

多水氯硼钙石, 一种在我国发现的 的硼酸盐矿物

錢自強 陈樹珍 馬世年 刘訓健

1963年8月, 作者在某地第三紀含硼泥岩上部的盐壳中發現了一种无色透明与石盐紧密共生的矿物。用水将石盐溶解后, 矿物呈不溶物保存下来。在冷的稀盐酸中溶解时, 見有大量硼酸晶出。后經詳細的矿物学研究, 确定是一种含水的氯硼酸盐矿物, 其化学式为 $\text{Ca}_4\text{B}_3\text{O}_{15}\text{Cl}_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 。該矿物的很多特性, 不同于文献上已知的硼酸盐矿物。应是一种新矿物。按其化学成分, 将此矿物暫名为多水氯硼钙石(Hydrochlorborite, гидрохлорборит)。

多水氯硼钙石是一种复杂的含水氯硼酸盐, 文献上已知的含水的钙氯硼酸盐矿物有水氯硼钙石(Hilgardite)^[4]、副水氯硼钙石(Parahilgardite)^[5]、鋇水氯硼钙石¹⁾(Strontiohilgardite)^[1]、氯硫硼鈉钙石(Heidornite)^[3]和化学組成尚不清楚的氯硼钙石²⁾(тыретскит)^[6]及伊水氯硼钙石(Ivanovite)^[7]。但根据光性、物理性質和 X-射綫分析結果, 多水氯硼钙石与上述矿物显著不同。該矿物的发现, 对于含水氯硼酸盐矿物的研究, 无疑是具有重要意义的。

由于我們未能获得完整的矿物晶体, 致使一些結晶学的工作尚难进行。

本文初稿承章元龙先生审閱, 在新矿物研究过程中, 曾得到謝先德同志热情帮助, 张长美、董繼和、楊世倬、涂臣和吳美清等同志协助了此項工作; 此外, 张彭熹、魯梦余和刘来保同志对本文提出了宝贵意見, 特此一并表示深切謝意。

一、产 状

多水氯硼钙石产于某儲油构造的北翼, 区域内广泛发育着第三紀沉积。其中, 中新統(R_3^1)分布最广, 厚度最大, 主要岩性为綠色—褐灰色泥岩、砂質泥岩及少量泥灰岩、鲕状砂岩和砾岩。泥岩普遍含硼, 但多不呈矿物出現, 仅在中新統中部局部地段泥岩的近地表裂隙中, 見有断續出露的鈉硼解石細脉, 脉的傾斜方向多与岩层面一致, 仅見有少数細脉橫穿岩层。

在該区域内, 地表上普遍分布着一层厚 0.1—0.5 米的盐壳。多水氯硼钙石产于含鈉硼解石細脉的泥岩上部盐壳中, 由于其溶解度較小, 在盐壳中形成一些不大的突起。

多水氯硼钙石常与石盐和少量石膏一起, 构成块状集合体。这种集合体直覆于鈉硼解石之上, 并組成鈉硼解石的外壳。

二、物理性質

所发现的多水氯硼钙石与石盐組成块状集合体(照片1)。很难选出完整的矿物晶

1)、2) 根据謝先德的译名。

体,根据个别晶体碎片判断,矿物为楔形,可能属三斜晶系。在显微镜下,矿物切面为不规则的尖菱形(照片2),晶体长0.4—1毫米、宽0.2—0.4毫米、厚0.1—0.4毫米。近于垂直长轴方向有一组解理很完全。见有很特征的聚片双晶,双晶面与解理面一致。

多水氯硼钙石无色透明,条痕白色,玻璃光泽,断口不平坦。有时矿物被粘土物质污染成黄褐色。硬度2.5。性脆。用比重瓶法测定的比重等于1.83。在短波紫外光照射下,矿物发白色萤光和淡绿色磷光。

