

234495

硼酸盐矿物

謝先德 鄭綿平 劉來保 編著

(內部資料·注意保存)

科学出版社

中国科学院地質研究所
地質部礦床地質研究所

硼酸盐矿物

謝先德 郑綿平 刘来保 編著

(內部資料·注意保存)

科学出版社

1965

内 容 简 介

本书根据国内近几年来对硼酸盐矿物的研究成果及国外有关资料编写而成。书中简要地叙述了硼的地球化学、硼酸盐晶体结构、硼酸盐矿物的各种物理性质；提出了硼矿床的成因分类和硼酸盐矿物的结晶化学分类；介绍了硼酸盐矿物的鉴定和研究方法；阐述了我国新类型硼酸盐矿床。在各论中对 86 种硼酸盐矿物进行了较详细的描述，内容包括晶体结构、粉晶数据、结晶习性、物理性质、光学性质、化学成分、鉴定试验、热分析、用途、产地及产状、次生变化、人工合成以及矿物命名等方面。书末还附有硼酸盐矿物的光性鉴定表；X-射线粉晶鉴定表；天然硼酸、偏硼酸、硼氟酸盐、硼硅酸盐矿物鉴定表，可供有关工作同志鉴定硼矿物时查考。

本书是目前有关硼酸盐矿物方面的较系统而详细的资料总结，可供从事矿物、矿床、地球化学的科研、生产和教学工作参考。

硼 酸 盐 矿 物

(内部资料·注意保存)

谢先德 郑绵平 刘永保 编著

*

科学出版社出版

北京朝内大街 117 号

北京市书刊出版业营业登记证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行

*

1965 年 8 月第 一 版 开本：787×1092 1/16
1965 年 8 月第一次印刷 印张：16 1/2 插图：8
印数：1—500 字数：400,000

统一书号：13031·2169

本社书号：3304·13—14

定 价：3.00 元

前 言

我国不仅是最早发现而且也是最早开采硼酸盐矿物的国家。早在公元 1563 年我国硼砂就已出口国外,但是解放前,我国硼酸盐矿物的研究基本上处于空白阶段。解放以后,特别是 1958 年大跃进以来,国内不少单位都开展了硼酸盐矿物的研究工作,且已取得一些成果。迄今我国发现的硼酸盐矿物已近二十种(不包括硼硅酸盐),其中有两种是我国首次发现的新矿物。

虽然目前国内外已发现了八十余种硼酸盐矿物,但是除了在“丹納系統矿物学(II)”中见到有 43 种硼酸盐矿物及其它一些含硼矿物的較系統描述以外,目前在国外还没有一本专门叙述硼酸盐类矿物的书籍。“丹納系統矿物学(II)”一书收集了 1951 年以前的硼矿物资料,但其中有一些资料有错误或欠精确,尚待更正或加以补充。另外,在该书中缺少晶体结构、X-射线粉晶分析和热分析等数据。这对于硼矿物的鉴定和研究不能說不是一个缺陷。从 1951 年以来,国内外又发现了四十多种新的硼酸盐矿物,而且硼矿物的研究领域、研究方法也在不断扩大。不过这些新的研究资料都零星地分散于国内外出版的很多刊物中,查閱颇为不便。此外,由于我們对于不少硼酸盐矿物还欠熟悉,在野外和室内工作中,有时不免将一些含硼矿物遗漏或忽略过去。这固然与含硼矿物产出較少不易于識別有关,但是缺乏較完整的硼矿物研究的专门参考书籍也是一个重要原因。

鉴于上述情况,我們結合工作任务,收集了国内外有关硼酸盐矿物的文献资料,进行整理,同时綜合了近几年来我国产出的近二十种硼酸盐矿物的研究成果,編写成这本硼酸盐矿物的参考书,供有关方面同志参考。本书内容还不够完整,重点仅放在硼酸盐矿物方面,对其它含硼矿物,只列表予以簡要介紹;国内有关硼矿物的实验数据还不够多,尚有待于通过今后工作不断地加以补充。

本书为中国科学院地质研究所和地质部矿床地质研究所研究成果之一,由謝先德、郑綿平和刘来保三人合編。其中謝先德編写和整理第二章及第六章;郑綿平編写和整理第一章、第四章及第五章第一节和第四节;刘来保編写和整理第三章及第五章其它各节;第七章矿物各論由謝先德和刘来保合写和整理。本书最后由謝先德定稿。书中的附图均由中国科学院地质研究所繪图組及地质部地质科学研究所朱念秀同志清繪,部分照片由景式范同志拍摄。陶克捷、方磐、徐雪珍、刘文高、金文山等同志在本书編写过程中参加了部分工作。此外,中国科学院兰州地质研究所錢自強、中国科学院化学研究所閔霖生、地质部西北地质研究所肖金清等同志都曾分担了不少工作。沒有这些协助和支持,很难設想本书的編写能順利地完成。

由于我們的业务水平所限,书中的缺点和錯誤在所难免,我們衷心地希望和欢迎讀者批評指正。

目 录

前言	(iii)
緒言	(1)
一、硼的化学及地球化学概述	(4)
(一) 硼的物理化学性质	(4)
(二) 硼的地球化学特点	(4)
二、硼酸盐晶体结构概述	(14)
(一) 硼酸盐晶体结构特征	(14)
(二) 硼酸盐与硅酸盐晶体结构特征的比較	(21)
三、硼酸盐矿物的物理性质	(25)
(一) 光学性质	(25)
(二) 力学性质	(26)
(三) 热学性质	(28)
(四) 电学性质和发光性	(29)
四、硼矿床成因分类和矿物組合特征	(32)
(一) 硼矿床的成因类型和工业意义	(32)
(二) 重要硼酸盐矿床成因和矿物組合特征	(36)
(三) 我国新类型硼酸盐矿床的若干特征	(40)
(四) 我国新类型外生硼酸盐矿床与国内外有关硼矿床的对比	(45)
五、硼酸盐矿物的鉴定和研究方法	(47)
(一) 硼酸盐矿物野外研究方法簡述	(47)
(二) 簡易化学定性分析	(48)
(三) 显微鏡下研究	(51)
(四) 水浸法和酸浸法	(52)
(五) X-射綫分析	(53)
(六) 热分析法	(54)
(七) 紅外光譜及核磁共振研究	(57)
(八) 人工合成研究	(62)
六、硼酸盐矿物分类	(66)
(一) 几种已知硼酸盐矿物品体化学分类簡介	(68)
(二) 硼酸盐矿物新結晶化学分类	(70)
七、硼酸盐矿物各論	(75)

