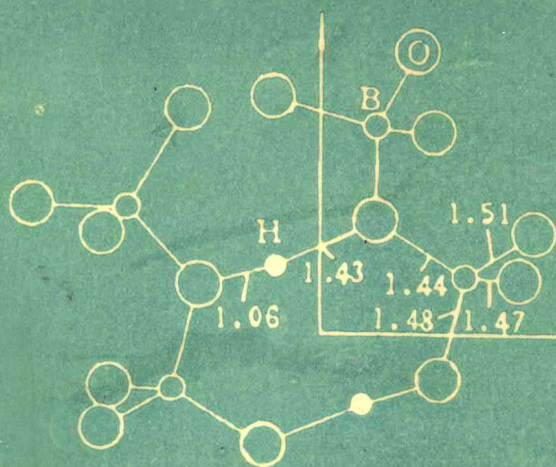


硼酸盐矿物物理学

MINERAL PHYSICS OF BORATES

谢先德 查福标 等编著



地震出版社

硼酸盐矿物物理学

谢先德 查福标 等编著



地震出版社

1993

(京)新登字095号

内 容 提 要

本书根据近年来我们的工作成果以及国内外有关资料编著而成。书中描述了硼酸盐矿物的晶体化学特征,并提出了一个新的晶体化学分类,重点阐述了几种比较有效的研究硼酸盐矿物的矿物物理方法及应用这些方法取得的成果,包括核磁共振,红外光谱,拉曼光谱以及分子轨道理论计算。最后还简要叙述了硼酸盐矿物的结构和物理性质。

本书是目前有关硼酸盐矿物学和矿物物理学方面系统而详细的资料总结,可作为地质矿物学工作者在科研和教学工作中参考。

硼 酸 盐 矿 物 物 理 学

谢先德 查福标 等编著

责任编辑: 宋炳忠

*
地 震 出 版 社 出版、发行

民族学院南路9号(100081)

华南理工大学印刷厂印刷

*
797×1092 1/16 11印张 272千字
1993年11月第一版 1993年11月第一次印刷
印数 0001—1500

ISBN 7—5028—1045—5/P·632

(1426) 定价:15.00元

目 录

绪言	(1)
第一章 硼酸盐矿物晶体结构概述	(3)
§ 1.1 硼酸盐矿物晶体结构特征	(3)
§ 1.2 硼酸盐的基本结构单元	(9)
主要参考文献	(12)
第二章 硼酸盐矿物物理研究方法	(14)
§ 2.1 核磁共振	(14)
§ 2.2 矿物的振动光谱	(15)
§ 2.3 分子轨道理论	(21)
主要参考文献	(25)
第三章 硼酸盐矿物的核磁共振谱	(27)
§ 3.1 ^{11}B 宽线 NMR 研究	(27)
§ 3.2 硼酸盐矿物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱研究	(30)
§ 3.3 国内研究现状	(31)
参考文献	(33)
第四章 硼酸盐矿物的振动光谱研究	(34)
§ 4.1 适合于振动光谱研究的硼酸盐矿物晶体化学分类	(34)
§ 4.2 硼酸盐矿物振动光谱的理论分析	(34)
§ 4.3 硼酸盐矿物的振动光谱特征	(41)
主要参考文献	(66)
第五章 硼酸盐矿物的分子轨道理论研究	(67)
§ 5.1 平衡几何构型(键长键角)的计算	(67)
§ 5.2 力常数与振动频率的计算	(71)
§ 5.3 电子密度变化图	(72)
§ 5.4 结合能的计算	(73)

§ 5.5 轨道能的计算·····	(73)
§ 5.6 激发能的计算·····	(76)
§ 5.7 四极耦合常数的计算·····	(76)
§ 5.8 其它·····	(78)
参考文献 ·····	(78)
第六章 硼酸盐矿物的晶体化学分类 ·····	(80)
§ 6.1 几种已知的硼酸盐矿物晶体化学分类·····	(80)
§ 6.2 硼酸盐矿物新的晶体化学分类·····	(81)
主要参考文献 ·····	(89)
第七章 硼酸盐矿物的结构和物性简述 ·····	(90)
§ 7.1 岛状结构硼酸盐矿物·····	(90)
§ 7.2 群环状结构硼酸盐矿物 ·····	(105)
§ 7.3 链状结构硼酸盐矿物 ·····	(121)
§ 7.4 层状结构硼酸盐矿物 ·····	(130)
§ 7.5 架状结构硼酸盐矿物 ·····	(137)
§ 7.6 未分类矿物 ·····	(142)
附录 I 部分硼酸盐矿物的原子占位表 ·····	(144)
附录 II 矿物名称缩引 ·····	(164)
英文摘要 ·····	(169)

CONTENTS

PREFACE	(1)
Chapter 1 INTRODUCTION TO THE CRYSTAL STRUCTURAL OF BORATES	(3)
§ 1.1 Crystal structural Charecteristics of Borates	(3)
§ 1.2 The Fundamental Building Blocks of Borates	(9)
Main References	(12)
Chapter 2 SEVERAL MINERAL PHYSICS METHODS USED IN STUDYING BORATES	(14)
§ 2.1 Nuclear Magnetic Resonance	(14)
§ 2.2 Vibrational Spectroscopy	(14)
§ 2.3 Molecular Orbital Theory	(21)
Main References	(25)
Chapter 3 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE OF BORATES	(27)
§ 3.1 Wide-line NMR of ^{11}B in Borates	(27)
§ 3.2 MAS NMR of Borates	(30)
§ 3.3 Domestic Research Situation	(31)
References	(33)
Chapter 4 VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF BORATES	(34)
§ 4.1 A Crystal Classification of Borates Which Suited to the Vibrational Spectroscopic Study of Borates	(34)
§ 4.2 Theoretical Analyses of the Molecular Vibration of Borates	(34)
§ 4.3 Vibrational Spectroscopic Charecteristics of Borates	(66)
Main References	(66)
Chapter 5 MOLECULAR ORBITAL STUDY OF BORATES	(67)
§ 5.1 Calculation of Optimized Geometries	(67)
§ 5.2 Calculation of Force Constants and Vibrational Frequencies	(71)
§ 5.3 Calculation of Deformation Electron Density Maps	(72)

