

老挝甘蒙省钾镁盐矿床中微量硼矿物的鉴定和准确定名

高翔 蔡克勤 彭强 方勤方 李代荣 邸迎伟 秦红

(中国地质大学 科学研究院, 北京 100083)

摘要:以老挝甘蒙省钾镁盐矿床 ZK318 钻孔的含矿段(下盐层)为研究对象,对其开展了微量硼矿物的鉴定研究工作,以完善矿床的矿物组合类型。全岩样品的 XRD 初步结果给出,在顶部钾盐岩层中含有少量方硼石。为了进一步全面鉴定硼矿物的种类,对全岩样品溶解后得到的不溶物多晶集合体进行 XRD 分析,结果表明,不溶物中的硼矿物主要为方硼石(55%),其次为三斜晶系 3A 型氯硼钙石(15%)。3A 型氯硼钙石在全岩样品中的含量不足 1%,属微量矿物,因低于 XRD 的检出限,故在全岩样品的 XRD 图谱中无该矿物的衍射峰出现。此外,对三斜晶系 3A 型氯硼钙石的中文准确命名进行了讨论,指出中文定名应与国际惯例一致,即废除副水氯硼钙石(parahilgardite)一词,定名为 3A 型氯硼钙石(hilgardite-3A)以体现结构的细微差别,同时达到中文命名规范统一的目的。因此,该矿床中的硼矿物为少量方硼石和微量 3A 型氯硼钙石。

关键词:微量硼矿物的鉴定 准确定名 钾镁盐矿床 老挝甘蒙省

中图分类号:P575

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2012)06-0885-06

Identification and precise naming of trace boron minerals in the potassium-magnesium salt deposit of Khammouan Province, Laos

GAO Xiang, CAI Ke-qin, PENG Qiang, FANG Qin-fang, LI Dai-rong, DI Ying-wei and QIN Hong
(Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The potassium-magnesium salt deposit of Khammouan Province in Laos is located in the eastern part of Khorat Basin. The main salt minerals of the deposit are halite, sylvite, carnallite and anhydrite, and the boron minerals in the deposit are of small or even trace amounts. The identification of trace boron minerals in the lower salt layer of ZK318 borehole in the deposit was studied in order to complete the mineral assemblage type. Chemical analyses show that the content of boron is related to the type of salt minerals, and that according to the distribution characteristics of boron, the lower salt layer can be divided into five layers in upward succession, i. e., halite layer → sylvite layer → carnallite layer → thin halite layer → upper sylvite layer. According to the linear relationship between the content of boron and the salinity of brine, carnallite, as the last evaporative product of halide brine, should have the highest content of boron theoretically. However, the boron value of the upper sylvite layer is up to 890.78×10^{-6} which is higher than that of the carnallite layer, indicating that boron in the upper sylvite layer came not only from sea water but also from deep hydrothermal solution and that there exist small amounts of boron minerals in this layer. Preliminary XRD analytical results of bulk rock samples show that there is a small amount of boracite in the upper sylvite layer. In order to identify the type of boron minerals accurately, the authors conducted XRD analysis of insoluble substances collected through the soluble experiment

收稿日期:2012-05-22;修订日期:2012-06-08

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973(2011CB403004));中农矿产资源有限公司资助项目

作者简介:高翔(1971-),女,博士,副教授,从事矿物学的教学和科研工作,E-mail: xgao@cugb.edu.cn

of bulk rock samples. The result shows that the boron minerals in insoluble substances are mainly boracite (55%), and subordinately anorthic hilgardite-3A (15%). Hilgardite-3A belongs to trace mineral because its content is less than the detection limit of XRD (1%) so that there is no diffractive peaks in the XRD pattern of bulk rock samples. In addition, the Chinese name of anorthic hilgardite-3A is discussed in this paper. It is pointed out that the precise Chinese naming should follow the international conventions. Therefore, the name parahilgardite is cancelled and replaced by the name hilgardite-3A so as to reflect the slight difference between the mineral structures, i. e. the difference between this mineral and another anorthic polymorph 1A. This modification is consistent with the Chinese naming norms. Therefore, small amounts of boracite and trace hilgardite-3A (anorthic) exist in the potassium-magnesium salt deposit of Khammouan Province, Laos.

