления. Реже встречаются хорошо ограненные гексагонально-призматические кристаллы (Везувий, Италия; Гардистон, Нью Йорк, США). Эти минералы трудно диагностируются визуально и в шлифах, напоминая волластонит, тремолит, скаполит, светлые разности диопсида.



Кристаллы флюоборита в кальцифиге.
Гардистон, Нью Йорк, США.

Курчатовит и **клинокурчатовит** – две модификации $\text{CaMg}(\text{B}_2\text{O}_5)$, имеющие в структуре сдвоенные боратные треугольники. Mg может существенно замещаться на Mn и Fe. Это бесцветные минералы, типичные для ряда месторождений, в которых они возникают при наложении известковых скарнов на магнезиальные (Солонго в Бурятии, где курчатовит вместе с сахаитом слагают массивные боратные руды; Титовское в Верхоянье, Якутия; Саяк-IV в Казахстане).



Курчатовитовая порода. Солонго, Бурятия.

Сахаит $\text{Ca}_{24}\text{Mg}_8(\text{BO}_3)_{16}(\text{CO}_3)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

и **харкерит** $\text{Ca}_{24}\text{Mg}_8(\text{BO}_3)_8[\text{AlSi}_4\text{O}_{14.5}(\text{OH})_{1.5}]_2(\text{CO}_3)_8\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляют собой практически изоструктурные кубические карбонато-(силикато)-бораты с изолированными треугольными группами BO_3 . Между ними существует сложная система твердых растворов с широкими вариациями в анионной части – в содержаниях B, Si, Al, Cl, OH, H_2O . Эти минералы широко распространены в ряде скарновых месторождений, в апомагнезиальных известковых скарнах (Солонго, Бурятия; Титовское, Эфкачан, Докучан и другие в Верхоянье, Якутия; Тажеран, Прибайкалье; Саяк-IV, Казахстан; Браттфорс, Швеция; Крестмор, Калифорния, США). Они часто замещают ранние магнезиальные бораты и формируют массивные породы, практически мономинеральные или же с курчатовитом, людвигитом, федоровскитом, диопсидом, гранатом, кальцитом. Эти породы, рассматриваемые как борные руды, обычно серые или белые, зернистые, нередко пересечены прожилками поздних водных боратов.

Сахаитовая порода с людвигитом.
Титовское, Якутия.



У харкерита известны крупные псевдооктаэдрические кристаллы. Минералы системы сахаит–харкерит неустойчивы и в позднегидротермальных и гипергенных условиях легко замещаются агрегатами боркарита, ссайбелиита, сибирскита, кальцита, хлорита и др.

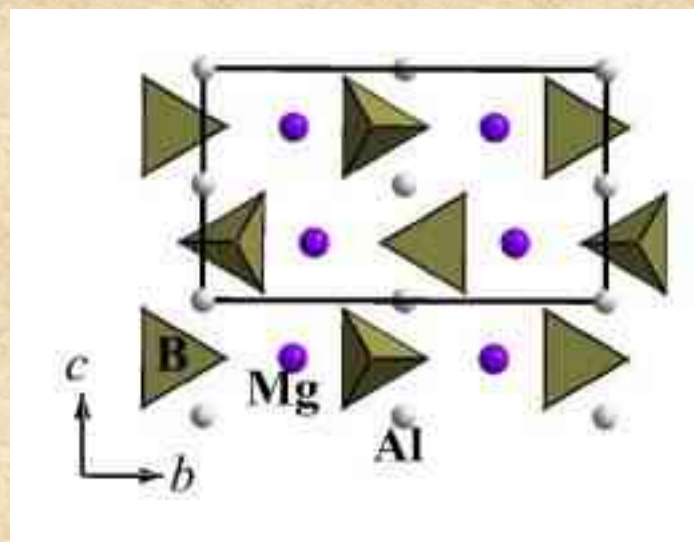


Полиминеральные
псевдоморфозы
по харкериту.
Тажеран, Прибайкалье.

Сингалит $MgAlBO_4$ – малораспространенный минерал магнезиальных скарнов. Благодаря существенной твердости он попадает в россыпи, откуда и добывается в качестве экзотического драгоценного камня (Ратнапура и Балангода, Шри Ланка; Могок, Бирма). Для нас сингалит интересен в кристаллохимическом отношении: этот борат с изолированными тетраэдрами BO_4 изоструктурен оливину,



Сингалит. Могок, Бирма.



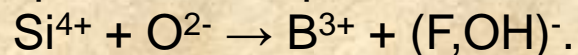
Кристаллическая структура сингалита.

Изоморфного ряда с силикатами сингалит не образует, в отличие от других, чисто магниальных боратов **ряда перцевита**, также характерных для бороносных магниальных скарнов (месторождения Верхоянья; Гоночан, Хабаровский край; Питкяранта, Карелия). Идеализированные формулы конечных боратных членов этого непрерывного ряда таковы:

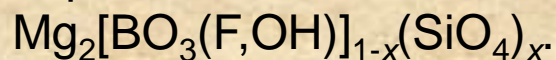
перцевит-(F) $Mg_2(BO_3F)$ – **перцевит-(ОН)** $Mg_2(BO_3OH)$. Перцевиты имеют оливиноподобную структуру с изолированными В-центрированными тетраэдрами.

Важная особенность заключается в том, что в этих минералах одна из вершин изолированного В-тетраэдра представлена F^- или OH^- . Другая интересная черта кристаллохимии перцевитов заключается в том, что в них может в значительном количестве (до первых десятков мол. %) входить форстеритовый компонент

Mg_2SiO_4 . При этом происходит замещение боратных тетраэдров кремнекислородными по схеме:



Таким образом, обобщенная формула перцевита имеет вид:



Сингалит. Могок, Бирма.

Возможно, именно таким способом, по перцевитовой схеме изоморфизма, осуществляется вхождение бора в магнезиальные силикаты группы гумита – минералы с общей формулой $n\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$, где $n = 1, 2, 3, 4$. Как было недавно установлено, эти распространенные, до породообразующих, минералы магнезиальных скарнов, метаморфитов и геохимически родственных им образований, образуясь в обогащенных бором обстановках, часто содержат существенную примесь этого элемента (до 4.9 мас.% B_2O_3 в хондродите из Монте Соммы, Везувий, Италия); при этом содержание кремния снижается.

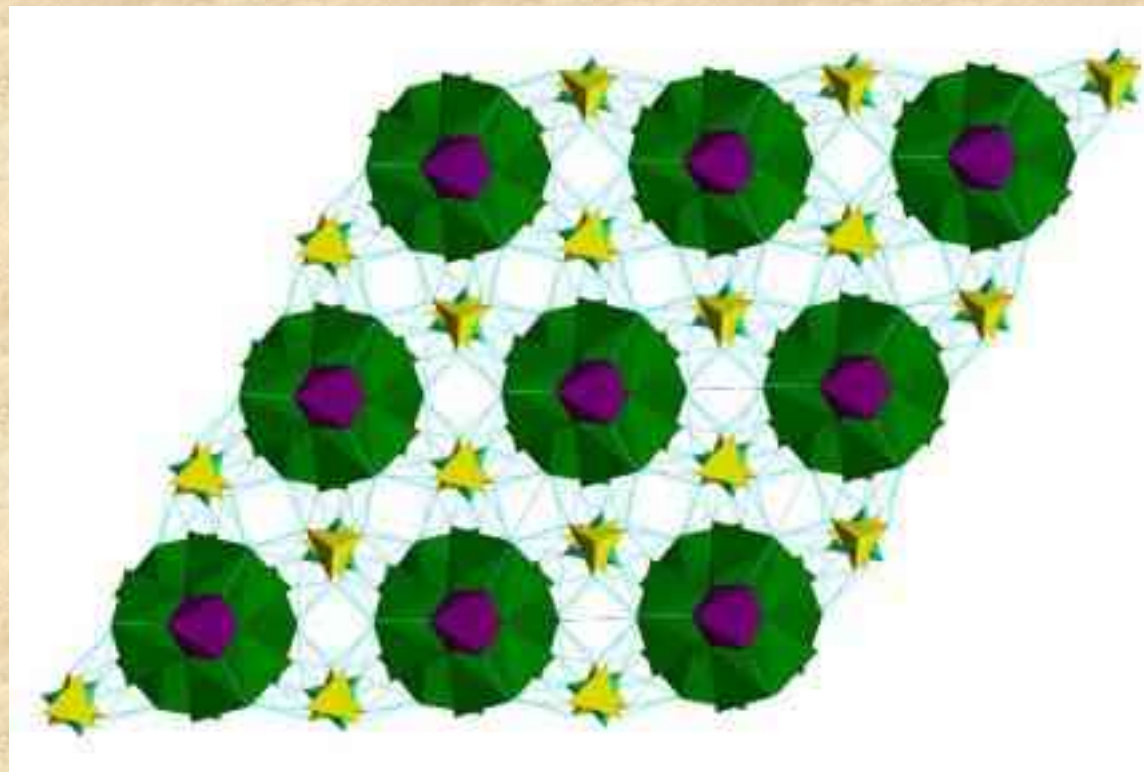


Хондродит. Монте Сомма,
Везувий, Италия.

Интересны в отношении кристаллохимии бора минералы **группы этtringита** – своеобразные очень высоководные гексагональные сульфаты с дополнительными анионами, одним из которых бывает тетраэдрический $B(OH)_4^-$. Он располагается, чередуясь с SO_4^{2-} , в достаточно широких каналах структуры, и координируется катионами кальция. В группу этtringита входят три собственных минерала бора: **стурманит** $Ca_6[Fe^{3+}(OH)_6]_2(SO_4)_2[B(OH)_4] \cdot 25H_2O$, **чарлезит** $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_2[B(OH)_4] \cdot 26H_2O$ и **бурятит** $Ca_6[Si(OH)_6]_2(SO_4)_2[B(OH)_4] \cdot 24H_2O$. Отметим еще одну интересную особенность минералов группы этtringита: в них не только Al и Fe, но и Si имеет КЧ=6, будучи окружен по октаэдру OH-группами.

Кристаллическая структура стурманита.

Желтые тетраэдры – SO_4 , зеленые – $B(OH)_4$.