第一亚类 島状硼酸盐

1. 硼铝石族	(75)
---------	------

2. 鈦硼鐵礦族.....	(83)
3. 硼鈹石族.....	(96)
4. 硼鋁鎂石族.....	(101)
5. 五水硼鈣石族.....	(103)
6. 氣硼鈉石族.....	(105)
7. 水碓硼鈣石族.....	(110)

第二亚类 羣狀及環狀硼酸鹽

1. 蓬硼鈣石族.....	(115)
2. 硼鎂石族.....	(122)
3. 柱硼鈣石族.....	(136)
4. 水碓硼石族.....	(139)
5. 板硼石族.....	(142)
6. 硼砂族.....	(160)
7. 鉍硼石族.....	(172)
8. 意硼鈉石族.....	(178)
9. 白硼鈣石族.....	(180)
10. 基性硼鈣石族.....	(183)

第三亚类 鏈狀硼酸鹽

1. 鈣硼石族.....	(188)
2. 水硼鈹石族.....	(190)
3. 硬硼鈣石族.....	(193)
4. 貧水硼砂族.....	(200)
5. 比硼鈉石族.....	(204)
6. 鈉硼解石族.....	(206)

第四亚类 層狀硼酸鹽

1. 法硼鈣石族.....	(215)
2. 水氣硼鈣石族.....	(218)
3. 閃硼鈹石族.....	(224)

第五亚类 架狀硼酸鹽

1. 方硼石族.....	(233)
四种化学組成不明的硼酸鹽礦物.....	(239)

附表 1. 硼酸鹽礦物光性鑑定表.....	(242)
-----------------------	-------

附表 2. 天然硼酸、偏硼酸、硼氟酸鹽和硼硅酸鹽礦物鑑定表.....	(242后)
------------------------------------	--------

附表 3. 含硼礦物 X-射綫粉晶鑑定表.....	(244)
---------------------------	-------

附录 1. 附图索引.....	(250)
-----------------	-------

附录 2. 照片索引.....	(252)
-----------------	-------

附录 3. 英俄汉含硼礦物名詞对照.....	(253)
------------------------	-------

附录 4. 中文含硼礦物名詞索引.....	(256)
-----------------------	-------

后记.....	(257)
---------	-------

結 言

硼及其化合物的应用愈来愈广泛地被重视。近年来随着近代尖端科学的发展，硼的用途正在迅速扩展中，它广泛用于电讯工业、化学工业、火箭的新型高能燃料——各种硼烷等方面。

硼的化合物，特别是硼酸和硼砂，很久以前就已应用于国民经济各部门。在玻璃工业中它们可用来制造光学(B_2O_3 可使光谱的蓝色部分缩短)及化学器皿用的玻璃。

在陶瓷工业中，硼酸是制釉的原料之一；在金属器皿上用的搪瓷中加入硼砂就可使搪瓷的膨胀系数接近于金属的膨胀系数，与长石混合的白硼钙石可用来浸渍陶器，以使其不透水。

在纺织工业中，硼砂用来将几种矿物媒染剂固定在纺织物上。不久以前，还用过硼酸盐作去垢剂及漂白剂。硼砂可以作为油脂的溶剂，在缫丝过程中代替肥皂清洗蚕丝。

硼砂也可以用来鞣革、制备道林纸及作为电镀槽中的添加剂。

在颜料工业中，硼砂可用来制备珐琅的颜料及宝石绿等其它几种颜料。在几种清漆中也含有硼酸。在化粧品工业、橡胶工业和木材加工等方面也利用硼。

在医药工业中，由于硼砂及硼酸本身有消毒防腐的特征，故用作消毒及防腐剂。

近年来经苏联学者的研究，硼的化合物可以作为微量肥料而用于农业中。在土壤中缺乏硼化合物时就会大大降低下列一些经济作物的产量，如：亚麻、糖萝卜、豆科植物、烟草、橡胶植物以及一些饲料作物如三叶草、苜蓿、饲料萝卜等。硼酸酐还作为杀菌剂用于农业中。在畜牧业中，用微量的硼去饲养牲畜，可以很有效地增加牲畜的体重。

最近由于尖端技术的发展，硼已应用于一些新的工业部门，如冶金工业、航空工业和核子技术上。

在冶金工业方面，硼用来冶炼合金钢。十万分之几的硼进入钢中可部分或全部替换镍、锰、铬、钨等元素。在制造合金方面，硼与其它金属的合金能提高耐熔性和硬度。某些金属的硼化物在一些复杂的合金中被用来作喷气发动机和内燃气轮机上的高强度零件。在铜、铝合金中加万分之几的硼能提高导电性。氮和硼的化合物可作润滑剂，有一些如碳化硼(B_4C)可代替金刚石。在制造切割工具上对硼的需要不断增加，金属表面有硼时或用硼、铬合金保护，可大大增强耐磨性。

在航空工业中，可用来制备喷气发动机燃料，因为硼与氢、锂、铍的化合物放热很强(接近15000千卡/公斤)。这些化合物或直接作液态燃料应用或作为碳氢化合物燃料的组分来应用。此外锆及钛的硼化物(即锆化硼、钛化硼)应用于陶瓷工业，可制造喷气发动机的喷嘴。

在核子技术方面，同位素 B^{10} 能强烈吸收中子，故含有硼的化合物在原子反应堆中可作为链锁反应的控制棒，并可应用于中子防护挡板中以防热中子流。 BF_3 可用在中子计数器的记录装置内。

