

青藏高原钠硼解石的物理化学特征^①

夏树屏 陈若愚 高世扬

(中国科学院盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 本文从西藏扎仓茶卡和青海大小柴旦盐湖现代沉积的硼酸盐矿物中, 纯化得到符合理论化学组成的钠硼解石。获得它的红外光谱图, X射线粉末衍射图和 DSC、DTA 热分析图, 讨论了热行为, 给出了它在水中的溶解度和热力学函数。

关键词 钠硼解石 物化特征 溶解度

第一作者简介 夏树屏 女 58岁 研究员 物理化学

引言

在青藏高原发现的盐湖矿物中, 有 12 种硼酸盐矿物(高世扬等, 1982), 其中有两种含钙的硼酸盐, 一种是钠硼解石($2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), 另一种是水碳硼石($\text{Ca}_2\text{Mg} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。

西藏北部地区 8 种硼酸盐矿物中以库水硼镁石和多水硼镁石为主。柱硼镁石和钠硼解石次之。在扎仓茶卡湖底和湖滨沉积的硼酸盐矿物中以柱硼镁石为主, 钠硼解石、库水硼镁石次之。西藏拉果错湖滨钠硼解石是正在沉积的新矿物。

青海大柴旦湖滨有大量硼酸盐矿物沉积, 其中以柱硼镁石和钠硼解石为主, 伴生有石膏、芒硝及白钠镁矾矿物。小柴旦湖底十多米深处开采的硼矿中可以找到较好的纤维状、窝块状钠硼解石。

钠硼解石为白色, 呈丝绸状、放射状、棉絮状、纤维状和针状, 晶体的比重为 1.955, 熔度 1.5, 硬度 2.5, 单晶透明。

钠硼解石是含硼酸阴离子的矿物, 含有不同价键的硼原子。早期认为该矿中具有 $[\text{B}_5\text{O}_{11}]_n^{3-}$ 基团, 1963 年戈尔博夫推测钠硼解石与硼钠钙石 $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 有类似结构, 把钠硼解石写成 $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。给出了它的晶胞参数。1978 年 Subrata Ghose 采用 X 射线法测定单晶精细结构参数和键距, 指出它的结构是全部 16 个氢原子都处于不对称单元, 都形成氢键。晶胞参数 $a=8.816(3) \text{ \AA}$, $b=12.870(3) \text{ \AA}$, $c=6.678(1) \text{ \AA}$, $\alpha=90.36(2)^\circ$, $\beta=109.05(2)^\circ$, $\gamma=104.98(4)^\circ$, $V=688(4) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, 计算密度为 1.955g/cm^3 。结构中含有五个硼酸阴离子, 它是由三个四面体的硼和二角形的硼组成, 这个独立的络阴离子再与 Ca^{2+} 、 Na^+ 阳离子键合, 氢键形成网络结构平均键距(\AA)= $\text{B}-\text{O}$ 键四面体中为 1.475, 三角形中 $\text{B}-\text{O}$ 键为 1.367, $\text{Na}-\text{O}$ 键为 2.421, $\text{Ca}-\text{O}$ 键为 2.484, $\text{O}-\text{H}$ 键为 0.80, $\text{H}\cdots\text{O}$ 键为 2.08, $\text{O}\cdots\text{O}$ 键为 2.852。由于氢键使 $\text{O}\cdots\text{O}$ 键距略有差异 3.082(4) 和 3.194(3) 变到最小值 2.

^① 国家自然科学基金资助项目

595(3)。通常 H_2O 分子孤对电子与 Na^+ 或 Ca^{2+} 离子相接。由于八角体和多角链在延伸方向平行于 c 轴,所以晶体为纤维状。从结构表明硼酸盐晶胞为 $B_5O_6(OH)_3^{2-}$ 的多聚合离子。分子式应写为 $NaCaB_5O_6(OH)_3 \cdot 5H_2O$ 。

综上所述,在青藏高原盐湖正在沉积的硼酸盐中钠硼解石是一种重要而又具有经济价值的矿物,但对其详细物化特征尚未研究,故本文研究的结果是具有一定的矿物学及经济意义。

1 实验部分

1.1 原料

从盐湖中取三种沉积矿样:西藏扎仓茶卡工湖滨的矿物中挑选出纤维状钠硼解石 S_1 样(78年9月采样)。从小柴旦湖底开采出的矿物中选出白色纤维状集聚矿 S_2 样 $25 \times 15 \times 10$ cm(90年9月)。从大柴旦湖滨固体硼矿中挑选样 S_3 (89年9月)。分别将它们放在细长容器中用倾洗法多次处理,弃去上层悬浮物和下层泥沙。收集中层纤维状细晶体,过滤,用乙醇、乙醚洗涤数次,在 $40^\circ C$ 下烘至恒重,进行各种物理化学特性实验。

