

山西某芒硝矿床中硼磷镁石的研究

化学矿产地质研究院

魏东岩

硼磷镁石 (Lueneburgite, Люнебургит) 系一种稀少的含水含磷硼酸盐矿物。该矿物1870年发现于德国汉诺威的吕内堡。

现已知国外产地有^[1,2]：美国新墨西哥二叠纪含盐盆地，苏联里海的卡拉-博加兹-戈尔海湾及喀尔巴阡的斯捷布尼克等地区。此

外,在秘鲁鸟粪石沉积层中也有发现。

1968年在勘探山西某地芒硝矿床时,笔者于钻孔岩芯中发现了硼磷镁石,这是该矿物在我国的首次发现。之后,对其作了一系列测试工作:显微镜和扫描电镜的观察、光谱分析、显微激光光谱分析、矿物全分析和差热分析以及红外吸收光谱分析等。现将研究结果作一报导。

一、地质产状

山西某地芒硝矿床位于某现代盐湖东南隅干湖滩之下,矿层埋深距地表70—110米。矿床为内陆盐湖沉积,其沉积时代为早更新世。主要矿层有:芒硝矿层、白钠镁矾矿层和泥质钙芒硝矿层。其中,泥质钙芒硝矿层构成了白钠镁矾矿层和芒硝矿层的顶底板。硼磷镁石则星散分布于泥质钙芒硝矿层中。

二、晶体形态及物理性质

硼磷镁石呈球状集合体产出(图版I—1)。集合体大者如豆,小者似粟。通常球状体直径为1—10毫米。硼磷镁石从钻孔采出后新鲜面为淡黄色,一经暴露在空气中便迅即变为白色。土状光泽。质软。硬度约为1—2。

显微镜下观察表明,硼磷镁石晶体极微

小,多呈细针状,光性不易测定。仅用油浸法统计测得: $N_g' = 1.545$, $N_p' = 1.523$ 。

扫描电镜研究表明,硼磷镁石的球状集合体是由数微米大小的假六边形板状(图版I—2)和沿a轴延长之晶面完好的自形晶(图版I—3)以及晶体中空白的“白状”骸晶(图版I—4)所组成。

三、化学成份与化学性质

显微激光光谱分析(化工地研院分析)和光谱分析(山西地质局化验室分析)均表明,硼磷镁石样品较纯净(电镜观察也证明了这一点)。从光谱分析得知,只含微量元素铜、锶、锰等;从显微激光光谱分析知,含少量硅、铝、钙,这很可能是硼磷镁石表面附有极少重的粘土矿物。由于粘土矿物含镁,故使得硼磷镁石矿物化学全分析MgO值较理论值偏高,在计算化学式时,可从重量百分数中减去0.54。

硼磷镁石化学全分析和化学式计算结果见表1。

硼磷镁石化学分析数据与理论值比较, H_2O^+ 和MgO值偏高, P_2O_5 和 B_2O_3 含量略低,与德国产硼磷镁石分析数据相近。

硼磷镁石不溶于水,在酸中极易分解,并生成天然硼酸晶体。在硼磷镁石矿样中,

表1 硼磷镁石的化学式

Table 1 Chemical Formula for Lueneburgite

化学成分	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	H ₂ O ⁺	总量	校正
含量(%)	13.39	29.97	26.08	31.60	101.04	101.04 - 0.54 = 100.5
原子数	576	1055	652	1755	4038	
以0为19化整	2.71	4.96	3.00	8.25	18.92	18.92 + 0.08 = 19.00
化学式	$Mg_{3.00}B_{1.806}O(OH_{1.08})_4(P_{0.992}O_4)_2 \cdot 6H_2O$					
化简	$Mg_3B_2O(OH)_4(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$					