Key words: identification of trace boron minerals; precise Chinese naming; potassium-magnesium salt deposit; Khammouan Province, Laos

硼是地壳中典型的非金属元素,在分布上具有不饱和性,在分配上具有亲石性,能与氧形成最稳定的化合物,但不能与其他元素以类质同像替代的形式进入晶体。自然界中,硼的迁移途径和富集作用很特殊,也非常复杂,从岩浆作用到表生作用,从内生条件到外生条件下,硼的氧化物都有可能形成工业富集,因此,硼矿物几乎存在于地质旋回的所有阶段。作为易溶元素,硼主要存在于水圈及上地壳沉积岩系中,海相沉积物、大洋热液蚀变玄武岩及海水是硼的主要载体 (Chaussidon & Jambon, 1994), 其中海相沉积物中的 B 含量为 $55 \times 10^{-6} \sim 130 \times 10^{-6}$ (Higgins and Shaw, 1984)。另外,海水中的硼含量与海水盐度呈线性关系,因此,将硼含量作为古盐度分析的指标是符合客观实际的 (李国胜等, 1992)。

通常,硼矿物的简易鉴别方法是:将硼试剂 (1, 2, 5, 8-四羟基蒽醌)滴在样品上,若有硼存在,则显示蓝色 (何法明等, 1985)。该法给出的只是样品是否含硼的信息,却无法对硼矿物的种类给出定性结果。油浸法可鉴定盐类矿物的种类,即在偏光显微镜下,通过观察样品颗粒的贝壳线与浸油折光率来进行矿物的鉴定 (王嘉荫, 1954)。但油浸法要求样品颗粒具有一定大小,以保证镜下能清楚地观察到贝壳线的变化。此外,对矿物进行快速准确性分析的常规方法是粉末 X 射线衍射 (XRD),因为每种结晶物质都有其特有的衍射花样,所以根据样品中各矿物晶体的特征衍射花样可准确判断矿物相的存在。但粉末衍射法也有其局限性,首先要求样品量至少为 500 mg,其次混合样品中各矿物相的含量需大于 1% (质量分数),因为仪器的检测限为 1%,否则仪器将无法检测出其相应的衍射峰。

本文所研究的硼矿物来自老挝甘蒙省钾镁盐矿床 ZK318 钻孔的含矿段,即下盐层。矿床的地质背景及采样情况详见高翔等 (2012),在此不再赘述。样品中微量硼矿物的存在,已为元素分析中硼含量的高值所证实 (高翔等, 2012)。前期的研究结果 (高翔等, 2012) 得出,该矿床含矿段的主要矿石矿物为钾石盐、光卤石、石盐和少量硬石膏。硼矿物在该矿床中的含量则是少量、甚至是微量的,故不易给出硼矿物的种类。为了对该矿床开展系统的矿物学方面的研究,在现有条件下,极有必要对矿床中存在的少量或微量矿物种类进行准确鉴定和定名,以完善含矿段的矿物组合类型。为了查清硼矿物的种类,本文采用粉晶 X 衍射 (XRD) 对 56 个全岩样品中的硼矿物进行了鉴定和准确定名,以真实反映并完善该矿床含矿段盐类矿物的组合类型。

1 实验方法和条件

本文使用的 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 为日本理学公司的 D/Max-RC 型,实验在中国地质大学 (北京) 粉晶 X 射线衍射室完成,实验条件为: $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 石墨单色器,管压 40 kV,管流 100 mA,连续扫描,步长 0.02° ,狭缝系统 $\text{DS} = \text{SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.3 \text{ mm}$,扫描范围为 $3^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$ 。用玛瑙乳钵将样品磨至 325 目,装在玻璃凹槽样品座中压制成平板状待测。

含矿段原样的微量元素硼分析在中国地质大学 (北京) 等离子质谱实验室完成,采用质谱分析,仪器为美国热电公司的 X-series 质谱仪,检出限 $> 0.05 \times 10^{-6}$ 。

2 微量硼矿物的鉴定

2.1 样品中微量元素 B 含量特征

样品中微量元素硼的化学分析结果见图 1。含矿段(下盐层)岩芯由下至上可被分为 5 层：盐岩层(326.87~312.87 m)→钾盐岩层(311.72~309.86 m)→光卤石岩层(308.91~283.28 m)→薄层盐岩层(282.59~280.59 m)→顶部钾盐岩层(279.67~272.67 m)。(高翔等 2012)，各层的 B 含量特征见表 1。

