DOI:10.12119/j.yhyj.202203013

沉积硼酸盐矿物硼同位素组成特征及控制因素研究

彭章旷[1,2,3],马云麒[1,2*],彭齐鸣[3]

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁　810008;
2. 中国科学院青海盐湖研究所,盐湖化学分析测试中心,青海 西宁　810008;
3. 中国地质大学,地球科学与资源学院,北京　100083)

摘　要:硼资源主要来自沉积硼酸盐矿床,其硼同位素组成携带着丰富的成矿及蚀变信息。通过室内模拟实验及统计全球沉积硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值,分析发现硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值主要受硼源、硼酸盐结构、pH 值、后期蚀变及瑞利过程影响。不同试剂合成及不同盐湖产出的硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值存在显著差异,说明硼源是决定 $\delta^{11}B$ 值的第一要素。同一矿床及全球沉积硼酸盐矿物间 $\delta^{11}B$ 值均表现出钠硼酸盐(硼砂、三方硼砂、贫水硼砂) > 钠—钙硼酸盐(钠硼解石、硼钠钙石) > 镁硼酸盐(多水硼镁石、柱硼镁石、库水硼镁石) > 钙硼酸盐(硬硼钙石、板硼石、白硼钙石、三斜硼钙石) > 钙—镁硼酸盐(砷硼镁钙石、水方硼石),这与硼酸盐矿物中 BO_3/BO_4 比值及卤水 pH 值有关。原始沉积硼酸盐后期埋藏过程经历的蚀变反应会改变 $\delta^{11}B$ 值:(1)次生硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值比原生硼酸盐矿物低 2‰~4‰,这是由于脱水反应中 ^{11}B 倾向进入流体相;(2)次生硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值比原生硼酸盐矿物高 0‰~1‰,这是因为瑞利过程中 ^{10}B 优先进入固相造成后期沉积硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值升高 0.3‰~2.5‰;(3)后期流体作用会显著改变 $\delta^{11}B$ 值,主要表现在硅—锶硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值与原生硼酸盐矿物具有显著差异。

关键词:硼酸盐矿物;硼同位素;硼源;pH 值;矿物结构;蚀变反应

中图分类号:0611.7　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**1008-858X(2022)03-0112-10

硼是重要的非金属原料,其产品硼酸及硼砂广泛用于化工业、冶金业、国防航空工业、原子能工业、医药业及光学玻璃、橡胶、陶瓷建材等行业[1]。目前所有大型硼矿床均产出于构造块体碰撞过程中形成的非海相伸展盆地[2]。在大陆碰撞过程中由于岩石圈地幔的交代和熔融形成富硼的钙碱性火山岩[3],在地热流体作用下硼被溶滤,以泉的形式冒出并浓缩形成盐湖卤水及固体硼酸盐矿床。具经济价值的硼矿物主要有硼砂、钠硼解石和硬硼钙石[4]。

硼具有两个稳定同位素(^{10}B 和 ^{11}B)。由于不存在价态变化且硼同位素分馏主要受体系中 pH 值控制,尤其是近几十年"$\delta^{11}B$ - pH proxy"技术的运用。该技术是利用海洋生物碳酸盐(珊瑚、有孔虫等)的硼同位素组成反演海水 pH 值,恢复当时大气 CO_2 含量,进而推测古气候的变化,这使得硼同位素成为地球化学研究的热点[5]。作为硼酸盐矿床中的主要元素,硼同位素被广泛应用于硼矿的成因,硼酸盐矿物及卤水硼同位素组成判断盐湖的海相—非海相成因[6-8],利用电气石和硼酸盐矿物硼同位素组成指示物质来源和形成过程等方面的研究中[9-14]。

根据全球已经发表的沉积硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值进行统计分析,其 $\delta^{11}B$ 值分布在 -29.5‰~+3.2‰之间。进一步分析发现同一矿区不同矿床间 $\delta^{11}B$ 值存在显著差异[10],同一矿床中不同硼酸盐矿物间也存在差异[15],甚至同一矿床不同部位或矿石内外分带都存在 $\delta^{11}B$ 值差异[13,16]。前人研究表明,众多因素均会影响海—陆相沉积硼酸盐的 $\delta^{11}B$ 值。本文对硼的来源、硼酸盐结

收稿日期:2020-12-21;**修回日期:**2021-02-28

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 41473117);中国科学院功能开发技术创新项目(2020g102)

作者简介:彭章旷(1991-),博士研究生,主要从事稳定同位素研究,e-mail:1962976398@qq.com。

通讯作者:马云麒(1974-),研究员,主要从事同位素分析及应用,e-mail:yqma@isl.ac.cn。

构、pH 值和变质作用对沉积硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值的影响,及硼酸盐矿物形成中可能经过的瑞利过程进行分析,以期拓展利用硼同位素示踪硼酸盐矿物的研究。

1　实验部分

1.1　硼酸盐合成实验

三方硼镁石按照[17]下面的方法合成。室温下按 $MgO:H_3BO_3:H_2O$ 质量比为 1∶12∶87 称取样品共 50 g;将水、硼酸、MgO 依次加入 50 mL 烧杯中,用机械搅拌器持续搅拌 3.5 h;待溶液澄清后过滤除去不溶物,滤液再静置 12 h 后继续搅拌约 6 h,静置后逐渐析出大量沉淀。沉淀经过滤、去离子水洗涤、室温下晾干即可快速获得三方硼镁石。章氏硼镁石按照[18]上述方法合成,其过程与三方硼镁石类似,只是三者比例不同。室温下按 $MgO:H_3BO_3:H_2O$ 质量比为 1∶8∶66 混合,将水、硼酸、MgO 依次加入 50 mL 烧杯中。搅拌、过滤、静置后逐渐析出大量沉淀,沉淀经过滤、去离子水洗涤、室温下晾干即可快速获得章氏硼镁石。

四硼酸钠和四硼酸钾采用饱和溶液蒸发结晶形成。四硼酸钠(上海鑫达精细化工有限公司)和四硼酸钾(上海试剂二厂)均为分析纯试剂,二者分别溶于 50 mL 烧杯中配制成饱和溶液,持续搅拌 6 h 小时后进行固液分离;液体在 40 ℃下持续蒸发,待足量固体形成后分离固相;沉淀经过滤、丙酮洗涤、室温下晾干即可获得四硼酸钠和四硼酸钾。

