

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

庫水硼鎂石晶体的研究

謝先德 鄭綿平

一、前 言

庫水硼鎂石(Kurnakovite, курнаковит)是一种少見的含水鎂硼酸盐矿物。最初(1938年)发现于苏联哈薩克斯坦西部因杰尔(Индер)硼矿床中。Годлевский(1940)曾对该新矿物作了物理性质的研究和化学成分的分析工作,其结果表明庫水硼鎂石可能属单斜晶系,化学式为 $Mg_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$ 。但由于鉴定的数据不够全面和化学分析数据不够精确,以致以后所有在西方发现的庫水硼鎂石,如 Heinrich(1946)在美国西部和 Frondel 及 Morgan(1956)在美国加利福尼亚 Boron 等地先后发现的,都一直被誤認為是与庫水硼鎂石很相近的多水硼鎂石(Inderite $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$)了。这一混乱情况直到不久前始为 Schaller 和 Mrose(1960)所修正,去年 Beil, Hw. (1961)在“Aufschluss”杂志上也作了較詳細的报导,自此才肯定了庫水硼鎂石属三斜晶系,化学式不是 $Mg_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$,而是 $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$,与多水硼鎂石(属单斜晶系)系同質二形矿物。

由于国外庫水硼鎂石的产出很少,而且至今晶形完整的晶体尚未发现过,因此总的說来,对庫水硼鎂的認識和了解都很不够。最近,我們在工作中发现了不少結晶十分完美的庫水硼鎂石晶体,因此有机会对这些晶体进行較全面的分析和鉴定工作。本文即着重报导我們工作的初步結果。

二、产状和物理性质

庫水硼鎂石賦存于某地湖相硼酸盐矿床中,硼矿呈水平层状产生,矿层下部为碳酸盐粘土,上部为碳酸盐化柱硼鎂石硬壳层。与庫水硼鎂石共生的有多水硼鎂石(Inderite)、柱硼鎂石(Pinnoite)和鈉硼解石(Ulexite)等硼矿物。

庫水硼鎂石多呈无定形粒状,局部层位中矿物晶体发育完善,呈三斜晶系板状体(照片1和图1),单晶大小在0.1—0.5毫米左右,个别大者可达2毫米。单个晶体无色透明,玻璃光泽,性脆,条痕白色,断口呈贝壳状,硬度略大于3(能刻划方解石)。用比重瓶法测出的比重为 1.847 ± 0.01 ,根据X-射线结果计算的比重为1.84。在短波紫外光照射下发較弱的淡綠色磷光。在 Giebe-Scheibe 仪器上測試結果表明庫水硼鎂石不具压电性能。

透射光下,无色透明,板状,偶见六角形片状。在薄片中能見到{111}的中等解理和可能是{010}的不完全解理,两組解理的交角为 63° 。晶体为正延长,斜消光,干涉色很鮮艳,一轴晶,负光性(-),在弗氏旋轉台上测定 $2V = 80^\circ$,计算的 $2V = 80^\circ 28'$ 光性方位: $N_g \wedge c = 14^\circ$, $N_m \wedge a = 41^\circ$, $N_p \wedge b = 47^\circ$,在钠光下($\lambda = 589, 3m\mu$)测得折光率为:

$$N_g = 1.5245 \pm 0.001$$

$$N_m = 1.5100 \pm 0.001$$

$$N_p = 1.4908 \pm 0.001$$

根据化学分析結果和实測比重按照 Gladstone 和 Dale 公式 $\left(\frac{n-1}{d} = k\right)$ 計算出庫水硼鎂石的平均折光率为 1,5095，这与实測的平均折光率 1,5084 相差只有 0,0011。庫水硼鎂石的色散曲線如图 2 所示，在鈉光下 $N_g - N_p = 0.0337$ 。