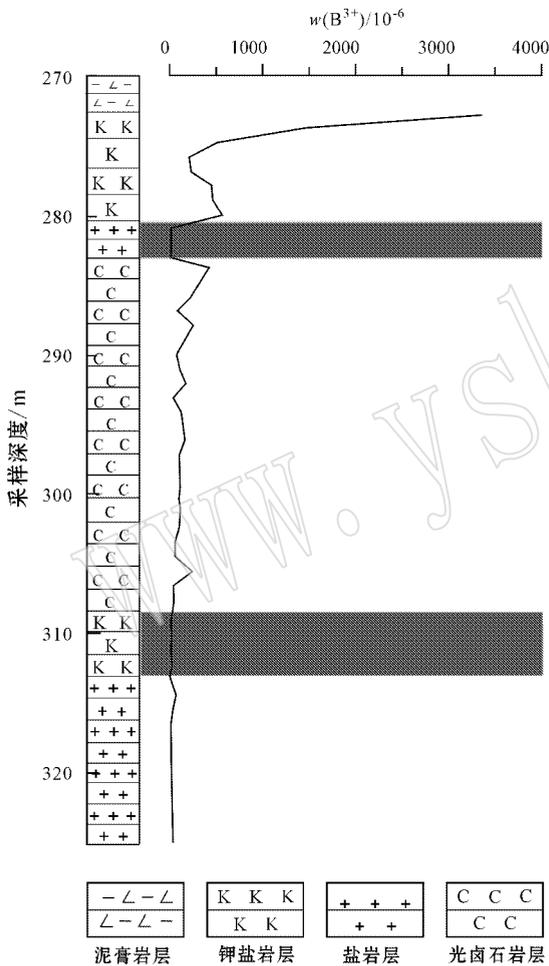


图 1 下盐层样品硼含量的变化曲线

Fig. 1 Curve of boron content variation in lower salt layer samples

由图 1 和表 1 知，样品中 B 含量均值从底部盐岩层(石盐)的 12.7×10^{-6} → 钾盐岩层(钾石盐)的 15.16×10^{-6} → 光卤石岩层(光卤石)的 126.70×10^{-6} ，呈现出逐渐升高的趋势，表明硼含量与卤水盐度呈正比。理论上光卤石层应具有最高的 B 含量，但在光卤石沉积之后，湖泊曾经历过一次短暂的淡水补给，导致湖泊卤水浓度降低，处于相对淡化期，析出薄层石盐，随后卤水又继续浓缩至顶部钾石盐析出，使顶部钾石盐层的 B 含量(均值 890×10^{-6})远远高于其下的光卤石岩层，表明顶部钾盐岩层的 B 除来源于海水外，还有深部热液的重要贡献。与其他层相比，顶部层钾盐岩应更有条件赋存硼矿物。鉴于此，可将其作为硼矿物研究的重点层位。

2.2 硼矿物的 X 射线衍射分析和准确定名

2.2.1 全岩样品的 X 射线鉴定

含矿段 56 个全岩样品的矿物相定性和半定量粉晶衍射结果显示，下盐层矿石矿物组合类型简单，以石盐、钾石盐和光卤石为主，其中石盐含量 35%~100%，钾石盐含量 0~55%，光卤石含量 0~45%。此外，还含少量硬石膏(0~5%)和少量方硼石(0~5%) (高翔等 2012)。其中，少量方硼石矿物只在光卤石岩层和顶部的钾盐岩层中出现，且顶部钾盐岩层中方硼石的含量高于光卤石岩层，这与元素分析中硼含量的分布特征相一致。

采用粉晶 X 射线鉴定矿物时所遵循的原则是，衍射图谱上至少出现某一矿物晶体的 3 条强特征峰时，才能确定其存在。顶部钾盐岩层的某一全岩样品的 XRD 图谱(图 2a)显示，该样品中含石盐和钾石盐，而方硼石的衍射峰只有两条，横坐标 2θ $25^\circ \sim 31^\circ$ 之间经局部放大后可清晰地看到方硼石的两条特征峰的面网间距 d 值为 3.493 \AA 和 3.025 \AA (图 2b)，分别对应方硼石的两个面网： (202) 和 (004) 。由纵坐标衍射强度知，这两条衍射峰的强度较弱，表明该矿物在全岩样品中的含量并不多，加之其他晶面的衍射能力弱，故无法见到其他衍射线。但通过这两条特征衍射峰，可初步判断方硼石的存在。