近代矿物晶体物理研究結果、証实有些天然硼酸盐矿物本身就是很有利用前途的新技术固体材料。陈列館中的硬硼鈣石較大晶体常沿其稜边堆集較多灰尘的現象早已为矿物学家所注意,而疑其具有焦电性(晶体在不同部位因温度变化而产生正負电荷)。近年来晶体物理学家的研究不仅証实了这一猜测,还发现硬硼鈣石具有鉄电性,因而引起矿物学和固体物理学工作者的重視,做了很多深入的研究工作,取得了积极的成果。因此,硼酸盐矿物的利用不仅在于它所含的有用元素硼,而且有些硼酸盐矿物本身也是很有利用前途的新固体材料。

对硼酸盐矿物的組成和成因研究可以为扩大硼矿物資源提供可靠的綫索,同时对于地质普查找矿、矿区的勘探评价及发展、矿石的綜合利用、选矿和冶炼,都具有重要意义。

硼酸盐矿物的研究不仅具有如上面所介紹的重大实际意义,而且具有很重要的理論意义。

矿物是自然界无机化学作用所产生的結晶化合物,因此矿物学的研究任务显然包括两个主要方面:一是研究矿物的化学組成、晶体結構、晶体化学和物理性質;一是研究矿物形成的物理化学过程。近几十年来,特别是近二十年来矿物学的发展也正是这两个方面:一是矿物晶体結構和晶体化学研究;一是矿物在控制条件下的人工合成实验;将这两个方面联系起来,从而对矿物成因进行研究。

硼酸盐矿物的晶体結構具有其独特性。正硼酸盐与其它标准盐的差別不太大,它們的晶体結構中都有孤立的絡阴离子 $[\text{BO}_3]^{-3}$ 或 $[\text{BO}_4]^{-3}$ 。但除正硼酸盐外,在自然界产出远較正硼酸盐为常見的各种多硼酸盐晶体格架中,有着与其它标准盐类不同的、更为复杂的絡阴离子的存在。这种絡阴离子系由硼-氧三角形和硼-氧四面体彼此以不同方式联結而成,因而产生了与硅酸盐相类似的带有負电荷的阴离子羣、环、鏈、层和骨架等。但是,当我们較仔細地比較了硼酸盐和硅酸盐結構特征以后,仍可看出它們之間在允許 $(\text{OH})^{-1}$ 羣进入的可能性、各种类型絡阴离子联系形式及其类质同象置換等許多方面存在着很明显的差別。硼酸盐晶体結構的这种特殊性引起了国内外晶体学家們的极大兴趣。近十年来,硼酸盐晶体結構的研究发展极为迅速,新的研究成果不断出現。我国近两年来也开始了硼酸盐結構分析工作,并已取得一定成果。但总的看来,与其它含氧盐类相比,硼酸盐的晶体結構研究,还欠深入和全面,因此,有很多工作尚待我們去开展。

硼酸盐矿物的物理性質,特别是电学性質和发光性質,目前研究得还很不够,而且研究得也不系統。但就已有的一些初步研究結果,就发现硬硼鈣石具有焦电性和鉄电性,方硼石則为一种反鉄电体。因此,开展硼酸盐矿物晶体物理的研究不仅能扩大我們对于結晶物質及与物理性質有关的基本知識,增加我們对晶体結構与物理性質关系的了解,而且能帮助我們扩大硼酸盐矿物作为固体材料的資源。

硼酸盐矿物,特别是表生硼酸盐矿物大都結晶十分完好,晶形非常美丽,对硼酸盐矿物晶体的研究无疑会給矿物形态学增加很多新的丰富內容。

硼酸盐矿物的形成温度和压力一般都比較低,所有表生硼酸盐矿物几乎都是在常温常压的条件下形成的。这就給我們在研究硼酸盐矿物的人工合成实验方面工作以很大方便,从而使我們更易于了解硼矿物形成的物理化学条件(温度、压力、介质的化学性質等),类质同象、同质多象关系及其控制因素,相互轉变、物相平衡关系及其控制条件等。

在 1951 年以前,已知的硼酸盐矿物只有 43 种,但是近十几年来,由于尖端技术的发

展,对硼的需要量急剧地增长,硼矿床及硼酸盐矿物的研究也取得了长足进展。新的硼酸盐矿物不断被发现(平均每年被发现 3—4 个新的硼酸盐矿物)。到目前含硼矿物已有 116 种,其中硼酸盐矿物 86 种,硼硅酸盐矿物 26 种,硼氟酸盐矿物 2 种,硼酸和偏硼酸矿物各 1 种。可以相信,随着硼矿资源勘探,硼矿床及硼矿物研究工作的深入和发展,新的硼酸盐矿物必然将会不断地被发现,硼酸盐矿物学的内容将更加丰富多彩。

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-库水硼镁石两种新类型盐湖硼矿床。无论从矿床的成矿条件、矿物组合、水化学类型及成矿时代来说,它们无疑都是国外所没有发现过的。在内生硼矿床方面,解放以后在我国也找到了硼镁石-透硼镁石和硼镁石两种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,我国发现了两种国外尚未发现过的新硼酸盐及硼碳酸盐矿物——章氏硼镁石和水碳硼石。此外,在国外极为少见的柱硼镁石、库水硼镁石等镁硼酸盐矿物在我国产出则颇为丰富。

总之,我国是一个地大物博的国家,我国硼矿床和硼酸盐矿物的研究工作还处于初期阶段。硼酸盐矿物学是一个内容极为丰富、意义较为重大的研究领域,随着我国社会主义建设事业的发展,在我们矿物工作者面前,正有许多重要课题和复杂任务,等待着我们去继续完成。