表2 硼磷镁石X光粉晶数据
Table 2 Lines for Lueneburgite in the powder diffraction pattern

我国某地 ^①		德 国 ^②			我 国 某 地		德 国		
I	d	I	d	hKL	I	d	I	d	hKL
3	9.8	2	9.74	100	5	2.001	—	—	232
4	6.06	2	6.04	011	6	1.990	2.5	2.014	
2	5.33	1	5.36	111	3	1.965	—	—	500
10	5.00	0	4.98	111	7	1.943	2.5	1.948	510
9	4.87	7	4.85	200	4	1.892	1.5	1.890	403
3	4.25	1	4.25	102	1	1.863	0.5	1.859	332
1	3.94	0.1	3.95	211	2	1.810	1	1.812	
1	3.75	—	—		1	1.765	0.5	1.762	
3	3.66	1	3.65	211	1	1.737	0.5	1.731	
1	3.51	0.1	3.52	120	—	—	0.5	1.683	
8	3.25	4	3.23	300	3	1.652	2	1.653	
8	3.03	3	3.027	022	1	1.626	1.5	1.576	
10	2.97	6	2.964	$\bar{1}22$	3	1.552	—	—	
—	—	2	2.929	$\bar{2}21$	1	1.540	—	—	
5	2.90	2	2.889	302	3	1.507	1	1.508	
9	2.83	4.5	2.819	221	2	1.473	1	1.475	
1	2.75	—	—		1	1.450	0.1	1.452	
1	2.58	—	—		1	1.423	—	—	
6	2.512	3.5	2.507	023	1	1.406	—	—	
4	2.432	1	2.433	$\bar{4}01$	—	—	0.5	1.326	
4	2.352	1.5	2.353	321	—	—	0.5	1.264	
2	2.313	0.5	2.315	$\bar{4}11$	—	—	0.5	1.250	
5	2.200	2	2.197	303	—	—	1	1.214	
2	2.158	—	—		—	—	0.5	1.182	
4	2.105	2	2.099	$\bar{2}32$	—	—	0.5	1.149	

①我国产硼磷镁石，彭志忠分析，实验条件：铜靶，镍滤波，1968。

②德国产硼磷镁石，J.C.P.D.S 25—1155卡片，实验条件：铜靶，镍滤波，1975。

当加入1.258—四羟萘醌试剂，则呈现明显的紫色镁反应。用浓硫酸溶矿样，加数滴乙醇点燃，显绿色硼火焰；在压碎的矿样与钼酸铵混合物中加入浓硝酸则出现鲜明黄色的磷反应。

四、X光粉晶分析

表2列出硼磷镁石之X光粉晶数据，并列J. C. P. D. S25—1155卡片德国产硼磷镁石的分析数据以资对比。

从X光粉晶数据可以看出，我国所产与德国产之硼磷镁石粉晶数据很相近。然而，

我国矿物学家彭志忠所测该矿物X光粉晶数据较B. Л. Вахрамеева等^[3]的数据准确，并比J. C. P. D. S卡片所列数据测定时间早了七年。可见，彭氏的数据在当时（1968）是最准确的数据。

X光粉晶数据经指标化计算晶胞参数¹⁾： $a_0=9.710 \text{ \AA}$ ， $b_0=7.553 \text{ \AA}$ ， $c_0=9.922 \text{ \AA}$ ， $\beta=97^\circ 06'$ ，这与国外的数据^[4] $a_0=9.81 \text{ \AA}$ ， $b_0=7.62 \text{ \AA}$ ， $c_0=10.10 \text{ \AA}$ ， $\beta=97^\circ 24'$ 相比，数据均略偏低。

1) 此项工作系张建洪副教授所作。

五、差热分析

将硼碳镁石矿样作差热分析,见图1。图中列出苏联产硼碳镁石差热曲线^[5]以资对比。

我国产硼碳镁石的差热曲线上清楚地呈现一个放热峰和一个吸热谷。292℃的吸热谷形态宽广且极陡。该低温吸热效应为矿物结晶水和结构水(OH)⁻脱失吸热所致;635℃的放热峰是脱失结晶水和结构水后的非晶质物质重新结晶放热造成的。

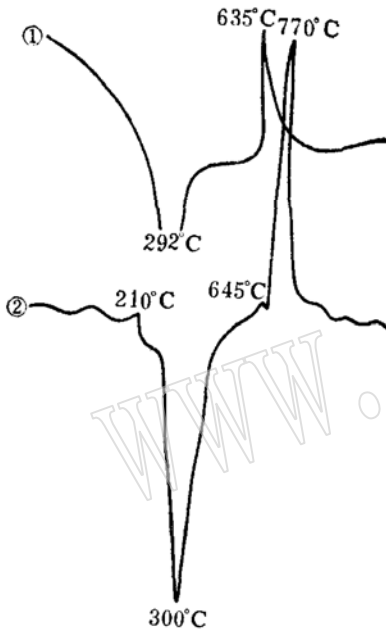


图1 硼碳镁石差热曲线

Fig.1, Diagram of the Differential Thermal Analysis of Lueneburgite

- ①我国产, 张家口中心化验室邵殿信分析, 1968,
②苏联产^[5]