1.2 仪器和分析方法

仪器:日本理学 DMAX/ M_B X-射线粉末衍射分析仪, CuK_α 靶, $40KV$, $30mA$ 下进行扫描测定。美国 PE-683 型红外光谱仪,用 KBr 压片,扫描 $200-400cm^{-1}$ 的波谱。西德 I POL-BK 偏光显微镜测光等性质并进行显微照相。热分析是采用 LCT-C(上海天平仪器厂)测 DTA 曲线。PE-DSC 微量量热仪测 DSC 曲线。

分析方法:精确称重约 0.6g 试样放于小烧杯中用 6N HCl 滴加至完全溶解后,转入容量瓶中,稀释至刻度,分别取样测 Ca^{2+} 、 Na^+ 、硼含量,差减法计算水含量。 Ca^{2+} 用 EDTA 法络合滴定(中科院青海盐湖所,1988),硼用甘露醇容量法, Na^+ 用分光光度法(Makoto,1981)。

表 1 世界不同地区钠硼解石的化学组成

Table 1 Composition of ulexite from various area of the world

产地 组成	理论含量 (%)	中 国			美 国		苏 联
		小柴旦矿 %	扎仓茶卡矿 %	某地矿 %	克拉麦地矿 (1) %	克拉麦地矿(2) %	伊选年湖矿 %
Na_2O	7.65	7.59	7.58	7.21	7.78	7.85	6.08
CaO	13.85	13.93	13.86	14.40	13.92	13.51	14.12
B_2O_3	42.95	43.06	42.96	41.30	43.07	41.31	41.99
H_2O	35.55	34.69	34.63	35.65	35.34	36.41	36.95
	—	0.3	0.2	0.53	—	1.06	0.57
	100.0	100.0	100.0	99.09	100.11	100.14	99.91

2 结果和讨论

2.1 化学组成

人工合成与天然的钠硼解石的纯化都比较困难,一方面它的溶解度小不易进行重结晶,另一方面自然沉积的矿物中往往含有泥沙或包裹体等杂质。笔者先从盐湖沉积矿物中挑选较纯的钠硼解石,再进行重力浮选,洗涤,最后进行干燥处理。在测定 Na_2O 含量时用原子吸收法和

分光光度法进行核对。所得化学组成列于表 1。表 1 是世界各地的钠硼解石矿物组成(谢先德等, 1965), 从表 1 可以看出我们所得的矿物组成与理论组成很符合。因而在此基础上进行各项物化特征的研究结果是可靠的。

2.2 X 射线粉末衍射分析

笔者对一种不纯钠硼解石 S_3 样的 X 射线数据列于表 2 左边, 右边列出不同矿物的标准卡的主要 d 值。可见混杂有板硼石、白硼钙石、高硼钙石和石膏。

两种经处理的西藏扎仓茶卡湖滨沉积的钠硼解石 S_1 , 和小柴旦湖中开采固体矿 S_2 , 它们的 X 射线谱线是十分一致。在低角度的 d 值与标准值吻合, 但高角度的 d 值略有位移, 有些微峰在标准谱中未出现(图 1)。

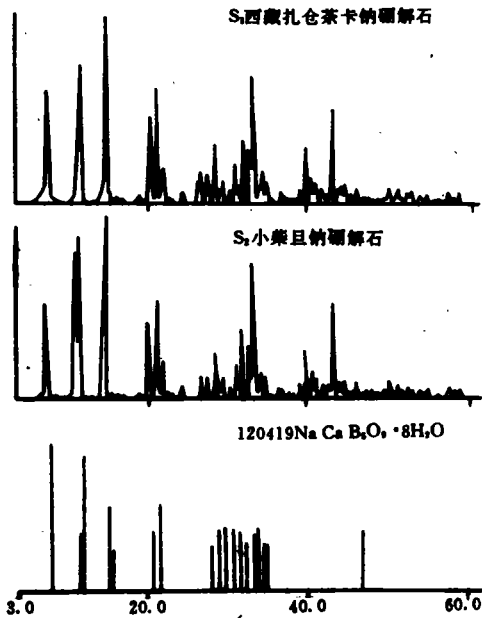


图 1 钠硼解石的 X 射线粉末衍射谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction of ulexite