1.2　硼酸盐热反应

自然界同一矿床中具相同结构的次生硼酸盐比原生硼酸盐具更低 $\delta^{11}B$ 值。Tincalayu、Searles Lake 和 Boron 矿床中三方硼砂和贫水硼砂比硼砂 $\delta^{11}B$ 值低 1‰ ~ 3‰;Kestelek 矿床中硼钠钙石 $\delta^{11}B$值比钠硼解石低约 3‰;Bigadic 矿床中白硼钙石 $\delta^{11}B$ 值比硬硼钙石低 4‰。这种差异值被认为是后期埋藏过程中温度升高导致脱水反应造成[10],但硼酸盐脱水过程中的硼同位素变化特征并未被实验验证,故采用最常见的钠硼解石、三方硼砂和硼砂进行了热作用实验。

本实验采集的自然沉积硼酸盐矿物分别来自于柴达木盆地大柴旦硫酸盐型盐湖和西藏洞错碳酸盐型盐湖。球状/结核状的纯钠硼解石呈白色,产在湖滨地区(图 1 左)[19];三方硼砂呈白色的粗大结核产出,长达 5 ~ 7 cm(图 1 右);硼砂为上海鑫达精细化工有限公司生产的分析纯试剂。硼酸盐热分解温度显示低于 200 ℃时发生结晶水脱水反应[20],因此设置三方硼砂、钠硼解石和硼砂的热反应温度为 100 ~ 200 ℃。

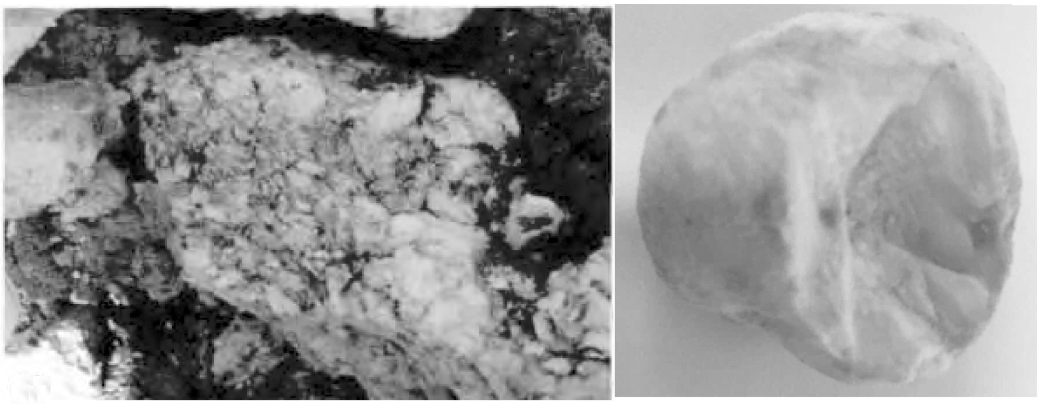

图 1　硼酸盐实物照片:左图为钠硼解石[19];右图为三方硼砂

Fig. 1　Photos of borates: ulexite (left)[19] and tincalconite (right)

1.3　硼同位素测试

取 0.1 g 样品经 1 mol/L 盐酸溶解,稀释定溶后送电感耦合等离子体发射光谱仪测定硼含量,取含硼约 30 μg 的溶液进行树脂纯化。首先使用氨水调节溶液 pH 值至 8 ~ 9,经硼特效树脂(Amberlite IRA 743)吸附后使用 75 ℃的 0.1 mol/L 盐酸洗脱。洗脱液经浓缩后使用阴—阳离子混合树脂(Dowex 50 W × 8, U. S. A; Ion Exchanger Ⅱ, Germany)进行二次纯化,纯化液浓缩至约 5 μL 后进质谱测定[21]。

硼同位素分析仪。Thermo Fisher 公司生产的

Triton 热电离同位素质谱计,90°扇形磁分析器,有效半径 81 cm,加速电压 10 kV,质量数范围 3 ~ 310 amu,具有多元素、多接收法拉第杯离子检测系统,包括一个中心杯(C)和 8 个独立可移动法拉第杯($L_1 \sim L_4$,$H_1 \sim H_4$)。硼同位素比值采用基于石墨与样品混合涂洋的正热电离质谱法测定,采用 H_3 和 H_4 杯同时接收$^{133}Cs_2{}^{10}B^{16}O_2{}^+$(308)和$^{133}Cs_2{}^{11}B^{16}O_2{}^+$(309)离子[22],硼同位素组成 $\delta^{11}B$ 值表示为

$$\delta^{11}B\ (‰) = [(^{11}B/^{10}B)_{样品}/(^{11}B/^{10}B)_{标准} - 1] \times 1\ 000。$$

标准物质是 NIST SRM 951,本次实验的测定值$^{11}B/^{10}B = 4.052\ 10 \pm 0.000\ 057$ (2σ, $n = 5$)。

2 结果与讨论

2.1 沉积硼酸盐矿物硼同位素特征

世界上具经济价值的沉积硼酸盐矿床主要分布于美国、阿根廷、智利、秘鲁和土耳其[24]。前人对美国西部硼矿区(Boron、Searles Lake、Death Valley、Furnace borate district、Kramer deposit),中安第斯地区(Tincalayu、Loma Blanca、Sijes Monte、Salar),土耳其硼矿区(Kirka、Bigadic、Emet、Kestelek、Sultancayri),青藏高原和其他海相硼酸盐(Lake Inder、laos)进行分析测定(表1)。最重要的沉积硼酸盐为硼砂、钠硼解石和硬硼钙石,其次还包括多水硼镁石、柱硼镁石、库水硼镁石、三方硼砂、贫水硼砂、硼钠钙石、板硼石、白硼钙石、三斜硼钙石、砷硼镁钙石、水方硼石、硅硼钙石和锶硼酸盐。根据阳离子类型分为5类:钠硼酸盐(硼砂、三方硼砂、贫水硼砂),钠—钙硼酸盐(钠硼解石、硼钠钙石),钙硼酸盐(硬硼钙石、板硼石、白硼钙石、三斜硼钙石),镁硼酸盐(多水硼镁石、柱硼镁石、库水硼镁石),钙—镁硼酸盐(砷硼镁钙石、水方硼石);此外还有其他硼酸盐(硅硼钙石、锶硼酸盐)。