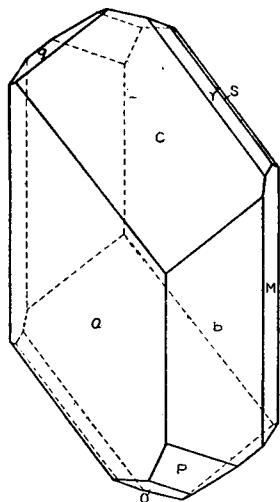


图 1 庫水硼鎂石結晶习性

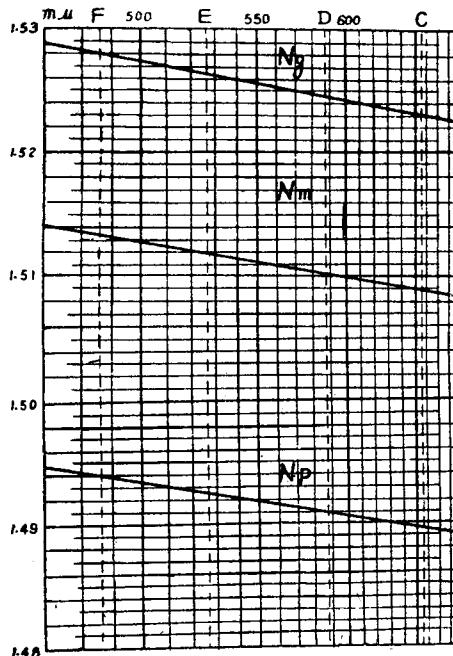


图 2 庫水硼鎂石色散曲線

三、結 晶 学

1. 晶 体 形 态

我們研究的庫水硼鎂石晶体都十分完美，呈厚板状，与{100}平行。晶体全由平行双面构成。{100}发育最好，晶面最大。{001}也很发育故晶体近似菱形，长宽厚的比例在 2:1.5:1 至 2:1:1 之間。所有晶面皆平坦光滑，未見有条紋。庫水硼鎂石的接触双晶較普遍，据我們初步觀察的結果，双晶接合面可能为{001}(照片 2)。

根据对八个晶体(长宽自 0.6 至 1.5 毫米厚約 0.5 毫米) 在双圈测角仪上进行测量的結果，觀察到以下九种晶形(按照发育递減次序)： $a\{100\}$ ， $c\{001\}$ ， $b\{010\}$ ， $m\{1\bar{1}0\}$ ， $p\{\bar{1}\bar{2}1\}$ ， $q\{0\bar{1}1\}$ ， $r\{\bar{1}01\}$ ， $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$ 和 $s\{\bar{2}01\}$ 。前七种晶形在所有晶体上均发育， $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$ 在三个晶体上缺少，而 $s\{\bar{2}01\}$ 只在三个晶体上出現。图 1 表示庫水硼鎂石晶体的典型結晶习性的投影，表 1 則列出了測算的晶面角数据和結晶学要素。

表 1 庫水硼鎂石的晶面角和結晶要素

三斜晶系 平行双面組 1

$$a:b:c = 1.3294:1:0.9514, \alpha = 135^\circ 41', \beta = 115^\circ 21', \gamma = 84^\circ 17'$$

$$p_0:q_0:r_0 = 0.5027:0.8640:1, \lambda = 41^\circ 34', \mu = 59^\circ 17', \tau = 70^\circ 53'$$

$$p'_0 = 0.8385, q'_0 = 1.4411, r'_0 = 0.4735, y'_0 = 1.2482$$

品 形	平 均 值		角坐标变动范围		反光质量
	φ	ρ	φ	ρ	
<i>a</i>	100	0°00'	90°00'	0°00'	90°00'
<i>b</i>	010	289°07'	90°00'	288°47'—289°21'	90°00'
<i>c</i>	001	309°41'	53°09'	308°52'—309°53'	53°03'—53°44'
<i>m</i>	110	74°51'	90°00'	74°44'—75°56'	90°00'
<i>o</i>	111	142°24'	29°24'	141°24'—143°13'	28°56'—29°27'
<i>p</i>	121	118°34'	63°08'	118°26'—118°43'	63°06'—63°34'
<i>q</i>	011	42°38'	27°24'	42°20'—42°39'	27°14'—27°42'
<i>r</i>	101	271°03'	45°59'	270°53'—271°36'	45°57'—46°07'
<i>s</i>	201	232°17'	52°30'	230°08'—232°28'	52°04'—52°57'

