# 班戈错Ⅱ湖晶间卤水蒸发硼浓度及 硼同位素分馏研究

卿德林<sup>12</sup> 马海州<sup>1</sup> 李斌凯<sup>1</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要:通过对采自西藏班戈错Ⅱ湖晶间卤水的模拟自然蒸发,发现在 NaCl 和 KCl 析出过程中,析盐矿物 对硼具有较强的吸附作用,尤其是 KCl。同时,伴随着 NaCl和 KCl的析出,硼同位素在液相和固相之间发生 了明显的分馏。值得注意的是在 KCI 析出过程中,固液相之间发生了硼同位素的反分馏现象,即<sup>11</sup>B 倾向 于进入 KCl。

关键词: 班戈错; 晶间卤水蒸发; 硼浓度; 硼同位素

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号:1008-858X(2012)03-0015-06

#### 1 前言

近年来,由于分析测试技术的进步,硼同位 素地球化学取得了长足的发展。Xiao 等<sup>[1]</sup> 建 立和改进了硼同位素的测试方法; 肖应凯等<sup>[2]</sup> 研究了海水蒸发时蒸汽相的硼同位素分馏; Zhao<sup>[3]</sup>研究了水岩作用过程的硼同位素分馏; Rosner 等<sup>[4]</sup>和 Sonja 等<sup>[5]</sup>将硼同位素应用于俯 冲带和变质作用的研究; Tan 等<sup>[6]</sup>运用硼同位 素地球化学研究了老挝钾盐矿床的成矿理论; Melanie 等<sup>[7]</sup>研究了岩浆热液中硼同位素的分 馏情况: Simone 等<sup>[8]</sup>将硼同位素应用于珊瑚和 有孔虫的研究。

Sun 等<sup>[9]</sup>认为在盐湖卤水天然蒸发过程中 其硼同位素组成不产生变异(无硼酸盐析出)。 然而 孙大鹏等<sup>[10]</sup>在青海湖和尕海湖水天然蒸 发实验中,发现水菱镁矿的析出使液相的 $\delta^{11}B$ 值逐步升高。Liu 等<sup>[11]</sup>在对柴达木盆地盐湖卤 水的蒸发实验中发现,石盐的析出使固液相之

间发生轻微的分馏作用,分馏系数在0.9945和 1.000 9之间。卤水蒸发析盐过程中的硼同位 素分馏情况至今没有明确而统一的结论。本文 通过对晶间卤水的模拟自然蒸发 尝试发现晶 间卤水蒸发过程硼浓度及硼同位素分馏等方面 的规律。

## 2 实验部分

#### 2.1 样品采集

实验所用样品为课题组人员于 2009 年 6 月在班戈错 II 湖采集的晶间卤水。

#### 2.2 实验方法

将卤水放入蒸发盆后,使用红外灯对卤水 进行照射,定时观测卤水的水温、密度、盐度及 pH 值等指标。为了模拟自然蒸发 实验全程使 用电风扇对卤水进行通风处理。在蒸发期间, 根据卤水密度等指标每隔3~5d取一个液体

收稿日期: 2012-03-12;修回日期: 2012-04-23

基金项目:国家青年自然科学基金(40903024)资助

作者简介: 卿德林(1986 -), 男, 硕士研究生,主要研究方向为同位素地球化学。E - mail: qdl6840@163. com。

<sup>(1994-2020)</sup> China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 通信作者: 李斌凯。E – mail: binkaili2007@ yahoo. com. cn.

样品。当有新固相结晶析出后,进行液固分离。 蒸发过程中取样点如表1所示。液体样品直接 进行硼浓度与硼同位素组成的测试,固相样品 用无水乙醇清洗并阴干后进行硼浓度与硼同位素组成的测试。

蒸发阶段	卤水质量/kg	温度/℃	卤水密度/g•mL <sup>-1</sup>	液相样品	固相样品
_	28.10	21.70	1.155	L1	
<u> </u>	20. 20	24.85	1.214	L2	
Ξ	17.80	26.50	1.248	L3	
四	16.05	27.75	1.254	L4	
五	14.80	29.00	1.262	L5	S1
六	10.24	24.60	1.287	L6	
七	9.29	25.50	1. 293	L7	S2
八	5.14	27.40	1.310	L8	S3