表1 全球沉积硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值

Table 1 The $\delta^{11}B$ values in global sedimentary borate minerals

地区	矿床	主要矿物	数据(个)	数据来源
美国	Boron	Borax、Ulexite	6	[6, 13, 16, 23, 25]
	Searles Lake	Borax、Tincal	4	
	Death Valley	Colemanite	3	
	Furnace borate distric	Colemanite	43	
	Kramer	Borax、Ulexite	21	
土耳其	Kirka	Borax、Ulexite、Colemanite	24	[10, 15,25]
	Bigadic	Colemanite、Ulexite	31	
	Emet	Colemanite、Ulexite	17	
	Kestelek	Colemanite、Ulexite	5	
	Sultancayri	Colemanite、Pandermite	5	
中安第斯	Tincalayu	Borax	6	[23, 26]
	Loma Blanca	Borax、Ulexite	4	
	Sijes Monte	Borax、Ulexite	8	
	Salar	Borax、Ulexite	8	
青藏地区	青海	Pinnoite、Inderite、Ulexite	27	[27, 28]
	西藏	Tincal、Ulexite、Kurnakovite	8	
哈萨克斯坦	Lake Inder	Ulexite、Inyoite、Boracite	5	[6, 17]
老挝	Vientiane Basin	Boracite + Hilgardite	12	[8]

全球重要硼矿区的 $\delta^{11}B$ 值分布如图 2，大型沉积硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值分布在 −29.5‰ ~ +32.94‰，且海—陆相沉积硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值存在显著差异。我国辽东硼酸盐矿床硼同位素组成与海相－非海相沉积硼酸盐存在差异，表现出特殊的硼同位素组成及成因[4, 11]。海相硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值为 +18.20‰ ~ +31.73‰，平均值为 (+25 ±4)‰[6]；老挝万象盆地赋钾蒸发岩中海相硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值为 +21.3‰ ~ +32.94‰，平均值为 +29.74‰[8]。青藏高原地区硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值为 −29.5‰ ~ +3.2‰[28]；安纳托利亚高原地区形成的世界上最大最富的硼酸盐矿床 $\delta^{11}B$ 值为 −26.3‰ ~ −1.1‰；中安第斯普那高原地区集中产出第三纪和第四纪的硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值为 −29.3‰ ~ −0.3‰，现代盐湖为 −23.2‰ ~ −14.2‰[26]，美国西部硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值为 −21.9‰ ~ +2.3‰[29]。

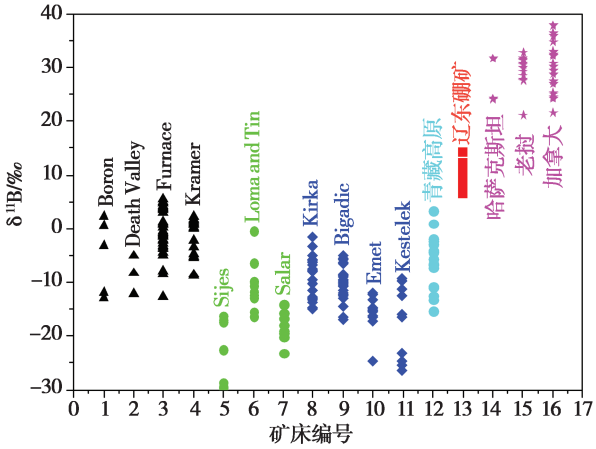

图 2　世界沉积硼酸盐矿床硼同位素组成[6,8,10,11,13,15,23,25,26,28,29]

Fig. 2　Boron isotope composition of sedimentary borate deposits

2.2　物源对 $\delta^{11}B$ 值影响

产出硼砂、钠硼解石和硬硼钙石的卤水性质存在差异。硼砂及三方硼砂产出于碳酸盐型盐湖，其卤水 pH 值一般分布于 9 ~ 10 间，且具有低钙离子浓度特点；钠硼解石形成于具有高钠离子和中等钙离子浓度的硫酸盐型盐湖，卤水 pH 值一般为 8 ~ 9；硬硼钙石形成于具中高钙离子浓度的稀释溶液中[30]。卤水离子成分及 pH 值的差异说明原始硼源存在差异。如图 2 所示，全球范围内同种硼酸盐矿物间 $\delta^{11}B$ 值分布范围相对局限，但也存在部分矿床中产出的硼酸盐矿物具有极高或极低 $\delta^{11}B$ 值，这种极值间的差异最有可能由特殊物质来源造成。

表 2　合成硼酸盐、硼酸盐试剂、自然硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值

Table 2　The $\delta^{11}B$ values of synthetic borate, borate reagent, and natural borate

硼酸盐	结构式	试剂/合成物/天然产物	和成原料厂家/产地	$\delta^{11}B$ 值/‰
三方硼镁石	$MgB_6O_{10}\cdot 7.5H_2O$	合成物	国药集团	−12.10 ±0.07 ~ −11.46 ±0.01
章氏硼镁石	$MgB_4O_7\cdot 9H_2O$	合成物	国药集团	−12.39 ±0.13 ~ −11.57 ±0.05
硼砂	$Na_2B_4O_5(OH)_4\cdot 8H_2O$	试剂	上海鑫达精细化工有限公司	−1.89 ±0.14 ~ 0.74 ±0.06
四硼酸钾	$K_2B_4O_7\cdot 5H_2O$	试剂	上海试剂二厂	+8.75 ±0.14 ~ 11.14 ±0.07
三方硼砂	$Na_2B_4O_6(OH)_2\cdot 3H_2O$	天然产物	大柴旦盐湖	−0.25 ±0.08
钠硼解石	$NaCaB_5O_6(OH)_6\cdot 5H_2O$	天然产物	西藏洞错盐湖	−13.27 ±0.11