在透射光下,多水氯硼钙石无色透明,二轴晶、正光性。在弗氏台上测定的 $2V =$

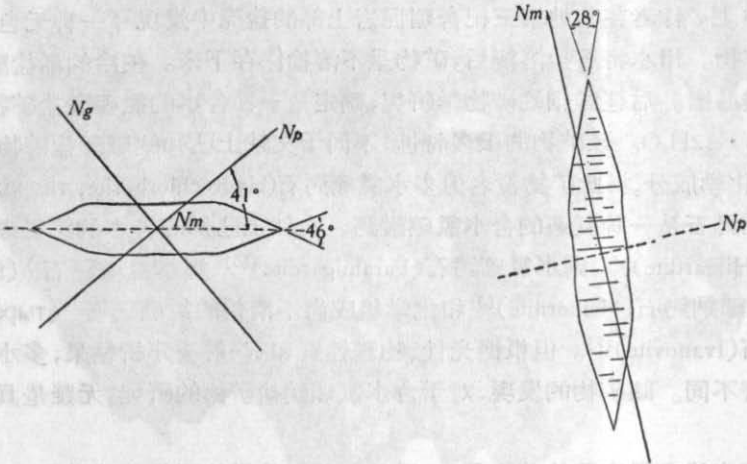


图1 多水氯硼钙石垂直和近于平行 N_m 的切面

表1 多水氯硼钙石与其他含水氯硼酸盐矿物物理性质对比

矿物 性质	多水氯硼钙石 Hydrohilgardite	水氯硼钙石 Hilgardite	副水氯硼钙石 Parahilgardite	锶水氯硼钙石 Strontiohilgardite	氯硫硼钠钙石 Heidornite	伊水氯硼钙石 Ivanovite	氯硼钙石 тыретскит
晶系	三斜(?)	单斜	三斜	三斜	单斜	单斜	—
形状	楔形	厚板状	厚板状	板状或短柱状	楔形	短柱状及板状	放射状集合体
颜色	无色	无色	无色	无色 (或微带黄)	无色	—	无色
硬度	2.5	5	5	5—7	4—5	—	—
比重	1.83	2.71	2.71	2.993	2.753	—	—
N_g	1.5199	1.664	1.664	1.647	1.604	1.531	1.670
N_m	1.5036	1.636	1.636	—	1.588	1.523	—
N_p	1.5008	1.630	1.630	1.638	1.579	1.504	1.637
N_g-N_p	0.0191	0.034	0.034	0.032	0.025	0.027	0.033
$2V$	45°48′	35°	35°	19°±3°	63°—77°	58°—72°	—
光性	正光性	正光性	正光性	正光性	正光性	负光性	正光性
产地	我国	美国 Louisiana 州	美国 Louisiana 州	西德 格廷根	西德 Nordhorn	苏联 英杰尔	苏联 勒拿-安加拉 流域
资料来源	本文	Hurlbut, C. S., 等, 1937	Hurlbut, C. S., 1938	Braitsch, O., 1959	Engelhardt, W. V., 1956	Нефедов, Е. И., 1953	Иванов, А. А. 等, 1954

$45^{\circ}48'$, 計算的 $2V = 45^{\circ}14'$ 。在鈉光下用油浸法測定的折光率為: $N_g = 1.5199$; $N_m = 1.5036$; $N_p = 1.5008$ 。重屈折率: $N_g - N_p = 0.0191$ 。晶体大致沿 N_m 方向伸延。在垂直于 N_m 的切面上測定的消光角為 41° (參看圖 1)。

在表 1 中我們列出了多水氯硼鈣石和已知含水氯硼酸鈣礦物的主要物理性質。將它們加以對比, 可知所有這些礦物, 除氯硼鈣石尚研究得不够外皆屬低級晶族。由于多水氯硼鈣石含有大量水的組分, 致使其硬度、比重和折光率數值比其他含水氯硼酸鈣礦物顯著降低。

三、化學性質

多水氯硼鈣石不溶于冷水, 在熱水中溶解緩慢。很易溶于各種稀酸中。在鹽酸(1:1)中溶解後, 形成大量硼酸晶体。在硫酸(1:1)中溶解, 除有硼酸結晶外尚可見到大量的石膏析出。

多水氯硼鈣石在吹管中加熱很易失水變白, 形成白色粉末。在閉管中加熱時, 体积急剧膨脹, 伴有大量水的析出。用 1,2,5,8-四羥基萘醌試驗礦物染成藍色, 用胭脂紅定性硼的反應很強。

在進行化學分析之前, 對多水氯硼鈣石進行了光譜半定量檢查。光譜分析結果列在表 2 中。

表 2 多水氯硼鈣石光譜分析結果

B > 5	Al $\leq$ 0.03
Ca > 5	Mg = 0.001
Fe $\leq$ 0.1	Sr = 0.001
Na = 0.03 - 0.1	Mn < 0.001
Si = 0.03	Ti $\ll$ 0.001