Борные члены группы этtringита – низкотемпературные гидротермальные минералы, встречающиеся в поздних ассоциациях бороносных скарновых или метаморфогенных объектов (месторождения Калахари, ЮАР; Солонго, Бурятия; Фука, Япония).



Кристаллы стурманита. Н'Чваннинг, Калахари, ЮАР.

Из боратов в гранитных пегматитах наиболее распространен **гамбергит** $\text{Be}_2(\text{BO}_3)(\text{OH},\text{F})$, содержащий в структуре изолированные треугольники BO_3 . Этот минерал способен образовывать крупные (до 40 см) кристаллы в миаролах вместе с турмалином-эльбаитом, лепидолитом, альбитом и др. (пегматиты Восточного Памира, Таджикистан, и Пакистана; Малхан, Забайкалье; Мокруша, Средний Урал) Кроме гранитных пегматитов, он встречается в щелочных пегматитах (Лангезундфьорд, Ю. Норвегия; Бурпала, С. Прибайкалье) и грейзенизированных скарнах (Питкяранта, Карелия), где иногда сопровождается водным боратом сходного состава и строения – **берборитом** $\text{Be}_2(\text{BO}_3)(\text{OH},\text{F})\cdot\text{H}_2\text{O}$.



Гамбергит. Мика, Вост. Памир,
Таджикистан.

Среди боратов гранитных пегматитов выделяется **еремеевит** $\text{Al}_6(\text{BO}_3)_5(\text{F,OH})_3$. Он был открыт в конце XIX века в материале из топаз-берилловых пегматитов горы Соктуй в Забайкалье, добытом местными старателями, и находку эту так и не удалось повторить.



Еремеевит.
Соктуй, Забайкалье.

Намного позже еремеевит был найден в миароловых пегматитах Восточного и Юго-Западного Памира, Бирмы и Намибии, причем намибийские кристаллы оказались крупными и окрашенными в ярко-голубой цвет. Так этот борат стал драгоценным камнем. Его отличает высокая твердость: компактная структура образована колонками Al-октаэдров и изолированными VO_3 -треугольниками.

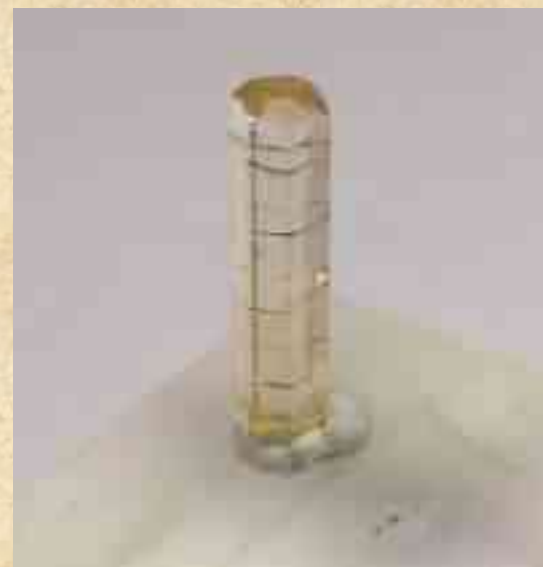
ЕРЕМЕЕВИТ



Эронго, Намибия.

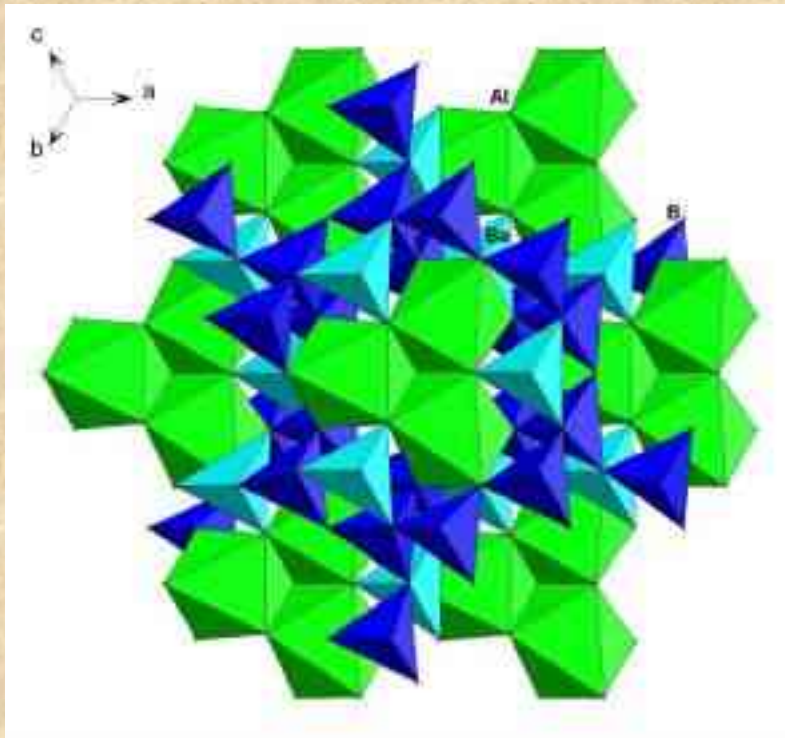


Усакос, Намибия.



Момейк, Бирма.

Бораты ряда **родицит** $\text{KAl}_4\text{B}_{12}\text{Be}_{4-x}\text{O}_{27}(\text{O},\text{OH})$ – **лондонит** $\text{CsAl}_4(\text{B},\text{Be})_{12}\text{Be}_4\text{O}_{28}$ весьма интересны в кристаллохимическом отношении. Они родственны соединениям как фармакосидеритового, так и содалитового типов. В их структуре фармакосидеритоподобные октаэдрические кластеры $[\text{Al}_4\text{O}_4]$ и тетраэдрический каркас $[(\text{B},\text{Be})_{12}\text{O}_{24}]$ содалитового типа формируют совершенно необычный комплексный псевдокаркас $[\text{Al}_4\text{O}_4\text{B}_{12}\text{O}_{24}]$, в полостях которого находятся тетраэдрически координированные катионы Be и крупные «цеолитные» катионы K и Cs. Интересен изоморфизм B с Be в этих минералах.



BeAlBO-мотив в кристаллической структуре лондонита.

Члены ряда родицит – лондонит в значительном количестве встречены в целом ряде редкометально-самоцветных пегматитов Мадагаскара. Эти кубические бораты образуют крупные (до нескольких сантиметров) красивые кристаллы, обычно ромбододекаэдры, бесцветные, желтые, зеленоватые.



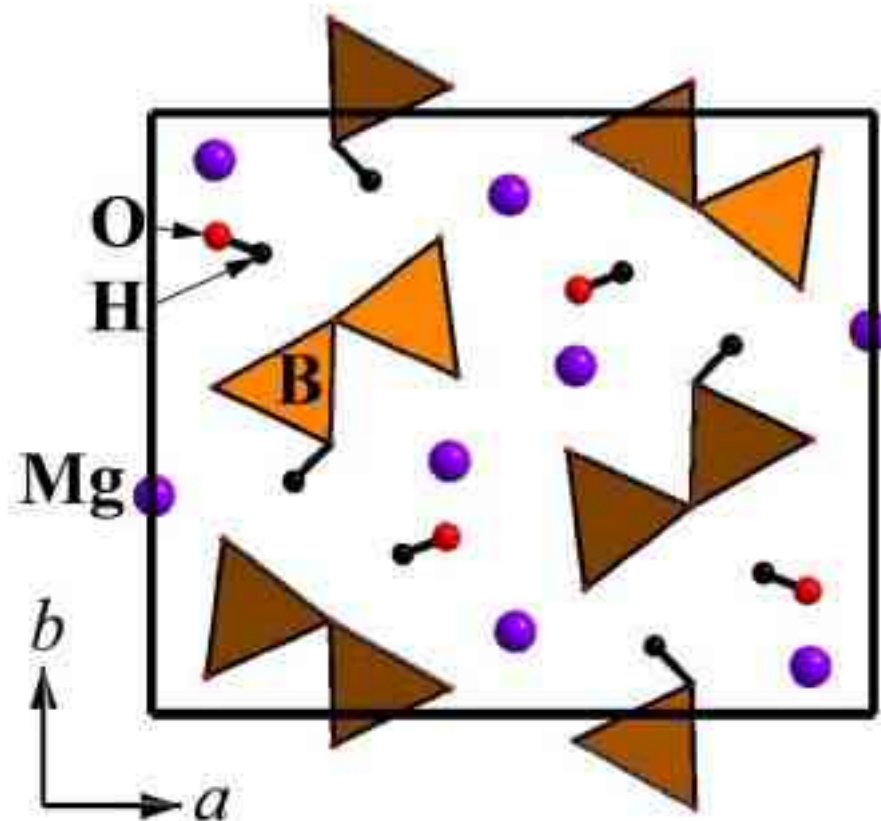
Кристаллы лондонита с эльбаитом. Антсонгомбато, Мадагаскар.

В тех же пегматитах Мадагаскара (Манжака и др.), где находятся родицит и лондонит, встречены очень своеобразные бораты ряда **бехиерит** $(Ta,Nb)BO_4$ – **скиавинатоит** $(Nb,Ta)BO_4$. Они изоструктурны циркону (содержат изолированные боратные тетраэдры) и образуют такие же тетрагонально-дипирамидальные кристаллы размером до нескольких миллиметров. Это единственные известные в природе соли, где присутствуют только пентавалентные катионы. Данные ИК-спектроскопии позволяют предположить, что бехиеритовый компонент $TaBO_4$ может изоморфно входить в циркон (образцы Та-содержащего циркона из Вороньих тундр, Кольский п-ов).



Кристалл бехиерита. Манжака, Мадагаскар.

Ссайбелиит (ашарит) $Mg_2[B_2O_4(OH)](OH)$ – один из наиболее распространенных в природе боратов. Он образуется в широком диапазоне обстановок, эндогенных и экзогенных, при относительно низких температурах. Ссайбелиит – главный продукт позднегидротермального изменения скарных боратов, содержащих магний.