一、硼的化学及地球化学概述

(一) 硼的物理化学性质

硼是门捷列夫第二周期第三族首位的元素。在第三族中有硼、铝、镓、铟、铊，在这些元素中，除硼为非金属外，其它都是金属。硼的原子结构为 $+5|2)3)$ ，其在化合物中绝大多数为正三价。硼的阳离子半径 $R_{B^{3+}} = 0.2 \text{ \AA}$ 。在自然界已知的同位素有 B^{10} 和 B^{11} ： $B^{10} = 8.17:18.83 = 4.26$ 。这个比值在不同地区的矿物中分离出来的硼原子量也稍有变化^[23,24]：

矿物产地	平均原子量
美国加利福尼亚	10.843
意大利托斯卡那(Toscana)	10.823
小亚细亚	10.818

硼分品质和非品质两种，品质硼呈黑色，具金属光泽，比重 2.31，熔点 $2300^{\circ} \pm 300^{\circ} \text{C}$ ，沸点 2550°C ，硬度 9.3；非品质硼则呈黑色粉末，比重 2.45。硼的主要地球化学参数列如表 1。

表 1

序 数	元 素	原 子 量	比 重	原子容积	原子半径 (R_a)	离子半径 (R_i)	原 子 价
5	硼(B)	10.82	非品质 2.45, 晶 质 2.31	2.25	0.97	0.20	+3
电 离 势	离 子 势	能量系数 (ΔK)	价能量系数 ($B\Delta K$)	熔 点	沸 点	原子克拉克值	重量克拉克值
8.34	15.00	6.00	2.00	$2300^{\circ} \pm 300^{\circ} \text{C}$	2550°C	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$

单质硼在一般情况下是相当惰性的，在高温下，可与氧、氯、溴、硫和氮等元素化合。硼的价能量系数 $B\Delta K = 2$ ，这说明处于游离状态的硼离子存在的可能性是很小的。硼可生成络阴离子 $[\text{BO}_3]^{-3}$ 和较复杂的多硼酸离子—— $[\text{BF}_4]^{-1}$ 等^[10]。

(二) 硼的地球化学特点

1. 一般概述 硼是典型的亲石元素，与它形成化合物的元素也以亲石元素为主，如钾、钠、镁等，个别的为亲铁元素和亲铜元素如铁、铜等。硼主要与氧构成络阴离子，所以，硼在自然界绝大部分以含氧盐类矿物存在。作者根据所统计资料，把目前已知与硼形成化合物的元素列于表 2 (硼的 A. И. 查瓦里茨基地球化学表)。

由于硼离子(B^{3+})的半径小、变形能力弱、极化能力强(参看表 1)，因而在自然界中能形成稳定的络阴离子 $[\text{BO}_3]^{-3}$ ($\Delta K = 1.68$)、 $[\text{BO}_4]^{-5}$ ($\Delta K = 1$)。其盐类的特点是易于水解，并产生 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的沉淀。所以硼盐，特别是含钙和镁的盐，溶解度应较低，并易于被其它较强的天然酸，如硫酸($\Delta K = 0.68$)、碳酸($\Delta K = 0.78$)、磷酸($\Delta K = 1.50$)等所置换。

表 2

	H*																						
He	Li	Be	B	C	N	O	F																
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl																
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br						
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I						
Xe	Cs	Ba	Tr**	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At						
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U																	

* 黑体者代表能与硼构成天然矿物的元素;

** La = Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

2. 硼在地壳中的分布 硼的重量克拉克值为 3×10^{-4} [13], 根据最近某些硼研究者的意见 [17], 他们认为该数据偏低了。现将硼在各种主要的岩浆岩、沉积岩及海生动植物中的含量列于表 3 [11]。硼在主要海相淤泥中的含量列于表 4。

表 3

类 型	硼的平均含量(%)	资 料 来 源
超基性岩(纯橄岩等)	0.0001	A. П. 维诺格拉多夫(Виноградов)(1962)
基性岩(玄武岩、辉长岩等)	0.0005	同 上
中性岩(闪长岩、安山岩等)	0.0015	同 上
酸性岩(花岗岩、花岗闪长岩等)	0.0015	同 上
海相粘土	0.05	A. П. 维诺格拉多夫(1957)
海相铁矿	0.05	同 上
石灰岩	0.0005	同 上
砂岩	0.0004	同 上
土壤	0.001	A. П. 维诺格拉多夫
海生植物	0.15*	V. M. 戈尔德施密特(Goldschmidt)
海生动物	0.1—0.0003*	同 上

* 按灰分重量计。

表 4

海相淤泥类型	硼的平均含量(%)	资 料 来 源
咖啡色淤泥	0.01070	Л. 古良也娃(Гуляева) [18]
粘土质淤泥	0.00728	同 上
砂质淤泥	0.00474	同 上
钙质淤泥	0.00152	同 上

根据上述资料, 可见硼在沉积岩中, 尤其在现代海相淤泥、某些内陆湖泊淤泥和大陆土壤中, 硼的含量比岩浆岩为高。在海相淤泥富含硼份的原因, 是由于硼及其化合物容易溶解和聚集到海水中。在海水中的硼份易被吸附能力高的粘土所吸附或者与某些铁、锰、镁沉积物发生沉积。另外, 有机质的动植物易于吸取硼份, 这些动植物死后, 经腐烂分解而被聚集于海相沉积物中。

各种类型土壤中硼的平均含量近于 $1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ %, 高于地壳岩石中硼的平均

含量。无论是大陆土壤,还是湖泊淤泥,它们的硼含量因所处的区域地球化学位置不同而有较大差异。在地中海和环太平洋的成硼带^[2],其土壤和湖泥中硼的含量高于其它地区。

对于各种类型岩浆岩的含硼克拉克值,各研究者测定的数据是不尽相同的。A. И. 维诺格拉多夫根据 1952 年以前各研究者测定的数据,得出如下各类岩浆岩中硼的平均克拉克值(表 5)^[3]。