表1 蒸发过程取样点

 Table 1
 Sampling points in the evaporation process

表 2 班戈错晶间卤水蒸发液相化学组成变化

Table 2	Chemical con	position of	f the liquid	phase durin	g the evapo	oration of BangkogCo in	ntercrystal brine %
蒸发阶段	样品号	K *	Li <sup>+</sup>	Cl -	$SO_4^2$	$B_2O_3/Mg \cdot mL^{-1}$	$n( \text{SOn}_4^{2-}) / n( 2K^+)$
_	L1	1.90	0.023	9.47	0.30	44.70	0.129 3
<u> </u>	L2	2.64	0.033	13.20	0.42	64.72	0.1297
三	L3	2.95	0.037	14.88	0.47	78.08	0.129 8
四	L4	3.44	0.043	14.85	0.55	88.30	0.129 0
五	L5	4.10	0.050	15.41	0.65	97.49	0.129 4
六	L6	5.45	0.069	14.24	0.91	140. 86	0.135 2
七	L7	5.32	0.081	13.96	1.06	181.36	0.1623
八	L8	5.54	0.100	13. 19	1.63	281.91	0. 239 7

2.3 分析方法

样品主要化学组分采用常规化学分析法, 用重量法测定 K<sup>+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ,测试精度 1% 左右; 用滴定分析方法测定 Cl<sup>-</sup> ,测试精度为 0.2% ~ 0.3%;用 ICP-AES 法测定 Li<sup>+</sup>,测试精度为 3% ~4%。

硼浓度采用甲亚胺 - 分光光度计法测定, 测试精度为2%。

样品采用两步离子交换法<sup>[12]</sup>进行分离纯 化之后测定硼同位素组成。硼同位素组成采用 经 Xiao 等<sup>[1]</sup>改进的基于 Cs<sub>2</sub>BO<sub>2</sub><sup>+</sup>一石墨技术的 正热电离质谱法测定。根据下面公式将硼同位 素比值表示为 δ<sup>11</sup> B 形式:

 $\delta^{^{11}}B(\%) = [(\ ^{^{11}}B/\ ^{^{10}}B)_{\#_{B}}/(\ ^{^{11}}B/\ ^{^{10}}B)_{\#_{\pi}}]$ ×1 000。 (C) 1994-2020 China Academic Journal Electronic 这里标准参考物质为 NIST SRM 951 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,

(<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B)<sub>标准</sub>为 NIST SRM 951 直接涂样所测定的<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B值。

#### 2.4 仪器设备

样品硼同位素组成使用 Triton 热电离质谱 仪测定 测试精度 < 0.3‰。使用 X'Pert PRO, 2006 PANalytical X 射线衍射能谱仪对固相样 品进行物相分析。

### 3 实验结果

西藏班戈错 II 湖晶间卤水蒸发实验共进行 37 d 卤水蒸发至钾盐析出阶段结束。蒸发过 程中液相样品主要离子的化学分析结果见 表2 固相样品主要离子化学分析结果见表3。 液相样品和固相样品的硼同位素组成测试结果 Publishing House. All rights reserved. http://www.enki.net 见表4。 表 3 班戈错晶间卤水蒸发析出盐类固相化学组成变化

Table 3Cher	nical composition of	f the solid phase pred	cipitated by evaporat	tion of BangkogCo in	tercrystal brine %
蒸发阶段	样品号	Κ *	Li +	Cl -	$\mathrm{SO}_4^{2}$
五	S1	0. 98	0.004	58. 51	0. 11
t	S2	6. 62	0.011	49.67	0. 25
八	S3	14. 39	0. 180	43. 50	0. 62