Кристаллическая структура
ссайбелиита

Ссайбелиит известен практически на всех боратных объектах магнезиально-скарнового типа, часто образует по Mg-боратам псевдоморфозы, обычно тонковолокнистого строения, а также кристаллизуется самостоятельно, образуя параллельно-шестоватые прожилки, сноповидные и спутанноволокнистые агрегаты, сферолиты, розетки, плотные фарфоровидные массы. В таких же формах он возникает в гидротермалитах там, где бороносные растворы реагируют с серпентинитами (например, в Баженовском и Сарановском массивах на Урале). Корочки ссайбелиита образуются и при выветривании скарновых магнезиальных боратов.

ССАЙБЕЛИИТ



Броссо, Пьемонт, Италия.



Титовское, Якутия.

В месторождениях морского осадочного типа он имеет как седиментационное происхождение (осаждается вместе с галитом, сильвином, полигалитом, ассоциирует с гидроборацитом, сульфоборитом и др.), так и вторичное: замещает калиборит, гидроборацит, пинноит. Очень широко развит ссайбелиит в элювиальных и постэлювиальных боратных залежах, где иногда образует крупные мономинеральные скопления или же ассоциирует с улекситом, гидроборацитом, колеманитом, иньоитом и др. В Индерском месторождении (Казахстан) добывались богатые ссайбелиитовые руды. В объектах этих генетических типов ссайбелиит обычно мелоподобный или плотный, фарфоровидный. Также это характерный продукт поверхностного изменения Mg-содержащих боратов других экзогенных месторождений.

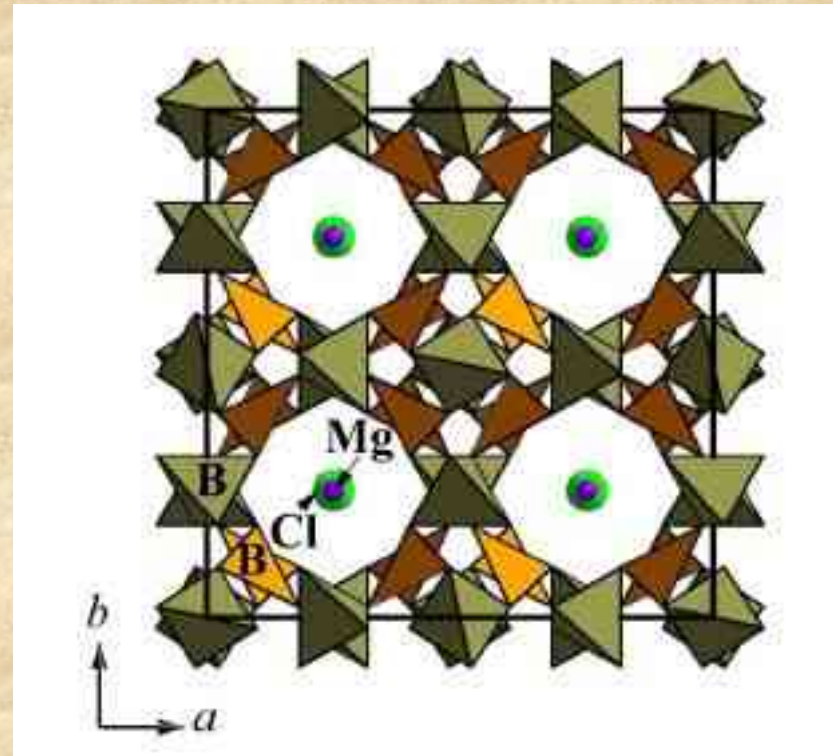
В обогащенных марганцем скарновых и метаморфогенных месторождениях на гидротермальном этапе формируются бораты изоморфного ряда ссайбелиит – **суссексит** $Mn_2[B_2O_4(OH)](OH)$, образующие как правило фарфоровидные скопления разных оттенков розового или сиреневого цвета. Такая минерализация, вплоть до очень богатого Mn суссексита, развита на месторождениях Франклин и Стерлинг Хилл (Нью Джерси, США), в марганцевых объектах Калахари (ЮАР), Италии, Японии.

Суссексит с оранжевым цинкитом.
Франклин, Нью Джерси, США.



Борацит $Mg_3[B_7O_{13}]Cl$ – главный борат в месторождениях морского осадочного генезиса. Основа его структуры – сложный треугольно-тетраэдрический борокислородный каркас, в полостях которого располагаются катионы Mg и дополнительные анионы Cl. У борацита известны кубическая (бета) и ромбическая (альфа) модификации с небольшими различиями в конфигурации каркаса. Кубическая модификация высокотемпературная (устойчива выше $265^{\circ}C$), но может образовываться и в низкотемпературных условиях, при непосредственном осаждении из морской воды (рассола). Ромбическая альфа-модификация, стабильная при нормальных условиях, обладает большими значениями плотности и твердости. Она формируется при диагенезе солей, галокинезе, в т.ч. путем перекристаллизации бета-борацита.

Кристаллическая структура борацита



По морфологии индивидов и агрегатов модификации борацита не различаются: кристаллы имеют форму кубов, тетраэдров, ромбододекаэдров и их комбинаций. Крупными, впрочем, вырастают только индивиды ромбического борацита. Очень характерны сильно расщепленные кристаллы, сферолиты, псевдооолиты, желвачки. Наиболее типично нахождение борацита непосредственно в агрегатах галита, сильвина или сульфатов, иногда в ассоциации с другими осадочными или (чаще) постседиментационными боратами: хильгардитом, джиноритом, преображенскитом, калиборитом и др.

БОРАЦИТ ИЗ СОЛЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГЕРМАНИИ



Эльце



Ганновер



Люнебург

Борацит широко распространен в пермских соляных отложениях Северо-Германской и Прикаспийской впадин, обычен в месторождениях солей в Иркутской области, в Северном Йоркшире (Англия), Нью Брансвике (Канада), Луизиане (США), Кочабамбе (Боливия) и др.

Магний в бораците легко замещается на Fe^{2+} и Mn^{2+} , которые могут входить в минерал в существенных количествах, вплоть до образования собственных видов – аналогов борацита: **эрикаита** $Fe_3[B_7O_{13}]Cl$ (Верхнекамское, Урал; месторождения Германии) и **чемберсита** $Mn_3[B_7O_{13}]Cl$ (Венеция в Луизиане, США; Виндзор в Новой Шотландии, Канада). Эти минералы, как и обогащенные Fe и/или Mn разновидности борацита, возникают на постседиментационных этапах.

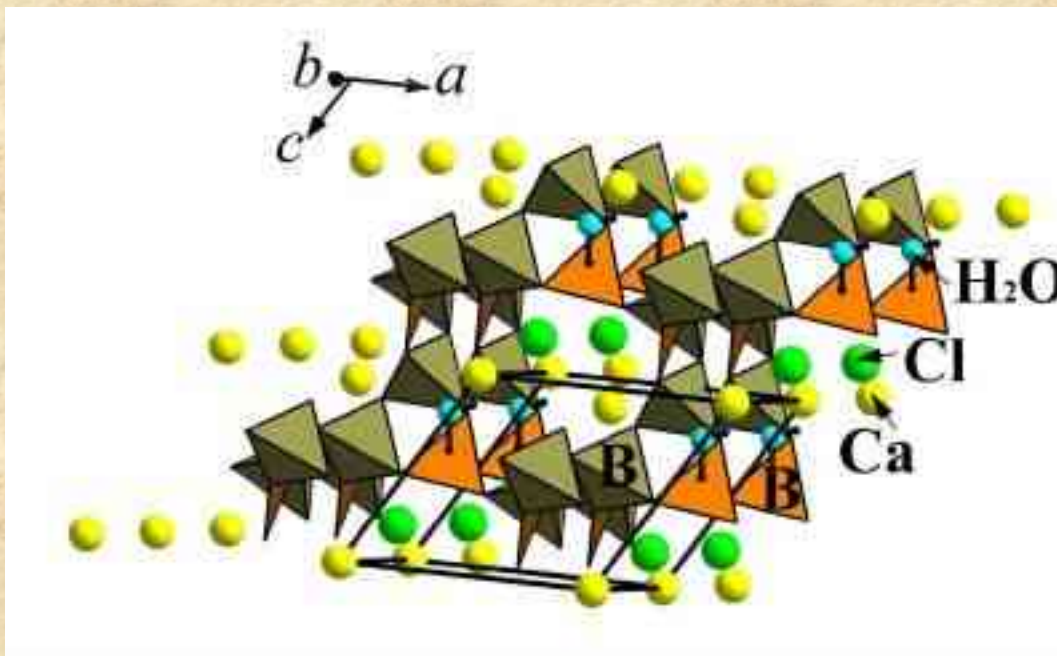


Друзовый борацит. Булби, Сев. Йоркшир, Англия.



Чемберсит. Венеция, Луизиана, США.

Хильгардит $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ – еще один распространенный, хотя и уступающий борациту по количеству, хлорсодержащий борат морских осадочных месторождений. В основе структуры этого пентабората лежит треугольно-тетраэдрический борокислородный каркас, в полостях которого находятся катионы Ca, анионы Cl и молекулы H_2O . В отличие от «изометричного» каркаса борацита, у хильгардита в каркасе отчетливо выделяются плотные слои из B-полиэдров, благодаря чему минерал обладает политипией: известны его моноклинные и триклинные политипы с разным числом слоев в элементарной ячейке. Две позиции кальция неэквивалентны: в одну из них, более крупнообъемную, легко входит стронций, вплоть до полного замещения в ней кальция с образованием CaSr-упорядоченного аналога хильгардита – **кургантаита** («стронциохильгардита») $\text{CaSr}[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.



Кристаллическая структура хильгардита.

Благодаря такому сильному структурному сродству к Sr бораты группы хильгардита оказываются его важными концентраторами в эвапоритах. Кургантаит встречен в Индере и Челкаре (Зап. Казахстан), Непском и Коршуновском месторождениях (Иркутская область). Скопления хильгардита, в т.ч. обогащенного стронцием, известны во многих бороносных соляных месторождениях Казахстана, Сибири, Канады, США, Германии. Он встречается в ассоциациях с галитом, карналлитом, борацитом, нередко тяготеет к обогащенным кальцием ангидритовым пластам. Кристаллы хильгардита и кургантаита – скошенные треугольные таблички, очень часто расщепленные. Характерны сферолиты, плотные фарфоровидные желваки.