§ 5. 4	Calculation of Forming Energies	(73)
§ 5. 5	Calculation of Orbital Energies	(73)
§ 5. 6	Calculation of Excited Energies	(76)
§ 5. 7	Calculation of Quadrupole Coupling Constants	(76)
§ 5. 8	Others	(78)
References		(78)
Chapter 6	CRYSTAL CLASSIFICATION OF BORATES	(80)
§ 6. 1	Several Known Crystal Classifications of Borates	(80)
§ 6. 2	A New Crystal Classification of Borates	(81)
Main References		(89)
Chapter 7	BRIEF DESCRIPTION OF THE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF BORATES	(90)
§ 7. 1	Minerals with Isolated Polyanion	(90)
§ 7. 2	Minerals with Grouped Polyanion	(105)
§ 7. 3	Minerals with Chained Polyanion	(121)
§ 7. 4	Minerals with Sheet Polyanion	(130)
§ 7. 5	Minerals with Network Polyanion	(137)
§ 7. 6	Unclassified Minerals	(142)
Appendix I	POSITIONAL COORDINATES OF BORATES	(144)
Appendix II	INDEX	(164)
ABSTRACT (in English)		(169)

绪 言

矿物学是地质学的基础学科。它的研究对象是天然和人工合成的矿物。传统的矿物学研究是以结晶化学和晶体光学为基础的,目的是为了鉴定矿物和确定其化学组成和基本的物理化学性质。在应用方面则侧重于矿物化学的研究,目的是提取和利用其中的有用元素,而对矿物的物理性能,特别是近代物理性能则较少注意。

六十年代以来,矿物物理学作为一门新兴的边缘学科逐步形成。它以量子力学和固体物理学的基本理论和先进的实验技能来研究矿物,探讨矿物的热、光、电、磁、声和力学等性能的本质,通过矿物光谱、波谱等特性的测量,并用近代量子理论,如晶体场理论,能带理论和分子轨道理论的分析,研究矿物的化学键、电子能态、精细结构和原子配位状态,以探讨矿物的结构及其物理性能之间的相互关系,并研究在不同的状态下和物理场作用下矿物中所产生的新结构、新效应、新性能的机理以及物质的微观运动过程。使矿物学的研究由表及里,由宏观到微观,进入一个新的发展阶段。

硼酸盐矿物是含氧盐矿物中的一类,该类矿物的晶体结构具有其独特性。正硼酸盐与其它标准盐的差别不大,它们的晶体结构中都具有 $[\text{BO}_3]$ 或 $[\text{BO}_4]$ 。但除在自然界产出的还远较正硼酸盐为常见的各种多硼酸盐晶体格架中,有着与其它标准盐类不同的,更为复杂的配阴离子存在。这种配阴离子团系由硼—氧三角形和硼—氧四面体彼此以不同的方式联结起来的,因而产生了与硅酸盐相类似的带有负电荷的阴离子群、环、链、层和骨架等。但是,当我们较仔细地比较了硼酸盐和硅酸盐结构特征以后,仍可以看出它们之间在允许 $(\text{OH})^{1-}$ 群进入的可能性、各种类型配阴离子联结方式及其类质同象置换等许多方面存在着很明显的区别。硼酸盐矿物晶体结构的这种特殊性引起了国内外晶体学家们的极大兴趣。近三十年来,硼酸盐矿物晶体结构的研究发展极为迅速,新的研究成果不断出现。从六十年代以来,我国学者彭志忠、叶大年等也开展了硼酸盐结构分析工作,并已取得了一定的成果。但总的看来,与其它含氧盐类相比,硼酸盐的晶体结构研究还欠深入和全面。

在硼酸盐矿物的晶体结构和晶体化学研究取得迅速发展的同时,国际上也开展了对硼酸盐的矿物物理研究,但由于硼酸盐矿物在晶体结构上的复杂性,要求的测试技术水平很严格,难度很大,故迄今有关这方面的成果虽时有报道,其中也包括我国学者彭文世、谢鸿森等对硼镁铁矿族的研究。但总的来说,研究的深度和系统性尚不够。近几年来,本书作者利用近代矿物物理技术对多年积累的采自我国、前苏联和德国的不同结构硼酸盐矿物样品进行了比较系统的矿物物理学研究。为探讨矿物晶格内原子团的振动和转动,我们作了大量的硼酸盐矿物的红外光谱和激光拉曼光谱的测试和分析研究;为探讨矿物中 ^{11}B 所处的结构位置,我们进行了硼酸盐矿物的核磁共振研究;为探讨矿物中杂质离子的电子跃迁,我们也尝试性地作了部分硼酸盐矿物的顺磁共振谱的初步测试。与此同时,我们还运用矿物物理学中难度很大,但很有发展前途的分子轨道理论的各种计算方法,特别是从头计算法和多重散射 $\text{X}\alpha$ 方法进行了较全面的计算和分析,提供了相当精度的硼氧原子簇的电子波函数,并由此计算出原子簇的平衡几何构型,力常数和振动频率,较圆满地解

释了矿物振动光谱的实验结果,还得到电子密度变化图等其它一些有关的性质,同时还讨论了矿物的键合特征。以上实验和理论分析结果,较大程度地丰富了硼酸盐矿物物理学的内容,也为进一步的深入探索奠定了较坚实的基础。