2. X-射线单晶研究

(1) 晶胞参数 应用魏森堡尔格照相, 用周轉法和魏森堡尔格法曾对庫水硼鎂石单晶的单位晶胞进行了測定。實驗条件是: 照相机直径 57.3mm, Cu 輻射 (波長計算用 $K_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), 曝光 2—4.5 小时。所用单晶体曾在偏光鏡下检验过, 長約 0.4mm。晶体定向根据形态, 即以晶体的延长方向 (*c*-軸) 和 [100] 及 [010] 两晶帶軸 (*a*-及 *b*-軸) 作旋轉軸进行照相的。照片 3 示繞 *c*-軸的周轉 X-射線繞射图譜。

經過測算获知庫水硼鎂石的晶胞参数为:

$$a_0 = 11.66 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 8.78 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 8.36 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$a_0:b_0:c_0 = 1.3280:1:0.9522$$

$$\alpha = 135^\circ 58'$$

$$\beta = 115^\circ 25'$$

$$\gamma = 84^\circ 18'$$

$$V = 505.61 \text{ \AA}^3$$

单位晶胞內含一个 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 分子。

根据 X-射線結果所得的軸率和晶軸夹角与晶体形态測定結果所得的数据基本相同。現将我們所測得的庫水硼鎂石晶体的晶胞参数与 Heinrich (1946) 所測的結果比較列如表 2:

表 2 庫水硼鎂石晶胞参数(单位 \AA)

a_0	b_0	c_0	α	β	γ	資料来源
11.66	8.78	8.36	135°58'	115°25'	84°18'	本 文
8.14	10.47	6.33	96°56'	106°28'	106°03'	Heinrich (1946)

从表2可看出我們所測的庫水硼鎂石晶胞参数与 Heinrich 所測的数据有显著的差別，这主要是由于晶体的不同定向以及 Heinrich 所測数据可能有較大誤差而造成的，因为 Heinrich 研究的庫水硼鎂石并非晶形完好的晶体，而是其解理碎片，作为旋轉軸，即 c -軸的是二組解理的交綫，而这两組解理的交綫的方向經我們觀察的結果表明与实际晶体的延长方向是斜交的。此外，Heinrich 所得数据只是根据繞一个旋轉軸的 X-射綫繞射譜計算出来的，其准确度較差，这从 Heinrich 所得晶胞体积計算出的比重值(1.915)与其实验值(1.86)相差較大亦可看出。

(2) 空間羣 从晶体形态和 X-射綫单晶体的研究均已証实庫水硼鎂石属三斜晶系。从晶体习性的研究获知庫水硼鎂石属平行双面組，其对称型为 $\bar{1}$ (不具压电效应，也說明晶体具对称中心)，因此我們肯定庫水硼鎂石的空间羣为 $P\bar{1}-c_i^1$ 。

(3) 晶体結構推測 Christ (1960) 在与晶体結構已被測定的板硼石 (Inyoite, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) 和三斜硼鈣石 (Meyerhofferite, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 等进行对比的基础上曾推測庫水硼鎂石和多水硼鎂石晶体結構中含有相同的由两个 BO_4 四面体和一个 BO_3 三角形联成的环状絡阴离子根 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ ，故将其結構式写成 $\text{Mg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

表3 庫水硼鎂石的粉晶数据

本区产				美国产*		本区产				美国产	
I	d (实测)	d (计算)	hkl	I	d	I	d (实测)	d (计算)	hkl	I	d
10	7.12	7.219	111	9	7.314	3	2.534	2.536 2.531	120 031	3	2.543
8	5.80	5.793 5.732	101 010	5	5.955	6	2.477	2.482	002	6	2.475
10	4.94	4.964 4.945	001 200	10	5.000	3	2.380			3	2.398
3	4.19	4.199	021	3	4.235	4	2.290			3	2.280
4	3.94	3.947 3.940	110 121	4	3.965	2	2.200			—	—
1	3.72	3.732 3.704	101 022	—	—	3	2.139			—	—
1	3.58	3.575	202	—	—	4	1.965			4	1.963
7	3.48	3.480	311	7	3.482	1	1.872			1	1.927
2	3.34	3.386 3.297	012 300	1	3.388	2	1.780			2	1.872
9	3.16	3.178 3.143	211 111	8	3.177	2	1.745			1	1.826
2	3.034	3.036	120	2	3.055	1	1.704			2	1.782
		2.866	020			1	1.668			3	1.739
8	2.858	2.845 2.842	201 011	7	2.866	3	1.635			1	1.662
2	2.763	2.768	102	—	—	2	1.588			1	1.636
4	2.670	2.644	320	3	2.696	1	1.534			1	1.596
—	—	—	—	1	2.602	1	1.500			3	1.577
						1	1.421			2	1.538
										1	1.504
										1	1.473
										2	1.421