Хильгардит (красный) с борацитом.
Булби, Сев. Йоркшир, Англия.

Калиборит $\text{KMg}_2[\text{B}_{12}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – водный пентаборат с цепочечным треугольно-тетраэдрическим BO -мотивом $[2\Delta+3\text{T}]$ (цепочки разветвлены за счет прикрепления сбоку еще одного треугольника BO_3). Он является важным компонентом борных руд морского осадочного типа в месторождениях Западного Казахстана (Индер, Челкар) и Германии. Мелкие кристаллы, линзочки, желвачки калиборита в значительном количестве присутствуют в сильвинитах в ассоциации полигалитом, ссайбелиитом, сульфоборитом, каинитом, лангбейнитом, реже с борацитом, преображенскитом, кизеритом, карналлитом. При диагенезе калиборит перекристаллизуется, укрупняется, давая кристаллы иногда до нескольких сантиметров (в зонах галокинеза).

Гидроборацит $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – цепочечный триборат с $[1\Delta+2\text{T}]$ -анионом. Он широко распространен как в месторождениях морского осадочного генезиса (постседиментационный минерал), так и в продуктах их выветривания в кепроках соляных куполов (элювиальные и постэлювиальные скопления в Индере, Казахстан), а также развит в полиборатных залежах вулканогенно-осадочных месторождений, где находится в основном на периферии рудных тел (Крамер и Фёрнис Крик, Калифорния, США; Эспей-Килик, Хизарчик и Кырка, Турция).

ГИДРОБОРАЦИТ



Гарах Гол, Иран.



Долина Смерти, Калифорния, США

Обычно гидроборацит формирует желваки и скопления шестоватых, игольчатых, волокнистых индивидов, а в полостях – характерные досковидные с острыми скошенными головками кристаллы, бесцветные или желтые.

К гидроборациту по составу и соотношению треугольных и тетраэдрических ВО-групп близок **индерборит** $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, но в его структуре [1Δ+2Т]-анион имеет не цепочечный, а островной характер. Индерборит намного более редок, чем гидроборацит, и его сколь-либо значимые скопления известны только в кепроке Индерского соляного купола (Казахстан), где он вместе с иньоитом входит в состав постэлювиальных боратных залежей.

Гидроборацит. Нордхаузен,
Тюрингия, Германия.



Бура (тинкал) $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – моноклинный островной тетраборат с $[\text{2}\Delta\text{+2T}]$ -анионом. Этот минерал известен с древности, добывался и использовался во многих регионах мира.

Бура хорошо растворима в воде и кристаллизуется из водных растворов в поверхностных условиях в объектах многих генетических типов. Наиболее крупные ее скопления связаны с многочисленными вулканогенно-осадочными месторождениями Калифорнии, Турции, Аргентины и Китая, где бура выступает важным, иногда главным рудным минералом бора. Она ассоциирует с другими натриевыми боратами, галитом, содовыми минералами, щелочными сульфатами.

Бура. Крамер,
Калифорния, США.



Небольшие количества буры типичны и для осадков современных и древних соляных озер без богатой борной минерализации, расположенных в разных регионах. Характерная обстановка нахождения буры – отложения горячих источников в современных и молодых вулканических областях (Турция, Азербайджан, Иран, Индия, Боливия и др.). Также ее скопления связаны с грязевыми вулканами (Керчь, Крым), выходами вулканических газовых струй в воду («лагони» Тосканы в Италии), саларами (Атакама, Чили). Этот минерал очень легко перекристаллизуется, дает выцветы на поверхности.

Бура образует бесцветные призматические кристаллы до нескольких сантиметров длиной, зернистые скопления, волокнистые мягкие агрегаты. В вулканогенно-осадочных месторождениях встречаются ее сплошные пласты мощностью до 1.5 м (оз. Сёрлс, Калифорния).

Кристаллы буры. Лардерелло,
Тоскана, Италия.



Бура - высоководный, достаточно неустойчивый минерал.

Как в сухом воздухе на поверхности, так и при диагенезе осадков она легко превращается в структурно близкий, но существенно менее гидратированный тригональный тетраборат натрия **тинкалкони́т** $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$, стабильный при нормальных условиях. Очень распространены частичные, а чаще полные псевдоморфозы тинкалконита по буре, которые возникают в том числе при хранении образцов буры в коллекциях.

Они имеют тонкозернистое строение и снежно-белый цвет.

Белый
порошковатый
тинкалкони́т
на поверхности
кристалла буры.
Крамер,
Калифорния, США.



При диагенезе в вулканогенно-осадочных месторождениях пласты буре иногда превращаются в залежи тинкалконита. Они известны на месторождениях Крамер (Калифорния), Тинкалау (Аргентина), Кырка (Турция). Изредка тинкалконит кристаллизуется из водных растворов, давая характерные бесцветные псевдооктаэдры, представляющие собой комбинацию ромбоэдра с пинакоидом.



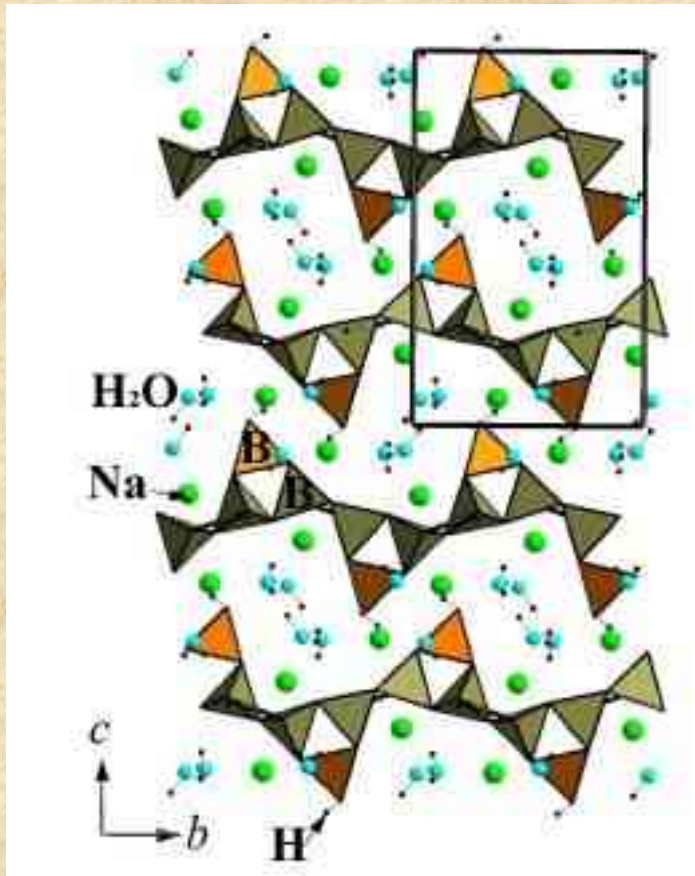
Псевдоморфозы
тинкалконита
по буре. Крамер.



Кристаллы тинкалконита. Крамер.



Кернит $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – характерный минерал трех вулканогенно-осадочных месторождений бора: Крамер (Калифорния), Тинкалау (Аргентина), Кырка (Турция). В них он образует гигантские скопления и добывается как важная руда бора.



Кристаллическая структура кернита

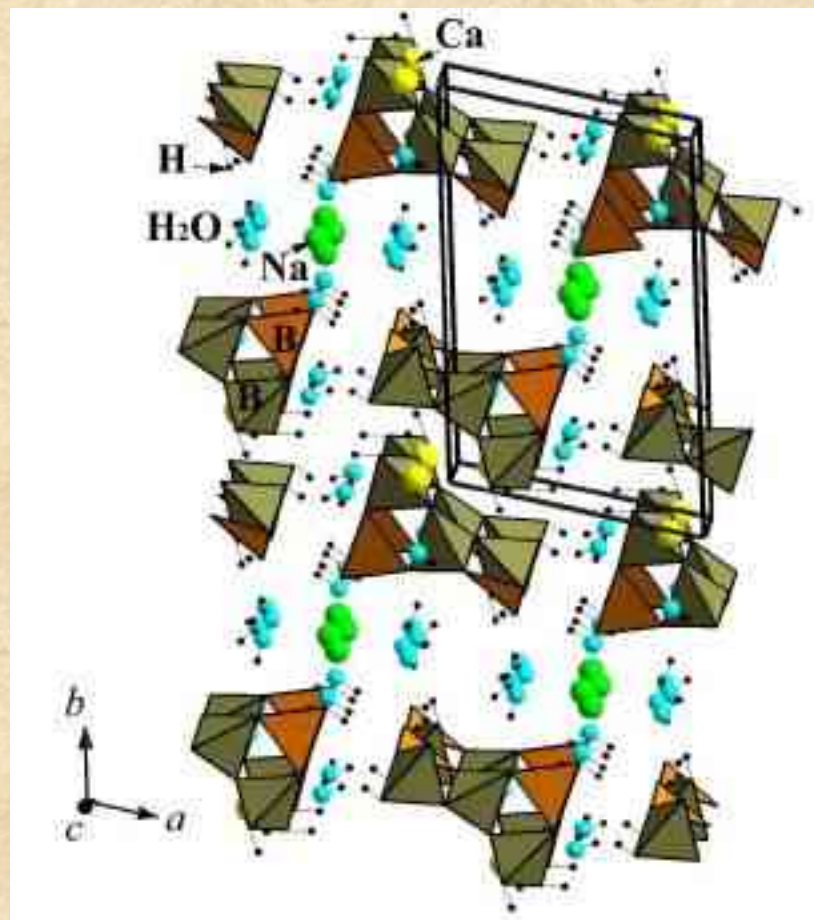
Кернит образует бесцветные призматические кристаллы, а чаще – грубошестоватые неограниченные индивиды размерами до десятков сантиметров и их массивные агрегаты. Они слагают нижние зоны в центральных частях главных рудных тел упомянутых месторождений, где кернит является продуктом диагенетического преобразования (с полимеризацией В-О-аниона и дегидратацией) первично-осадочной буры, а также тинкалконита.



Кернит. Крамер, Калифорния, США.