对硼酸盐矿物的研究除具有上述的重要理论意义外,还因硼本身是一种重要的战略资源,广泛应用于电讯工业、化学和医药工业、冶金工业、航空和国防工业上,而硼酸盐矿物本身又往往是良好的高技术固体材料,如硼酸盐矿物中的 ^{10}B 能强烈吸收中子,故在核反应堆中可作为链锁反应的控制器,并可应用于防护挡板中以防护中子流,因而对硼矿物的研究,特别是硼酸盐矿物的矿物物理学的研究, also 具有很重要的实际意义。

我国是最早发现和开采利用硼酸盐矿物的国家。自1957年以来,在我国相继发现了柱硼镁石—钠硼解石和柱硼镁石—库水硼镁石两种类型的盐湖硼矿床。无论从矿床的成矿条件、矿物组合、水化学类型及成矿年代来说,它们无疑都是国外没有发现过的。在内生成因硼矿床方面。解放以后在我国也找到了硼镁石—遂硼镁石和硼镁石两种类型的具有工业意义的新型内生硼矿建造。除此之外,在我国所发现的几处古泉式板硼钙石—钠硼解石矿床也是国外少有的矿床类型。

在硼酸盐矿物方面,我国发现了数种硼酸盐新矿物——水碳硼石、章氏硼镁石和多水氯硼钙石。此外,在国外极少见的柱硼镁石、多水硼镁石和库水硼镁石等镁硼酸盐矿物在我国产出则颇为丰富。

总之,我国是一个硼资源丰富的国家,但我国的硼酸盐矿物学和矿物物理学的研究工作还处于初期阶段。硼酸盐矿物学和矿物物理学是一个内容极为丰富、意义较为重要的研究领域,随着我国建设事业的蓬勃发展,在我们矿物工作者面前,正有许多重要课题和复杂任务,等待我们去完成。

为此,我们结合国内外的资料和作者们近年来的工作成果,编著了本书,以期为国内外同行在进行有关硼酸盐矿物研究时提供比较完整的参考资料。

本书是国家自然科学基金“硼酸盐的矿物物理和矿物谱学研究”课题的成果之一,是课题组成员通力合作的结晶。各章的编著人分别为:

- 绪 言: 谢先德
- 第一章: 谢先德 查福标
- 第二章: 查福标 彭文世 郭九皋 林传易
- 第三章: 郭九皋 查福标
- 第四章: 查福标 谢先德 彭文世
- 第五章: 查福标 林传易
- 第六章: 谢先德 查福标
- 第七章: 谢先德 查福标
- 附录 I: 查福标
- 附录 II: 查福标

本书最后由谢先德、查福标定稿。

由于作者的业务水平所限,书中的缺点和错误在所难免,我们衷心希望和欢迎读者批评指正。

第一章 硼酸盐矿物晶体结构概述

§ 1.1 硼酸盐矿物晶体结构特征

1. 在所有被研究过的硼酸盐矿物晶体格架中,每个 B^{3+} 离子总是处于三个或四个 O^{2-} 离子的包围中, O^{2-} 离子分布于围绕 B^{3+} 离子的三角形或者四面体的顶角上(图1. 1a, 1. 1b)。 $B-O$ 的平均原子间距在三角形和四面体配位中相应地为 1. 37 和 1. 47 Å。在个别情况下,如在方硼石的结构上,见到 $B-O$ 三角锥体,此时锥顶的 O 与中心 B 的距离增大到 1. 78 Å。

2. 在硼酸盐矿物晶体结构内, $B-O$ 三角形或者四面体除了可以为相互孤立的构造单位 $[BO_3]^{3-}$ 或 $[BO_4]^{5-}$ 外,还能通过顶角以各种方式相互紧密地联结起来,组成各种复杂的配阴离子,已知的 $B-O$ 空间联结形成有下列六种:

(1) 配阴离子为孤立的三角形 $[BO_3]^{3-}$ 或四面体 $[BO_4]^{5-}$,它们借助于金属阳离子而保持于晶体格架中。 $[BO_3]^{3-}$ 的结构类型主要见于无水正硼酸盐内,例如镁硼石 $Mg_3[BO_3]_2$, 锰硼石 $Mn_3[BO_3]_2$ (图 1. 2)等,在天然硼酸中则以 $B(OH)_3$ 三角形存在(图 1. 3)。 $[BO_4]^{5-}$ 结构类型主要以 $[B(OH)_4]^{1-}$ 的形式见于某些含水硼酸盐及含其它配阴离子的硼酸盐内(也有以单独的 $[BO_4]$ 存在,如硼钽石等),如氯硼钠石 $NaCl[B(OH)_4]$ (图 1. 4)等。在某些无水正硼酸盐格架中除有孤立的 $B-O$ 三角形或四面体外,还发现不进入硼氧配阴离子的附加 O^{2-} , F^{1-} , Cl^{1-} 和 $(OH)^{1-}$ 等离子及 $[AsO_4]^{3-}$ 等配阴离子存在,如硼钛镁石 $(Mg, Fe)_3Ti[BO_3]O_2$ (图 1. 5)等。

因此,具孤立的 $[BO_3]^{3-}$ 和 $[BO_4]^{5-}$ 结构类型的硼酸盐可以有以下三种情况:1) 无附加阴离子;2) 带附加 O^{2-} 、 F^{1-} 、 Cl^{1-} 、 $(OH)^{1-}$ 等阴离子;3) 带其它如 $[AsO_4]^{3-}$ 等配阴离子。