不同试剂合成及不同盐湖中硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值如表2,显示不同硼酸盐矿物间存在显著硼同位素差异。由国药集团生产的硼酸为原料合成三方硼镁石和章氏硼镁石的 $\delta^{11}B$ 值分别为(-12.10±0.07)‰~(-11.46±0.01)‰和(-12.39±0.13)‰~(-11.57±0.05)‰,二者相近的 $\delta^{11}B$ 值说明相同硼源形成的硼酸盐其 $\delta^{11}B$ 值相似。上海鑫达精细化工有限公司生产的硼砂试剂及上海试剂二厂生产的四硼酸盐钾的饱和溶液蒸发形成的硼砂及四硼酸钾 $\delta^{11}B$ 值分别为(-1.89±0.14)‰~(+0.74±0.06)‰和(+8.75±0.14)‰~(+11.14±0.07)‰,二者间显著的 $\delta^{11}B$ 值说明硼源差异控制着硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值。室内合成实验使用的硼酸盐试剂合成硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值(-13‰~+11‰)基本囊括了自然界大部分非海相硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值(-7‰±10‰)[6],结果符合全球非海相沉积硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值的分布范围,也说明硼源是控制硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值的首要因素。

合成实验证实硼源 $\delta^{11}B$ 值对沉积硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值具有重要影响,同时这一结论也被自然沉积硼酸盐证实。最明显的是海相沉积硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值为+18.20‰~+31.73‰,平均值为(+25±4)‰[6],其显著高于陆相沉积硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值(-29.5‰~+3.2‰,均值为-7‰±10‰)[25]。另外土耳其 Kirka 矿床与该区其他矿床间最大差异在于硼砂发育,这说明 Kirka 矿床形成于富钠卤水,这种原始物质来源的差异会造成化学成分和硼同位素组成的差异[10];土耳其硼矿区硼源具有系统性变化,Emet 矿区具有更多铝硅酸盐来源,Bigadic 矿区中白云石贡献更大,而 Kirka 矿床位于二者之间[10]。这种物质来源的差异也体现在硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值,Emet 矿床和 Bigadic 矿床中硬硼钙石分别具有最低 $\delta^{11}B$ 值(-15.07‰)和最高 $\delta^{11}B$ 值(-10.89‰),而 Kirka 矿床中硬硼钙石 $\delta^{11}B$ 值居中(-12.91‰)。而在全球范围内中安第斯 Tincalayu 矿床、土耳其 Kirka 矿床、美国西部 Kramer 矿床和美国 Searles Lake 中硼砂 $\delta^{11}B$ 分别分布于-9.7‰~-12.2‰、-5.7‰~-1.6‰、-5.1‰~+2.3‰和+8.5‰~+10.2‰间,其主要由硼源 $\delta^{11}B$ 值控制。中安第斯硼砂具有最低 $\delta^{11}B$ 值,其源区全岩硼同位素组成为(-8.9±2.2)‰;土耳其 Kirka 矿床中与硼砂共存卤水 $\delta^{11}B$ 值的推测值为-4‰;美国西部 Kramer 矿床中地热流体 $\delta^{11}B$ 值为-2‰~+3‰[31];美国 Searles Lake 卤水 $\delta^{11}B$ 值为+5.0‰[25]。这种硼源 $\delta^{11}B$ 值差异与硼砂 $\delta^{11}B$ 值差异一致,说明硼源是影响不同地区硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值的首要因素。

2.3 硼酸盐结构对 $\delta^{11}B$ 值影响

硼酸盐结构的不同也可能影响硼酸盐矿物的 $\delta^{11}B$ 值。对 Boron、Searles Lake、Death Valley、Bigdaic 矿床中硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值分析发现具有钠硼酸盐(硼砂、三方硼砂、贫水硼砂)>钠—钙硼酸盐(钠硼解石、硼钠钙石)>钙硼酸盐(硬硼钙石、板硼石、白硼钙石、三斜硼钙石)的规律[32],也发现中安第斯硼矿中也具有相同的规律[26]。同时土耳其 Kirka 矿床中硼砂 $\delta^{11}B$ 值为-3.7‰,比钠硼解石平均值(-7.3‰)高3.6‰,比硬硼钙石平均值(-12.9‰)高5.6‰,说明具有相同硼源时,硼酸盐结构控制着 $\delta^{11}B$ 值[10]。统计分析全球近220个沉积硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值发现具有钠硼酸盐(-2.24‰±6.35‰)>钠—钙硼酸盐(-6.7‰±7.06‰)>镁硼酸盐(-8.73‰±3.75‰)>钙硼酸盐(-9.18‰±7.26‰)>钙—镁硼酸盐(-14.83‰±4.27‰)>其他硼酸盐(-17.83‰±7.15‰)的规律(如图3)。这种全球范围与单一矿床 $\delta^{11}B$ 值具有相同规律的现象说明硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值除受硼源影响外,硼酸盐结构也是控制其 $\delta^{11}B$ 值的主要原因。

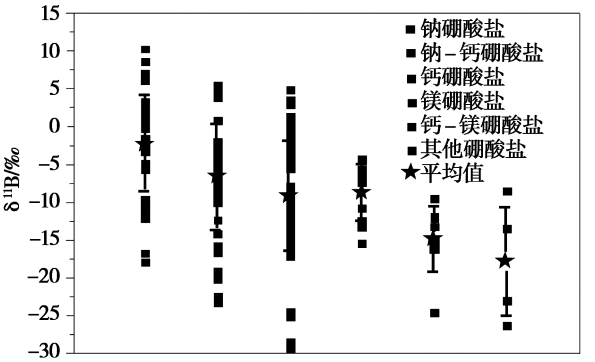

图3 沉积硼矿中不同类型硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值

Fig.3 The $\delta^{11}B$ values of different borates

实验室合成硼酸盐结果也符合这个规律,表

明矿物具有高 BO_3/BO_4^- 比值（BO_3 三角形结构，BO_4^- 四面体结构）时 $\delta^{11}B$ 值也高[25]。硼酸盐矿物中平面三角形所占比例与 PRFR（约化配分函数比）之间具有对应关系，因此在相同物理化学条件，RPFR 值最高的矿物具有最大的 $\delta^{11}B$ 值[10]。硼酸盐化学结构式、BO_3/BO_4^- 比值和 RPFR 值如表 3，显示钠硼酸盐中 BO_3/BO_4^- 比值最大，对应最高的 RPFR 值，其次是钠—钙硼酸盐，而镁硼酸盐、钙硼酸盐、钙—镁硼酸盐三者相等，最低为其他硼酸盐。