Улексит $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – островной пентаборат с $[\text{2}\Delta+\text{3}\text{T}]$ -анионом. Это один из самых распространенных экзогенных боратов, образующий крупные, промышленные скопления во многих вулканогенно-осадочных месторождениях (Калифорния, Турция, Аргентина, Китай), а также в элювиальных боратных залежах в кепроках соляных куполов (Индер, Зап. Казахстан). В вулканогенно-глинистых месторождениях NaCa-минерал улексит занимает промежуточное положение между натриевыми боратами центральной части и кальциевыми – периферических.

Кристаллическая структура улексита



Улекситовая минерализация как правило приурочена к глинистым породам. Наиболее типично его нахождение в виде белых желваков радиально- или спутанно-волокнистого строения, достигающих в размерах первых десятков сантиметров; иногда встречаются прослой улексита. В кепроках соляных куполов мономинеральные скопления улексита или же полиборатные линзы и гнезда (улексит + гидроборацит, колеманит, иньоит, ссайбелиит) находятся в глинисто-гипсовых породах. Улексит, как и бура (в отличие от которой он практически нерастворим в воде), известен в отложениях термальных источников, в грязевых вулканах, в саларах. Также это типичный продукт выветривания других натриевых и кальциевых боратов. Его обширные ореолы маркируют вулканогенно-осадочные борные месторождения, причем иногда такой улексит образуется достаточно далеко от первичных боратных залежей (например, в виде «хлопьев ваты» у подножия холмов, окружающих впадины с борными озерами в Калифорнии).



Улексит. Крамер, Калифорния, США.

Интересное оптическое свойство параллельно-шестоватых агрегатов калифорнийского улексита – сильно проявленный эффект световода («TV-stone»: природный прототип волоконно-оптических приборов).



Иньоит $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – моноклинный островной триборат с $[1\Delta+2\text{T}]$ -анионом. По распространенности в природе он из чисто кальциевых боратов уступает только колеманиту. Иньоит может возникать как при диагенезе ранних боратов, так и осадочным путем в озерах. Он слагает значительные скопления в периферических частях боратных залежей большинства вулканогенно-глинистых месторождений, нередко совместно с колеманитом (который иногда замещает его: Фёрнис Крик, Калифорния), гипсом, уллекситом и др. В сходной ассоциации иньоит присутствует и в постэлювиальных боратных залежах кепрока Индерского соляного купола (Казахстан); на Индере он служил важным промышленным минералом бора. Иньоит образует характерные бесцветные псевдоромбоэдрические кристаллы (до 5-7 см), иногда прозрачные, их друзы, массивные зернистые агрегаты. При изменении (дегидратации) иньоита возникает структурно близкий ему **мейергофферит** $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]\cdot \text{H}_2\text{O}$.



Иньоит. Монте Азул,
Аргентина.



Колеманит $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – моноклинный цепочечный триборат с $[1\Delta+2\text{T}]$ -анионом. Он формируется в тех же обстановках, что и иньоит, но по количеству обычно превосходит его. Колеманит – главный рудообразующий борат многих вулканогенно-осадочных месторождений Калифорнии (Уайт Бэзин, Кэлвилл Уоч, Ланг, Франциер, Калико-Даггет, Фёрнис Крик) и Турции (Эспей-Килик, Хизарчик, Сарикайя, Гогенолук, Искекелей, Бегендиклер, Харманкау).



Колеманит. Долина Смерти, Калифорния, США.

Этот минерал дает пласты мощностью до 5-6 м и протяженностью до 1 км, горизонты конкреций в глинах, мергелях. Он ассоциирует с иньоитом, улекситом, мейергофферитом, пробертитом, другими боратами, гипсом. В Индерском месторождении колеманит – главный борат многих постэлювиальных залежей, где находится с улекситом, гидроборацитом, иньоитом и др.



Колеманит. Крамер, Калифорния, США.



В полостях скоплений колеманита встречаются друзы его прекрасно образованных водяно-прозрачных кристаллов, очень разнообразных по форме, бесцветных, желтоватых или коричневых.

КОЛЕМАНИТ из МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТУРЦИИ



Баликезир.



Бигадич.

Прайсеит (пандермит) $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется там же, где колеманит и иньоит, но существенно менее распространен, чем эти бораты. В некоторых месторождениях вулканогенно-осадочного типа (Калико-Даггет и Фёрнис Крик, Калифорния; Султан-Чаир и Искекелей, Турция) он является важной составной частью борных руд, как и в постэлювиальных залежах боратов на Индере, где прайсеит замещает элювиальные ссайбелиит и улесит, образуя скопления (прослои) желваков в глинисто-гипсовой породе. Этот минерал практически всегда встречается в виде крайне тонкозернистых белых агрегатов, плотных фарфоровидных, или же рыхлых, мягких, мелоподобных. Только в полостях эвапоритов Конштейна (Нидерзахсверффен, Тюрингия, Германия) встречены его хорошо образованные прозрачные кристаллы до 0.5 см.



Прайсеит. Конштейн, Тюрингия,
Германия.

Высоководные бораты магния в месторождениях вулканогенно-осадочного типа и в кепроках соляных куполов развиты весьма ограниченно. Из них упомянем две полиморфные модификации трибората $Mg[B_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$ – моноклинный **индерит** и триклинный **курнаковит**. Они имеют одинаковое соотношение треугольных и тетраэдрических ВО-групп в островных $[1\Delta+2T]$ -анионах, но разное строение (полиморфизм сложных анионов – еще один «инструмент» расширения структурного и видового разнообразия боратов). Оба минерала были открыты в постэлювиальных залежах на Индере (Казахстан), но только в месторождении Крамер (Калифорния) встречены их скопления и крупные (до 10 см и более) хорошо ограненные кристаллы.



Индерит



Курнаковит

Крамер, Калифорния, США

В отличие от эндогенных боратов, среди экзогенных есть немало таких, которые селективно концентрируют стронций. Они формируются как в морских осадочных месторождениях (члены рядов хильгардит–кургантаит и джинорит–стронциоджинорит, витчиты, стронциоборит: соляные месторождения Прикаспия, Германии, Сибири), так и в озерных вулканогенно-осадочных (танеллит, витчиты: Крамер и другие месторождения Калифорнии). Интересно, что все они имеют слоистую или квазислоистую (группа хильгардита) структуру. Одни из них селективно стронциевые, как, например, гексаборат **танеллит** $\text{Sr}_2[\text{B}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, другие иногда содержат примесь кальция: это полиморфные модификации сложного пентабората **витчита** $\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{B}(\text{OH})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и гексаборат **стронциоборит** $\text{Sr}_2[\text{B}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{B}_4\text{O}_2(\text{OH})_6]$. В структурах других боратов имеется по две неэквивалентных катионных позиции, одна из которых всегда занята кальцием, а в другой наблюдается полная изоморфная смешимость Ca и Sr. Таковы рассмотренный выше непрерывный ряд квазислоистых каркасных пентаборатов хильгардит $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ – **кургантаит** $\text{CaSr}[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и другой ряд, тоже непрерывный, который образуют истинно слоистые гексабораты ряда джинорит $\text{Ca}_2[\text{B}_{12}\text{O}_{19}(\text{OH})_3\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – **стронциоджинорит** $\text{CaSr}[\text{B}_{12}\text{O}_{19}(\text{OH})_3\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



Танеллит. Крамер, Калифорния, США.

Природные кристаллические борные кислоты представлены **сассолином** H_3BO_3 (ортоборной кислотой) и двумя полиморфными модификациями метаборной кислоты HBO_2 – кубическим **метаборитом** и моноклинным **клинометаборитом**. Структура сассолина образована слоями из $\text{B}(\text{OH})_3$ -треугольников, связанных только водородными связями, поэтому минерал очень мягок и легко растворим в воде. Клинометаборит имеет структурную формулу $\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, и в нем реализован гетерополиэдрический мотив из треугольников и тетраэдров, тогда как в метаборите весь бор тетраэдрически координирован, и этот минерал в виде крупных кристаллов уже практически нерастворим в воде. Увеличение КЧ бора сопровождается у борных кислот ростом твердости, плотности, температуры плавления и химической устойчивости.

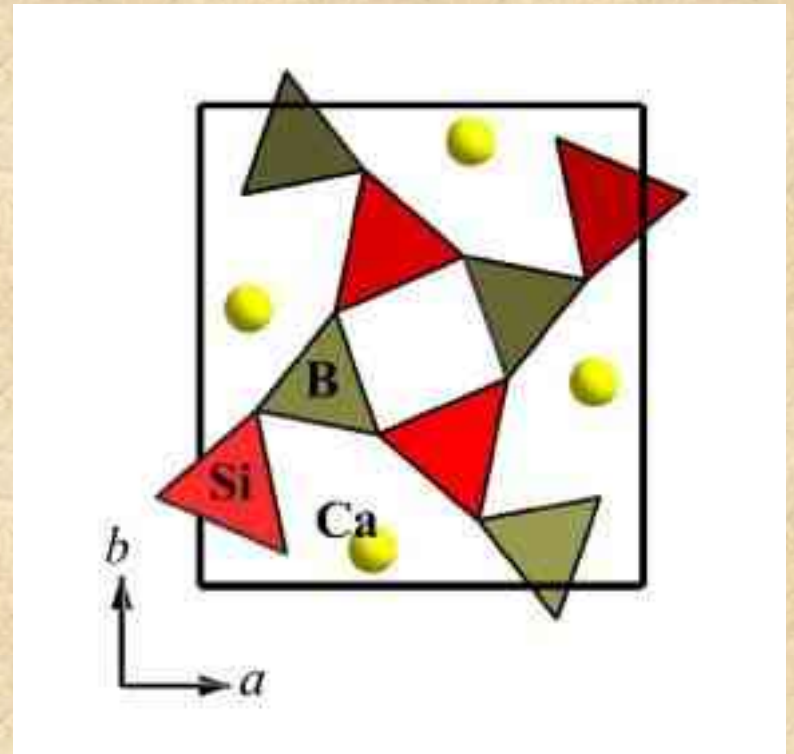
Все три минерала наблюдаются в возгонах вулканов. Метаборит открыт в галогенных отложениях морского происхождения на Челкаре (Зап. Казахстан), а легкорастворимый сассолин известен в продуктах кристаллизации из кислых боросодержащих вод в самых разных экзогенных объектах.