表4 固相和液相样品硼同位素组成变化

	F1		
Table 4	Boron content and isotope co	omposition of solid phase and lie	quid phase samples
 样品编号	硼浓度/(μg・mL <sup>-1</sup> )	$^{11}{ m B}/^{10}{ m B}$	$\delta^{^{11}}\mathrm{B}$ /‰
L1	14.05	4.038 05 ± 0.000 11	$-3.59 \pm 0.03$
L2	20.34	4. 038 08 $\pm$ 0. 000 05	$-3.58 \pm 0.01$
L3	24. 54	4.038 15 ± 0.000 30	$-3.56 \pm 0.07$
L4	27.75	4.038 25 ± 0.000 04	$-3.54 \pm 0.01$
L5	30. 64	4. 038 44 $\pm$ 0. 000 65	$-3.49 \pm 0.16$
L6	44. 27	4.038 65 ± 0.000 28	$-3.44 \pm 0.07$
L7	57.00	4.038 36 ± 0.000 42	$-3.51 \pm 0.10$
L8	88.60	4. 036 41 $\pm$ 0. 000 41	$-3.99 \pm 0.10$
S1		4.034 87 ±0.001 23	$-4.49 \pm 0.30$
S2		4.041 57 ±0.000 52	$-2.84 \pm 0.13$



S3

图 1 Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,CO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 五元体系 25℃介稳相图<sup>[12]</sup>

Fig. 1 Metastable equilibrium phase diagram of Na  $^+$  , K  $^+$  //Cl  $^-$  , SO\_4^2  $^-$  , CO\_3^2  $^-$  – H2 O quinary system at 25  $^\circ\!C$   $^{[12]}$ 

注: Then—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Bu—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>•2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

Ap⊖Na2SO₄28K2SO41Sch ANa2CO3i7H2OrSsI-EKClaronic

## 4 讨 论

4. 043 15  $\pm$  0. 000 35

#### 4.1 蒸发阶段的确定

由表 2 可知,原卤样品 L1 的  $n(SO_4^{2-})/n(2K^+)$ 值为 0.129 3。班戈错 II 湖晶间卤水 的  $CO_3^{2-}$ 浓度为 124.49  $\mu$ g/mL<sup>[13]</sup>。根据房春 晖等<sup>[14]</sup>的 Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>,SO\_4^{2-},CO\_3^{2-}-H<sub>2</sub>O 五 元体系 25℃介稳相图(图1),可大致确定原卤 点位于图 1 中圆点处。L1、L2、L3、L4、L5 的  $n(SO_4^{2-})/n(2K^+)$ 值几乎相等。因此,从蒸发 阶段一到蒸发阶段五,卤水处于浓缩和 NaCl 析 出阶段,蒸发阶段五所析出的固相样品 S1 为 NaCl。

 $-2.45 \pm 0.09$ 

从第六蒸发阶段开始,*n*(SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)/*n*(2K<sup>+</sup>) 值与原卤相比发生显著变化,说明此时除 NaCl 外有其它盐类析出。由图 1 可以确定,与 NaCl Publishing House. All rights reserved. http://www.enki.net 同时析出的盐为 KCl。结合表 2 和表 3 中样品 的化学分析结果可知,第六至第八蒸发阶段均为 NaCl 和 KCl 同时析出阶段,即 S2 和 S3 均为 NaCl 和 KCl。

为了进一步确定固相样品的物质组成,对 S1、S2和S3进行了X射线衍射分析/结果分别 列于图2、图3和图4。





Fig. 2 XRD diffraction spectrum of S1



图 3 S2 的 XRD 衍射图谱 Fig. 3 XRD diffraction spectrum of S2

图 2、图 3 和图 4 中, a、b 分别为 NaCl 和 KCl 的标准 XRD 谱图。图 2 中,所测样品 S1 的峰与 NaCl 的标准 XRD 谱图的峰完全吻合, 说明 S1 全部是 NaCl。图 3 中, S2 的 XRD 的一 些强峰对应 NaCl 的标准 XRD 峰,一些弱的峰 值对应 KCl 的标准 XRD 峰值,可知在 S2 析出 阶段,有大量的 NaCl 析出,也析出了一部分 KCl。图 4 中, S3 的 XRD 峰值分别对应 NaCl 和 KCl 的标准 XRD 峰值,可知在 S3 析出阶段,



图 4 S3 的 XRD 衍射图谱 Fig. 4 XRD diffraction spectrum of S3

#### 4.2 硼在固液相之间的分配

蒸发过程中析出矿物和剩余卤水之间的分 配系数 *K*d 值列于表 5。*K*d 的表达式为: *K*d = ([B]<sub>矿物</sub>/[B]<sub>溶液</sub>)。