(2) 配阴离子根为两个具有公共顶点的硼氧三角形或四面体相互结合的孤立离子团 $[B_2O_5]^{4-}$ 或 $[B_2O_7]^{6-}$ (图 1. 1c, d)。具有上述两种配阴离子的硼酸盐为数不多,结构已测定的有遂安石(图 1. 6)、硼镁石和柱硼镁石(图 1. 7)。

(3) 配阴离子为三个、四个、五个或六个硼—氧三角形与四面体彼此以两个公共顶点相互结合组成的封闭的平面孤立环双环及三环(图 1. 8a, b, c, d, e, f)。目前发现的环的类型有三种,即①由三个三角形组成的 $[B_3O_6]^{3-}$ 和由一个三角形、两个四面体组成的 $[B_3O_8]^{7-}$ 两种三联单六元环(图 1. 8a, b);②由两个三角形、两个四面体组成的 $[B_4O_9]^{6-}$ 和由四个三角形、一个四面体组成的 $[B_5O_{10}]^{5-}$ 四联及五联双六元环(图 1. 8c, d);③由三个三角形和三个四面体连接而成的 $[B_6O_{13}]^{5-}$ 或由两个三角形和四个四面体组成的 $[B_6O_{15}]^{6-}$ 六连三元环(图 1. 8e, f)。具有这类环状结构类型的主要是碱金属和碱土金属的无水或含水硼酸盐。在其配阴离子内 O^{2-} 离子常部分地为 $(OH)^{1-}$ 所替代。具单环构型的如板硼钙石等,双环构型的如硼砂等,三环构型的如三方水硼镁石、硼硼镁钙石等。

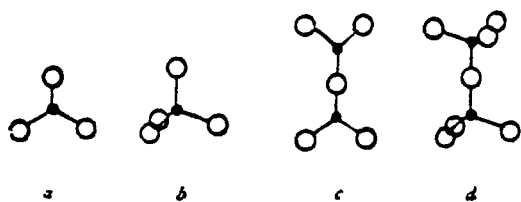


图 1.1 岛状及群状硼氧配阴离子基团
a $[\text{BO}_3]^{3-}$ 三角形; b $[\text{BO}_4]^{5-}$ 四面体;
c $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ 双三角形; d $[\text{B}_2\text{O}_7]^{6-}$ 双四面体

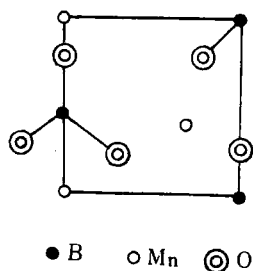


图 1.2 锰硼石的结构

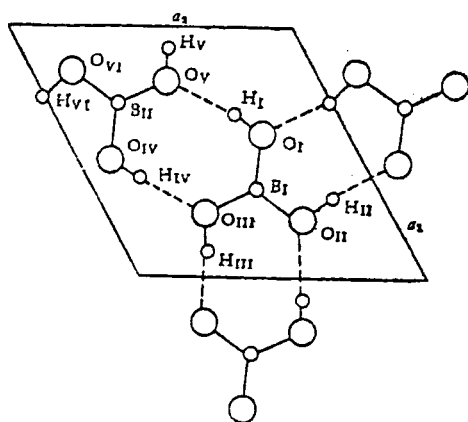


图 1.3 天然硼酸的晶体结构

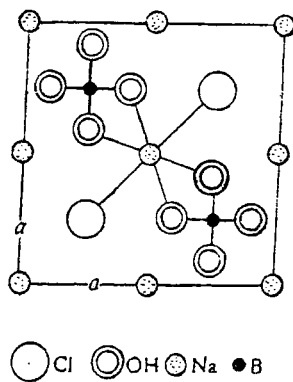


图 1.4 氯硼钠石晶体结构在
(001)面上的投影

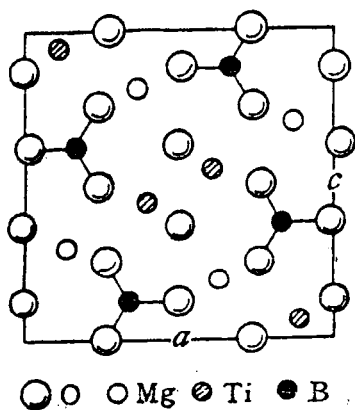


图 1.5 硼钛镁石的晶体结构

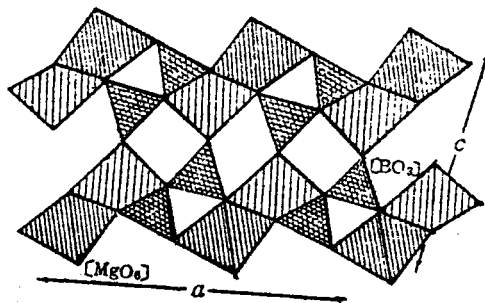


图 1.6 遂安石的晶体结构
(沿 b 轴的投影)

(4)配阴离子为硼—氧三角形与四面体相互结合的一维链。①图 1.9 表示由 W. H. Zaharissen 等测定的人造一硼酸钙晶体结构中的简单一维连续链,其组成和电价可用 $[\text{BO}_2]_n^-$ 来表示,式中 $n=\infty$ 。②图 1.10 和图 1.11 分别表示由两个三角形与一个四面体及由一个三角形与两个四面体在同一方向上结合而成的一维连续链。这两种链的组成和电价分别为 $[\text{B}_3\text{O}_6]_2^{2-}$ 和 $[\text{B}_3\text{O}_7]_2^{2-}$ 。③图 1.12 为由两个三角形和一个四面体组成的环与由一个三角形和两个四面体组成的环相间排列组成的一维链。具有一维连续链结构类型的除了一硼酸钙外全是含水硼酸盐,其配阴离子中 O^{2-} 离子常部分地为 $(\text{OH})^{1-}$ 所替代,例如单斜偏硼酸 $\text{H}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]$ 、硬硼钙石 $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和硼钠钙石 $\text{CaNa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及意水硼钠石 $\text{Na}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。