表 1 含矿段各层 B 含量特征

$w_B/10^{-6}$

Table 1 Characteristics of boron content of each layer in lower salt layer samples

分层(由下至上)	底部盐岩层	钾盐岩层	光卤石岩层	薄层盐岩层	顶部钾盐岩层
B 含量范围	1.40~64.60	2.87~27.04	14.32~420.20	3.08~18.97	206.60~3 294.00
B 含量均值	12.70	15.16	126.70	9.71	890.78

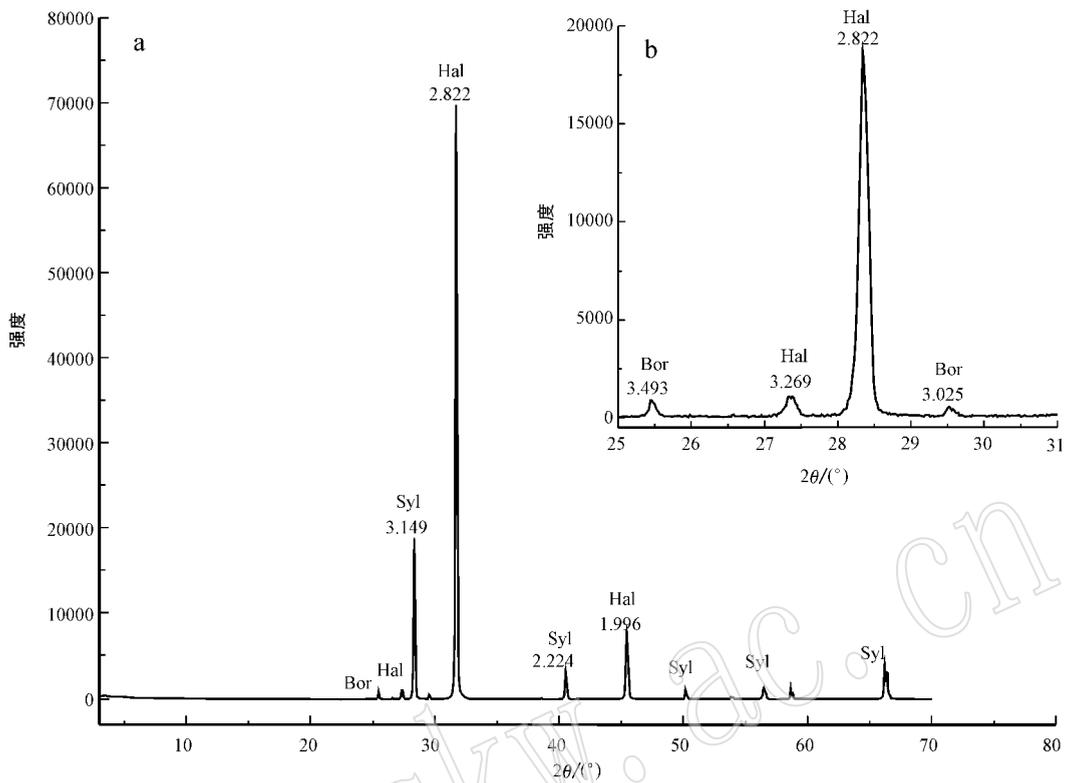


图 2 顶部钾盐岩层全岩样品中方硼石的衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of boracite in upper sylvite layer

a—全岩样品的衍射; b—方硼石衍射的局部放大

a—XRD pattern of bulk rock sample; b—locally magnified XRD pattern of boracite

2.2.2 不溶物多晶集合体中硼矿物的 X 射线鉴定

为进一步验证样品中方硼石和其他硼矿物的存在,称取顶部钾盐岩层中 B 含量高的样品 10 g,放在 100 mL 烧杯中,加入去离子水,令其溶解并反复冲洗,获得不溶物。烘干后的不溶物约 0.5 g,为淡红色的多晶集合体,颗粒细小,双目镜下观察单颗粒粒度均不足 1 mm。将不溶物样品在玛瑙乳钵中研磨用于 XRD 分析。