表 3　硼酸盐矿物的结构特征[10]

Table 3　Structural characteristics of borate minerals[10]

矿物分类	矿物	结构式	硼原子结构	RPFR(25 ℃)
钠硼酸盐	硼砂	$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$	$2BO_3+2BO_4$	1.189 4
	贫水硼砂	$Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$	$2BO_3+2BO_4$	1.189 4
	三方硼砂	$Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$	No	No
钠—钙硼酸盐	钠硼解石	$NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O$	$2BO_3+3BO_4$	1.187 1
	硼钠钙石	$NaCaB_5O_7(OH)_4 \cdot 3H_2O$	$2BO_3+3BO_4$	1.187 1
钙硼酸盐	硬硼钙石	$CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$	BO_3+2BO_4	1.185 6
	三斜硼钙石	$Ca_2B_6O_6(OH)_{10} \cdot 2H_2O$	$2BO_3+4BO_4$	1.185 6
	板硼石	$Ca_2B_6O_6(OH)_{10} \cdot 8H_2O$	$2BO_3+4BO_4$	1.185 6
	白硼钙石	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	No	No
钙—镁硼酸盐	呻硼镁钙石	$Ca_4Mg[AsB_6O_{11}(OH)_6]_2 \cdot 14H_2O$	$4BO_3+8BO_4$	1.185 6
	水方硼石	$CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2 \cdot 3H_2O$	BO_3+2BO_4	1.185 6
镁硼酸盐	多水硼镁石	$MgB_3O_3(OH)_5 \cdot 5H_2O$	BO_3+2BO_4	1.185 6
	库水硼镁石	$MgB_3O_3(OH)_5 \cdot 5H_2O$	No	No
	柱硼镁石	$MgB_2O(OH)_6$	No	No
其他硼酸盐	三水锶硼石	$SrB_6O_9(OH)_2 \cdot 3H_2O$	$3BO_3+3BO_4$	1.189 4
	硅硼钙石	$Ca_2SiB_5O_9(OH)_5$	BO_3+6BO_4	1.181 3
	三斜水硼锶石	$Sr_2B_{11}O_{16}(OH)_5 \cdot H_2O$	No	No

钠硼酸盐、钠—钙硼酸盐、镁硼酸盐、钙硼酸盐、钙—镁硼酸、其他硼酸盐中 BO_3/BO_4^- 比值分别为 1∶1、2∶3、1∶2、1∶2、1∶2和 1∶6，其 $\delta^{11}B$ 值与 BO_3/BO_4^- 比值之间存在显著的负相关性（如图 4）。随着硼酸盐矿物中 BO_3 组分增加 $\delta^{11}B$ 值越高，说明全球范围内硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值也受控于硼酸盐结构中 BO_3/BO_4^- 比值。全球硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值最低者为具有 BO_3/BO_4^- 值为 1/6 的硅硼钙石，而相同 BO_3/BO_4^- 比值的钙硼酸盐和镁硼酸盐具有非常相似的硼同位素组成。钙—镁硼酸盐也具有 BO_3/BO_4^- 值为 1/2 的硼原子结构，但是其 $\delta^{11}B$ 值显著低于钙硼酸盐和镁硼酸盐，这种差异性可能由后期蚀变造成（见后续分析）。^{10}B 和 ^{11}B 在 $B(OH)_3$ 与 $B(OH)_4^-$ 中的同位素交换反应是控制硼同位素分馏的根本原因，且 ^{11}B 相较 ^{10}B 更易进入平面三角形 $B(OH)_3$ 结构[33]。当硼离子浓度升高时，体系中 $B(OH)_3$ 与 $B(OH)_4^-$ 发生聚合作用形成多聚硼酸盐离子[34]，这种多聚硼酸盐离子中 BO_3 和 BO_4^- 结构与溶液中的 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 对应。在不同硼离子浓度、pH 值及卤水

主离子成分条件下形成不同硼酸盐[30]，其^{10}B和^{11}B在BO_3/BO_4^-结构中的交换反应控制着硼酸盐$\delta^{11}B$值的顺序。

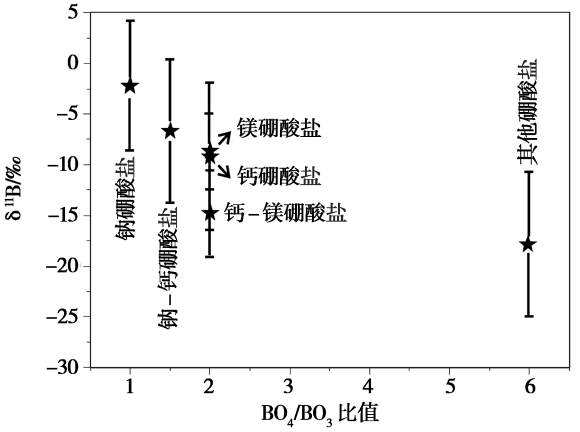

图 4 硼酸盐$\delta^{11}B$值与BO_4^-/BO_3比值间的关系图

Fig. 4 The relationship between $\delta^{11}B$ value and ratio of BO_4^-/BO_3 in borates

2.4 pH 值影响

卤水蒸发过程中 pH 值变化主要受体系中强酸弱碱盐或强碱弱酸盐所占比例控制。氯化物型和硫酸盐型卤水 pH 值随蒸发进行而降低，碳酸盐型或硼酸盐占比较大的盐湖 pH 值随蒸发进行而上升[35]。我国氯化物型盐湖、硫酸盐型盐湖、碳酸盐型盐湖的 pH 值主要分布在 6～7.5、7.5～9 和 9～10.5 之间，且硼酸盐只沉淀于碳酸盐型及硫酸盐型盐湖。硼砂（$Na_2[B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O]$）、钠硼解石（$NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$）和硬硼钙石（$Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot 3H_2O$）中的复合离子分别为$B_4O_5$、$B_5O_6$和$B_3O_4$，其存在主要受控于体系的 pH 值，分别为 8.5～9.5、7.5～9 和 7～8.2[15]。所以盐湖沉积中常见硼砂的独立矿床，以及以硼砂为主含部分钠硼解石的矿床（西藏和青海），出现钠硼解石与硬硼钙石共生的情况，因此盐湖类型及卤水 pH 对硼酸盐的沉积具有控制作用。

