

硼氢化物是形成硼矿床的重要迁移形式

郑大中

(成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610081)

摘要: 经对硼氢化物的形成条件、内生硼矿物化学成分、矿物共生组合及盐湖卤水、热泉的有关物质浓度值研究后,认为硼氢化物是形成硼矿床的重要活化、迁移形式。

关键词: 硼氢化物; 迁移形式; 盐湖卤水; 硼矿床

中图分类号: P571

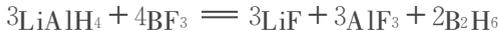
文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2000)04-0001-07

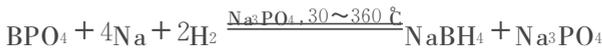
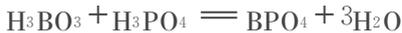
大都认为在自然界硼呈 BO_3^{3-} 、 BF_4^- 、 BO_2^- 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 HBO_2 等^[1,2]形式活化、迁移成矿。笔者经对硼氢化物的形成条件、内生硼矿物化学成分、矿物共生组合及盐湖卤水、热泉的有关物质浓度值研究后,认为除上述硼的迁移形式外,还存在硼氢化物的迁移形式,在地壳深部这种迁移形式可能更为重要。

1 硼氢化物的形成条件

地壳深部为强还原环境,存在 H 、 H_2 、 H^- 。许多矿物岩石的包裹体中气相成分就有 H_2 ,地球的排氢作用已是一种普遍现象^[3]。在一定温度、压力的强还原、富氢条件下,即可形成硼氢化物^[4]。在分析化学上,硼氢化物广泛用作还原沉淀剂^[5]和还原氯化剂^[6]。可见形成硼氢化物的条件不苛,用三氟化硼与氢化锂、氢化铝锂在乙醚中反应即可制得:



乙醚用以隔离空气,避免氢化物被氧化。还可用硼酸、硼酸钠与氢、钠反应制得硼氢化钠:



SiO_2 为反应速度阻滞剂和碱接受剂。

硼的熔点为 $2300\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点为 $2550\text{ }^\circ\text{C}$; 而硼氢化物的熔点和沸点却很低, 如 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 、 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的熔点分别为 $-165.5\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-46.6\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-123\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-62.3\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $99.6\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点分别为 $-92.5\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $18\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $48\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $63\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $213\text{ }^\circ\text{C}$ 。因而具有高扩散性^[7]。 NaBH_4 、 LiBH_4 等在碱性介质中较稳定, 而在中性、酸性介质中则易于水解^[8]。

收稿日期: 2000-05-10

作者简介: 郑大中(1938-), 男, 教授级高级工程师。从事元素浓度值及其存在形式测试方法和地球化学研究。

硼能与金属元素形成硼化物,如 Co_2B 等^[9]。钢、合金中加入适量硼,可提高其熔点、硬度,铜铝合金加入适量硼,可提高其导电性。这些金属硼化物在条件合适时,则可形成金属的氢硼化物,这将有利于硼与金属的共同迁移成矿。

2 若干内生硼矿物化学成分剖析

若干内生硼矿物的化学成分及产状^[10,11]如下:

硼铍石, $\text{Be}_2\text{BO}_3\text{OH}$, 化学成分($w/\%$)为: BeO 53.28, B_2O_3 36.91, H_2O 9.82。产在正长伟晶岩中,与棕闪石、长石、黑云母、蚀变的方钠石、锆石等共生;产在富钠伟晶岩中,与钠长石、锂辉石、绿柱石、白钨矿、赛黄晶、电气石、磷灰石等共生;产在花岗岩与镁质灰岩接触带交替形成的条纹岩中,与萤石、香花石、绿鳞云母等共生。

镁硼石, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, 化学成分($w/\%$)为: MgO 63.46, B_2O_3 36.54。产于花岗岩与白云岩的接触带,为矽卡岩相硼矿物,与橄榄石、斜硅镁石、硼镁铁矿、尖晶石、氟硼镁石、硼镁石共生。