由不溶物多晶集合体的图谱(图 3)可知,矿物组合类型复杂,共有 7 个物相:方硼石、三斜晶系的 hilgardite-3A(因化学成分含氯离子的特点,译为 3A 型氯硼钙石)、石英、高岭石、滑石以及极少量的蒙脱石(?)和赤铁矿(?)。其中方硼石和三斜晶系 3A 型氯硼钙石是主要矿物。

不溶物中方硼石和 3A 型氯硼钙石形成的衍射峰列于表 2。方硼石在样品中共出现的 17 条衍射峰,3A 型氯硼钙石有 14 条衍射峰。分别将其与国际粉末衍射中心(ICDD)的标准方硼石 JCPDS 卡片(卡片号 49-1806)和标准 3A 型氯硼钙石卡片(卡片

号 11-0403)进行对比,发现在标准卡片衍射强度大于 10 的衍射峰中,样品中方硼石的 17 条衍射峰和标准卡片匹配极好,包括所有特征峰和强峰(表中以*标记);三斜晶系 3A 型氯硼钙石的标准卡片给出强度均大于 10 的衍射峰数据共 17 条,不溶物中 3A 型氯硼钙石的 14 条衍射峰与标准卡片中相应的峰匹配很好,包括特征峰,而标准卡片中 3 条强度较弱的峰,即 4.970、4.030 和 4.230 Å 在本次测定的图谱没有出现,应该是不溶物中 3A 型氯硼钙石含量较少的缘故,但 14 条衍射峰已足以证明三斜 3A 型氯硼钙石的存在。因此,本次衍射分析结果证实了不溶物多晶集合体中确实存在方硼石和三斜晶系 3A 型氯硼钙石。

根据 X 衍射结果得出的各矿物半定量估算结果,主要矿物为方硼石(55%),其次为 3A 型氯硼钙石(15%)。此外,还含少量石英(5%)、高岭石(10%)和滑石(10%)。同时还怀疑存在极少量蒙脱石(3%)和赤铁矿(2%)。因为在图 3 中,这两种矿物均只出现 1 条特征峰,其面网间距 d 值分别为 13.50

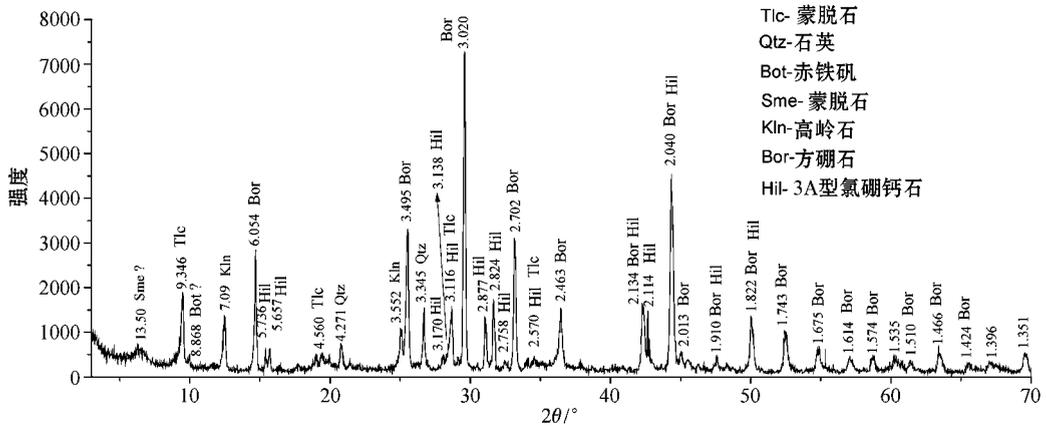


图 3 顶部钾盐岩层样品中不溶物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of insoluble substances in upper sylvite layer

表 2 不溶物样品中硼矿物的 XRD 实测值与其国际标准值的对比 (相对强度大于 10 的衍射峰)