(5)配阴离子为二维的由硼氧三角形和四面体相互连接组成的结构层。如图硼镨石中,它是由三个硼氧三角形和三个硼氧四面体组成的(图 1.13)。这些配位多面体以顶端相连,且有一个氧原子为三个硼氧四面体所共有,而使该氧原子处于三个六元硼氧环组的中心,每一个环则由二个四面体和一个三角形组成。这样的硼氧骨干再以顶端相互连接形成 $[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]_2^{2-}$ 的二维连续结构层。阴离子和水分子位于这些连续层的空间内。相邻的结构层由通过水分子的氢键相互连接。而在基性硼钙镨石中的基本结构单元为 $[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6]^{4-}$,则由两个类似于图硼镨石中的基团 $[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]^{2-}$ 共用一个角顶组成,其中一个还与 $[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_2]^-$ 双三角共棱, $[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6]^{4-}$ 相互连接成层,层间由 2 个 $\text{Sr}-\text{OH}$ 键和剩余的氢键相连(图 1.14)

(6)配阴离子呈连续的三维四面体和三角形组成的骨架。如方硼石(图 1.15)和 γ -偏硼石(图 1.16)。

因此在对上述各种结构类型讨论的基础上,可以用表 1.1 来阐述硼酸盐晶体化学的一般轮廓。

3. 在很多硼酸盐的组成中存在有附加的阴离子 O^{2-} 、 F^{1-} 、 Cl^{1-} 和 $[\text{AsO}_4]^{3-}$ 等,这些阴离子为过量正电荷所中和。

在含水硼酸盐中,质子 H 按以下的次序与 O^{2-} 相连。首先与自由的 O^{2-} 连接成自由的 OH^- ,然后与 BO_4 中的氧相连,再与 $[\text{BO}_3]$ 结合,最后剩余的质子将与自由 OH^- 结合成 H_2O 分子。

4. 在含水硼酸盐化学成分内, H_2O 的含量往往对配阴离子内的 B—O 连结方式和配阴离子之间的相互联结形成,即晶体的结构类型起着很大的影响。由于水的减少,孤立的配阴离子可以以不同的方式聚集起来。

因此,当含水硼酸盐化学组分中的 $\text{RO}:\text{B}_2\text{O}_3$ 的比值相同而水分子数量逐渐减少时,B—O 阴离子按照电价原则可以以不同方式紧凑地聚合起来形成各种复杂的,具有低或中等负电荷的配阴离子根。这个过程伴随着基团骨架内部 B—O 键的断裂。

5. 复杂的硼配位多面体,可以与孤立的基团连接而发生畸变。如斜方水硼镁石(黄硼镁石)中 $[\text{B}_9\text{O}_{11}]$ 层与 $[\text{B}_2\text{O}_5]$ 相连(图 1.27,1.28)。

6. 孤立的 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ 基团或其聚合体,可以在硼酸盐中与其它多面体共存。如戈硼钙石(基团为 $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 层 + $[\text{B}(\text{OH})_3]$),水硼镨石(基团为 $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 层 + $[\text{B}(\text{OH})_3]$)。

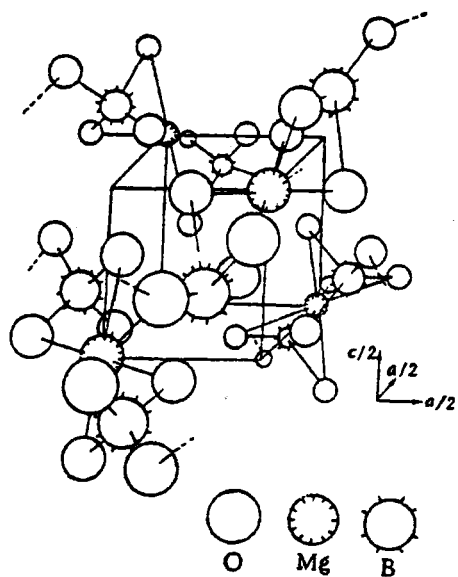


图 1.7 柱硼镁石的晶体结构

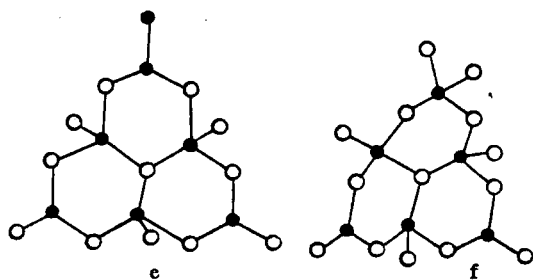
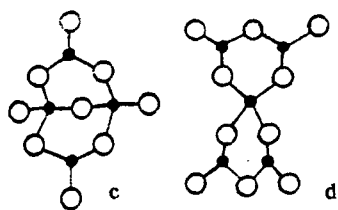
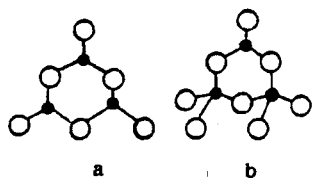


图 1.8 环状硼氧配阴离子

- a $[B_3O_6]^{3-}$ 三联单环 b $[B_3O_9]^{7-}$ 三联单环
c $[B_4O_9]^{6-}$ 四联双环 d $[B_5O_{10}]^{5-}$ 五联双环
e $[B_6O_{13}]^{8-}$ 六联三环 f $[B_6O_{15}]^{12-}$ 三联三环