Метаборит. Челкар, Западный Казахстан.

Данбурит $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ имеет тетраэдрический боросиликатный каркас полевошпатового типа и является, по сути, борным аналогом анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, но замена алюминия более мелким бором приводит к некоторой перестройке каркаса и повышению симметрии до ромбической. Анортит с данбуритом не образуют твердых растворов, т.е. роль В в плагиоклазах ничтожна, как и Al в данбурите. Состав крупных катионов у данбурита тоже обычно чисто кальциевый, лишь в редких случаях наблюдается примесь стронция, иногда существенная; полного ряда между данбуритом и его изоструктурным стронциевым аналогом **пековитом** $\text{Sr}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ не наблюдается. Также с данбуритом изоструктурны **малеевит** $\text{Ba}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и его высокосвинцовистая разновидность $(\text{Ba},\text{Pb})[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Все эти минералы встречены в пегматитах щелочных граносиенитов массива Дарай-Пиоз в Таджикистане.

Кристаллическая структура данбурита.



Данбурит характеризуется достаточно широким диапазоном обстановок формирования. Наибольшие его скопления и самые крупные кристаллы (включая ювелирные) связаны с бороносными известковыми скарнами (Дальнегорск, Приморье; Ак-Архар, Памир, Таджикистан; Каньонское, Магаданская область; многочисленные месторождения района Чаркас в Мексике). Здесь наиболее типичны его шестоватые, радиально-лучистые, друзовые агрегаты в ассоциациях с гранатами ряда гроссуляр–андрадит, пироксенами ряда диопсид–геденбергит, кварцем, кальцитом. Нередко данбурит ассоциирует и с датолитом, но как правило датолит формируется позже, нередко синхронно с процессом растворения данбурита. Известны псевдоморфозы датолита по данбуриту, но чаще последний замещается кварцем.



Чаркас, Мексика.



Облученный кристалл.
Дальнегорск.



Частичная псевдоморфоза
кварца по данбуриту.
Дальнегорск.

В гранитных пегматитах данбурит встречается нередко, но обычно в малых количествах. Он приурочен чаще всего к миаролам редкометально-самоцветных пегматитов, где встречаются в т.ч. водяно-прозрачные кристаллы очень красивой чайно-золотистой окраски (Вост. Памир; Бирма). Известен данбурит и в щелочной формации – в пегматитах (Дараи-Пиоз, Таджикистан) и пневматолитовых ассоциациях, связанных с щелочными вулканитами (Лацио, Италия).



Данбурит с эльбаитом.
Малхан, Забайкалье.



Данбурит на санидине.
Тре Кроци, Лацио, Италия.

Экзогенный данбурит связан с эвапоритами. Иногда в соляных залежах встречаются его хорошо ограненные прозрачные кристаллы до 2-3 см (Белая Гора, Таймыр; Чапаре, Боливия), чаще же можно наблюдать мягкие мелоподобные снежно-белые желваки. Скопления такого данбурита обнаружены в ангидритовых (Ю. Бранденбург, Германия) и гипсово-ангидритовых (Гаурдак, Туркмения) толщах, где этот минерал выступает главным концентратом бора.



Данбурит с аметистом.
Чаркас, Мексика.



Данбурит в гипсово-доломитовой
породе. Чапаре, Боливия.

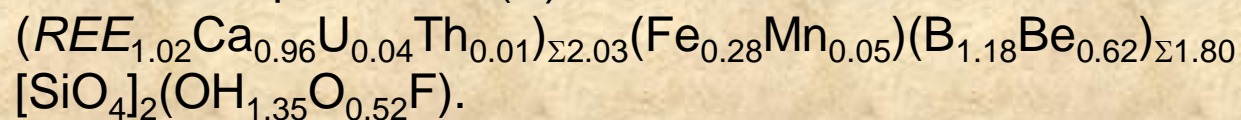
Говоря о боросиликатах со структурами типа полевых шпатов, нельзя не упомянуть **ридмерджнерит** $\text{Na}[\text{BSi}_3\text{O}_8]$ – изоструктурный аналог альбита с бором вместо алюминия. Он имеет чистый, стехиометричный состав. Как и данбурит, ридмерджнерит встречается и в экзогенных, и в эндогенных образованиях, но обогащенных не Ca, а Na. Он был открыт в содоносных осадочных породах формации Грин Ривер (Юта, США), а затем найден в высокощелочных пегматитах и гидротермалитах – в породообразующем количестве вместе с кварцем и эгирином на Дараи-Пиозе (Таджикистан) и в небольшом – в Ловозере (Кольский п-ов).



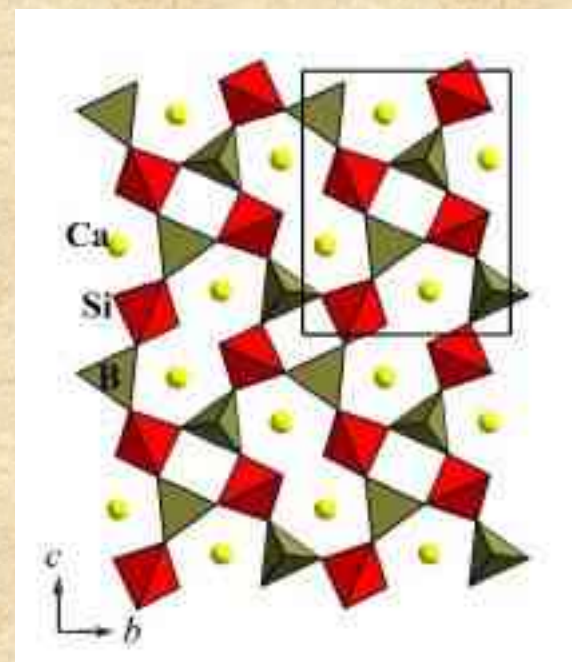
Ридмерджнерит и эгирин в кварце.
Дараи-Пиоз, Таджикистан.

Датолит $\text{Ca}[\text{BSiO}_4](\text{OH})$ при том же отношении $\text{Si}:\text{B} = 1:1$, что и у данбурита, характеризуется тетраэдрическим боросиликатным каркасом иного типа. Более крупные полости в каркасе датолита позволяют вместить вдвое больше кальция. Датолит относится к обширной структурной группе минералов, куда входят боросиликаты, бериллосиликаты, бериллофосфаты, бериллоарсенаты. Тетраэдрическая позиция, занятая в датолите бором, в бериллиевых минералах заселяется бериллием. Как правило, изоморфизма между этими элементами нет, кроме одного случая: в щелочных пегматитах Дарай-Пиоза (Таджикистан) достаточно широко распространен специфический минерал **калькибеборосилит-(Y)**, представляющий собой, по сути, промежуточный член между датолитом (формулу которого можно представить как $\text{Ca}_2\text{B}_2[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$) и гадолинитом-(Y) $\text{Y}_2\text{FeBe}_2[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2$.

Состав структурно изученного образца калькибеборосилита-(Y) таков:



Таким образом, здесь мы наблюдаем второй, после боратов ряда родицит–лондонит, случай изоморфизма бора и бериллия.



Кристаллическая структура датолита.

При заселении катионной позиции, пустой у датолита, атомами Fe мы переходим от датолита к редкому **гомилиту** $\text{Ca}_2\text{FeB}_2[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2$, известному в щелочных породах Лангезундфьорда в Южной Норвегии. Железо придает минералу темную окраску, как и его *REE*,Be-аналогу гадолиниту.

Еще один минерал, близкородственный датолиту и изоструктурный с ним – **бакерит**. В нем наблюдается редкий случай статистического замещения бором кремния в тетраэдрах (на 1/4). Формула бакерита может быть записана как $\text{Ca}_2[\text{B}_{1.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_8](\text{OH})_2$. Он встречается в виде тонкозернистых плотных белых желваков, линз, прожилков, реже в виде мелких кристаллов и сферолитов, в основном в вулканогенно-осадочных боратных месторождениях Калифорнии (США) и Турции.



Бакерит. Фёрнис Крик,
Калифорния, США.



Гомилит. Лангезундфьорд, Норвегия.

Датолит нередко образует крупные, сложноограненные кристаллы, их друзы, зернистые агрегаты, массивные тела. Минерал бывает бесцветным, но чаще он зеленоватый, желтоватый, голубоватый различных оттенков; в марганцевых месторождениях Калахари (ЮАР) встречается очень необычный красный датолит, окрашенный примесным Mn.

ДАТОЛИТ



Проспект Парк, Нью Джерси, США.



Весселс, Калахари, ЮАР.

Тонкозернистые агрегаты датолита характерны для связанных с низкоградно метаморфизованными основными вулканитами месторождений самородной меди в Мичигане, США.

Как уже отмечалось, наиболее типичен датолит для бороносных известковых скарнов, в которых может давать крупные, промышленные скопления (Дальнегорск, Приморье; проявления района Чаркас, Мексика). Здесь он ассоциирует с диопсид-геденбергитом, гроссуляр-андрадитом, волластонитом, бустамитом, кальцитом, кварцем, аксинитом, сульфидами, данбуритом (как правило, более ранним).

ДАТОЛИТ



Квинси, Мичиган, США



Дальнегорск, Приморье

Очень характерны проявления датолита, связанные с низкоградным метаморфизмом средних и основных вулканитов (траппы Сибирской платформы; Золотой Курган, Сев. Кавказ; интрузии Крыма; проявления в Нью Джерси, Коннектикуте и Мичигане, США). Здесь его спутниками являются апофиллит, пренит, Са-гидросиликаты, цеолиты, кальцит, ангидрит. Гидротермальный датолит обычен для метаморфогенных кварцевых жил, бывает связан с родингитами (Баженовское, Средний Урал).



Датолит. Баженовское,
Средний Урал.