表 5

硼 含 量 (%)				资 料 来 源
超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩	
—	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	V. M. 戈尔德施密特(1932)
$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	—	$1.5 \cdot 10^{-3}$	T. G. 萨哈玛(Sahama, 1957)
—	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$	S. 兰德尔格伦(Landergren, 1945)
$5 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	S. R. 诺柯尔斯(Nockolds, 1948—1954)
—	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$	B. 瓦塞尔斯太因(Wasserstein, 1951)
—	$3 \cdot 10^{-3}$	—	$3 \cdot 10^{-3}$	P. H. 隆德尔加尔德(Lundergardh, 1946)
$4 \cdot 10^{-3}$ *	$1 \cdot 10^{-3}$ *	(?)*	$1.5 \cdot 10^{-3}$ *	

* 为平均值。

当时, T. G. 萨哈玛等人已注意到硼在基性岩中,特别是超基性岩中的含量特别高,其中又以蛇纹石化岩石最富集。因而产生了关于蚀变超基性岩中硼的来源问题^[3]。

但是,据最近重新计算结果(表 3),超基性岩中硼的含量最低,其次是基性岩。中性岩、酸性岩中硼的含量实际上是一致的。同一作者在数据上发生的上述矛盾,是与硼本身在各种不同的超基性岩和基性岩中的含量变化较大有关。同时,考虑到在年轻火山岩中含硼的特点(见下述),我们有理由认为: A. И. 维诺格拉多夫最近统计的若干岩浆岩中硼的克拉克值,并不是最后的结果。

硼在水圈中是具有代表性的元素,它在天然水中的含量也有很大变化。据统计材料^[6],硼的含量在含盐度不同的海水中为 0.83×10^{-4} — $9.32 \times 10^{-4}\%$,平均含量为 $4.5 \times 10^{-4}\%$ 。具有特征性的硼氯系数 $\left(\frac{B_2O_3 \times 10^3}{Cl}\right)$ 在海水中是恒定的,它不随着深度而改变。据我们计算其数值为 1.37。在各种咸水湖中硼含量的变化是很大的。A. A. 萨乌科夫(Сауков)曾指出: 大的咸水湖中硼的含量是在 1.33×10^{-5} — $3.88 \times 10^{-3}\%$ 之间。其中与海水有关的盐湖,其硼氯系数大致为 0.1—4。

在这里应当指出, A. A. 萨乌科夫所说的咸水湖并不能包括上述成硼带的咸水湖,

表 6

地 点	水化学类型 (按 M. I. 瓦什科)	地质构造环境	含硼量 ($B_2O_3\%$)	$\frac{B_2O_3 \times 10^3}{Cl}$	资 料 来 源
世 界 水	氯化物		0.0026	1.37	据 A. A. 萨乌科夫资料 ^[6] 计算
苏联 印迭尔(Индер)湖	硫酸镁亚 型含硼湖	地台向斜凹地含 硼盐丘附近洼地	0.056	3.72	据 A. B. 尼古拉也夫 (Николаев)资料 ^[19] 计算
美国 塞耳兹(Searles)湖	碳酸盐型 硼砂湖	太平洋成矿带	0.74	61.50	据 J. E. 蒂帕(Teeple)资 料 ^[21] 计算
中 国	碳酸盐型 硼砂湖	地中海成矿带	—	89.00	据郑绵平、刘文高资料
中 国	硫酸镁亚 型硼砂湖	同 上	—	24.37	同 上

而后者据作者计算硼含量可达 0.1—0.3%；硼氯系数等于 50—60，某些地区还可达到 200—360。世界大洋水及湖泊中硼的硼氯系数列于表 6 中。

上述事实表明，硼在海洋、一般内陆咸水湖、泻湖和在成矿带的咸水湖中所进行的地球化学行为是迥然不同的。

硼往往随着河水大量流入海、湖中。河水中硼的含量是 3×10^{-6} — 2×10^{-4} %，平均含硼量为 2.5×10^{-5} %^[6]。硼在天然水中较高的含量见于年轻火山活动的成矿带，这里的温泉含硼量特别突出。若干温泉含硼量对比列表如下(表 7)。

表 7

采 样 地 点	B 含量(毫克/升)	资 料 来 源
伊朗依斯齐-苏(Иси-Су)	670	B. Г. 赫洛平(Хлопин), 1923
土耳其硼砂-罕那(Бура-Хана)	585	同 上
美国加利福尼亚萨尔费尔-本克(Салфер-Бэнк)	720	D. 维特(White), 1957
美国维尔布尔-科尔尤兹(Вильбур-Кольюз)	293	同 上
中国某地	30—40	本书作者, 1957

据 C. P. 克拉依诺夫等人计算^[15]，硼的浓度克拉克值¹⁾，同样是以与年轻含硼火山活动有关的成矿区天然水为最高。对地表水是：海洋——53.3，含矿化水的泻湖——420，排泄硼酸盐矿床的湖泊(指苏联印迭尔)——850 以下，排泄含硼蒸气区的湖泊——45000—50000。地下水中硼的浓度克拉克值是：阿尔卑得内带碳酸水——35000 以下，前阿尔卑斯(海西期，基米里期)断裂构造的碳酸水——100 以下，边缘拗陷和山间盆地的地表水——10000 以下，地下水——100 以下。

此外，生物中也含有一定量的硼，而且海生生物中硼含量比大陆生物中多。而植物中硼的含量又较动物中为多。如海生植物(按灰分重量计算)硼的重量克拉克值为 1.5×10^{-1} ，海生动物(按灰分重量计算)为 $(3—100) \times 10^{-112}$ 。

3. 内生作用阶段硼的地球化学 如上所述，可以确信，硼的最初来源是岩浆岩，并由此开始该元素地质历史的第一阶段。硼在熔融的岩浆中呈分散状态，而且可能出现较多的离子形式。除呈易挥发的络阴离子 $[\text{BO}_3]^{-3}$ 外，还有不挥发的络阴离子 $[\text{BAlSi}_2\text{O}_7]^{-3}$ 。