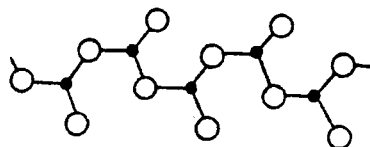


图 1.9 $[BO_2]_n^-$ 一维连续链

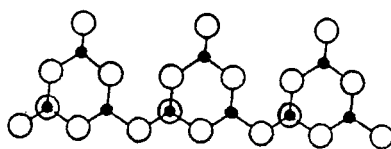


图 1.10 $[B_3O_6]_n^{3n-}$ 一维连续链

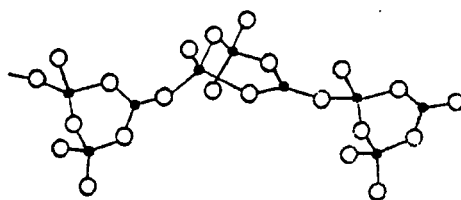


图 1.11 $[B_3O_7]_n^{5n-}$ 一维连续链

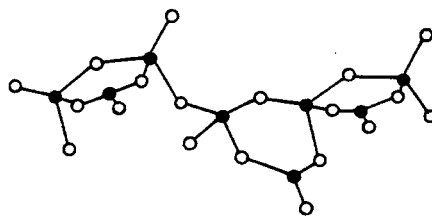


图 1.12 $[B_5O_{11}]_n^{7n-}$ 一维连续链

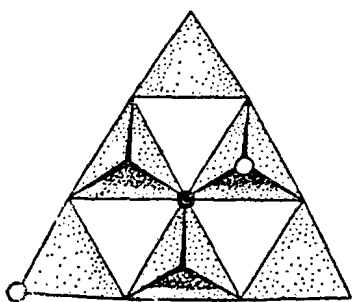


图 1.13 图硼硼石中 $[B_6O_9(OH)_2]^{2-}$ 配阴离子基团的理想图形
小空圆示(OH)