从图中可以看出,本样品分析结果与A. B. Осинский的资料^[5]相对比,吸热谷和放热峰温度均偏低。

六、红外吸收光谱

硼碳镁石矿样作红外吸收光谱分析。样品制备用KBr压片法,用样5毫克,KBr 200毫克,谱线图在PE—783型仪器上记录。图2为本样品的红外吸收光谱谱线图,并与

德国莫因克的该矿物谱线图^①对比之。

从图2可以看出,我国产与德国产硼碳镁石的谱线图基本吻合,仅前者数据略偏低。对我国产硼碳镁石谱线图可以作如下分析^{[6][7]}: 1325cm⁻¹(弱)、1284cm⁻¹(强)、1184cm⁻¹(强)的谱带可能是由硼酸根(B—O三角形配位和B(O, OH)₄四面体配位)引起的; 3506cm⁻¹、3433cm⁻¹、3399cm⁻¹(强)、3232cm⁻¹(强)、3135cm⁻¹、2989cm⁻¹谱带可能是由(OH)引起的; 1663cm⁻¹为H₂O的谱带; 1122cm⁻¹(强)、1074cm⁻¹(强)、1019cm⁻¹(强)、580cm⁻¹、540cm⁻¹谱带可能是磷酸根引起的; 975cm⁻¹、897cm⁻¹、836cm⁻¹、786cm⁻¹、704cm⁻¹也可能是由BO₃与B(O, OH)₄硼酸根引起的。一些未解释的谱带有665cm⁻¹、640cm⁻¹、523cm⁻¹、466cm⁻¹、396cm⁻¹(强)、342cm⁻¹、319cm⁻¹(强)、299cm⁻¹(强)、268cm⁻¹、260cm⁻¹(强)、2644cm⁻¹和2373cm⁻¹。

七、成因讨论

硼碳镁石在本区不同钻孔中的产出都具有一定的层位,即产于作为芒硝和白钠镁矾矿层顶底板的泥质钙芒硝中。在该层中还发现有一定数量的贝壳遗体,这可能是硼磷镁石形成时磷的来源。钻孔岩芯观察表明,该矿物原生的可能性极大。光谱分析资料也证明了这一点。硼磷镁石和作为原生矿物的钙芒硝所含微量元素是极为相似的。

对泥质钙芒硝进行化学分析表明,B₂O₃的含量仅有0.02—0.06%。硼磷镁石不象A. A. 伊万诺夫指出的那样,与深埋的母液渗过含盐粘土的作用有关^[2],而很可能是卤水中含量低微的硼与磷以及镁共同作用而生成的。

野外大量地质观察表明,硼酸盐的共生

① 辽宁地质局实验室编矿物红外光谱卡片6.53。

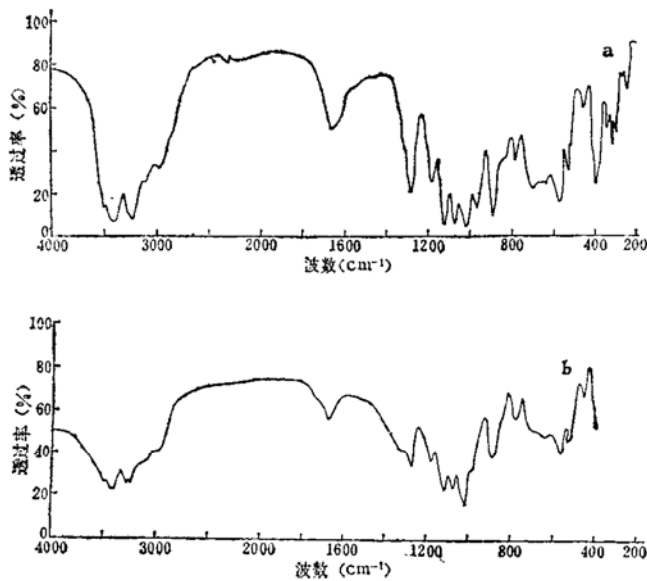


图2 硼磷镁石的红外吸收光谱图

Fig.2, Diagram of the Infrared Spectrum of Lueneburgite

a、为德国莫因克产硼磷镁石谱线图, b、为我国产硼磷镁石的谱线图。化工地质研究院冯惠华、林和平分析, 1983。

关系是很复杂的, 从石膏、硬石膏、钙芒硝、岩盐始, 直至钾盐止, 其间都有硼酸盐存在。因此, 硼不一定象钾、溴、锂一样聚集于浓缩的卤水中。硼磷镁石在泥质钙芒硝中的发现便是一个证明。

从硼磷镁石的成因特征出发, 笔者认为,

硼酸盐矿物的形成, 不仅取决于溶液中硼的浓度, 而且也取决于其它因素, 例如, 硼的沉淀剂—钙和镁离子的浓度。

郭宗山研究员和洪大卫审阅文稿并提出宝贵意见, 钱自强高级工程师、张建洪副教授和宣之强、曹开春、刘建生工程师在本文写作过程和矿物测试工作中给予了指导和帮助。特此, 一并致谢!