經檢查未發現的元素: K, Li, Ba, Pb, Zn, Co, Ni, V。分析者: 郭玉英

表 3 多水氯硼鈣石的化學分析和計算結果

組 分	含 量 (%)		第二次分析 結果換算成 100%	分子數	分 子 比		理論成分
	第一次分析	第二次分析					
CaO	23.98	23.31	23.17	0.4132	1.94	4	23.52
MgO	痕跡	未發現	—	—	—	—	—
Na ₂ O	未測	痕跡	—	—	—	—	—
K ₂ O	未測	未發現	—	—	—	—	—
SO ₄	未測	痕跡	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃	29.17	29.50	29.32	0.4210	1.97	4	29.21
Cl	7.67	7.62	7.57	0.2135	1	2	7.43
H ₂ O	41.65	41.91	41.65	2.3138	10.84	22	41.52
不溶殘渣	痕跡	痕跡	—	—	—	—	—
總和	102.47	102.34	101.71	—	—	—	101.68
O = 2Cl	-1.73	-1.72	-1.71	—	—	—	-1.68
總和	100.74	100.62	100.00	—	—	—	100.00
分析者	張保珍	張長美					

為了進行化學分析, 事先用水浸洗樣品, 將石鹽混入物溶去, 然後在雙目鏡下挑選出純淨的礦物。對多水氯硼鈣石進行了兩次化學分析, 兩次分析的結果很接近。我們根據第二次分析結果進行了化學式的換算。多水氯硼鈣石的化學分析和計算結果都列在表 3

中。

从表 3 可以看出,多水氯硼钙石的主要成分为 B_2O_3 、 CaO 、 Cl_2 和 H_2O , 其他组分极少,说明分析用样品是很纯的。根据换算的结果,得到多水氯硼钙石的化学式为 $3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 4B_2O_3 \cdot 22H_2O$ 或 $Ca_4B_8O_{15}Cl_2 \cdot 22H_2O$ 。

在表 4 中,我们列出了已知含水的钙氯硼酸盐矿物的化学成分以资对比。从表 4 可以看出,多水氯硼钙石的氧化物和氯的含量和其他矿物显著不同,更突出的是多水氯硼钙石水的含量比其他矿物要高出许多倍。

表 4 多水氯硼钙石与其他含水的钙氯硼酸盐矿物化学成分对比

矿物 组分	多水氯硼钙石 Hydrochlor- borite	水氯硼钙石 Hilgardite	副水氯硼钙石 Parahilgardite	锶水氯硼钙石 ^{<1>} Strontio- hilgardite	氯硼钠钙石 Heidornite	氯硼钙石 ^{<2>} тыретскит
CaO	23.31	34.41	34.23	15—20	27.61	31.88
B ₂ O ₃	29.50	49.18	48.97	40—45	27.99	56.64
SrO				20—25		2.53
Na ₂ O					5.07	
NaCl					9.40	
MgO				0.1		
Al ₂ O ₃				0.2		
SO ₃					26.55	
Cl	7.62	10.37	10.51	8.2		
H ₂ O	41.91	6.31	6.07	5.3	3.29	8.95
不溶残渣		1.89	2.21			
总 和	102.34	102.16	101.99			
O = 2Cl	-1.72	-2.34	-2.37			
总 和	100.62	99.82	99.62		99.98	[100.00]
化学式	Ca ₄ B ₈ O ₁₅ Cl ₂ · 22H ₂ O	Ca ₃ (B ₆ O ₁₁) ₃ Cl ₄ · 4H ₂ O	Ca ₃ (B ₆ O ₁₁) ₃ Cl ₄ · 4H ₂ O	(Ca, Sr) ₃ [B ₅ O ₈ (OH) ₂ Cl]	Na ₂ Ca ₃ [Cl(SO ₄) ₂ · B ₅ O ₈ (OH) ₂]	Ca ₂ B ₁₄ O ₂₈ Cl ₂ · 4H ₂ O(?)
资料来源	本 文	Hurlbut, C. S. 等 ^[4] , 1937	Hurlbut, C. S. ^[5] , 1938	Braitsch, O. ^[1] , 1959	Engelhardt, W. V. ^[8] , 1956	ИВАНОВ, А.А. 等 ^[6] , 1954