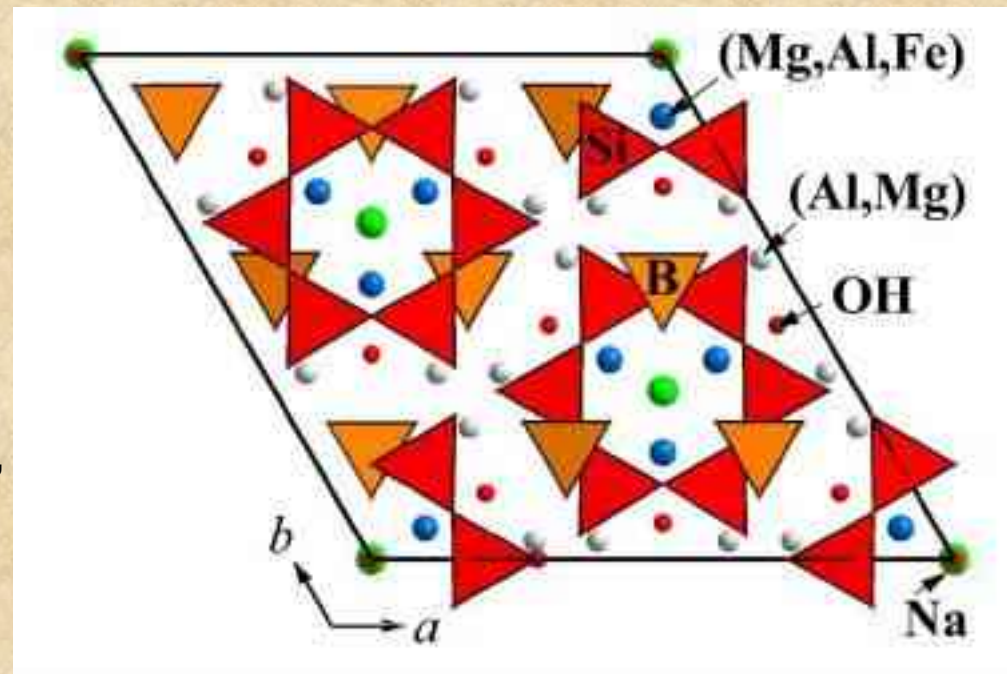
Сферолит
датолита
на кальците.
Книппа,
Техас, США.

Турмалины представляют собой самую обширную группу среди боросиликатов и минералов бора в целом. Они, а именно члены ряда шерл–дравит, являются и самыми распространенными в природе борными минералами, главными концентраторами этого элемента во многих эндогенных образованиях.

Турмалины – тригональные минералы, обладающие уникальной кристаллической структурой, в которой бор находится в изолированных треугольниках BO_3 , непосредственно не связанных и с кремнекислородными тетраэдрами, образующими шестичленные кольца. Общая формула турмалинов:

$\text{AD}_3\text{G}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3\text{X}_3\text{Z}$, где видообразующие компоненты таковы:
 $A = \text{Na}, \text{Ca}, \ddagger$; $D = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Li}, \text{Al}, \text{Cr}^{3+}$; $G = \text{Al}, \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}$;
 $X = \text{OH}, \text{O}$; $Z = \text{OH}, \text{F}, \text{O}$.

Множественные изо- и гетеровалентные замещения (в т.ч. сопряженные) во всех позициях, обозначенных буквами, обуславливают разнообразие минеральных видов в пределах одного структурного типа. Недавно обнаружены турмалины с искаженной структурой, симметрия которых понижена до моноклинной.



Ранее считалось, что в позиции *G* входят только мелкие трехвалентные катионы (Al , Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+}), а в позиции *D* – только низковалентные (Mg , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Li) и Al . Относительно недавними структурными работами установлено, что возможны и обратные ситуации (например, с хромовыми турмалинами), а также полностью неупорядоченное распределение *D*- и *G*-катионов, что привело к частичному пересмотру номенклатуры этих минералов.

Также отметим тот факт, что фтор в турмалинах входит только в позицию дополнительных анионов на оси канала, ограниченного SiO -кольцами.

Химический (а за ним и видовой) состав турмалинов, конечно же, связан с химизмом среды образования.

Так, предельно магниезиальные члены развиты в обстановках, обогащенных магнием (контакты с ультрабазитами, базитами и доломитами), в т.ч. MgCa-турмалин – **увит** приурочен чаще всего к магниезиальным скарнам, скарноидам и кальцифирам. Отметим устойчивую морфологическую особенность увита и обогащенного Ca дравита – укороченность кристаллов в направлении главной оси, вплоть до полного исчезновения граней призмы.



Увит. Брумадо, Байя, Бразилия.

NaLiAl-турмалин – **эльбаит** типоморфен для обогащенным литием систем, в первую очередь редкометальных и редкометально-самоцветных гранит-пегматитов. Появление в LiAl-турмалине кальция (**лиддикотит**) говорит об открытости пегматитовой системы, контаминации ее веществом геохимически контрастных вмещающих пород.



Эльбаит. Минас Жерайс, Бразилия.

Рост степени вакансионности в крупнокатионной А-позиции (**фойтит**, **магнезиофойтит**, **россманиит**) свидетельствует о повышении кислотности среды минералообразования.



Магнезиофойтит в кварце.
Сюэбаодинь, Китай.



Фойтит. Сан Пьеро ин Кампо,
Эльба, Италия.

Экзотические хромовые и ванадиевые турмалины возникают в обстановке дефицита глинозема при избытке Cr и/или V: обычно в своеобразных хромванадиевых кварцитах или щелочных метасоматитах.

Наоборот, высокоглиноземистые турмалины, в первую очередь **олени́т**, где обе позиции, *D* и *G*, преимущественно заняты Al, маркируют соответствующие обстановки.

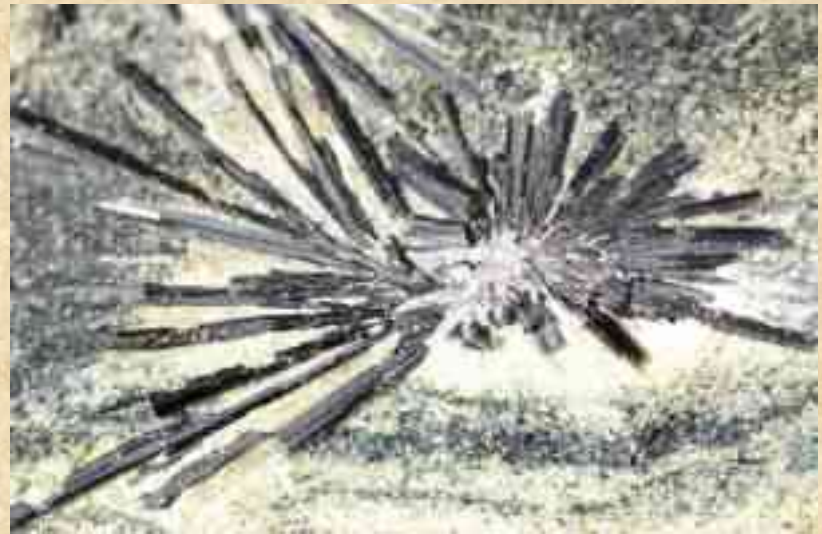


Розовый оленит с синим апатитом.
Хр. Олений, Вороньи тундры,
Кольский п-ов.

Наконец, железистые и железисто-магнезиальные натриевые турмалины с Al в позиции G являются «нормальными»: именно они, **шерл** и промежуточные члены ряда шерл–**дравит**, наиболее широко распространены в природе – в гранитах, большинстве гранитных пегматитов, в грейзенах и других метасоматитах, разнообразных гидротермальных рудных месторождениях, силикатных метаморфических породах. Вероятно, именно в них сконцентрировано главное количество бора в эндогенных образованиях земной коры.

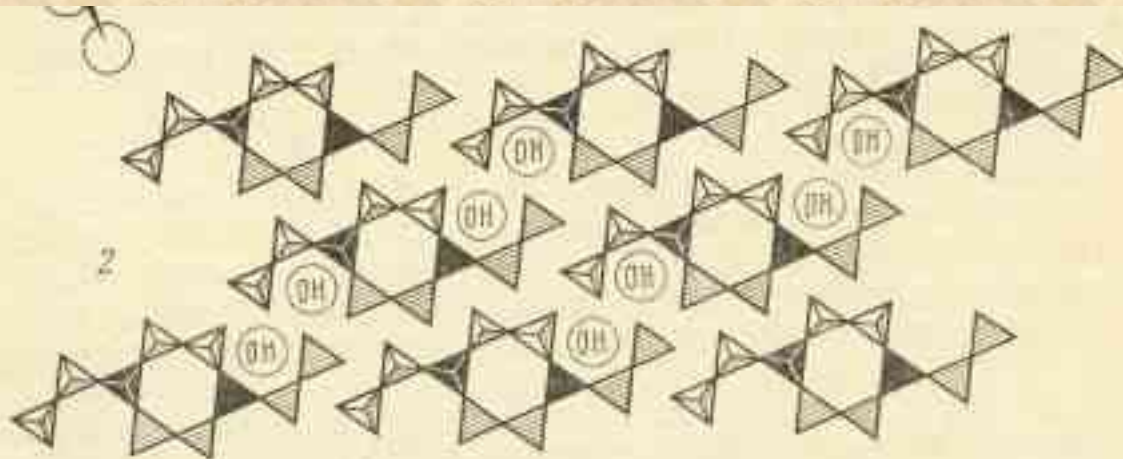


Шерл. Эронго, Намибия.



Дравит. Варвик, Нью Йорк, США.

Минералы **группы аксинита** отличаются очень своеобразной структурой. В ее основе лежат островные тетраэдрические кластеры $[B_2Si_8O_{30}]$, каждый из которых состоит из центрального шестичленного кольца, образованного двумя диортогруппами $[Si_2O_7]$ и двумя одиночными тетраэдрами $[BO_4]$, к чьим свободным вершинам крепится еще по одной диортогруппе $[Si_2O_7]$. Общая формула аксинитов $A^{2+}_2D^{2+}Al_2[B_2Si_8O_{30}](OH)_2$, где A – в большинстве случаев Ca , и лишь в **тинцените** (Mn, Ca), а $D = Fe, Mn, Mg$. По преобладающему D -катиону минералы с $A = Ca$ называются **ферроаксинит** [= аксинит-(Fe)], **манганаксинит** [= аксинит-(Mn)] и **магнезиоаксинит** [= аксинит-(Mg)]. Последний – наиболее редкий член группы, тогда как манганаксинит и особенно ферроаксинит широко распространены (и вообще по распространенности среди боросиликатов уступают только турмалинам). Между кальциевыми членами группы, а также между манганаксинитом и тинценитом наблюдается непрерывный катионный изоморфизм.