在这个阶段，硼除了呈分散状进入岩浆岩中的浅色矿物(主要是斜长石)中而少量进入某些暗色矿物(如角闪石)中外，还可以呈电气石、硼铝石等含硼矿物。在此时，岩浆中铁的存在对于硼的析出有很大意义。如在花岗岩、石英斑岩以及閃长岩中，常可见到在放射状电气石周围形成很明显的白色地段。

多年来，很多研究者 [T. G. 萨哈玛(Sahama)、B. Л. 巴尔苏科夫(Барсуков)、A. П. 耶托罗夫(Егоров)、A. E. 利西仓(Лисицын)等] 为了探讨硼在岩浆岩中的存在形式，曾分析过各种岩浆岩中的不同造岩矿物。分析结果表明^[9, 18]，大部分硼都富集在岩浆岩的斜长石以及橄辉岩的蛇纹石中。在喷出岩中硼也主要富集在细结晶的石基中，这些石基则大部分是由斜长石微晶组成。A. E. 利西仓等人对中乌拉尔火成岩及变质岩的长石中硼的分析研究指出^[9]：硼在斜长石内的含量是随着矿物基性程度的增加而增加的。无论是在

1) 据 B. И. 维尔纳茨基和 A. E. 费尔斯曼的意见，浓度克拉克值是指水中硼数与其岩石圈中克拉克值的百分比。

侵入岩还是噴出岩中的暗色矿物,在絕大多数情况下,含硼都是很低的。如在中烏拉尔各种岩浆岩的角閃石中的硼含量在 0.0031—0.013% 之間。

在岩浆后期的分异作用中,硼发生了重新分配,其特点是在岩浆冷凝早期阶段,还在高温时候,岩浆中的所有硼被分为两部分:一部分同其它揮发成分(F, H 及 C 等)加入气成物中;另一部分参加到伟晶岩和其它岩类的残余体中。

在气成和伟晶岩相的結晶作用过程中,硼有多量析出。A. E. 費尔斯曼指出:硼絕大多数在 D—E—F—G—H 地质相时产生沉淀,形成各种硼硅酸盐和硼鋁硅酸盐,諸如各种顏色电气石、硼鋁石、賽黃晶、斧石、硼鋁錫鉀石、硼鋁鉍矿等。但在这个阶段硼能否形成矿物,同样要取决于在残余熔融体中是否有低价鉄和高价鉄的存在,或者鎂、鈣、鋁以至鋰的存在。

在岩浆期后阶段,热液由于构造运动原因而与碳酸鎂或碳酸鈣接触时,在条件适宜时,就可能产生具有工业意义的矽卡岩型矿床。按照矽卡岩建造成矿作用不同,可分为鈣质矽卡岩和鎂质矽卡岩。前者与浅成或中深成的灰质矽卡岩有关,后者与岩浆期后作用——深成作用有关。

与鈣质矽卡岩有关的硅鈣硼石矿床,其主要母岩为花崗岩类、閃长岩以及輝长橄欖岩(保加利亚),其鈣质围岩有灰岩、泥灰岩和鈣质頁岩。

根据 Л. С. 柯尔仁斯基的意見,将岩浆期后作用分成三个阶段:1)早期碱性阶段;2)酸性淋滤阶段;3)晚期碱性阶段。在这三个阶段中,含硼鈣质矽卡岩中的矿物是按如下方式分配的:第一阶段出現矽卡岩矿物为透輝石—鈣鉄輝石系列和鈣鋁榴石—鈣鉄榴石系列等,这一阶段多无硼矿物析出。第二阶段的矿物为变质矽卡岩矿物:綠帘石、石英、角閃石和斧石、賽黃晶以及硅鈣硼石。第三阶段可以指出的矿物为:硅鈣硼石和方解石。

近几年来,在苏联烏拉尔—接触交代銅矿床的矽卡岩化灰岩中找到了七个鈣硼酸盐新矿物($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),它与鎂硼酸盐——硼鎂石共存,并与鈣矽卡岩有关。这种类型新矿床,到目前为止在世界其它地方还未曾发现过。据研究,这些含水鈣偏硼酸盐的形成期始于酸性淋滤阶段的結束期,終于晚期碱性阶段。

鎂质矽卡岩的硼矿化都是在花崗岩类和白云岩的接触带中发生的。其围岩主要有白云岩、斑状大理岩、含鎂灰岩和菱鎂矿。花崗岩类岩石的成份是^[21]:花崗岩、花崗閃长岩。由于这些岩石的形成有的与深成同化作用有关,因而岩浆富含硼的現象,往往被認為与含硼的沉积岩的深成同化作用有关。但是据統計資料^[21],这些矿区的围岩——白云岩类的时代为自太古界至上中生界;在矿区的非矿化白云岩中沒有用化学分析能測定其含量的硼。而且,目前沒有在任何一个矿床或地区內,发现外生硼和内生硼同时富集的实例。如美国加利福尼亚的大型外生硼酸盐矿床与第三紀火山活动有关,該区內生硼酸盐的矿化作用都与中生代侵入岩的接触带有关。同时,与内生硼矿有联系的花崗岩,含有 0.01—0.015% 的 B_2O_3 。其中斜长石含 B_2O_3 达 0.03%^[19]。綜上所述,可以說明内生硼矿中硼的来源,較大可能性是来自岩浆岩本身,而且内生硼矿床的形成是与硼含量較高的花崗岩类有关的,其一般含硼量要高出 10—15 倍。这也說明了硼的岩浆专属性。

在岩浆期后作用三个阶段中,含硼鎂质矽卡岩中的矿物的分配与鈣质矽卡岩有很大的区别^[22]:在第一阶段早期(碱性阶段),在溶液中的硼可以与矽卡岩矿物一起結合,如硼可交代早期碱性阶段最早形成的鎂橄欖石而形成鎂硼石或透硼鎂石。在第二阶段(酸性