硼铝石, AlBO_3 , 化学成分($w/\%$)为: K_2O 0.35, Al_2O_3 57.22, Fe_2O_3 2.04, B_2O_3 40.39。松散地间杂于花岗岩岩屑间,与正长石、石英共生。

硼钽石, TaBO_4 , 化学成分($w/\%$)为: Ta_2O_5 86.39, B_2O_3 13.61。铌、锆可代替部分钽。产于伟晶岩中,与锰磷灰石、锂云母、钠长石、红电气石共生。

钙硼石, CaB_2O_4 , 化学成分($w/\%$)为: CaO 50.16, B_2O_3 49.84。产于矽卡岩型铜矿床内石灰岩与石英闪长岩的接触处;伴生矿物有方解石、白云石、石榴石、磁铁矿、辉石等。

硼锂铍矿, $\text{CsAl}_4\text{Be}_1\text{B}_{11}(\text{OH})_4\text{O}_{25}$ 或 $\text{CsAl}_4(\text{LiBe}_3\text{B}_{12})\text{O}_{28}$, 化学成分变化很大, Cs 可大量被 K、Rb、Na 代替, Li_2O 含量可在 0.7%~7.2% 范围变动, Be、B 含量可因 Li 的代替而改变,有的还含有较高的 SnO_2 。产于含锂的伟晶岩中,与石英、微斜长石、钠长石、锂辉石、锂云母、铌钽矿物、红色电气石共生。

硼镁钛矿, $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$, 化学成份($w/\%$)为: MgO 38.89, FeO 7.70, TiO_2 28.54, B_2O_3 24.87。产于结晶灰岩中,与粒硅镁石、尖晶石、石墨、磁铁矿、钛铁矿、透辉石、蛇纹石之假象颗粒块体共生。也产于碱性岩体接触变质带的镁矽卡岩中,与方解石、硼镁铁矿、斜硅镁石、斜锆石等轴钙锆钛矿、钙钛矿、镁钛矿等一起产出。

硼镁铁矿, $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_5$, 化学成分($w/\%$)为: FeO 15.84, MgO 28.88, Fe_2O_3 35.67, B_2O_3 17.02, H_2O^+ 0.82, H_2O^- 0.51, 其他 1.26。常见于气成及接触变质矿床中,在世界各地广泛分布,与磁铁矿、透辉石、镁橄榄石、硼镁石等共生。产于不同程度的蛇纹石化白云质大理岩或镁矽卡岩中,与磁铁矿、硅镁石族、金云母等共生。

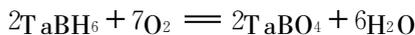
菱硼硅铈矿, $(\text{TR}, \text{Ca})\text{BSiO}_5$, 化学成分($w/\%$)为: TR_2O_3 58.4(其中 Ce_2O_3 51), B_2O_3 11.5, SiO_2 20.1, CaO 3.96, P_2O_5 2.58。产于交代蚀变灰岩中,与褐帘石、石榴石、晶质铈矿紧密共生。

硼钙锡矿, $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$, 化学成分($w/\%$)为: CaO 20.29, SnO_2 54.52, B_2O_3 25.19。产于碱性伟晶岩中,与密黄长石、硅硼钙铁矿、锆石、长石、辉钼矿、钙霞石等共生。也产于花岗岩接触带附近大理岩内的矿脉中,与电气石、锡石、方解石、菱铁矿、黄锡矿、黄铜矿、磁黄铁矿共生。

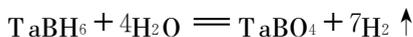
硼镍矿, $\text{Ni}_2\text{Fe}[\text{BO}_3]\text{O}_2$, 化学成分($w/\%$)为: NiO 52.7, Fe_2O_3 31.9, CoO 1.5, B_2O_3 13.1,