<1> 光谱定量分析结果。

<2> 系原来的数据,此化学分析结果不可靠。

四、X-射线分析

对多水氯硼钙石进行了粉末照相。用直径 57.3 毫米相机,铁辐射,未滤光。实验条件:电压 35kv,电流 16mA,曝光 6 小时,样品直径 0.5 毫米。衍射线强度用 10 分级目测。

在表 5 中我们列出了多水氯硼钙石的点阵间距和衍射线强度,在同一表中还列出了三斜硼钙石(Meyerhofferite, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$)^[2] 的点阵间距和衍射线强度。将这两种矿物的德拜图加以对比,不难看出虽然它们有某些相同的强度线,然而彼此并不完全一致。同时,这两种矿物的其他特性截然不同。除此之外,在硼酸盐矿物的X-射线研究文献中,再没有找到与多水氯硼钙石更接近的德拜图。

照片 3 是多水氯硼钙石粉晶衍射图。

表 5 多水氯硼鈣石和三斜硼鈣石的 X-射綫粉晶数据比較

多水氯硼鈣石 (本 文)		三斜硼鈣石 (按 C. L. Christ)		多水氯硼鈣石 (本文)		三斜硼鈣石 (按 C. L. Christ)	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
10	8.40	100	8.39	4	1.894	18	1.894
5	6.53	100	6.51	2	1.840		
9	5.98	—	—	2	1.800		
1	4.89	50	5.03	1	1.747		
3	4.47	—	—	2	1.703		
2	4.11	8	4.17	2	1.657		
—	—	18	3.65	3	1.550		
6	3.57	12	3.50	1	1.420		
6	3.365	35	3.30	1	1.380		
—	—	100	3.17	1	1.328		
4	3.032	18	3.09	1	1.274		
—	—	18	2.974	1	1.262		
4	2.898	nil	2.900	2	1.239		
1	2.786	—	—	1	1.170		
—	—	18	2.641	1	1.153		
8	2.605	—	—	1	1.123		
—	—	50	2.540	1	1.061		
—	—	50	2.520	3	1.037		
8	2.445	4	2.443				
1	2.289	—	—	分析者: 作者		分析者:	
1	2.191	—	—			C. L. Christ	
1	2.130	25	2.149			实验条件:	
—	—	18	2.093			相机直径 114.57	
2	2.063	18	2.072			Cu 辐射	
—	—	18	2.019			Ni 滤光	
1	1.995	18	1.988				
1	1.958	18	1.956				
—	—	18	1.928				

五、热 分 析

脱水实验是在热天平上进行的, 試样重 200 毫克, 实验时间 90 分钟。得到的脱水曲线如图 2 所示。在图 2 上可以看到多水氯硼鈣石开始脱水温度为 58°C, 156°C 以前失水量为 31.60%, 其余的水分是在 156°C—765°C 缓慢脱失的, 到 765°C 水分的脱失结束, 总失水量为 41.65%。

多水氯硼鈣石的差热曲线如图 3 所示。在差热曲线上可见到 183°C、293°C、363°C 和 959°C 四个吸热谷, 513°C 一个放热峰。

由差热曲线可知 90°C—183°C 的吸热效应相当于大量结晶水的急剧脱失。293°C 和 363°C 两个吸热谷则相当于结构水的脱失。513°C 的放热峰是由于脱水晶格破坏后重结晶所引起的; 与一般含水硼酸盐差热分析结果^[1]比较, 多水氯硼鈣石的这一放热效应温度

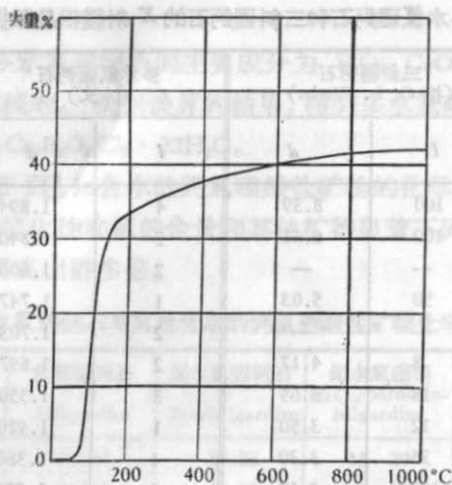


图2 多水氯硼钙石脱水曲线(分析者: 吴美清)