淋滤阶段)的全部发育过程中,几乎见不到有硼酸盐的形成。第三阶段(晚期碱性阶段),在镁橄榄石发生蛇纹石化以后,硼镁石则可交代上述原生硼酸盐矿物。

所有的镁质砂卡岩矿床都是产于与白云岩相的接触带,其中含有镁橄榄石、斜硅镁石、金云母、部分的水镁石和其它镁质矿物。可见,白云岩作为一种介质,在形成内生硼酸盐的过程中,肯定是起着很大作用的。

B. Л. 巴尔苏科夫等^[8]和 T. 瓦达纳伯(Watanabe)^[26]以不同观点,对镁在内生硼酸盐生成中的特殊作用的问题已部分地进行了研究。B. Л. 巴尔苏科夫等^[8]强调指出:一切原生的内生硼酸盐均属于原硼酸盐,而且在研究了 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和其它阳离子的离子半径的比例数值后,作出了结论:认为 Ca^{2+} 离子不可能与络阴离子 $[\text{BO}_3]^{-3}$ 共同生成原硼酸盐所特有的配位数为 4 和 6 的化合物。 $[\text{BO}_3]^{-3}$ 和 Fe^{3+} 无论以化合物构造或者以能量都比 Mg 容易形成化合物。因此,当 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 同时存在时,主要是形成 $[\text{BO}_3]^{-3}$ 和 Fe^{3+} 的稳定化合物(如硼镁铁矿、钛硼镁铁矿等)。而 $[\text{BO}_3]^{-3}$ 和 Mg^{2+} 离子的化合物,只能在 Fe^{3+} 离子没有或不足时才能形成。所以,硼镁石和磁铁矿是相生的矿物。

T. 瓦达纳伯则认为:镁质砂卡岩硼矿床都产于与白云岩相的接触带内的原因在于白云石比方解石易于分解。

硼和氟在内生作用阶段的联系是极为特征的,在镁质砂卡岩硼矿中,经常见到氟硼镁石、氟硼钠石、氟磷灰石、金云母、含氟角闪石以至氟石。有时某些镁质硼矿床甚至以氟硼镁石为主要组分。如在我国某地就发现此类型硼矿床。由此可见,热水溶液搬运硼的作用,是在含氟的碱性溶液中实现的。据 A. E. 费尔斯曼的意见,它们是呈 $\text{K}[\text{B}(\text{F}, \text{OH})_4]$ 和 $\text{Na}[\text{B}(\text{F}, \text{OH})_4]$ 形式迁移的。

在内生阶段,硼除了与上述的铁、镁、钙、氟、铝等有着密切的地球化学联系外,它还和锡、铜、钛、锰、铍、锂、钾、钼、铅、锌、铈、钽以至铈、钇、镧等元素有联系(见表 2)。这些元素能够以其本身的地球化学特殊性和硼形成各种化合物。内生阶段形成的含锡的硼钙锡矿、含铜的氯硼铜石、含锰的硼镁锰矿和斜方硼镁锰矿、含锂和钾的硼铍锂钾石和含锂的硅硼锂铝石、含铍的硼铍石、含钼的硅硼钙钼石、含钼和铅的硼硅钼铅矿、含锌的基性硼锰钙石、含铈的硼硅铈矿、含钇的硼硅钇矿、含镧的尖锥稀土矿、含铈钼的硼钼钼矿等矿物的存在,都证明了这些元素与硼有一定的地球化学内在联系。

过去很多著名的研究者,如 A. E. 费尔斯曼,他认为不仅在地壳中,而且在整个地球中,硼都富集在残余的花岗岩和花岗闪长岩浆中,特别是在伟晶岩中。但是,很多事实与此结论是相反的,据很多研究者证明:在超基性岩和部分蛇纹石化岩石中,硼的含量较其它岩类为高。特别要指出的是,在太平洋成硼带,有一系列与第三纪火山活动有关的大型外生硼矿床,它们在成因上与年轻的火山活动有关,尤其与基性火山岩密切相关。如美国克拉麦(Kramer)巨大的含硼酸盐矿层的下部主要是由玄武熔岩构成。由此可见,硼特别富集于年轻火山岩浆中,这可能与在岩浆作用过程中硼的挥发能力有关。还要指出的是,在新火山岩浆中,硼还具有明显的岩浆专属性和线状分布特性,这是决定地壳上东西向和南北向形成成硼带的前提条件。

伴随着火山作用,硼和水蒸气一同被带到大气圈中,另一部分溶解于水里。在上述成硼区的现代火山活动带,硼往往从温泉或火山附近析出或者流入闭流的湖泊中,在适宜的条件下,形成硼的次生富集。

4. 外生作用阶段硼的地球化学

(1) 影响硼表生地球化学活动的因素 硼的地球化学性质,在表生条件下表现得最为明显。这时它具有与其在内生条件下很多不同的特征。在表生条件下,硼的来源除了含硼的气水溶液和原生硼矿外,还有分散于火成岩、变质岩和沉积岩中的大量硼份。

硼的表生作用和一系列的地质、地理因素有关。属于这些因素的是:1)岩石、矿体、石油和天然水的含硼性;2)气候条件;3)地质构造条件;4)水文、地球化学环境;5)水动力动态;6)岩石和天然水的物理化学性质等。

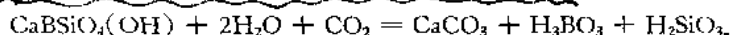
A. B. 谢尔巴科夫(Шербаков)把硼在表生作用条件下的地球化学历史分为如下四个阶段^[23]:1)硼由岩石往天然水中或者由岩浆中经火山喷气孔往温泉中迁移;2)硼在天然水中的迁移;3)硼在天然水中的分散;4)在局部或者区域性的范围内,硼由天然水中大量聚集和沉积。

(2) 硼由岩石、矿物、温泉喷气孔和有机质中的迁移作用 由于硼具有较大的溶解性质和迁移能力,而易溶于天然水中。据 A. E. 费尔斯曼的意见,硼由固相变为液相的作用,一方面取决于硼在岩石中存在状态;另一方面是外部条件。在相同的条件下,含硼岩石和硼矿物的稳定性取决于它们的化学成分、结晶格架的构造以及在结晶格架中能量的分配状况。