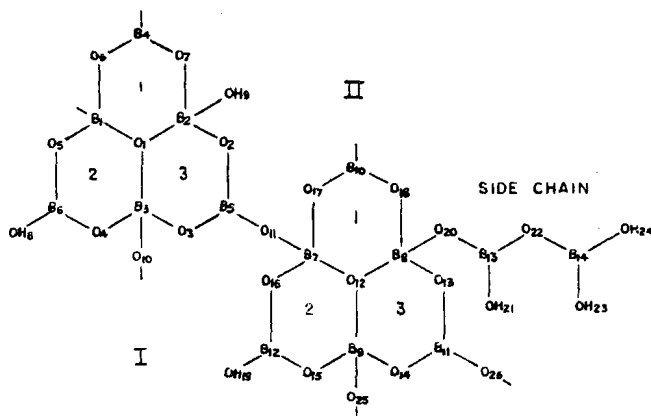


图 1.14 基性硼钙硼石中 $[B_{11}O_{20}(OH)_{16}]^{4-}$ 构型

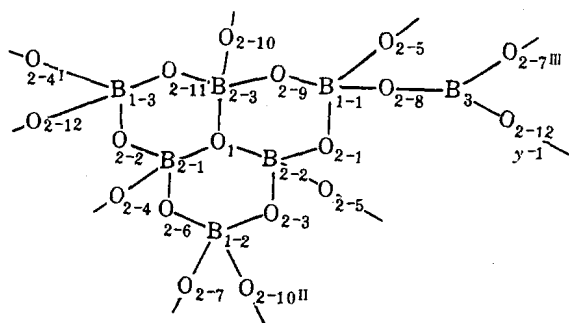


图 1.15 方硼石中 $[B_7O_{12}]$ 的构型

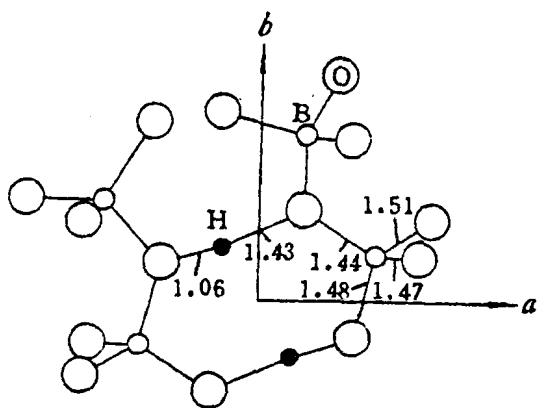


图 1.16 偏硼石的结构略图

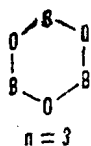


图 1.17 三元硼氧基团的 FBB

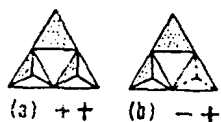


图 1.19 3 : Δ + 2T 的两个系列

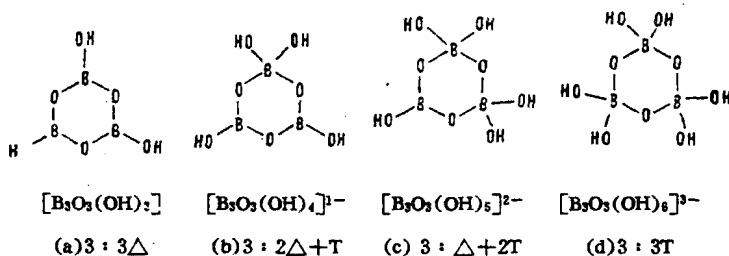


图 1.18 三元硼氧 FBB 的可能构成方式

7、在绝大多数无水及含水硼酸盐的配阴离子内, B^{3+} 被其它类质同象替换的情况较罕见,但这种置换在某些情况下(如高温和较大压力下)也有可能发生。

表 1.1 硼酸盐矿物的晶体化学特征

B : O	以 B 为 1 之 B : O 比值	配阴离子类型	配阴离子 的电荷	举 例
1 : 3	1 : 3	$[BO_3]$ 三角形	-3	锰硼石 $Mn_2[BO_3]_2$ 天然硼酸 H_3BO_3
1 : 4	1 : 4	$[BO_4]$ 四面体	-5	氯硼钠石 $Na_2[B(OH)_4]Cl$ 硼钽石 $Ta[BO_4]$
2 : 5	1 : 2.5	$[B_2O_5]$ 双三角形	-4	遂安石 $Mg_2[B_2O_5]$
2 : 7	1 : 3.5	$[B_2O_7]$ 双四面体	-8	柱硼镁石 $Mg[B_2O(OH)_6]$
1 : 2	1 : 2	$[B_3O_6]$ 三联单环	-3	三硼酸钾 $K_3[B_3O_6]$
3 : 8	1 : 2.87	$[B_3O_8]$ 三联单环	-7	板硼石 $Ca[B_3O_8(OH)_5] \cdot 4H_2O$
4 : 9	1 : 2.25	$[B_4O_9]$ 四联双环	-6	硼砂 $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$
5 : 10	1 : 2	$[B_5O_{10}]$ 五联双环	-5	水硼钠石 $Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$
6 : 13	1 : 2.17	$[B_6O_{13}]$ 六联三环	-8	三方水硼镁石 $Mg_2B_6O_7(OH)_6 \cdot 9H_2O$
6 : 15	1 : 2	$[B_6O_{15}]$ 六联三环	-12	砷硼镁钙石 $Ca_4MgAs_2B_{12}O_{22}(OH)_{12} \cdot 12H_2O$
1 : 2	1 : 2	$[BO_2]_n$ 链	-n	一硼酸钙 $Ca[BO_2]_2$
1 : 2	1 : 2	$[B_3O_6]_n$ 链	-3n	单斜偏硼酸 $H[B_3O_4(OH)_2]$
3 : 7	1 : 2.33	$[B_3O_7]_n$ 链	-5n	硬硼钙石 $Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$
5 : 11	1 : 2.2	$[B_3O_{11}]_n$ 链	-7n	硼钠钙石 $CaNa[B_3O_7(OH)_4] \cdot 3H_2O$
5 : 10	1 : 2	$[B_5O_{10}]$ 链	-5n	意水硼钠石 $Na_4[B_5O_7(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$
1 : 2	1 : 2	$[B_3O_6]_n$ 层	-3n	三硼酸钙 $Ca[B_3O_6](OH)$
6 : 11	1 : 1.83	$[B_6O_{11}]_n$ 层	-4n	图硼锶石 $Sr[B_6O_9(OH)_2] \cdot 3H_2O$
14 : 23	1 : 1.64	$[B_{14}O_{23}]_n$ 层	-4n	基性硼钙锶石 $(Sr, Ca)_2B_{14}O_{23} \cdot 8H_2O$
1 : 2	1 : 2	$[BO_2]_n$ 骨架	-n	立方偏硼酸 $H[BO_2]$
4 : 7	1 : 1.75	$[B_4O_7]_n$ 骨架	-2n	四硼酸锂 $Li_2[B_4O_7]$
5 : 8	1 : 1.6	$[B_5O_8]_n$ 骨架	-n	五硼酸钾 $K[B_5O_8]$
3 : 5	1 : 1.67	$[B_6O_{10}]_n$ 骨架	-2n	六硼酸铯 $Cs_2[B_6O_{10}]$
1 : 2	1 : 2	$[B_5O_{10}]$ 骨架	-5n	氯羟硼钙石 $Ca_2B_5ClO_9(OH)_2$
1 : 2	1 : 2	$[B_6O_{12}]_n$ 骨架	-6n	六硼酸锌 $Zn_2[B_6O_{12}O]$
7 : 12	1 : 1.72	$[B_7O_{12}]_n$ 骨架	-3n	方硼石 $Mg_3[B_7O_{12}OCl]$

附加阴离子的类质同象替换现象在硼酸盐矿物中并不普遍。唯一的例子是氟硼镁石和针六方石系列中 F^{1-} 与 $(OH)^{1-}$ 之间的类质同象替换。

在硼酸盐矿物中,同质多象的情况也是存在的。最突出的同质多象例子是多水硼镁石和库水硼镁石。它们的成分都是 $2Mg \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$,但前者属单斜晶系,空间群为 C_{2h}^5 —

$P2_1/c$,而后者属三斜晶系,空间群为 $C_1-P\bar{1}$ 。这两种矿物形成的环境相似,而且往往紧密共生。

由于温度的变化,同一硼酸盐可以出现低温相(α 相)和高温相(β 相)。如方硼石在 $<265^\circ\text{C}$ 时属斜方—假四方晶系,称 α 方硼石,当温度 $>265^\circ\text{C}$ 时则属等轴晶系,称 β 方硼石。

根据已有的结构分析资料来看,同质二象矿物或高温低温相矿物的晶体结构类型基本上还是相同的,只是在对称程度上或某些原子的占位上有些变化而已。

8. 具有孤立硼氧三角形结构类型的配阴离子 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 的大小远次于 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{AsO}_4]^{3-}$ 和 $[\text{VO}_4]^{3-}$ 等其它配阴离子,因此与它构成稳定结晶格架的阳离子以离子半径较小的三价阳离子为宜。属于这种阳离子的首先应数Al,其次为 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} ,它们常与小离子半径的金属阳离子(Mg^{2+} 、 Fe^{2+})形成基性盐。 Mg^{2+} 离子可与硼酸形成酸性和基性正盐,钙的正硼酸盐仅成复盐的形式存在。在少数情况下,电价较高,但离子半径较小的 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Ta^{5+} 和 Nb^{5+} 等金属阳离子也能与硼酸相结合,如硼钙锡矿等。具群状、环状、链状及层状结构的硼酸盐几乎都是多硼酸盐,且多为含水化合物。多硼酸盐中因 O^{2-} 常被 $(\text{OH})^{1-}$ 替换,故金属阳离子则以一价的碱金属和二价的碱土金属元素为主,即除离子半径较小的 Mg^{2+} 外,尚有离子半径较大的 Ca^{2+} ($1.04\text{ \AA}$)、 Sr^{2+} ($1.20\text{ \AA}$)、 Na ($0.98\text{ \AA}$)和 K^{1+} ($1.33\text{ \AA}$)等。