Table 2 A comparison between observed data of boron minerals in insoluble sample and international standard data (when relative intensity values for peaks are higher than 10)

boracite (方硼石) $Mg_3B_7O_{13}Cl$		hilgardite-3A (3A 型氯硼钙石) $Ca_2B_5O_8(OH)_2Cl$	
标准 d 值/ \AA (JCPDS 号 49-1806)	实测 d 值/ \AA	标准 d 值/ \AA (JCPDS 号 11-0403)	实测 d 值/ \AA
6.050	6.054	5.740*	5.763
3.505*	3.495	5.660*	5.657
3.024*	3.020	4.970	—
2.705*	2.702	4.030	—
2.468	2.463	4.230	—
2.137*	2.134	3.160*	3.170
2.044*	2.042	3.140	3.138
2.017	2.013	3.120*	3.116
1.913	1.910	2.870*	2.877
1.825*	1.822	2.830*	2.824
1.746*	1.743	2.755	2.758
1.677	1.675	2.560	2.570
1.616	1.614	2.128*	2.134
1.575	1.574	2.108*	2.118
1.513	1.510	2.033*	2.042
1.467*	1.466	1.914*	1.910
1.425	1.424	1.819*	1.822

注：* 为衍射的特征峰和强峰。

\AA 和 8.868\AA 赤铁矾的存在可能是导致样品呈现淡红色的原因。由上可知, 硼含量高的顶部钾盐岩层中确实存在硼矿物, 且方硼石是主要的硼矿物, 证实了全岩样品中少量方硼石确实存在, 还存在一定量的三斜晶系 3A 型氯硼钙石。由于 3A 型氯硼钙石在全岩样品中的含量是微量的, 以 X 射线衍射仪的分析精度 ($>1\%$) 无法检测到, 但通过对大量全岩样品的水溶性实验去除可溶性盐类矿物后, 硼矿物等非可溶性矿物的浓缩聚集可利于进一步的分析和鉴定。

2.2.3 三斜晶系 3A 型氯硼钙石 (hilgardite-3A) 的准确定名

关于三斜 3A 型氯硼钙石 (hilgardite-3A) 的中文准确定名是值得提及的, 因为国际粉末衍射中心 (ICDD) 所提供的 JCPDS 卡片中, hilgardite 的结构有单斜晶系和三斜晶系两种, 其中三斜晶系有两个多型: hilgardite-1A 和 hilgardite-3A, 本文发现的即为 hilgardite-3A (A-anorthic, 三斜晶系的简称)。关于单斜和三斜晶系的区别, Chose & Wan (1977) 曾就发现于美国路易斯安娜 Choctow 盐丘中的 hilgardite 进行晶体结构方面的研究时指出, hilgardite 和 parahilgardite 分别是 m 点群和 l 点群对称的经典例子, 并给出 hilgardite 为单斜晶系, 空间群为 Aa ; 而

parahilgardite 为三斜晶系,空间群为 $P1$,以此区别 JCPDS 卡中两种不同结构的 hilgardite,但并未就三斜晶系的两个多型进行区分。1985 年,Chose 又指出,从单胞尺寸和空间群而言,三斜晶系羟硼钙石(tyretskite)具有与氯硼钙石(hilgardite)相似的晶体结构,唯一不同的是羟硼钙石(tyretskite)中的 OH^- 替代了氯硼钙石(hilgardite)中的 Cl^- 。考虑到羟硼钙石(tyretskite)和氯硼钙石(hilgardite)结构及多型特征,国际矿物学会新矿物命名委员会就其进行新的命名,即废除 parahilgardite 作为三斜晶系的名称,1A 多型采用 1A 型氯硼钙石(hilgardite-1A),3A 多型为 3A 型氯硼钙石(hilgardite-3A),废除单斜晶系的氯硼钙石(hilgardite)一名,改为 4M 型氯硼钙石(hilgardite-4M);三斜晶系羟硼钙石(tyretskite)的结构因与 1A 型氯硼钙石相同,故将其称为 1A 型羟硼钙石(tyretskite-1A)以示对应。

值得注意的是,上个世纪 70 年代末,国家地质总局在考察泰国呵叻盆地钾镁盐矿床时,于其盐类矿物组合中鉴定出少量副水氯硼钙石(parahilgardite)的存在,且给出的 XRD 衍射数据和化学式与本文 3A 型氯硼钙石(hilgardite-3A) (JCPDS 号 11-0403) 的完全一致(国家地质总局赴泰国考察组,1979)^①。80 年代,在我国云南江城勐野井的钾盐岩中亦发现少量副水氯硼钙石(颜仰基等,1981)^②;此外,何法明等(1985)在盐类矿物鉴定工作方法手册中将 parahilgardite 命名为 3A 型氯硼钙石。考虑到 parahilgardite 早已废除,因此将三斜晶系 hilgardite-3A 的中文命名为 3A 型氯硼钙石,以符合国际惯例,并达到中文命名统一的目的。