表5 析盐矿物与卤水之间的分配系数

 Table 5
 Distribution coefficient between mineral and brine

蒸发阶段	析出矿物	矿物硼浓度 / (μg•mL <sup>-1</sup> )	Kd
五	NaCl	3. 28	0.1071
七	KCl	6.38	0.1119
八	KCl	13.54	0.1528

表 5 中矿物硼浓度为固相溶解样的浓度。 具体为分别称取 5 g S1、S2 和 S3 并分别溶于 50 mL 低硼水之后(固样完全溶解)所测得的硼 浓度。可以看出 析出矿物和剩余卤水之间的 分配系数 Kd 值低于粘土吸附过程的 Kd 值  $(0.75 \sim 3.6)^{[15]}$ 与碳酸盐吸附过程的 Kd 值  $(2.2 \sim 10.4)^{[16]}$ 。较小的 Kd 值与 Liu 等<sup>[11]</sup>的 结论相符。

#### 4.3 硼浓度的变化情况

图 5 显示 析盐矿物的硼浓度随着卤水硼 浓度的增加而增加。

同时析出472026记和rkGeademic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



#### 图 5 析盐矿物和卤水之间硼浓度的关系







**Fig.** 6 Boron isotope composition change of samples in the evaporation process

#### 4.4 硼同位素的分馏情况

蒸发过程中样品的硼同位素组成变化情况 示于图 6。

由表 4 及图 6 可以看出,在卤水蒸发过程 中,液相样品的 $\delta^{11}$ B 值比较稳定,固相样品的  $\delta^{11}$ B 值波动相对较大,变化于 – 2.45‰ 和 -4.49‰之间。对比 3 组相对应的液相 – 固相 样品可以看到,S1 的 $\delta^{11}$ B 值低于 L5,而 S2 和 S3 的 $\delta^{11}$ B 值却高于 L7 和 L8。Palmer 等<sup>[15]</sup>指 出 在粘土矿物 – 液相作用过程中轻同位素<sup>10</sup>B 优先进入粘土矿物。李俊周等<sup>[17]</sup>对大柴达木 盐湖进行研究时发现,在碳酸盐和硼酸盐析出 过程中,<sup>10</sup>B 倾向于进入固相。S1 ~ L5 之间的 (2019)4-2020 China Academic Journal Fleeting 分馏符合硼同位素在固相 – 液相之间的分馏规 律,而 S2~L7和 S3~L8之间却出现了反分馏现象。S1处于 NaCl 析出阶段,S2和 S3处于 NaCl 和 KCl 析出阶段。因此,在 KCl 析出阶段 砌同位素出现了反分馏现象,即<sup>11</sup>B 倾向于进入 KCl。

## 5 结 论

通过对实验过程中样品硼浓度和硼同位素 组成变化情况的分析可以得出以下结论。

1) 西藏班戈错 II 湖晶间卤水蒸发实验中, 析盐矿物和卤水之间的分配系数 Kd 值低于粘 土和碳酸盐吸附过程的 Kd 值,析盐矿物的硼 浓度随着卤水硼浓度的增加而增加。

2) 班戈错 II 湖晶间卤水蒸发实验中,伴随 着 NaCl 和 KCl 的析出,卤水和析盐矿物之间发 生了明显的硼同位素分馏。KCl 析出的过程 中,KCl 和卤水之间出现了硼同位素的反分馏 现象,这一点显著区别于 NaCl 析出阶段。

本次实验因为样品密封问题并未直接测得 样品的 CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度,并且所取样品数量偏少。 因此,实验结果难免会有一定误差。晶间卤水 蒸发过程中硼浓度和硼同位素组成的变化规律 需要进一步的实验来检验。