MgO 0.5, MnO 0.04, SiO_2 0.4。产于蛇纹岩中,与镍磁铁矿、镍绿泥石、绿镍矿、紫硫镍矿、针镍矿等共生。

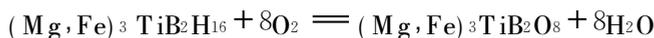
从构成这些典型和代表性的内生硼矿物化学成分看出,除铝外,其余铯、铍、锡、铁、钛、镍、钴、钼、铌、锆、铈(稀土)等元素传统地球化学迁移形式与硼的传统地球化学迁移形式,并无多少共同之处,但它们却能在岩浆气液和接触变质带形成相应的硼矿物。这是由于这些金属均能与硼形成金属的氢硼化物,当到达地壳浅部,这些金属的氢硼化物被氧化、水解成硼矿物。



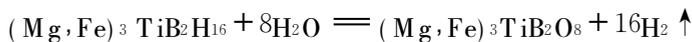
硼钽石



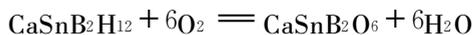
硼钽石



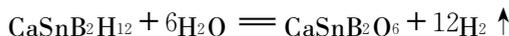
硼镁钛矿



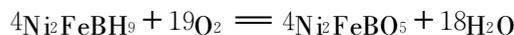
硼镁钛矿



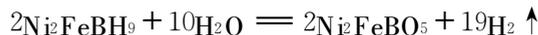
硼钙锡矿



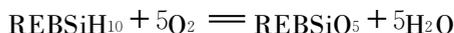
硼钙锡矿



硼镍矿



硼镍矿



菱硼硅铈矿



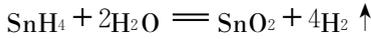
菱硼硅铈矿

3 若干共生矿物的成因探讨

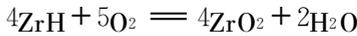
与内生硼矿物共生、伴生的矿物主要有:橄榄石、蛇纹石、辉石、长石、石英、方解石、白云石、尖晶石、石榴石、金云母、黑云母等。与内生硼矿物共生的矿物主要有:锡石、磁铁矿、钛铁矿、镍磁铁矿、钙钛矿、镁钛矿、斜锆石、锆石等轴钙锆钛矿、晶质铀矿、磷灰石、锰磷灰石、锂辉石、绿柱石等。有时还有黄锡矿、黄铜矿、磁黄铁矿、针镍矿、紫硫镍矿等硫化物。其中一些矿物的成矿物质可呈氢化物^[7,12,13]迁移至地壳浅部,当压力下降, H₂ 逃逸或被氧化,与内生硼矿物同时或相继成矿。



锡石



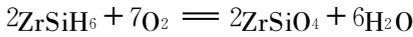
锡石



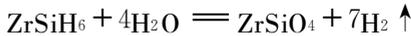
斜锆石



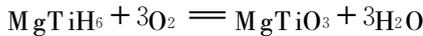
斜锆石



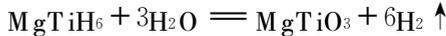
锆石



锆石



镁钛矿



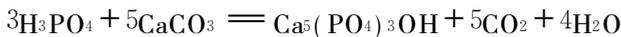
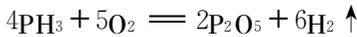
镁钛矿