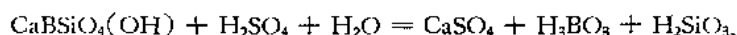
由于硼的高电离势与小离子半径相结合,并且离子电位小易于形成易溶物质,所以,含硼岩石、矿物、有机质(石油、碳质页岩等)等特别容易在开放的地质构造环境中,在具有低和高 pH 值,在高温条件下,在有氧、碳酸和氢氧化铁存在的情况下被析出硼份。

正如 C. B. 亚历山大洛夫^[17]指出:在氧化带中,硼镁铁矿会强烈地被氢氧化铁类矿物所置换,但仍保存硼镁铁矿原来的构造及结构特点,含水的氧化铁在硼镁铁矿中很发育,由于铁对于阴离子有很高的吸附能力,所以这种氧化铁就具有含硼的特点,如所形成的针铁矿含 B_2O_3 达 1—3%。C. P. 克拉依诺夫^[15]等研究结果表明,当水与硼硅酸盐作用时,如与硅钙硼石和赛黄晶相互作用,硼则强烈地转入水中。硅钙硼石和赛黄晶的溶解程度在酸性介质中增大到 1.5—2 倍。所以在硼硅酸盐与硫化物结合的情况下,见到的硼水分散量最明显。

硅钙硼石在外生条件下,受水和 CO_2 作用的转变方式如下:

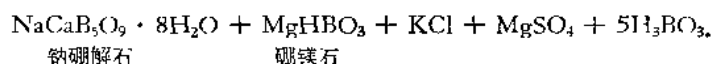
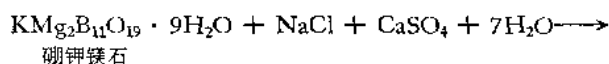


当与硫酸作用时:



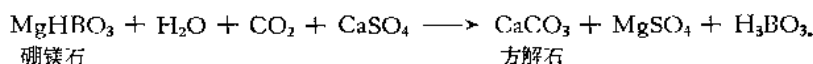
根据我们的研究¹⁾,我国某地含硼火山岩,在地表部分发生了强烈碳酸盐化,大部分含硼长石为方解石所置换而保存长石的假象。

A. Ф. 戈尔博夫(Горбов)研究苏联印迭尔二迭纪海相硼矿床表明^[14],在表生作用下,硼酸盐十分容易为碳酸盐所交代。在盐层中的硼钾镁石的转变方式如下:



1) 据作者及刘文高同志的资料。

硼酸盐(以硼镁石为例)进一步按下列方式转变:



这种作用结果,所形成的硫酸镁和硼酸因水溶性大而易被水所携走,最后剩下难溶的方解石和白云石。

类似上述情况,在我国某地第四纪湖相镁硼酸盐矿床中亦见到^[4]。该矿床虽然形成的地质时代很新,但在其地表部分的硼酸盐矿层已发生明显的碳酸盐化,形成含方解石、镁碳酸盐的柱硼镁石硬壳。

(3) 硼在天然水中的迁移作用 硼和 Cl 、 OH 、 F 等离子一样,在天然水中属于活泼的元素,它在表生作用阶段呈络阴离子状态 ($[\text{BO}_3]^{-3}$ 、 $[\text{BO}_2]^{-1}$ 、 $[\text{B}_4\text{O}_7]^{-2}$ 等) 迁移。这些络阴离子依赖于物理化学条件的变化而相互转变。据研究表明^[10], pH 值决定了硼在水溶液中存在的形式,同时也是硼于表生条件下在水溶液中迁移和聚集的主要因素之一。*

兹将在水溶液中硼存在状态与 pH 值的关系列于表 8^[10]。*

表 8

pH 值	硼在水溶液中存在的状态
1, 2, 3, 4, 5, 6	硼酸
7, 8, 9, 10, 11	四硼酸盐、五硼酸盐、六硼酸盐和其它多硼酸盐
12, 13, 14	偏硼酸盐(HBO_2)

(4) 硼在天然水中的分散作用 如果没有适当的地形和干旱条件,高浓度的含硼水即易于散失,或在它们流动的过程中为大量地表水或地下淡水所冲淡,或被围岩中的粘土所吸收,或为沉积物中的 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Mn 等沉积剂所影响发生沉积作用,而分散到沉积物中。

(5) 硼由天然水中大量聚集和沉积的作用 在局部性或区域性范围内,硼能在天然水中大量聚集和沉淀。有利于硼的大量聚集的条件是:有高含硼的地质环境、干燥气候条件和闭塞的盆地。引起硼的沉淀作用主要有以下因素:1)水溶液物理化学的平衡状态发生变化;2)水解作用;3)共沉淀作用;4)蒸发作用。

这四种因素在含硼温泉或火山喷气和含硼盐湖中表现得特别明显。前者主要是在其热的气水溶液上升至地表时,由于压力和温度骤降,硼的溶解度剧烈降低而发生沉淀。后者是在干燥气候条件下,含硼湖水高度浓缩,而遵照不同的物理化学条件发生硼的沉淀。和内生作用过程一样,硼在外生条件下沉积作用与其所在溶液的 pH 值有密切关系(如表 7 所示)。

根据很多研究者以及我们研究现代含硼盐湖表明,天然水的 pH 值为 8.5—9.5,在含硼的碳酸盐型盐湖卤水中形成的硼酸盐大部分为四硼酸钠盐(硼砂、三方硼砂),而在含硼的硫酸镁亚型盐湖中,硼易于在 pH 值偏碱性的含硼卤水中形成镁硼酸盐和钠钙硼酸盐^[4]。

高含硼的温泉和喷气孔,其硼酸盐可以从两种很不相同的酸碱条件下沉淀。在酸性的气水溶液中(意大利托斯卡那),硼多呈硼酸析出;在碱性气水溶液中,则呈硼砂等硼酸盐析出(我国)。