#### 参考文献:

- [1] Xiao Y K ,Beary E S , Fassett J D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry [J]. Int J Mass Spectrom Ion Proc ,1988 , 85(2): 203 – 213.
- [2] 肖应凯, Swihart G H, 肖云等.海水蒸发时蒸汽相硼的 浓度及硼同位素分馏研究[J].盐湖研究 2001 9(4): 15-23.
- [3] Zhao K D Jiang S Y Nakamura E. Fluid-rock interaction in the Qitianling granite and associated tin deposits South China: Evidence from boron and oxygen isotopes [J]. Ore Geology Reviews. 2011 43(1): 243 – 248.
- [4] Rosner M , Erzinger J , Franz G et al. Slab-derived boron isotope signatures in arc volcanic rocks from the Central Andes and evidence for boron isotope fractionation during progressive slab dehydration [J]. Geochem Geophys Geosyst , 2003 A(8).
- [5] Tonarini S ,Leeman W P ,Leat P T. Subduction erosion of
- Publishing House: All Highls reserved. http://www.cnki.net Sandwich Island ( SSI) arc: Evidence from boron isotope

systematics[J]. Earth and Planetary Science Letters 2011 , 301 (1-2):275 - 284.

- [6] Tan H B ,Ma H Z ,Li B K , et al. Strontium and boron isotopic constraint on the marine origin of the Khammuane potash deposits in southeastern Laos [J]. Chinese Science Bulitin 2010 55(27-28):3181-3188.
- [7] Kaliwoda M ,Marschall H R ,Marks M A W et al. Boron and boron isotope systematics in the peralkaline llimaussaq intrusion (South Greenland) and its granitic country rocks: A record of magmatic and hydrothermal processes [J]. Lithos , 2011 ,125(1-2):51-64.
- [8] Kasemann S A Schmidt D N Bijma J et al. In situ boron isotope analysis in marine carbonates and its application for foraminifera and palaeo – pH [J]. Chemical Geology 2009, 260(1-2): 138-147.
- [9] Sun D P ,Wang Y H Qi H P et al. A preliminary investigation on boron isotope in the da Qaidam and xiao Qaidam saline lakes of Qaidam basin ,China [J]. Chinese Science Bulletin , 1989 34(4): 320 – 324.
- [10] 孙大鹏,肖应凯,王蕴慧,等.青海湖硼同位素地球化学 初步研究[J].科学通报,1993,38(9):822-825.
- [11] Liu W G ,Xiao Y K ,Peng Z C ,et al. Boron concentration

and isotopic composition of halite from experiments and salt lakes in the Qaidam Basin [J]. Geochim Cosmochim Acta , 2000  $\beta$ 4(13):2177 -2183.

- [12] Wang Q Z , Xiao Y K , Wang Y H *et al.* Boron separation by the two step ion-exchange for the isotopic measurement of boron [J]. Chinese Journal of Chemistry , 2002 , 20(1): 45 - 50.
- [13] 郑喜玉 ,等. 西藏盐湖[M]. 北京:科学出版社,1988: 39.
- [14] 房春晖,牛自得,刘子琴,等.Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 五元体系 25℃介稳相图的研究[J].化学学 报,1991.49(11):1062-1070.
- [15] Palmer M R , Spivack A J. Edmond J M. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay [J]. Geochim Cosmochim Acta ,1987 , 51(9):2319-2323.
- [16] Hemming N G ,Hanson G N. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonate [J]. Geochim Cosmochim Acta , 1992 56(1): 537 – 543.
- [17] 李俊周 孙大鹏.大柴达木盐湖硼同位素地球化学研究 [J].地球化学,1996 25(3):277-285.

## Boron Concentration and Isotopic Fractionation Research in BangkogCo Intercrystal Brine Evaporation Process

QING De-lin<sup>1 2</sup> ,MA Hai-zhou<sup>1</sup> ,LI Bin-kai<sup>1</sup>

Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining \$10008 China;
 Graduate University of Chinese Academy of Sciences Beijing , 100039 China)

**Abstract**: Through the simulating natural evaporation of intercrystal brine which collected from Tibet BangkogCo lake II ,we found that during the separating out of NaCl and KCl , NaCl and potassium have strong adsorption effect of boron especially KCl. At the same time significant boron isotopic fractionation has taken place between liquid phase and solid phase. It is worth noting that during the separating out of KCl ,boron isotope reverse fractionation took place between liquid phase and solid phase and solid phase and solid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase fractionation took place between liquid phase and solid phase phase fractionation took place between liquid phase pha

Key words: BangkogCo; Inter crystal brine evaporation; Boron concentration; Boron isotope