自然界中硼酸盐沉淀主要受控于体系的化学组成及 pH 值，在具有相同$\delta^{11}B$值的卤水中 3 种矿物形成的 pH 数值不同。硼砂形成的 pH 值最高（9～10），其与卤水间的分馏系数为 0.998～1.002；钠硼解石形成的 pH 值分布在 8～9 之间，其与卤水间的分馏系数为 0.994～0996；硬硼钙石形成的 pH 值为 7.5～8.5，其与卤水间的分馏系数为 0.992～0994。镁硼酸盐形成 pH 值多为 7～8，其与卤水间的分馏系数为 0.993～0.995，与硬硼钙石相当，因此二者的硼同位素组成接近。硼砂及硬硼钙石由 pH 值引起的硼同位素差异值为 7‰，钠硼解石与硬硼钙石由 pH 值引起的硼同位素差异为 2‰。硼酸盐合成实验表明不同 pH 值下硼酸盐类型存在差异，随 pH 值增加硼酸盐$\delta^{11}B$值升高。这可能与不同 pH 值下溶液中硼酸盐离子类型相关，因此 pH 值对硼酸盐$\delta^{11}B$值的影响可能是硼酸盐结构和溶液中硼酸盐离子类型共同作用的结果。

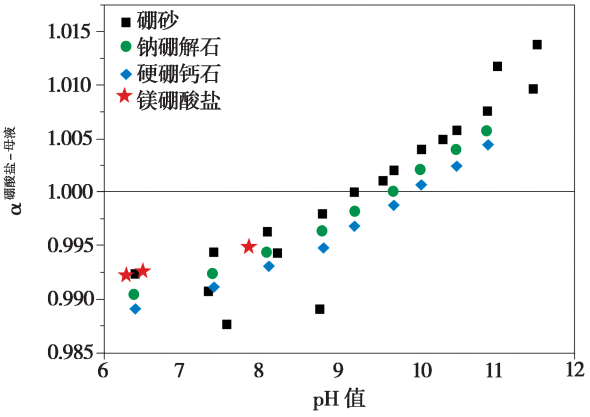

图 5 硼酸盐矿物—母液间分馏值与 pH 值之间关系图，数据来源于[15,36]

Fig. 5 The relationship between fractional factor（α）and pH value

2.5 后期蚀变影响

沉积硼酸盐除产出硼砂、硬硼钙石和钠硼解石外，还包括其他硼酸盐，其$\delta^{11}B$值可用于标识矿物形成过程[10]。两类后期蚀变引起的硼同位素变化为（1）后期埋藏过程中由成岩作用引起的脱水过程；（2）原生硼酸盐与地下水发生反应[13]。

第 1 类蚀变为同一矿床中具有相同结构的次生硼酸盐比原生硼酸盐具更低的$\delta^{11}B$值。Tincalayu 矿床中三方硼砂和贫水硼砂比硼砂$\delta^{11}B$值低约 3‰，Searles Lake 矿床中三方硼砂比硼砂$\delta^{11}B$值低 2‰，Boron 矿床中贫水硼砂比硼砂$\delta^{11}B$值低 1‰；Kestelek 矿床中硼钠钙石$\delta^{11}B$值比钠

硼解石低约 3‰;Bigadic 矿床中白硼钙石 $\delta^{11}B$ 值比硬硼钙石低 4‰。原生硼酸盐是表生环境下形成的含水硼酸盐,其结晶水在后期成岩作用中会脱离体系从而形成次生硼酸盐。硼作为中度不相容元素,倾向于进入流体相,因此结晶水脱离体系会伴随着硼丢失,在此过程中^{11}B 相较^{10}B 更易进入流体相,从而导致次生硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值相较原生硼酸盐低。硼酸盐在 200 ℃下发生结晶水的脱水反应[20],三方硼砂 $\delta^{11}B$ 值由最初(+6.48 ± 0.14)‰逐渐降低到(+5.41 ±0.27)‰,钠硼解石 $\delta^{11}B$ 值由最初(-13.27 ±0.11)‰逐渐降低到(-15.93 ±0.23)‰,硼砂 $\delta^{11}B$ 值由最初(-0.25 ± 0.08)‰逐渐降低到(-3.65 ±0.28)‰,该过程伴随着 $\delta^{11}B$ 值降低 1‰~3‰。这种硼同位素变化正好与自然界观察到的由结晶水差异引起的变化一致,说明具相同硼酸盐结构的次生硼酸盐确实是埋藏过程中原生硼酸盐脱水作用形成的。

第 2 类蚀变为同一矿床中具有相同结构的硼酸盐间存在迥异的 $\delta^{11}B$ 值。Sijes Monte 和 Sultancayri 矿床中板硼钙石和白硼钙石比硬硼钙石 $\delta^{11}B$值低 -12‰和 -9‰,Emet 矿床中砷硼镁钙石比水方硼石 $\delta^{11}B$ 值低 13‰,扎仓Ⅱ湖中柱硼镁石比库水硼镁石 $\delta^{11}B$ 值低 6‰,大柴旦盐湖中柱硼镁石比多水硼镁石 $\delta^{11}B$ 值低 6.5‰。这种近 10‰的硼同位素差异远远超过脱水引起的 4‰变化,这说明其形成与后期流体加入有关。钙—镁硼酸盐与钙硼酸盐和镁硼酸盐具有相同的硼原子结构,但是其 $\delta^{11}B$ 值显著低于钙硼酸盐和镁硼酸盐(图 4),这种差异可能由后期流体蚀变原始硼酸盐造成。硅硼酸盐和锶硼酸盐与体系中主要硼酸盐间巨大的硼同位素差异更是直接说明与外界提供的富硅—富锶流体有关[15]。