3 结论

通过对老挝甘蒙省钾镁盐矿床 ZK318 钻孔含矿段的研究可知,该矿段岩芯顶部钾盐岩层 B 含量异常高,均值为 890.78×10^{-6} ,远远大于光卤石岩层的 B 含量,表明该层位应存在少量硼矿物。全岩样品的 XRD 结果初步判断,在顶部钾盐岩层中含有少量方硼石。为了进一步全面鉴定硼矿物的种类,对全岩样品进行溶解性实验,将其中的不溶物多晶集合体进行 XRD 精细分析,结果表明,不溶物中的硼矿

物主要为方硼石(55%),其次为三斜晶系 3A 型氯硼钙石(15%)。该 3A 型氯硼钙石在全岩样品中属微量矿物,其含量不足 1%,低于粉晶 X 射线衍射的检出限,因此在全岩样品的 XRD 图谱中无该矿物的衍射峰出现。因此,该矿床中的硼矿物为少量方硼石和微量三斜晶系 3A 型氯硼钙石。此外,对三斜晶系 3A 型氯硼钙石的中文命名进行讨论,指出中文定名应遵循国际惯例,废弃曾用名 parahilgardite,以 3A 型氯硼钙石(hilgardite-3A)代表三斜晶系氯硼钙石的 3A 多型,1A 型氯硼钙石(hilgardite-3A)为 1A 多型,以体现晶体结构的细微差别,同时,也符合中文命名规范统一的目的。

References

- Chaussidon M and Jambon A. 1994. Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical implication [J]. *Earth-Planet. Sci. Lett.*, 121: 277~291.
- Chose S. 1985. A new nomenclature for the borate minerals in the hilgardite ($\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$)-tyretskite ($\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) group [J]. *American Mineralogist*, 70: 636~637.
- Chose S and Wan C. 1977. Hilgardite and parahilgardite piezoelectric zeolite type phases [J]. *Nature*, 27: 594~595.
- Gao Xiang, Cai Keqin, Li Dairong, et al. 2012. Mineralogical and geochemical characteristics and genesis of the potassium-magnesium salt deposit in Khammouan Province, Lao [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 31(4): 578~588 (in Chinese with English abstract).
- He Faming, Liu Shichang, Bai Chongqing, et al. 1985. *The Manual of Salt Minerals Identification Method* [M]. Beijing: Chemical Industry Press (in Chinese).
- Higgins M D and Shaw D M. 1984. Boron cosmochemistry interpreted from abundances in mantle xenoliths [J]. *Nature*, 308: 172~173.
- Li Guosheng and Yang Rui. 1992. Objections to boron as a facies indicator [J]. *Lithofacies Paleogeography*, 4: 41~45 (in Chinese with English abstract).
- Qian Ziqiang, Qu Yihua and Liu Qun. 1994. *Potash Deposits* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Wang Jiayin. 1954. *Transparent Mineral Identification by Oil Immersion Method* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).

附中文参考文献

- 高翔,蔡克勤,李代荣,等. 2012. 老挝甘蒙省钾镁盐矿床含矿段的矿物学和地球化学特征及成因 [J]. *岩石矿物学杂志*, 31(4): 578~588.
- 何法明,刘世昌,白崇庆,等. 1985. *盐类矿物鉴定工作方法手册* [M]. 北京: 化学工业出版社.
- 李国胜,杨锐. 1992. 对硼作为相标志的异议 [J]. *岩相古地理*, 4: 41~45.
- 钱自强,曲一华,刘群. 1994. *钾盐矿床* [M]. 北京: 地质出版社.
- 王嘉荫. 1954. *油浸法透明矿物鉴定* [M]. 北京: 科学出版社.

① 国家地质总局赴泰国考察组. 1979. 泰国钾盐地质考察报告(内部资料).

② 颜仰基,康承林,袁敬阁,等. 1981. 云南思茅凹陷勐野井组盐类矿床特征及成钾条件分析(内部资料).