§ 1.2 硼酸盐的基本结构单元

硼酸盐矿物的晶体格架由硼氧多面体决定,每个硼氧多面体在矿物中可以认为是相对独立的单元,,这种相对独立的,决定矿物基体格架的多面体可以称为“基体结构单元”(Fundamental Building Block,简称为FBB)(Christ, 1977)。以下我们以FBB中含硼的个数 n 的不同阐述各种FBB可能的结构型式。

1.2.1 $n=1,2$

(1) $[\text{BO}_3]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 孤立存在时可记为 $1:\Delta$ (孤立的硼氧三角形)和 $1:\text{T}$ (孤立的硼氧四面体)。

(2) $n=2$ 时,为群状结构,两个 $[\text{BO}_3]$ 或 $[\text{BO}_4]$ 相连,结构型式为 $[\text{B}_2\text{O}_5]$ 和 $[\text{B}_2\text{O}_7]$;

无穷多个 $[\text{BO}_3]$ 或 $[\text{BO}_4]$ 相连,就可形成链状、层状和架状。

(3) $[\text{BO}_3]$ 或 $[\text{BO}_4]$ 连接成链,可写为 $1:\infty\Delta$ 或 $1:\infty\text{T}$ 。

(4) $[\text{BO}_3]$ 或 $[\text{BO}_4]$ 连接成层,可写为 $1:\infty_2\Delta$ 和 $1:\infty_2\text{T}$ 。

(5) $[\text{BO}_4]$ 连接成架状,可写为 $1:\infty_3\text{T}$ 。

(6) $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 相互连接成链,即 $2:\infty(\Delta+\text{T})$ 。

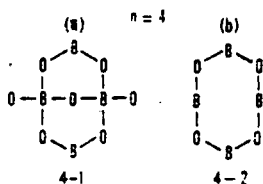


图 1.20 四元 FBB 的两个系列
(a) ++ (b) +-

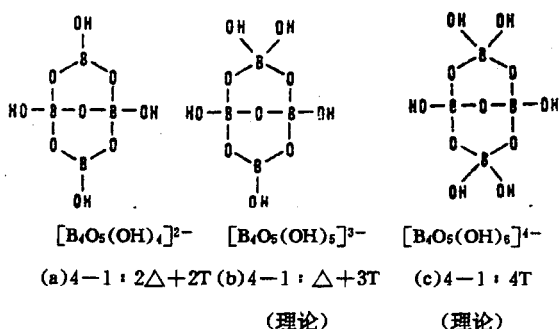


图 1.21 四元 FBB 4-1 的可能构成方式

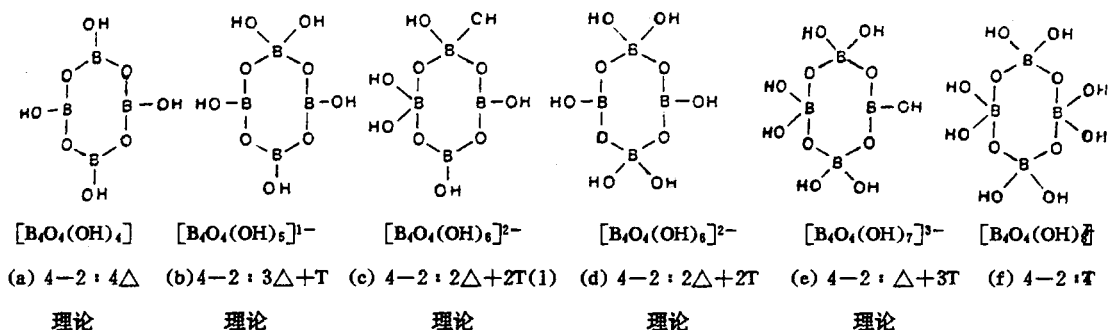


图 1.22 四元 FBB 4-2 的可能构成方式

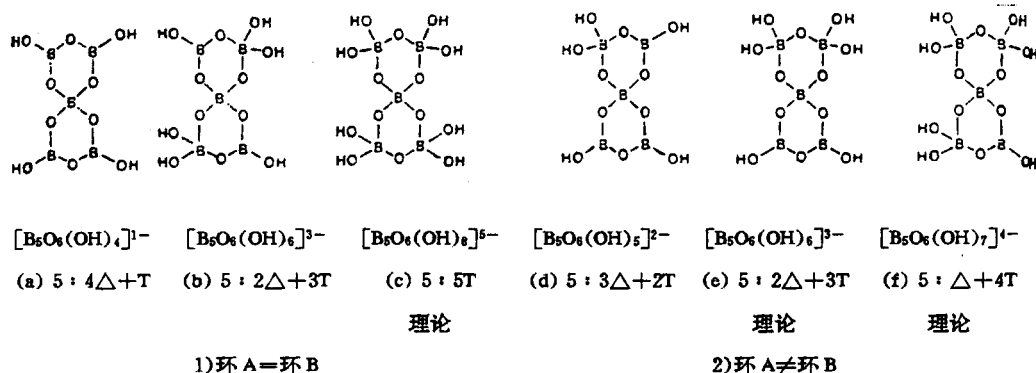


图 1.24 五元 FBB 的可能构成方式