* 根据 Heinrich (1946)。

多水硼镁石的晶体结构最近已被 Аширов 等(1962)测定¹⁾, 其结果与 Christ 的推论是一致的。考虑到库水硼镁石与多水硼镁石相同的化学成分, 其物理和光学性质都很接近, 在加热过程中的表现也基本相同(见第五节), 因此我们完全同意 Christ 的推论, 即库水硼镁石与多水硼镁石晶体结构中具有相似的硼羟络阴离子, 他们的结构式皆为 $Mg[B_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$ 。

3. X-射线粉晶数据

我们测得的库水硼镁石 X-射线粉晶数据列如表 3。所用为 Fe 靶, 波长为 $FeK\alpha = 1.9373 \text{ \AA}$, 未用滤片, 相机直径 57.3 毫米, 应用不对称法安置底片, 曝光时间 20 小时。表 3 中还列有美国西部产出的库水硼镁石粉晶数据,(所用也系 Fe 靶未用滤片)以资比较。

四、化学性质

库水硼镁石不溶于冷水和热水中, 在冷酸中亦难溶, 但易溶于热的 1:1 的 HCl 及 HNO₃ 中, 溶解时未见有硅胶分出。若以浓硫酸溶解并加 1258-四羟基醌试剂, 则呈明显之蓝色硼反应。

在吹管焰中烧时易熔成白色不透明小球, 焰火为绿色。在闭管内加热时, 体积略有膨胀, 且有多量的水析出, 此水具微弱之酸性反应。磨片时因受热至 100°C 以上易变成针状之硼镁石(Szaibelyite)。

表 4 库水硼镁石光谱半定量数据

大量	Mg
大量	B
0.3	Ca
0.05—0.1	Si
0.01—0.05	Fe
0.01—0.03	Al
0.01	Ba
0.003	Sr
<0.001—0.001	Cu

分析者: 黄金琨

表 5 库水硼镁石化学成分

成分	产地 本区产	苏联 因杰尔	美 国			$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$ 理论成分
			西部	克拉麦 1	克拉麦 2	
MgO	14.47	15.46	14.70	14.43	14.42	14.41
CaO	0.18	0.16	0.32			
Fe ₂ O ₃	0.02	{ } 0.20				
Al ₂ O ₃	0.01					
B ₂ O ₃	36.69	37.58	36.41	36.89	37.31	37.32
SiO ₂	0.05	0.10				
Na ₂ O	0.03					
K ₂ O	未发现					
H ₂ O	48.24	47.09	48.12	48.69	48.12	48.27
CO ₂	0.15					
F		0.14				
不溶物		0.20	0.54			
总计	99.84	100.87	100.09	100.01	100.07	100.00
分析者	秦大章	Егорова	...	Morgan		
资料来源	本文	Годлевский (1940)	Heinrich (1946)	Frondel and Morgan (1956)		

1) Аширов等人的原文中称列水硼镁石(Lesserite), 但列水硼镁石与多水硼镁石已证实为同一种矿物(见 Schaller and Mrose, 1960)。

在进行化学分析之前，曾对庫水硼鎂石进行了光譜半定量分析，其結果如表 4 所示。

庫水硼鎂石全分析所用样品系經過双目鏡下手选出来的晶体，样品重 3 克，分析結果列于表 5 內。为便于对比起見，并将国外其它地区所产庫水硼鎂石的化学成分列入表中。

从表 5 中可見本区所产之庫水硼鎂石的化学成分与理論成分 ($MgO:B_2O_3:H_2O$ 之比值等于 2:3:15) 非常接近，因而进一步証实了庫水硼鎂石之化学式为 $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ 或 $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$ 。

五、热学性质

有关庫水硼鎂石的热分析資料在文献中記載很少，只是在 M. Н. Годлевский (1940) 的文章中提到全苏地質研究所高温实验室的 X. C. Никогосян 曾作过庫水硼鎂石的差热分析工作，其分析結果表明只有一个温度很低的因脱水而引起的吸热效应 (81—105.4°)，而对含水硼酸盐很特征的由于内部重排而引起的放热效应是缺失的，其具体的差热曲綫图則未見发表。