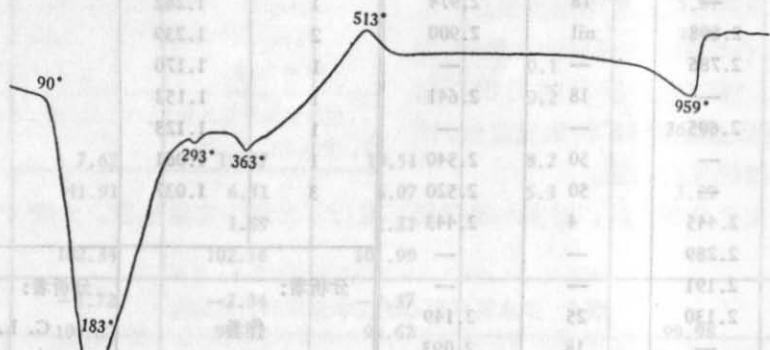


图3 多水氯硼钙石差热曲线(分析者: 吴美清)

要低一些,说明其晶格在失水时比较容易破坏。最后一个吸热效应应是重结晶物质熔融的结果。

六、矿物成因

多水氯硼钙石产于气候极为干燥的高原地区。区域内除广泛分布的第三纪地层外,尚有大量盐类沉积。第三纪泥岩中普遍含有微量的硼。但该区除沿地表裂隙形成的细脉状钠硼解石外,至今尚未发现原生硼酸盐沉积层。然而区域内有着丰富的含硼油田水。这种油田水对于硼酸盐的形成和次生变化是极为有利的。

多水氯硼钙石,就其经常与石盐共生并构成钠硼解石外壳和矿物内有多量钠硼解石的残余包裹体,应是一种由钠硼解石变化而形成的次生矿物。

由钠硼解石变化形成多水氯硼钙石,在这里含硼油田水起着重要的作用。在表6中我们列出了多水氯硼钙石产地附近的两个油田水水质分析结果。结果表明油田水 B_2O_3 含量可高达 1390 毫克/升,此外还含有大量氯离子。这种油田水作用于钠硼解石,有可能使钠硼解石损失钠并发生氯的交代,而形成多水氯硼钙石。游离出的钠离子与氯结合形成石盐,这有利于解释多水氯硼钙石与石盐的紧密共生关系。

表 6 油田水水质分析結果

主要离子 含量		Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	B ₂ O ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁼	SO ₄ ⁼	Cl ⁻	比 重	矿化度
No. 7	克/升	5.03	2.32	69.35	1.35	0.54	0.45	0.12	痕迹	123.4	1.148	17.65
	重量%	2.48	1.15	34.23	0.67	0.27	0.22	0.06	—	60.92		
No. 23	克/升	10.30	4.99	70.91	3.58	1.39	0.47	0	0.56	146.59	1.186	20.20
	重量%	4.30	2.08	30.01	1.49	0.58	0.20	0	0.03	61.18		

参 考 文 献

- [1] Braitsch O. 1959 ITc-Strontiohilgardit (Ca, Sr)₂[B₅O₈(OH)₂Cl] und seine Stellung in der Hilgarditgruppe X₁¹ [B₅O₈(OH)₂Cl]. Beitr. Min., Petrogr., Bd. 6, H. 4, 233—247.
- [2] Christ C. L. 1953 X-ray crystallography of inyoite and meyerhofferite; X-ray and morphological crystallography of 2CaO·3B₂O₃·9H₂O. Am. Min., vol. 38, No. 11—12, pp. 912—918.
- [3] Engelhardt W. V. and Fuchtbauer H. 1956 Heidornit Na₂Ca₃[Cl(SO₄)₂·B₅O₈(OH)₂], ein neues Bormineral aus dem Zechsteinanhydrit Heidelberger. Beitr. Min., Petrogr., Bd. 5, H. 3, 177—186.
- [4] Hurlbut C. S. and Taylor R. E. 1937 Hilgardite, a new mineral species, from Choctaw salt dome, Louisiana. Am. Min., vol. 22, No. 10, pp. 1052—1057.
- [5] Hurlbut C. S. 1938 Parahilgardite, a new triclinic mineral. Am. Min., vol. 23, No. 11, pp. 765—771.
- [6] Иванов А. А. и Яржемский Я. Я. 1954 Боропроявление в соленосной толще Лено-ангарского бассейна. Тр. ВНИИГ., вып. 29, 210—214.
- [7] Нефедов Е. И. 1953 Хроника: Научная сессия федоровского института совместно с всесоюзным минералогическим обществом. Зап. все. минер. общ., ч. 82, вып. 4, 317.
- [8] Феодотьев К. М. 1949 Материалы по термическому исследованию мирелалов I. Водные бораты. Тр. и-та геол. наук АН СССР, вып. 120, 95—110.