2.6　瑞利过程影响

硼酸盐在卤水浓缩时持续沉积会显著影响体系中的硼含量及硼同位素组成,其可能是一种瑞利分馏过程。该过程在自然界中的可能表现为 Bigadic、Death Valley 和 Boron 3 个矿床中板硼钙石和三斜硼钙石比硬硼钙石 $\delta^{11}B$ 值高 1‰,Boron 矿床中贫水硼砂 $\delta^{11}B$ 值与硼砂接近,Furnace 矿床中硼钠钙石与钠硼解石间的 $\delta^{11}B$ 值接近。这种硼同位素差异与脱水引起的 $\delta^{11}B$ 值变化相反,这可能是脱水作用及硼酸盐沉淀联合作用的结果。硼砂及四硼酸钾试剂结晶过程中,随硼酸盐持续沉积硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值逐渐升高。四硼酸钾 $\delta^{11}B$ 值由 +9.21‰升高到 +9.51‰,硼砂 $\delta^{11}B$ 值由 -2.10‰升高到 +0.51‰,表明硼酸盐矿物间存在 0.3‰~2.5‰差异。在硼酸盐持续沉积脱离体系时,^{10}B 相对于^{11}B 更易进入硼酸盐相,进而导致后期形成的硬硼钙石、钠硼解石和硼砂具有更高的 $\delta^{11}B$ 值。因此瑞利过程会造成卤水 $\delta^{11}B$ 值升高,进而导致后期形成的硬硼钙石、钠硼解石和硼砂具有更高的 $\delta^{11}B$ 值。脱水作用引起 $\delta^{11}B$ 值降低(1‰~3‰)与瑞利过程引起 $\delta^{11}B$ 值升高(0.3‰~2.5‰)一致,因此脱水和瑞利过程的联合作用造成具相同硼酸盐结构的原生和次生硼酸盐间的 $\delta^{11}B$ 值相近。

3　结　论

通过对全球沉积硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$ 值分析及实验室模拟实验,得出以下结论:

1)室内合成实验及自然沉积硼酸盐矿物 $\delta^{11}B$值对比分析发现,不同矿床间硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值主要受硼源 $\delta^{11}B$ 值的控制。

2)全球范围及单一矿床中沉积硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值具有钠硼酸盐 > 钠—钙硼酸盐 > 镁硼酸盐 > 钙硼酸盐 > 钙—镁硼酸盐 > 其他硼酸盐的规律,这由硼酸盐结构中 BO_3/BO_4^- 比值控制。

3)同一硼酸盐矿床中的 $\delta^{11}B$ 值受硼酸盐结构、卤水 pH 值和瑞利过程影响。

4)沉积硼酸盐 $\delta^{11}B$ 值受后期蚀变影响,由原生硼酸盐矿物脱水形成的次生硼酸盐矿物具有更低的 $\delta^{11}B$ 值,由后期流体改造的硼酸盐矿物与原生硼酸盐矿物间 $\delta^{11}B$ 值差异明显。

参考文献:

[1]　刘敬党,肖荣阁,王文武,王翠芝. 辽东硼矿区域成矿模型[M]. 北京:地质出版社,2007.

[2]　Ozol A A. Plate tectonics and the processes of volcanogenic - sedimentary formation of boron[J]. International Geology Review,1978,20:692 - 698.

[3]　Ersoy E Y,Helvacı C,Palmer M R. Mantle source characteristics and melting models for the early-middle Miocene mafic volcanism in Western Anatolia:implications for enrichment proces-

ses of mantle lithosphere and origin of K-rich volcanism in post-collisional settings[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research,2010,198:112-128.

[4] Helvacı C, Palmer M R. Origin and Distribution of Evaporite Borates: The Primary Economic Sources of Boron[J]. Elements,2017,13(4).

[5] Horst M, Gavin F. Advances in isotope geochemistry: Boron isotopes, the fifth element[M]. Germany: Springer International Publishing AG,2018.

[6] Swihart G H, Moore P B, Callis E L. Boron isotopic composition of marine and non-marine evaporate borates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1986,50:1297-1301.

[7] Vengosh A, Starinsky A, Kolodny Y, Chivas A R, Raab M. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: new constraints on the marine vs. non-marine debate[J]. Geology,1992,20(6):799-802.

[8] Zhang X Y, Ma H Z, Ma Y Q, Tang Q L, Yuan X L. Origin of the late cretaceous potash-bearing evaporites in the vientiane basin of laos: $\delta^{11}B$ evidence from borates[J]. Journal of Asian Earth Sciences,2013,62:812-818.

[9] Slack J F, Palmer M R, Stevens B P J. Boron isotope evidence for the involvement of non-marine evaporates in the origin of the Broken Hill ore deposits[J]. Nature,1989,342:913-916.

[10] Palmer M R, Helvacı C. The boron isotope geochemistry of the Neogene borate deposits of western Turkey[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1997,61:3161-3169.

[11] Peng Q M, Palmer M R. The Paleoproterozoic Mg and Mg-Fe borate deposits of Liaoning and Jilin Provinces, Northeast China[J]. Economic Geology,2002,97:93-108.

[12] Wei H Z, Jiang S Y, Tan H B, Zhang W J, Li B K, Yang T L. Boron isotope geochemistry of salt sediments from the Dongtai salt lake in Qaidam Basin: Boron budget and sources[J]. Chemical Geology,2014,380:74-83.

[13] Swihart G H, Carpenter S B, Xiao Y, Mcbay E H, Smith D H, Xiao Y K. A Boron Isotope Study of the Furnace Creek, California, Borate District[J]. Economic Geology,2014,109(3):567-580.

[14] Hu G Y, Li Y H, Fan C H, Hou K J, Zhao Y, Zeng L S. In situ LA-MC-ICP-MS boron isotope and zircon U-Pb age determinations of Paleoproterozoic borate deposits in Liaoning Province, northeastern China[J]. Ore Geology Reviews,2015,65:1127-1141.

[15] Palmer M R, Helvacı C. The boron geochemistry of the Kırka borate deposit, western Turkey[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1995,59:3599-3605.

[16] Swihart G H, Mcbay E H, Smith D H, Siefke J W. A boron isotopic study of a mineralogically zoned lacustrine borate deposit: the Kramer deposit, California, USA[J]. Chemical Geology,1996,127:241-250.

[17] 孟令宗,邓天龙,段超文,李丹,郭亚飞. 三方硼镁石合成方法研究[J]. 世界科技研究与发展,2010,06:825-826.

[18] 戈海文,邓天龙,姚燕. 308.15K 下 $MgB_4O_7-H_2O$ 体系热力学性质研究[J]. 高校化学工程学报,2016,30:1007-1013.