参 考 文 献

- [1] 谢先德等, 1965, 硼酸盐矿物, 科学出版社, 第132—136页。
- [2] 北京地质学院情报室和矿床教研室译, 1965, 钾盐专辑(第二辑), 中国工业出版社, 99。
- [3] Вахрамеева В. А. и Воронова М. Л., 1960, Люнебургит из Кара-Болад-Гол и Узды-су. Тр. ВНИИГ, вып. 60, с. 330—336。
- [4] Christ C.L. & Clark J.R. Am. Min. 38, 1953, 912。
- [5] Осипская А. В. Тр. ВНИИГ, 1960, 60, 326。
- [6] Richard A. Nyquist and Ronald O. Kugel, 1971, Infrared Spectra of inorganic compounds, Academic press New York and London, 48—59, 223。
- [7] [英] V. C. 法默编, 应育浦等译, 1982, 矿物的红外光谱, 科学出版社, 176。

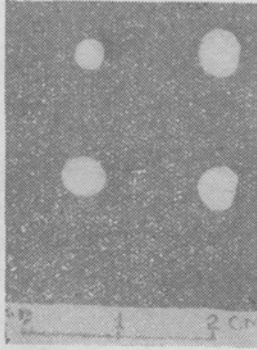
Lueneburgite, a Mg—P Borate, Discovered from a Mirabilite Deposit in Shansi, China

Wei Dongyan

Abstract

Lueneburgite (Mg—P borate) was discovered in 1968 by the author, in spite of its rarity as from a mirabilite deposit in Shansi, China. Different methods of identifications have been performed on the mineral for its mineralogical aspects with such as microscopic and SEM determinations, and spectral, microscopic laser spectral, chemical, differential thermal and infrared spectral analyses. It is

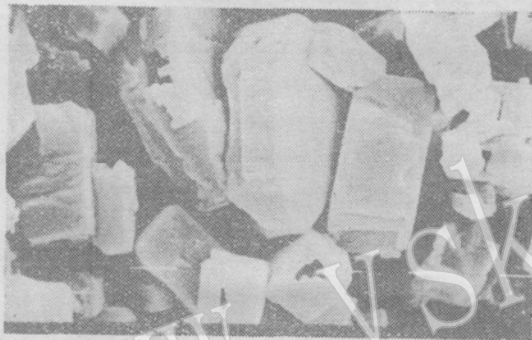
demonstrated that the Mg—P borate, formula $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, occurs as spherical aggregate and exhibits a diversity in morphology, with cell parameters $a=9,710 \text{ \AA}$, $b=7,553 \text{ \AA}$ and $c=9,922 \text{ \AA}$, and $\beta=97^\circ 06'$. The strongest lines in the powder diffraction pattern are 5,00(10), 2,97(10), 4,87(9), 2,83(9), 3,25(8), 3,03(8) and 1,943(7), and the main infrared absorption bands, 3399, 3232, 1663, 1122, 1074 and 1019 cm^{-1} .



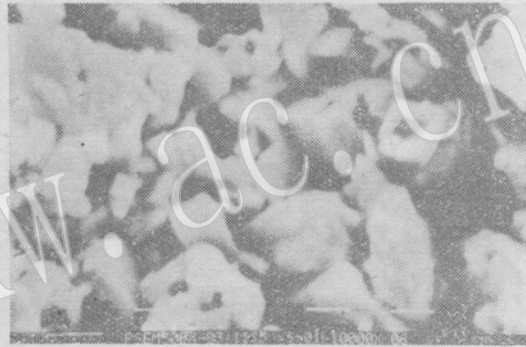
1



2



3



4

图版说明

图版 I-1：硼磷镁石的球状集合体。

图版 I-2：硼磷镁石的假六边形板状晶体，扫描电镜， $\times 10000$ 。

图版 I-3：硼磷镁石沿 a 轴延长之晶面完好的自形晶，扫描电镜， $\times 10000$ 。

图版 I-4：硼磷镁石晶体中空之“白状”骸晶，扫描电镜， $\times 10000$ 。