HYDROCHLORBORITE, A NEW HYDROUS CHLOR-BORATE MINERAL

QIAN ZI-QIANG CHEN SHU-ZHEN MA SHIH-NIAN LIU XUN-JIAN

(Abstract)

Hydrochlorborite ($\text{Ca}_4\text{B}_8\text{O}_{15}\text{Cl}_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) is a compound hydrous chlor-borate. It was discovered in the upper salt crust of Tertiary argillite in a certain place of our country, accompanying ulexite, halite and gypsum.

Hydrochlorborite—colourless and transparent; luster, glassy; streak, white; occurs commonly in the form of massive aggregate; the specific gravity determined with pycnometer = 1.83; hardness = 2.5; brittle.

This mineral is colourless under microscope with crystals wedge-shaped. It is biaxial positive. $2v = 45^\circ 48'$ —actually measured, and $2v = 45^\circ 14'$ —calculated. The refringence determined by the immersion method under sodium light: $N_g = 1.5199$, $N_m = 1.5036$, $N_p = 1.5008$, $N_g - N_p = 0.0191$.

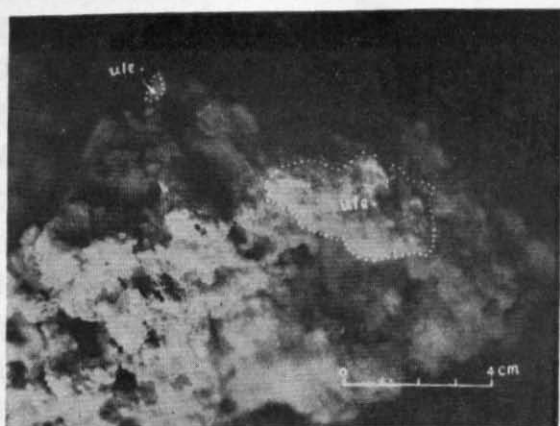
Hydrochlorborite does not dissolve in cold water, partly dissolves in hot water and easily dissolves in cold dilute acid. Its chemical composition is given in table 3, the main constituents being CaO (23.31%), B_2O_3 (29.50%), Cl (7.62%) and H_2O (41.91%). The formula is $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ca}_4\text{B}_8\text{O}_{15}\text{Cl}_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

The fundamental strong lines in X-ray poly-crystal analysis are as follows: 8.40 (10), 5.981 (9), 2.605 (8), 2.445 (8), 3.57 (6), 6.53 (5).

Thermo-gravimetric analysis shows that hydrochlorbechilite begins to dehydrate at 58°C . The main part of water (31.60%) loses at $58-156^\circ\text{C}$ and the rest of water (10.05%) slowly loses at $156-765^\circ\text{C}$. Thermal analysis indicates that the mineral has four endo-thermal effects at 183° , 293° , 363° , 959°C and one exo-thermal effect at 513°C .

Hydrochlorborite is a secondary mineral formed by the action of boron-bearing oil-field water upon ulexite.

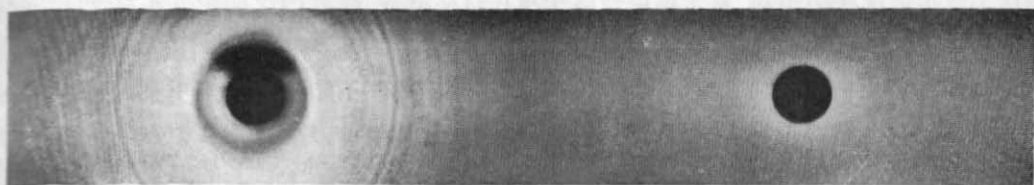
錢自強等：多水氯硼鈣石，一種在我國發現的硼酸鹽礦物



照片 1. 多水氯硼鈣石和石鹽的集合體(虛線內為鈉硼解石)



照片 2. 多水氯硼鈣石晶體(+偏光, $\times 25$)



照片 3. 多水氯硼鈣石粉晶衍射圖