晶质铀矿



晶质铀矿



磷灰石

磁铁矿、钛铁矿、镍磁铁矿的成矿机理,可能与钒钛磁铁矿的成矿机理^[7]相同。硫化矿物的成矿机制,可能与铜镍硫化物矿床的成矿机制^[12]相似。

4 盐湖卤水和热泉化学成分研究

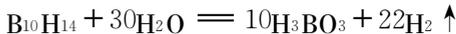
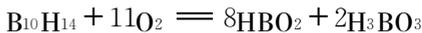
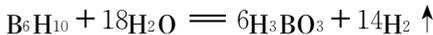
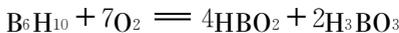
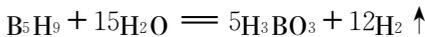
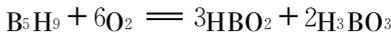
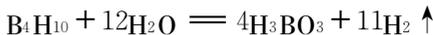
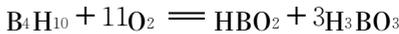
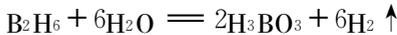
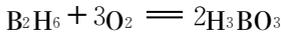
西藏盐湖卤水有关化学成分平均含量 [ρ (mg/L)] 与海洋水化学成分平均含量 [ρ (mg/L)] 的比值^[14]为: Na^+ 5.87(61607:10500), Mg^{2+} 3.45(4658:1350), K^+ 17.49(6646:380), Ca^{2+} 0.40(158.7:400), Cl^- 4.86(92290:19000), SO_4^{2-} 9.42(27950:2967), CO_3^{2-} 8.51(1192:140), HCO_3^- 6.77(948:140), B^{3+} 117.78(541.8:4.6), Li^+ 1884.71(320.4:0.17), Cs^+ 3876(1.938:5×10⁻⁴), Rb^+ 45.17(5.42:0.12)。表明该地区盐湖卤水以富硼、锂、铯、铷为特征。此外,一些盐湖中还结晶出大量硼矿物,柱硼镁石、库水硼镁石、多水硼镁石、钠硼解石、硼砂等^[15]。硼矿层厚度达2m多,有的盐湖硼矿已进行工业开采。

硼、锂、铯、铷等成矿物质来源与新生代再熔岩浆产物(含硼火山岩系及温泉)有关^[15,16]。在伦坡拉有富硼英安岩及硼异常区和硼、锂温泉。伦坡拉盆地火山沉积层的溶滤水含硼

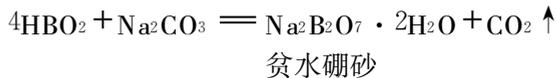
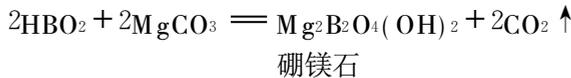
106mg/L, 锂 5mg/L, 其矿化度很低, 仅 11.1g/L。且扎西布流经伦坡拉盆地火山岩段, 硼、锂含量显著增高。沉积物的硫同位素组成具深源硫特点, 也表明成矿物质来自再熔岩浆。

羊八井地热田的形成与念青唐古拉南缘断裂带的继承活动有关。氯化物钠质水是其主要的代表性的水化学类型。矿化度介于 1.5~2g/L。pH 值介于 7.7~8.9。该地热田内还出现少量硫酸盐钠质水或氯化物硫酸盐钠质水, 由于硫及硫化物部分被氧化成硫酸, 使热水变为酸性, 其 pH 值为 3~4, 矿化度也随其增加, 达 2.2g/L。羊八井地下热水普遍含有硼、锂、铯、砷、铅、锌、锶等。地下热水的气体成分有: CO₂、N₂、H₂S、B₂H₆、H₂、Ar、He、Ne 等^[17]。地热田水热蚀变矿物有: 高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石、叶蜡石、微斜长石、白云母、绿帘石、黝帘石、石英、玉髓、蛋白石、赤铁矿、硬石膏、石膏、明矾石、钠明矾、无水芒硝、毛矾石、方解石、章氏硼镁石、贫水硼砂、硼砂、石盐、辰砂、辉锑矿、黄铁矿、雄黄、自然硫等^[17]。这是硼呈硼氢化物迁移成矿的直接证据。

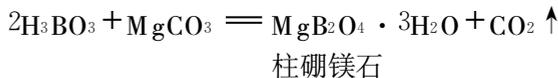
羊八井地热田水热系统的矿化作用至今仍强烈, 矿化现象普遍, 至今还在形成中。主要成矿物质呈氢化物迁移成矿的地球化学模式, 可以表述如下:



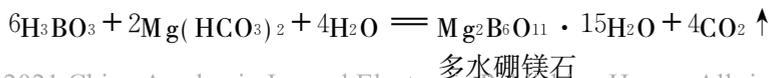
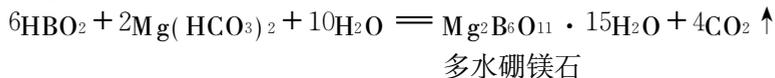
HBO₂ 还可呈气态继续迁移, 当其与 MgCO₃、Na₂CO₃ 反应, 即分别生成硼镁石和贫水硼砂。



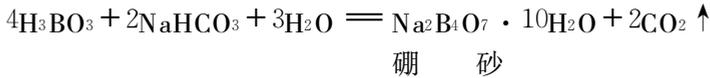
当 H₃BO₃ 与 MgCO₃ 反应, 则生成柱硼镁石。



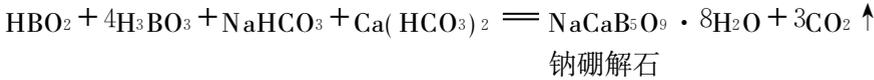
当 HBO₂、H₃BO₃ 与 Mg(HCO₃)₂、NaHCO₃ 水溶液作用, 则分别生成多水硼镁石和硼砂。



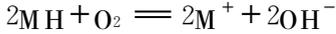
硼 砂



当 HBO_2 、 H_3BO_3 与 NaHCO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 共同反应时,则生成钠硼解石。

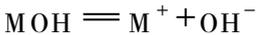
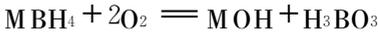


在高温高压的地球内部,存在一系列金属氢化物,特别是碱金属的氢化物、氰化物^[18]。该区盐湖卤水和热泉中锂、铯、铷的高异常值,也是这些元素呈易挥发的氢化物扩散迁移的结果。



式中 M 为 Li、Cs、Rb、 K^+ 、 Na^+ 。

它们亦可呈氢硼化物迁移,为上述异常作出贡献。



由于形成强碱与弱酸,如无太多的硫、硫化物氧化成硫酸进行中和,热泉、盐湖卤水自然就呈碱性了。

此外,由于铯、铷、汞、铅、铁、锰、铜、钒均能形成氢化物^[7]迁移,大部分泉水均含有多量的这些元素,并出现辉铯矿^[17],该地热田水热蚀变矿物出现硼矿物与辉铯矿、雄黄、辰砂、黄铁矿等共生、伴生,也是自然的了。

值得注意的是,在盐湖形成过程中,硼还可进行次生富集。硼矿物可被雨水、地下水溶解迁移于盐盆。在干旱季节由于毛细管蒸发作用,使硼、锂、铯、铷等上迁至地表,被风力、重力作用,随沙尘、滚石一道迁入盐盆,再溶解、蒸发浓缩、沉淀富集成矿。

氢硼化物迁移形成硼矿床的机制,除用以合理解释盐湖硼矿床的成因外,还可用以解释一些内生硼矿床^[19,20]的成因。

参考文献:

- [1] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1986.
- [2] 牟保磊.元素地球化学[M].北京:北京大学出版社,1999.
- [3] 杜乐天,陈安福,王驹,等.地球的排氢作用[J].矿物岩石地球化学通报,1995,(3):193-195.
- [4] 袁华堂,高学平,杨化滨,等.我国氢化物化学研究[J].化学通报,1999,(1):7-13.
- [5] 曾惠芳,耿朝玉.硼氢化钠还原共沉淀——感耦等离子体质谱法测定岩石样品中痕量钨、铍、钼、金和铂[J].岩矿测试,1996,15(2):92-96.
- [6] 地质矿产部科学技术司实验管理处.岩石和矿石分析规程,第一分册[M].西安:陕西科学技术出版社,1994.
- [7] 郑大中,郑若锋.论氢化物迁移成矿机制——兼论钒钛磁铁矿成矿的化学模式[J].四川地质学报,1998,18(4):271-279.
- [8] 邱德仁.硼氢化钠溶液分解和氢氧化钠在溶液中的稳定机理[J].复旦学报,自然科学版,1998,37(3):276-278.
- [9] R·Bye.氢化物发生——原子吸收光谱法测定硒时二价阳离子的干扰——关于用氢硼化钠把金属离子还原为金属态论点的讨论[J].地质地球化学,1989,(2):64-65.
- [10] 中国地质科学院地质矿产所.透明矿物显微镜鉴定表[M].北京:地质出版社,1997.
- [11] 王濮,潘兆楹,翁玲宝,等.系统矿物学,下册[M].北京:地质出版社,1987.
- [12] 郑大中,郑若锋.铜镍硫化物矿床的成矿机理新探[J].四川地质学报,1999,19(1):38-45.
- [13] 郑大中,郑若锋.小秦岭金矿床金的迁移富集机理新探[J].黄金,1999,20(8):1-5.

- [14] 张明刚. 新疆盐湖卤水化学特征研究[J]. 盐湖研究, 1993, 1(1): 17-32.
- [15] 郑绵平, 刘文高. 西藏发现富锂镁硼酸盐矿床[J]. 地质论评, 1982, 28(3): 263-266.
- [16] 郑绵平, 刘文高, 向军, 等. 论西藏的盐湖[J]. 地质学报, 1983, 57(2): 184-194.
- [17] 张锡根. 西藏羊八井现代地下热水系统硫矿的成矿作用[J]. 化工矿产地质, 1998, 20(1): 1-10.
- [18] 杜乐天, 王驹, 黄树桃. 地球的排烃作用[J]. 矿物岩石地球化学通讯, 1995, (1): 45-47.
- [19] 方如恒, 张亚范. 翁泉沟式铁矿成因的初步研究[J]. 地质论评, 1983, 29(6): 527-533.
- [20] 沈建忠, 韩发. 电气石岩——一种和矿化有关的类型[J]. 矿床地质, 1992, 11(4): 384-388.

Boron Hydrate, an Important Immigrating Form in Boron Ore Formation

ZHEN Da-zhong

(Chengdu General Rock Ore Testing Center, Chengdu 610081, China)

Abstract: Study on hydrates of boron in regard to their forming conditions, chemical composition of ore, concentrations of brine and hot spring indicates, they are important activating and immigrating forms for forming boron ore.

Key words: Boron hydrate; Immigrating form; Salt lake brine; Boron ore

《云南化工》2001年征订启事

《云南化工》是国内外公开发行的化工综合性学术刊物。1973年创刊,国际统一刊号ISSN 1004-275X,国内统一刊号CN 53-1087/TQ,广告经营许可证号5300004000047。设有“研究与开发”、“磷化学工业”、“氮肥工业”、“橡胶加工”、“生物资源加工与利用”、“专论与综述”、“分析测试”、“工艺与装备”、“实用技术”、“知识介绍”、“研究简报”等栏目,主要报道化学、化工科研成果,交流设计与生产经验,开展学术讨论,介绍国内外化工科技动态。是《中国学术期刊(光盘版)》的入编刊物。曾获1997年全国第二届优秀科技期刊评比二等奖。

《云南化工》为双月刊,大16开本,逢双月25日出版,年订价42元,每期订价7元(含邮费),自办发行。欢迎订阅! 欢迎赐稿! 订阅者可通过“全国非邮发报刊联合征订”订阅,地址:天津市河西区陈塘庄《半导体》杂志社,邮政编码:300220。或直接通过邮局向编辑部汇款订阅。

编辑部地址:昆明市东风东路120号省化工研究院内

邮政编码: 650041

电 话: (0871) 3332952

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. ht