**BSiO-мотив
в аксините**

Марганец начинает входить в позицию *A* после того, как им нацело или хотя бы в значительной степени занята позиция *D*, так что тинценит и обогащенные Mn в позиции *A* разновидности манганаксинита встречаются практически только в продуктах метаморфизма марганцевых руд или в пересыщенных Mn скарнах (месторождения марганца Швейцарских и Лигурийских Альп, Калахари в ЮАР, Южного Урала).

Тинценит.
Тинцен, Швейцария.



Магнезиоаксинит – тоже редкий минерал, хотя иногда встречается в виде крупных кристаллов ювелирного качества (танзанитовое месторождение Мерелани Хиллс в Танзании).



Магнезиоаксинит. Мерелани Хиллс, Танзания.

Минералы ряда ферроаксинит–манганаксинит широко распространены в гидротермальных образованиях, связанных со средними и основными эффузивными, интрузивными и метаморфическими породами, если порождаемые ими флюиды обогащены бором. Как правило, ферроаксинит слагает жилы, самостоятельно или же вместе с другими силикатами, кварцем в зеленокаменных породах, габбро, амфиболитах, измененных эффузивах. Из других боросиликатов в них могут присутствовать FeMg-турмалины, датолит. Самые эффектные и крупные кристаллы аксинитов, часто прозрачные, находятся в жилах альпийского типа (Бур д'Уазан, Франция; месторождения Альп; Приполярный Урал, где на месторождении Пуйва найдены прекрасные кристаллы ферроаксинита до 25 см). Здесь с аксинитами ассоциируют кварц, эпидот, актинолит, хлорит, альбит, адуляр, оксиды Ti, титанит и др.



Ферроаксинит. Пуйва, Приполярный Урал.



Ферроаксинит с эпидотом.
Бур д'Уазан, Франция.

Аксиниты характерны также для многих типов околорудных метасоматитов и для известковых скарнов, в т.ч. апомагнезиальных. Так, мощная аксинитовая минерализация развита на скарново-полиметаллических месторождениях Дальнегорского (Приморье) и Кличкинского (В. Забайкалье) рудных районов. В скарновых объектах встречаются аксинитовые тела мощностью до 10 м и даже более.



Аксинит промежуточного по Fe/Mn-отношению состава. Дальнегорск, Приморье.

Величина Mn/Fe-отношения влияет на окраску минералов группы аксинита. Наиболее железистые члены ряда ферроаксинит–манганаксинит коричневые с отчетливым фиолетовым или сиреневым оттенком, до почти фиолетовых. С ростом содержания Mn фиолетовый оттенок ослабевает, затем исчезает, появляется зеленоватый (промежуточные члены ряда обычно зеленовато-коричневые) и далее желтоватый оттенок. Высокомарганцевые разновидности коричневато-желтые, а тинценит желтый до желто-оранжевого или даже красно-оранжевый. Магнезиоаксинит наиболее бледно окрашен.

МАНГНАКСИНИТ



Франклин, Нью Джерси, США



Стиг, Осло, Норвегия

В «обычные» слоистые силикаты бор может входить, замещая алюминий в тетраэдрах. Однако, такие случаи редки и реализуются только в самых поздних (миароловых) ассоциациях редкометально-самоцветных гранитных пегматитов. Известно три таких минерала бора, относящихся к группам слюд, хлоритов и каолинита–серпентина. Из слюд бор существенно обогащает только мусковит, вплоть до образования **боромусковита** $\text{KAl}_2[\text{BSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (пегматиты Рамоны в Южной Калифорнии и Памира в Таджикистане).

Два других минерала одновременно содержат видообразующие бор и литий – это хлорит **борокукеит** $\text{Li}_{1+3x}\text{Al}_{4-x}[\text{BSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_8$ (Малхан, Забайкалье) и амезитоподобный **манандонит** $\text{Li}_2\text{Al}_4[\text{BAISi}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ (пегматиты Мадагаскара).

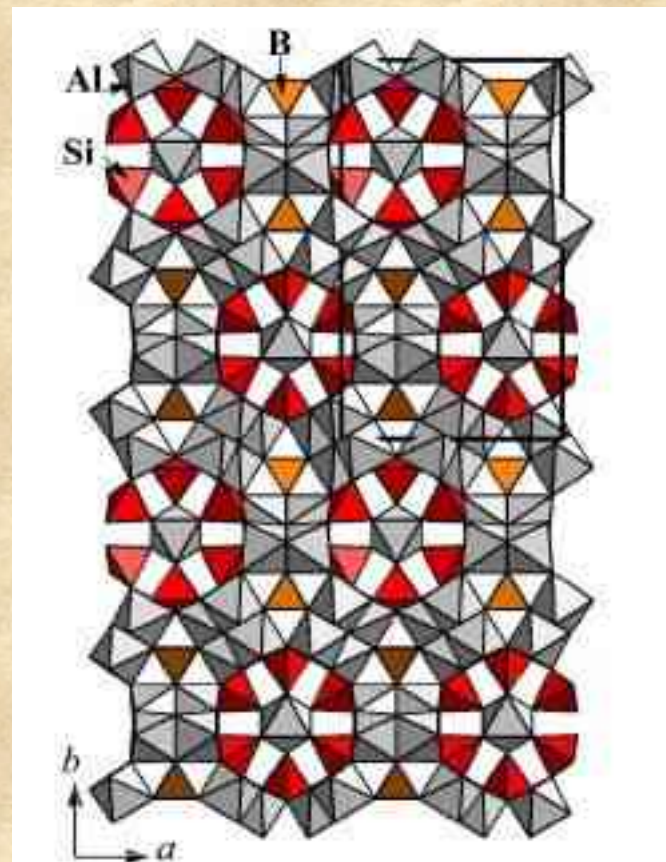
Эти борные минералы выделяются в миаролах позже всех прочих слоистых силикатов.



Манандонит. Антандрокомби, Мадагаскар.

Отдельное место занимают боросиликаты алюминия из **группы дюмортьерита**. Основу их структур составляет псевдокаркас, образованный Al-октаэдрами; в нем выделяется два типа колонок, в одной из которых октаэдры связаны по граням, а в другой – по ребрам. В относительно узких каналах тригонального сечения располагаются изолированные треугольники BO_3 . Наполнение широких каналов гексагонального сечения может быть различным. В **дюмортьерите** $\text{Al}_{1-x}\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{BO}_3)(\text{O}_{2.25}\text{OH}_{0.75})$ в центре этих туннелей расположены Al-октаэдры, а в родственном ему **холтите** $(\text{Al}_{0.4}\text{Ta}_{0.4})\text{Al}_6(\text{Si}_{2.1}\text{Sb}_{1.0}\text{As}_{0.15})\text{O}_{12}(\text{BO}_3)(\text{O},\text{OH})_3$ – октаэдры, совместно занятые Al и Ta. Эти октаэдры связаны со стенками октаэдрического псевдокаркаса тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, часть из которых в холтите замещена на тетраэдры $[\text{Sb}^{5+}\text{O}_4]$ и $[\text{As}^{5+}\text{O}_4]$.

Кристаллическая структура дюмортьерита



Дюмортьерит характерен для высокоглиноземистых образований разных типов, бедных щелочными и щелочноземельными элементами. Это типичный породообразующий минерал глиноземистых бороносных метаморфитов (Алдан; Восточный Памир; Мадагаскар), вторичных кварцитов (СЗ Прибалхашье; Рочестер, Невада, США), встречается в специфических кварцевых жилах (Дехеза, Калифорния, США; Соавина, Мадагаскар), высокоглиноземистых пегматитах с турмалином-оленином (Липовка и Увильды, Урал). Дюмортьерит образует игольчатые, волокнистые, реже призматические индивиды, массивные скопления характерного синего или сиреневого цвета.

ДЮМОРТЬЕРИТ



Дехеза, Калифорния, США.



Эронго, Намибия.

Холтит встречается в редкометальных пегматитах с высоким Ta/Nb-отношением, залегающих в глиноземистых породах, иногда с дюмортьеритом (Вороньи Тундры, Кольский п-ов; Гринбушес, Австралия; Скляри, Польша). С ним ассоциируют лепидолит, эльбаит, альбит, различные танталаты. Между дюмортьеритом и холтитом существует серия твердых растворов.



Холтит. Гора Васин-мыльк,
Вороньи тундры, Кольский п-ов.

Концентраторами бора являются и минералы группы везувиана. Весьма поучительна история изучения **вилюита**, найденного в 1790 году Э. Лаксманном в Якутии, в месте впадения реки Ахтарагда в Вилюй и названного по месту находки. Этот минерал два столетия пробыл в статусе разновидности везувиана (который как новый минерал с этим названием был описан в 1795 г, на два года позже, чем П.С. Паллас опубликовал данные по «вилюйскому гиацинту»), несмотря на то, что для него были известны аномально высокое содержание бора и оригинальные оптические свойства. Только в 1998 году, по результатам подробного химического и структурного анализа материала с того же места, было окончательно показано, что вилюит с 2.8–4.7 мас.% B_2O_3 является самостоятельным минеральным видом с формулой $Ca_{19}(Al,Mg,Fe,Ti)_{13}(B,Al)_{5-x}Si_{18}O_{68}(O,OH)_{10}$. Он выделяется наличием самостоятельной структурной позиции бора (несколько «разбавленного» алюминием), которая в везувиане вакантна или незначительно заселена Al. Вилюит, надежно диагностируемый по ИК-спектру, оказался не таким уж редким минералом обогащенных бором апомагнезиальных известковых скарнов и скарноидов: помимо классического проявления на реке Ахтарагда, он встречен в схожей обстановке на реке Иритка (Эвенкия), в бороносных скарнах месторождений Солонго (Бурятия), Юлия Свинцовая (Хакассия). Переходный к вилюиту везувиан, содержащий меньше бора, еще более распространен.