[19] 高春亮,余俊清,闽秀云,成艾颖,何先虎,辛首臻,洪荣昌,刘永,张丽莎. 柴达木盆地大柴旦硼矿床地质特征及成矿机理[J]. 地质学报,2015,89(3):659-670.

[20] Garcia-Valles M, Alfonso P, Arancibia J R H, Martínez S, Parcerisa D. Mineralogical and thermal characterization of borate minerals from Rio Grande deposit, Uyuni (Bolivia)[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2016,125:673-679.

[21] Xiao Y K, Beary E S, Fasstee J D. An improved method for the high precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry,1988,85:203-213.

[22] He M Y, Xiao Y K, Jin Z D, Ma Y Q, Xiao J, Zhang Y L, Luo C G, Zhang F. Accurate and precise determination of boron isotopic ratios at low concentration by positive thermal ionization mass spectrometry using static multi-collection of $Cs_2BO_2^+$ ions[J]. Analytical Chemistry,2013,85:6248-6253.

[23] Bassett R L. A critical evaluation of the available measurements for the stable isotopes of boron[J]. Applied Geochemistry,1990,5:541-554.

[24] Smith G I, Medrano M D. Continental borate deposits of Cenozoic age[J]. Reviews in Mineralogy,1996,33:263-298.

[25] Oi T, Nomura, Musashi M, Ossaka T, Okamoto M, Kakihana H. Boron isotopic composition of some boron minerals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1989,53:3189-3195.

[26] Kasemann S A, Meixnera A, Erzingera J, Viramonte J G, Alonso R N, Franz G. Boron isotope composition of geothermal fluids and borate minerals from salar deposits (central Andes/NW Argentina)[J]. Journal of South American Earth Sciences,2004,16:685-697.

[27] Sun D P, Wang Y H, Qi H P, Xiao Y K. A preliminary investigation on boron isotopes in Da Qaidam and Xiao Qaidam Saline Lakes of Qaidam Basin, China[J]. Chinese Science Bulletin,1989,38(4):320-324.

[28] 王庆忠,肖应凯,张崇耿,魏海珍,赵志琦. 青海和西藏的某些天然硼酸盐矿物的硼同位素组成[J]. 矿物岩石地球化学通报,2001,20(4):364-366.

[29] Larsen D, Swihart G H, Xiao Y K. Hydrochemistry and isotope composition of springs in the Tecopa basin, southeastern California, USA[J]. Chemical Geology,2001,179(1):17-35.

[30] Garrett D E. Chapter 1-Borate Minerals and the Origin of Borate Deposits[J]. Borates,1998,1-50.

[31] Leeman W P, Vocke R D, Mckibben M A. Boron isotopic fractionation between coexisting vapor and liquid in natural geothermal systems[J]. Water-Rock Interaction,1992,1:1007-1010.

[32] Oi T, Kato J, Ossaka T, Kakihana H. Boron isotope fractionation accompanying boron mineral formation from aqueous boric acid-sodium hydroxide solutions at 25 ℃[J]. Geochemical Journal, 1991, 35: 377 – 385.

[33] Kakihana H, Kotaka M. Equilibrium constants for boron isotope-exchange reactions[J]. Bulletin of Research Laboratory for Nuclear Reactors, 1979, 2: 1 – 12.

[34] Zhou Y Q, Fang C H, Fang Y, Zhu F Y. Polyborates in aqueous borate solution: A Raman and DFT theory investigation[J]. Spectrochim Acta A, 2011, 83: 82 – 87.

[35] 乌志明,崔香梅,郑绵平. 盐湖卤水蒸发浓缩过程 pH 值变化规律研究[J]. 无机化学学报, 2012, 28 (2): 297 – 301.

[36] 李军,高世扬,肖应凯. 盐卤硼酸盐化学—硼氧酸盐结晶液固相硼同位素组成[J]. 盐湖研究, 1995, 3 (3): 28 – 33.

Characteristics and Control Factors of Boron Isotope Composition of Sedimentary Borate Minerals

PENG Zhang-kuang[1,2,3], MA Yun-qi[1,2*], PENG Qi-ming[3]

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*;
2. *Salt Lake Chemical Analyzing and Testing Center, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*;
3. *School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing*, 100083, *China*)

Abstract: Sedimentary borate deposits provide the major boron resource, and their $\delta^{11}B$ values carry rich mineralization and alteration information. The $\delta^{11}B$ values of 234 major sedimentary borate minerals are collected, and some borates are synthesized by chemical reagent and collected from Qinghai-Tibet Plateau. Meanwhile, the change of $\delta^{11}B$ values during the thermal decomposition and the precipitation of borates are studied. The $\delta^{11}B$ values of borates synthesized by different reagents and produced in different salt lakes are significantly different, which shows that the boron source is the most important factor to effect the $\delta^{11}B$ value of borates. The $\delta^{11}B$ values of the borates in the single deposit and the global sedimentary deposits all show Na-borates (Borax, Kernite, Tincal) > Na-Ca borate (Ulexite, Probertite) > Mg-borate (Inderite, Pinnoite, Kurnakovite) > Ca-borate (Colemanite, Pandermite, Inyoite, Meyerhofferite) > Ca-Mg borate (Terrugite, Hydroboracite) > other borates (howlite, Veatchite-A), which is related to the BO_3/BO_4 ratio of borates and the pH values of brines. The primary sedimentary borates experience the alteration reaction during the burial process, and it will change the $\delta^{11}B$ value: (1) The $\delta^{11}B$ value of secondary borates is 2‰ ~ 4‰ lower than that of primary borates as $\delta^{11}B$ tends to enter the fluid phase during the dehydration reaction; (2) The $\delta^{11}B$ value of secondary borates is 0‰ ~ 1‰ higher than that of primary borates, which is caused by the preferential entry of ^{10}B into the solid phase during the Rayleigh process; (3) The reaction between primary borates and later fluid will significantly change the $\delta^{11}B$ value, and it is mainly manifested by the significant difference of $\delta^{11}B$ value between silicon-strontium borates and the primary borates. The $\delta^{11}B$ value of sedimentary borates are mainly affected by boron source, borate structure, pH value, post-alteration and Rayleigh process.

Key words: Borates; $\delta^{11}B$ value; Boron source; pH value; Borate structure; Alteration reaction