为了較全面的了解庫水硼鎂石在加热过程中的表現，我們对它进行了差热分析，加热失重和高温热显微鏡觀察三种实验。失重曲綫如图 3 所示。从图 3 可以看出庫水硼鎂石在加热过程中其水分主要是集中于 84—340°C 温度阶段脱失的 (失重 44.3%，相当于 14 个 H_2O 分子。) 从 340 至 800°C 剩余的約一个 H_2O 分子则是緩慢地逐漸脫失的。

在高温热显微鏡下觀察到庫水硼鎂石晶体在 170 至 300°C 范圍內体积略有收縮，在 620 至 730°C 有先收縮后膨胀的現象，从 940°C 起因晶体开始熔融而体积逐漸收縮，到 1040° 时則完全熔融。

庫水硼鎂石的差热分析曲綫如图 4 所示。这和上述 Никогосян 的分析結果有显著的不同，即除去 108—185°C 的一个吸热效应外，在曲綫上还可見到很明显的 713

—770°C 的放热效应和 937—1027°C 的高温吸热效应。根据上面对失重結果的討論可知 108° 开始的，谷底温度在 185°C 的第一个吸热效应是因绝大部分 H_2O 的脱失所致。770°C 的放热峯是因加热失水晶格破坏后重新結晶的結果，这一因内部重排而引起的放热效应对绝大多数含水硼酸盐矿物來說是很特征的 (Николаев, A. B., 1947)。从高温热显微鏡觀察結果可知 1027°C 的吸热效应是与重結晶物质的熔融有关。

从以上所述可以看出庫水硼鎂石在加热过程中的表現与一般的含水硼酸盐矿物的表現大体上是一样的，且庫水硼鎂石的差热和加热失重分析結果与我們(图 5)和 Николаев

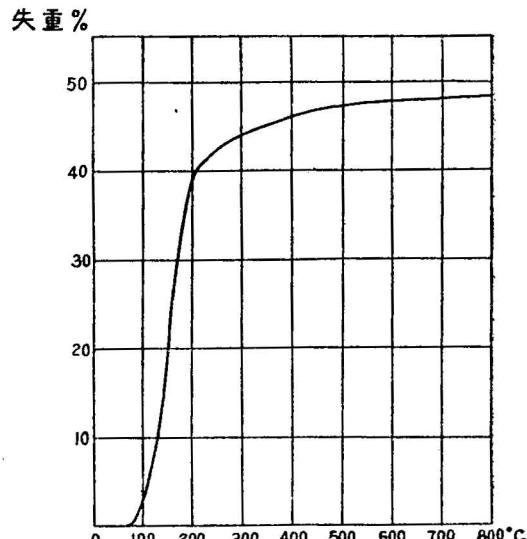


图 3 庫水硼鎂石脱水曲綫

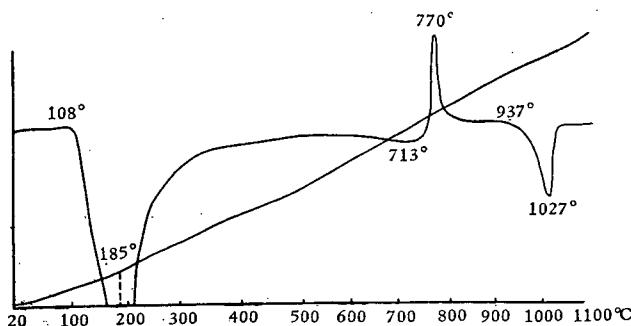


图 4 庫水硼鎂石差热曲綫

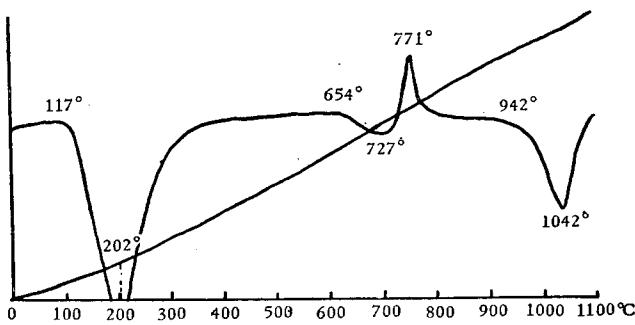


图 5 多水硼鎂石差热曲綫

(1947) 及 Феодольев (1949) 所得的多水硼鎂石的分析結果大体上是相同的,故仅按差热和脱水分析結果尚难以区分开这两种組分相同的矿物。

本文初稿曾經郭宗山先生审閱,在工作过程中我們得到周景良、尹树森和顾雄飞等同志的很多帮助,刘来保同志协助进行了差热及失重試驗和部分折光率的測定工作,秦大章同志进行了化学全分析,筆者謹致謝忱。

(收稿日期: 1963 年 1 月 3 日)

参 考 文 献

- [1] Аширов А., Руманова И. М. и Белов Н. В. 1962. Кристаллическая структура лессерита $Mg[B_3O_3(OH)_6] \cdot 5H_2O$. Докл. АН СССР, т. 143, № 2, стр. 331—334.
- [2] Годлевский М. Н. 1940. Курнаковит—новый борат. Докл. АН СССР, т. 28, № 7, стр. 639—641.
- [3] Николаев А. В. 1947. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд. АН СССР.
- [4] Феодольев К. М. 1949. Материал по термическому исследованию минералов I. Труды инст геол. наук АН СССР, вып. 120, стр. 95—110.
- [5] Beil, Hw. 1961. Die Wahre Identität von Inderit, Lesserit und Kurnakovit. Aufschluss 12 No. 1, 1—3.
- [6] Christ, C. L. 1960, Crystal Chemistry and Systematic Classification of hydrated borate minerals. Amer.. Min. Vol. 45, No. 3—4, p. 334—340.
- [7] Frondel, C. and Morgan, V. 1956, Inderite and gerstleyite from the Kramer Borate District, Kern County, California. Amer. Min. Vol. 41, No. 11—12, p. 839—843.
- [8] Heinrich, E. W. 1946. A Second discovery of Inderite. Amer. Min. Vol. 31, No. 1—2, p. 71—76.
- [9] Schaller, W. I. and Mrose, M. E. 1960, The Naming of the Hydrous Magnesium borate minerals from Boron, California. (A Preliminary Note) Amer. Min. Vol. 45, No. 5—6, p. 732—734.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КУРНАКОВИТА

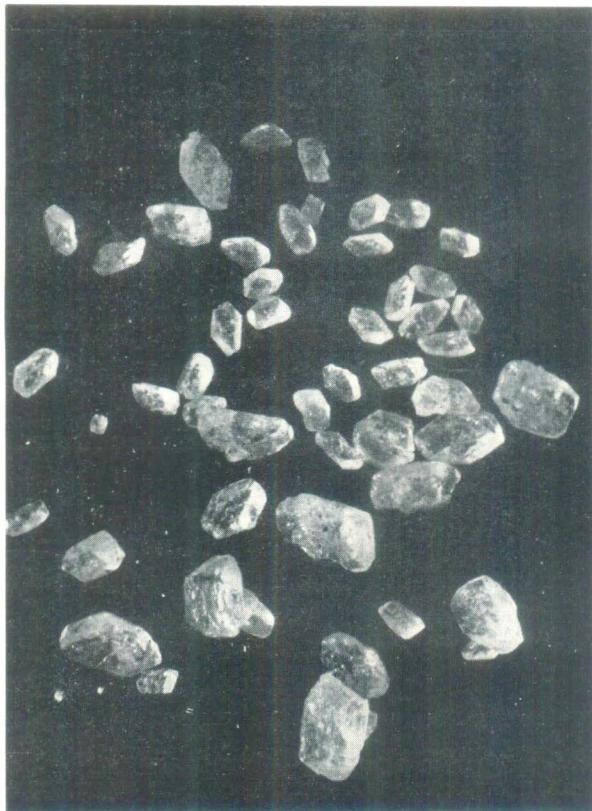
Се Сянь-дэ Чжэн Мянь-пин

(Резюме)

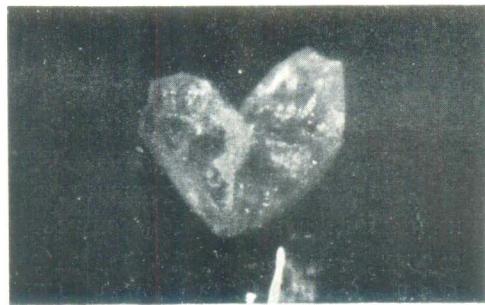
В настоящей статье приводятся результаты гониометрического и рентгеновского изучения хорошо ограниченных кристаллов курнаковита, его физические свойства, химический состав и результаты термических анализов.

По данным гониометрического измерения установлено, что курнаковит относится к пинакоидальному виду симметрии триклинической сингонии $\bar{1}$, $a:b:c = 1,3294:1:0,9514$, $\alpha = 135^\circ 41'$, $\beta = 115^\circ 21'$, $\gamma = 84^\circ 17'$; наблюдены следующие формы: {100}, {010}, {001}, {110}, {111}, {121}, {011}, {101} и {201}. По принятой авторами морфологической установке кристалла методами вращения и Вайсенберга уточнены параметры элементарной ячейки курнаковита: $a_0 = 11,66$, $b_0 = 8,78$, $c_0 = 8,36 \text{ \AA}$, $a_0:b_0:c_0 = 1,3280:1:0,9522$, $\alpha = 135^\circ 58'$, $\beta = 115^\circ 25'$, $\gamma = 84^\circ 18'$, $V = 505,61 \text{ \AA}^3$, пространственная группа $P\bar{1}$. В ячейке содержится одна молекула $Mg_2B_6O_{10} \cdot 15 H_2O$.

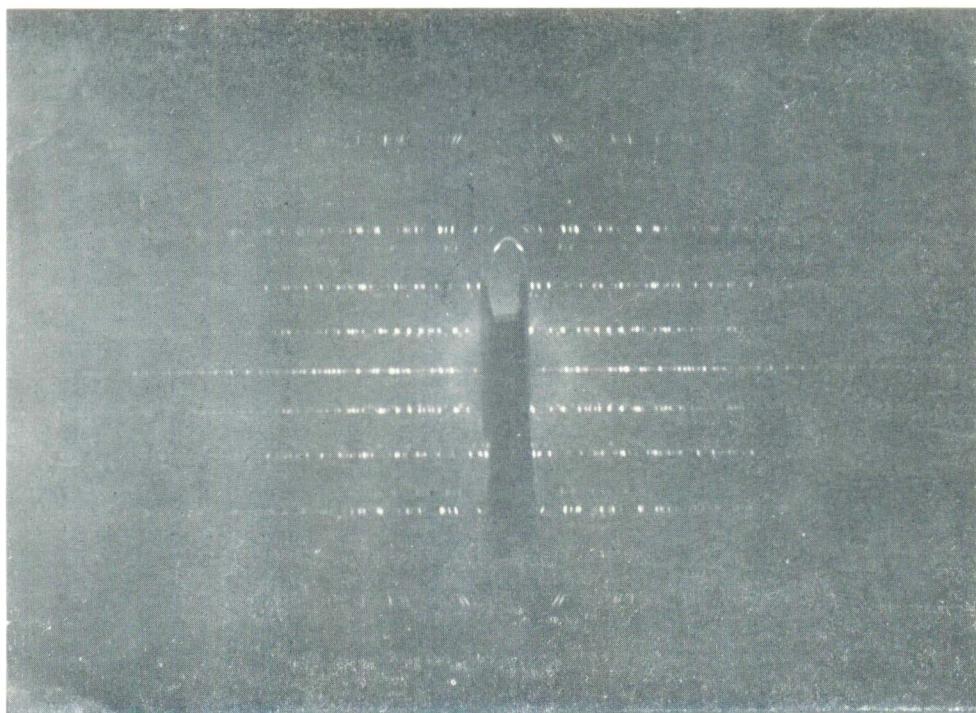
Результаты термовесового анализа показывают, что главное количество воды в кристалле выделяется в процессе нагрева в одном температурном интервале ($84-340^\circ C$). Под нагревательным микроскопом определена точка плавления курнаковита ($940^\circ C$). На кривой термического дифференциального анализа зафиксированы два эндотермических эффекта ($108-185^\circ$ и $937-1027^\circ$) и один экзотермический эффект ($713-770^\circ$).



照片 1 庫水硼鎂石晶体， $\times 8$ 。



照片 2 庫水硼鎂石双晶， $\times 20$ 。



照片 3 繞 c -軸的周轉 X -射線繞射圖譜。