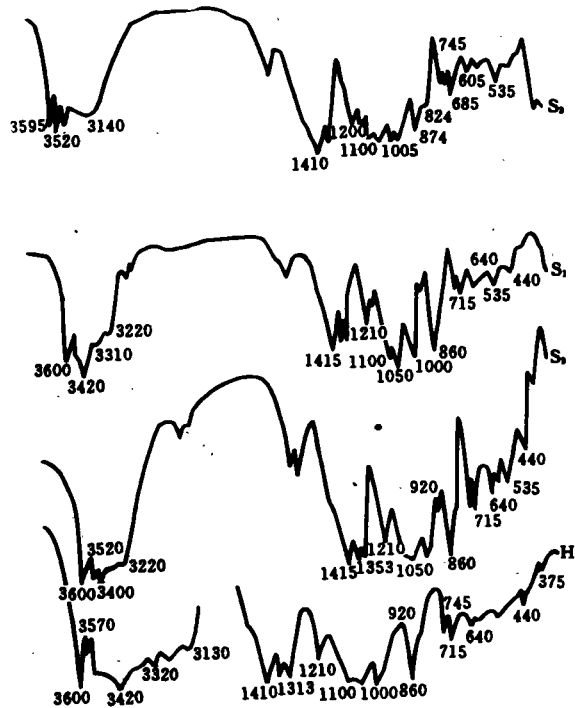


图 2 钠硼解石的红外光谱

Fig. 2 IR-spectroscopy of ulexite

2.3 红外光谱

我们测得的 S_1 和 S_2 样的红外光谱图(图 2)与文献中钠硼解石红外光谱图一致。复杂的红外吸收谱反应了结构特征和键型。由上面所述钠硼解石属三斜晶系, 对称性差, 它是由三个四面体 BO_3^{3-} 和两个三角形 BO_3^{3-} 与氢结合形成五硼酸络阴离子 $B_5O_6(OH)^{3-}$ 。在短波谱范围 $3220, 3320, 3420, 3520\text{cm}^{-1}$ 的吸收带表征矿物中含结晶水的伸缩振动, 3600cm^{-1} 吸收峰是 M—OH 面内伸缩振动谱。在长波谱范围内出现许多吸收带是 B—O 和 B—BO 伸缩振动, 也有 B—OH 弯曲振动。在 $1415, 1355, 1315\text{cm}^{-1}$ 峰是 BO_3^{3-} 非对称振动, 1210 和 1100cm^{-1} 峰是 M—OH 面上键振动, $1050, 1000\text{cm}^{-1}$ 峰是 BO_3^{3-} 对称振动, $920, 860\text{cm}^{-1}$ 是 BO_3^{3-}, BO_4^{5-} 键振动, $745, 715, 640, 535$ 和 440cm^{-1} 峰是 BO_3^{3-} 和 BO_4^{5-} 的键振动。钠硼解石含有 BO_3^{3-} 和 BO_4^{5-} 两种

不同构型的聚合硼酸盐,它与闻格(1988)所归纳的硼酸盐的红外光谱的表征和归宿相符合。 S_3 样与 S_1 和 S_2 的红外谱显然不同,经核对谱线含有白硼钙石、石膏、高硼钙石和板硼石与X射线鉴定的结果一致。表明它们是较为稳定的含钙硼酸盐。

2.4 光学性质

用西德Ortholux生产的POL-BK I型偏光显微镜测得 S_1 、 S_2 样属二轴晶正光性。 $V_g=1.517$, $N_m=1.505$, $V_p=1.4980$ 与文献值(谢先德等,1965)一致。显微照片显示,钠硼解石是针状晶体。

2.5 热分析性质

DTA 差热分析和DSC 微量扫描热分析测定结果列于表2中,两种方法测得的 S_1 样和 S_2 样峰值温度是吻合的。在200℃以下三个吸热峰是逐渐脱失钠硼解石的结晶水分子,800℃左右放热峰是多聚硼酸离子内部结构重排,900℃左右的吸热峰是无水钠硼解石熔融。1990年Stoch报道了钠硼解石的热分解行为,他们根据热分析曲线配合红外光谱分析得到在118℃开始脱去1.5分子结晶水,当温度升至144℃时发生突然脱水,152℃进一步脱水,在这两个温度下脱失3.0分子水,随着温度继续升高至600℃包括结构水3.5分子水。也就是说按 $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$ 结构式而言,其中有0.5分子结晶水是与脱失阴离子中结构OH脱水是伴随进行的。热分析中出现温度差异与样品纯度、加热速度等有关。我们的两个地区钠硼解石结果是相符的,也是正确的。

表2 钠硼解石的热分析结果

Table 2 Thermoanalytical data of ulexite

样 品	DTA 峰值温度 (°C)				DSC 峰值温度 (°C)			文 献	
	吸 热 效 应		放 热 效 应		吸 热 效 应				
西藏矿	93	134	170	926	839	99.5	145	170	本文
青海矿	84	145	174	934	860	85.9	140	171	本文
人工合成	—	—	185	902	770	—	—	—	[5]
智利伊斯贝	118	152	181	854	624	—	—	—	[5]

2.6 溶解度

我们在另文中详细地报导了测定钠硼解石溶解度的方法和数据处理。首次测得在水中10、15、20、25、30和35℃下的溶解度分别为3.45、3.91、4.29、5.00、5.95g/l,用溶度积常数 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图及最小二乘法拟合,计算出溶解焓 $\Delta H=49.8 \pm 0.89 \text{KJ/mol}$,溶解熵 $\Delta S=57.0 \pm 2.9 \text{J/mol} \cdot \text{K}$ 。

通过以上各种物理化学方法研究,得到了钠硼解石的热学性质、热力学性质、光性和结构表征,表明从青藏高原两个不同盐湖沉积矿中的钠硼解石是十分一致,这表明硼酸盐矿物是比较稳定的存在于天然矿产中。本文对该矿物的利用提供了一定的理论依据。

致谢:本研究中承杨绍修、杨歧、李秉孝、许开芬、冯九宁、房长明等同志提供样品及谱图,一并致射。

参 考 文 献

高世扬、李秉孝,1982,矿物学报, No. 2, 107-112页。

- 中国科学院青海盐湖研究所, 1988, 卤水和盐的分析方法, 北京: 科学出版社, 第二版。
谢先德、郑绵平等, 1965, 硼酸盐矿物, 34—73, 206—211, 北京: 科学出版社。
闻格主编, 1988, 矿物红外光谱学, 69 页, 重庆: 重庆大学出版社。
Makoto Takagi, 1981, *Analytical Chimica Acta*, 126, 185—190。
Subrata G., Chang Wan and Joan R. Clerk, 1978, *American Mineralogist* 63, 160—171。
Stoch L. and Wacławska I., 1990, *J. Therm. Anal.* 36, 2045—2054。

The Physical—Chemical Characteristics of Ulexite of Qinghai—Tibetan Plateau

Xia Shuping Chen Ruoyu Gao Shiyan

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining)

Abstract

Ulexite is a kind of mineral containing Na, Ca and crystalline water borate. It has been obtained from the borate deposits of Da—Chaidan and Xiao—Chaidan salt lakes in Qinghai and Zazangzaka salt lake in Tibetan. After purification of the two samples, the contents of Na^+ , Ca^{++} , B_2O_3 and H_2O of ulexites were determined. They are in line with the chemical formulae ($2\text{CaO} \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$). The results show that the samples are better than the ulexite reported by China, American and Russia in references.

The physical—chemical characteristics of ulexite have been studied by X—ray powder diffraction, IR—spectroscopy, thermoanalysis methods, photomicro—graph and conventional chemical analysis. The results are comparatively systematical and satisfactory. The structure characteristics of ulexite in two regions determined by X—ray powder diffraction are all completely agreed with standard card of JCPDS of ulexite.

In the IR—spectra of the ulexite, there are four absorption peaks at 3220, 3320, 3420 and 3520 cm^{-1} . They may be due to the bonding vibration of OH in crystalline water. In the 1500—400 cm^{-1} region absorption peaks are those of polyanion of borate. The asymmetric vibration of BO_3^{-3} , the bending vibration in the area of M—OH, the asymmetric vibration of BO_4^{-5} , the symmetric vibration of BO_3^{-3} , BO_4^{-5} , the bending vibration of BO_3^{-3} and BO_4^{-5} . Those spectra show that the ulexite has two different type structure of trigonal BO_3^{-3} tetrahedra BO_4^{-5} .

The crystal structure of ulexite is tricline, we also gave reflective index $N_g=1.517$, $N_m=1.505$, $N_p=1.498$. The two samples of Qinghai and Tibetan are completely the same. The photomicrograph shows that they are needle—like crystals.

Thermal behavior of the ulexites has been studied by DSC and DTA. Three endothermic peaks on the curve, they are dehydration crystall water. The endothermic peak at 800°C is the rearrangement of polyborate molecule. The self—melt peak appears at 900°C.

The first suggested solubilities of ulexite in the water at different temperature 3.45, 3.91, 4.25, 5.00, 5.44 and 5.95 g/l at 10, 15, 20, 25, 30 and 35 respectively. The calculated values of enthalpy of solution and entropy of solution: