

沉积硼酸盐热作用过程中的硼同位素变化

彭章旷^{1,2,3)}, 马云麒^{2,3)}, 彭齐鸣¹⁾

1) 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京, 100083;

2) 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;

3) 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

内容提要:建立温度与硼同位素变化的关系是研究沉积硼酸盐成岩-变质作用中硼同位素地球化学行为的关键,这有助于准确认识硼酸盐 $\delta^{11}\text{B}$ 值所代表的地质意义。本文以自然产出的三方硼砂和钠硼解石为材料,结合热分解特征研究了不同热作用过程中硼同位素变化。200℃下硼酸盐经历结晶水的脱水反应,此过程中三方硼砂和钠硼解石 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别由 $6.48 \pm 0.14\text{‰}$ 降低到 $5.41 \pm 0.27\text{‰}$ 和由 $-13.27 \pm 0.11\text{‰}$ 降低到 $-15.93 \pm 0.23\text{‰}$ 。1‰~3‰的硼同位素变化与自然界观察到的由脱水作用形成的次生硼酸盐比原生硼酸盐 $\delta^{11}\text{B}$ 值低 2‰~4‰的现象一致。200~300℃间经历羟基的脱水过程,伴随着 1‰~2‰的硼同位素降低,此过程中三方硼砂和钠硼解石 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别由 $5.41 \pm 0.27\text{‰}$ 降低到 $3.73 \pm 0.26\text{‰}$ 和由 $-15.93 \pm 0.23\text{‰}$ 降低到 $-17.11 \pm 0.11\text{‰}$ 。300~670℃间硼酸盐经历物相转化过程,三方硼砂和钠硼解石 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别由 $3.73 \pm 0.26\text{‰}$ 升高到 $4.59 \pm 0.08\text{‰}$ 和 $-17.11 \pm 0.11\text{‰}$ 升高到 $-16.08 \pm 0.20\text{‰}$ 。此过程 1‰的硼同位素升高是由硼-氧骨架结构改变造成的。本实验结果可以指示沉积硼酸盐的形成过程,以及埋藏过程中的硼同位素变化规律。硼酸盐脱水过程中会形成具有更高 $\delta^{11}\text{B}$ 值的流体,其可能显著影响内生硼矿的硼同位素组成,因此讨论硼同位素地质意义不能与海相-非海相环境中的硼同位素组成进行简单对比,需要考虑流体演化过程中的硼同位素变化。

关键词:沉积硼酸盐;脱水作用;热分解;硼同位素变化

硼是重要的非金属工业原料,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(刘敬党等,2007)。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(Ozol, 1978),在大陆碰撞过程中由于岩石圈地幔的交代和熔融形成富含硼的钙碱性火山岩(Ersoy et al., 2010),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(Helvacı et al., 2017)。

沉积硼酸盐矿物 $\delta^{11}\text{B}$ 值可用于判断海相-非海相沉积环境(Swihart et al., 1986; Bassett, 1990; Palmer et al., 1995, 1997; Wang Qingzhong et al.,

2001; Kasemann et al., 2004; Zhang et al., 2013),指示矿物的形成过程(Palmer et al., 1997; Swihart et al., 2014)。沉积硼酸盐矿床中存在大量由结晶水差异引起硼同位素变化的现象,如土耳其 Kirka 矿床中贫水硼砂 $\delta^{11}\text{B}$ 值(-7‰)比硼砂(-3.8‰)低约 3‰,Kestelek 矿床中硼钠钙石 $\delta^{11}\text{B}$ 值(-12.5‰)比钠硼解石(-9.7‰)低约 3‰(Palmer et al., 1997);中安第斯地区 Tincalayu 矿床中三方硼砂 $\delta^{11}\text{B}$ 值(-12.2‰)和贫水硼砂(-11.6‰)比硼砂(-10.03‰)低约 2‰(Kasemann et al., 2004);美国 Boron 矿床中贫水硼砂 $\delta^{11}\text{B}$ 值(0.6‰)比硼砂(2.3‰)低 2‰(Oi et al., 1989),Searles Lake 矿床中三方硼砂 $\delta^{11}\text{B}$ 值(6.5‰)比硼砂(9.35‰)低 3‰(Swihart et al.,

注:本文受国家自然科学基金项目(编号 41473117),中国科学院功能开发技术创新项目(编号 2020g102),第二次青藏高原综合科学考察研究(编号 2019QZKK0805)联合资助的成果。

收稿日期:2020-09-19;改回日期:2021-03-06;网络发表日期:2021-07-06,责任编辑:李曼。

作者简介:彭章旷,男,1991年生。博士研究生。矿床地球化学专业。E-mail:1962976398@qq.com。通讯作者:马云麒,男,1972年生。博士,研究员。主要从事硼同位素地球化学研究。E-mail:yqma@isl.ac.cn。

引用本文:彭章旷,马云麒,彭齐鸣. 2021. 沉积硼酸盐热作用过程中的硼同位素变化地质学报, 95(7): 2160~2168. doi:10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2021224.
Peng Zhangkuang, Ma Yunqi, Peng Qiming. 2021. Changes in boron isotopes during the thermal process of sedimentary borate. Acta Geologica Sinica, 95(7): 2160~2168.

1986; Oi et al. , 1989)。这种差异由后期埋藏过程中结晶水的脱水作用造成 (Palmer et al. . 1997; Swihart et al. , 2014),原因在于结晶水脱离体系过程中¹¹B 相较¹⁰B更易进入流体相从而导致次生硼酸盐 δ¹¹B 值相较原生硼酸盐低 (Palmer et al. , 1989; Palmer, 1991)。沉积硼酸盐在埋藏过程中的经历可能更加复杂,这种自然界 2‰~4‰的硼同位素变化是否完全由脱水作用引起还未见实验验证,因此建立温度与硼同位素变化间的确切关系是理解埋藏过程中由热作用引起硼同位素变化的关键。

硼酸盐是一类含结晶水和羟基的易溶盐 (Garrett, 1998),其热分解过程包含脱水反应、多态转变和固相转化三个阶段 (Şener et al. , 2000)。因此实验室模拟原生硼酸盐热作用过程中的硼同位素变化有利于认识其在成岩—变质作用的变化规律及原因,从而获得准确的地球化学信息。本实验采用天然产出的硼酸盐作为材料,在获得硼酸盐矿物组成及热分解过程的基础上建立硼酸盐热反应与硼同位素变化之间的关系。

1 实验过程

1.1 样品原料

三方硼砂是由硼砂($\text{Na}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)脱水形成的次生硼酸盐,二者主要产出于具低钙离子浓度的碳酸盐型盐湖,卤水 pH 值一般分布于 9 ~ 10 之间 (Garrett, 1998)。钠硼解石

($\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)主要形成于具有高钠离子含量及中等浓度钙离子的硫酸盐型盐湖,卤水的 pH 值一般分布于 7.5~9 之间 (Garrett, 1998)。本实验的沉积硼酸盐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 1a);三方硼砂呈白色的粗大结核产出,长达 5~7 cm(图 1b)。

1.2 矿物 XRD 及热分解分析

取纯净样品约 3 g 研磨至 -200 目后送 X 射线衍射仪和热分析仪测定矿物组成及热分解特征,其仪器型号及测试条件如下:Phillips X-pert Pro 型 X 射线衍射仪、Cu 靶、电压 40 kV、电流 30 mA、扫描角度 5 ~ 80°、扫描速度 0.0167°/second; Netzsch equipment (STA 449F 3 model)型热分析仪、N₂ 气氛、流速 80 mL/min、Al₂O₃ 坩埚盛样、温度范围 30~1050℃、升温速率 32 K/5min。

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。

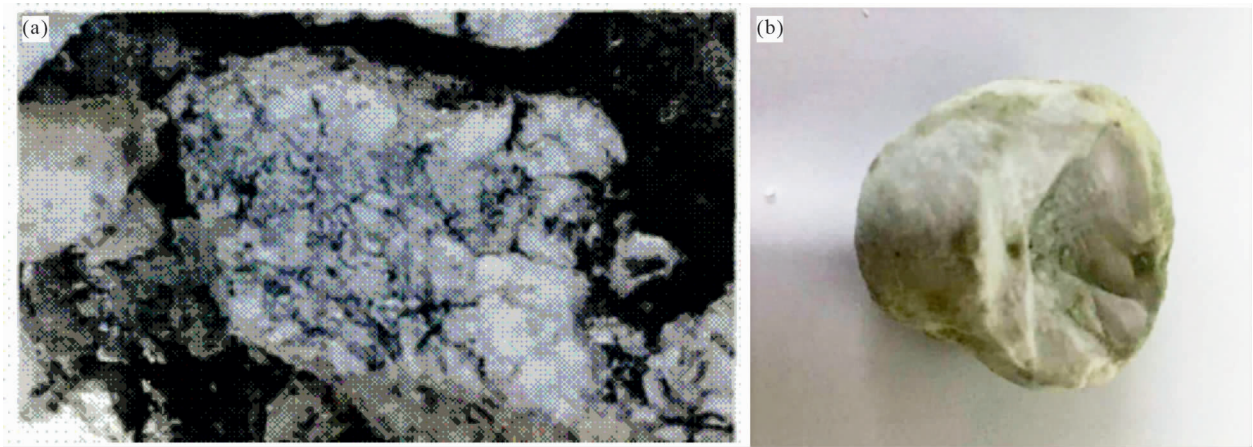


图 1 柴达木盆地大柴旦盐湖和西藏洞错盐湖的硼酸盐实物照片

Fig. 1 Photos of borate from Da Qaidam salt lake in Qaidam basin and Dongcuo salt lake in Tibet
(a)—钠硼解石产自青海省柴达木盆地大柴旦硫酸盐型盐湖湖滨 (Gao Chunliang et al. , 2015); (b)—三方硼砂产自西藏洞错碳酸盐型盐湖第 I 阶地湖相沉积物 (Wei Lejun et al. , 2002)
(a)—Ulexite is collected from the shore of the Da Qaidam sulfate-type salt lake in the Qaidam basin, Qinghai Province (Gao Chunliang et al. , 2015); (b)—Tincalconite is collected from the lacustrine sediments of the first terrace of the Dongcuo carbonate-type salt lake in Tibet (Wei Lejun et al. , 2002)

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(L₁~L₄, H₁~H₄)。

硼同位素测试: 硼同位素比值采用基于石墨与样品混合涂层的正热电离质谱法测定 (Xiao et al., 1988)。首先在纯度为 99.995% 的 Ta 带 (1.2 cm × 0.1 cm × 0.025 cm) 中央涂 3 μL 约含 100 μg 石墨的悬浮液, 然后使用 1.2 A 电流加热到石墨悬浮液近干时再涂制备好的提纯液, 硼量约为 10 μg。之后在 1.2 A 电流下烘干后装入质谱仪, 待离子源真空抽至 2~3 × 10⁻⁷ mbar 时开始测定。首先在 8 min 内将带电流升至 0.85 A, 然后以 0.05 A/min 的速率缓缓增加带电流, 直到 ¹³³Cs₂¹¹B¹⁶O₂⁺ (309) 的信号强度增加至 0.1 V 时, 调节离子源聚焦等参数, 使信号保持稳定。采用 H₃ 和 H₄ 杯实现静态双接收的方法同时接收 ¹³³Cs₂¹⁰B¹⁶O₂⁺ (308) 和 ¹³³Cs₂¹¹B¹⁶O₂⁺ (309) 离子, 克服采用跳扫方式引起的误差 (He et al., 2013)。硼同位素组成 δ¹¹B 值表示如下:

$$\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{{}^{11}\text{B}}{{}^{10}\text{B}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{{}^{11}\text{B}}{{}^{10}\text{B}} \right)_{\text{standard}} - 1 \right] \times 1000$$

标准物质是 NIST SRM 951, 本次实验的测定值 ¹¹B/¹⁰B = 4.05210 ± 0.000057 (2σ, n=5)。

2 结果

2.1 矿物 XRD 分析

XRD 结果 (图 2) 显示大柴旦硫酸盐型盐湖产出的沉积硼酸盐为纯净的钠硼解石 (NaCa[B₅O₆(OH)₆] · 5H₂O), 西藏洞错碳酸盐型盐湖产出的三方硼砂 (Na[B₄O₅(OH)₄] · 3H₂O) 半定量结果为 97%, 含少量氯碳钠镁石 (Na₂CO₃ · MgCO₃ · NaCl)。

2.2 热分解过程

钠硼解石热分解过程分为三个阶段, 前两阶段为结晶水的分步脱水反应, 第三阶段为羟基的脱水反应, 但是具体分解温度存在差异: 一种将 60~180℃、151~260℃、260~500℃ 作为三个阶段的热分解温度 (Şener et al., 2000), 另一种将 108~116℃、180~185℃、300~550℃ 作为三个阶段的热分解温度 (Garcia-Valles et al., 2016)。虽然不同实验获得的热分解温度存在差异, 但是基本可以确

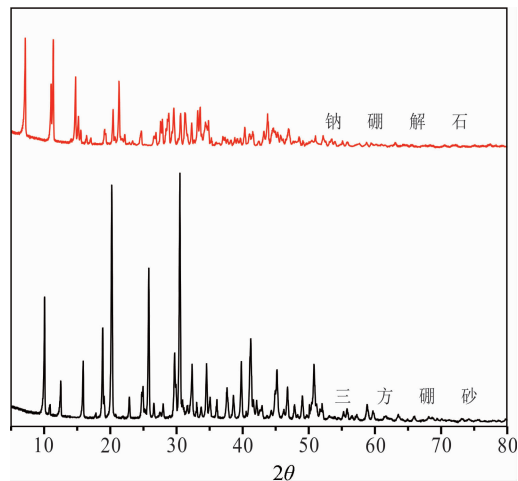


图 2 柴达木盆地大柴旦盐湖和西藏洞错盐湖硼酸盐 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD diffraction pattern of borate from Da Qaidam salt lake in Qaidam basin and Dongcuo salt lake in Tibet

定 200℃ 以下主要以结晶水的脱水反应为主, 超过 200℃ 时以羟基的脱水反应为主。本次钠硼解石的热分解过程可分为五个阶段 (图 3): 40.0~108.2℃ 之间质量损失 6.11%, 最快失重温度及放热峰值温度分别为 85.2℃ 和 87.5℃; 108.2~155.2℃ 之间质量损失 5.62%, 最快失重温度及放热峰值温度分别为 140.4℃ 和 143.7℃; 155.2~234.7℃ 之间质量损失 17.96%, 最快失重温度及放热峰值温度分别为 181.6℃ 和 182.8℃; 234.7~620.7℃ 之间质量损失 4.33%, 放热作用及失重作用不显著, 这是脱羟基过程中伴随着晶体向非晶体转化 (Garcia-Valles et al., 2016); 628.7~667.5℃ 之间出现显著的吸热峰, 其峰值为 650.5℃, 该阶段伴随着非晶体向晶体转化 (Garcia-Valles et al., 2016)。本实验结果获得的热分解过程基本与前人相同: 200℃ 下设置结晶水脱水温度为 100℃ 和 200℃; 羟基的脱水温度高于 300℃, 设置温度为 300℃、500℃ 和 600℃, 分别对应羟基的大量脱水过程, 晶体向非晶体转化过程和非晶体向晶体转化过程。

三方硼砂是由硼砂 (Na[B₄O₅(OH)₄] · 8H₂O) 脱水形成的次生硼酸盐 (Powell et al., 1991), 137℃、200℃、500℃ 作为三个阶段的热分解温度, 其中低于 200℃ 为结晶水的脱水反应, 超过 300℃ 为羟基的脱水反应 (Waclawska, 1995)。三方硼砂 Na₂[B₄O₅(OH)₄] · 3H₂O 样品的热分解可以分为三个阶段 (图 4): 30.3~198.5℃ 质量损失 17.24%, 最快失重温度及放热峰值温度为 137.7℃ 和 140.6℃; 381~500.5℃ 质量损失 10.9%, 最快失

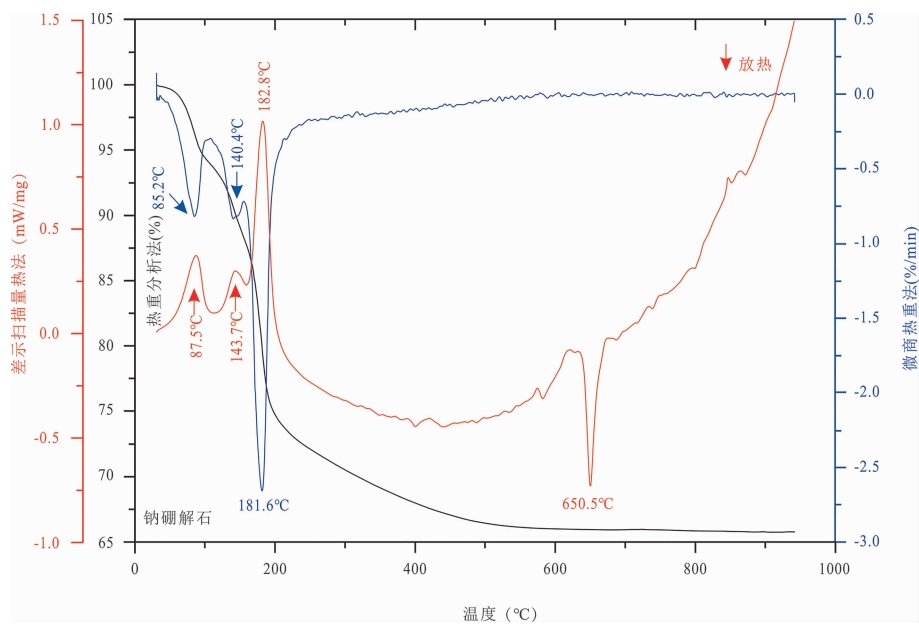


图 3 柴达木盆地大柴旦盐湖钠硼解石热分解曲线(差示扫描量热法-Differential scanning calorimetry, 热重分析法-thermogravimetric analysis,微商热重法-derivative thermogravimetry)

Fig. 3 Differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and derivative thermogravimetry curves of ulexite from Da Qaidam salt lake in Qaidam basin

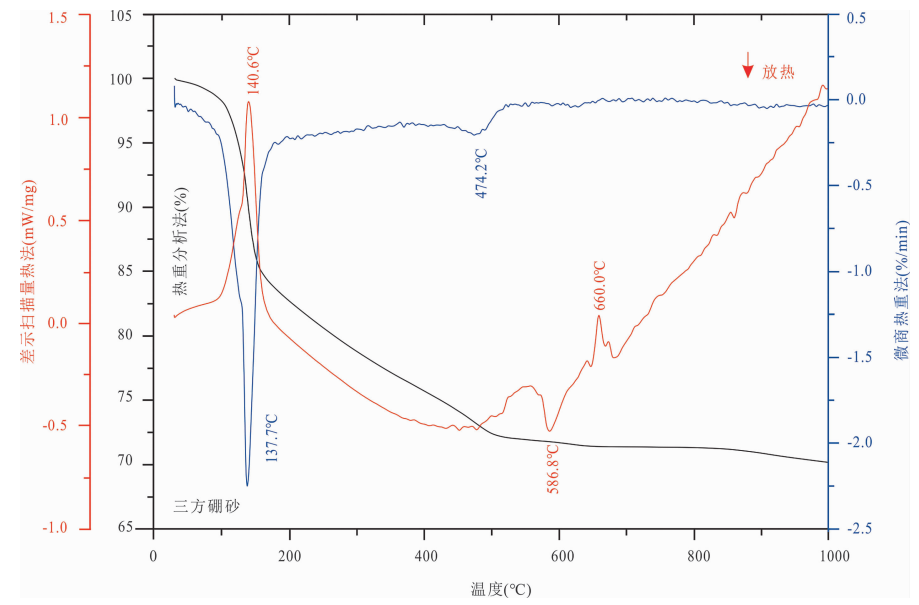


图 4 西藏洞错盐湖三方硼砂热分解曲线(差示扫描量热法-Differential scanning calorimetry,热重分析法-thermogravimetric analysis,微商热重法-derivative thermogravimetry)

Fig. 4 Differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and derivative thermogravimetry curves of tinalconite from Dongcuo salt lake in Tibet

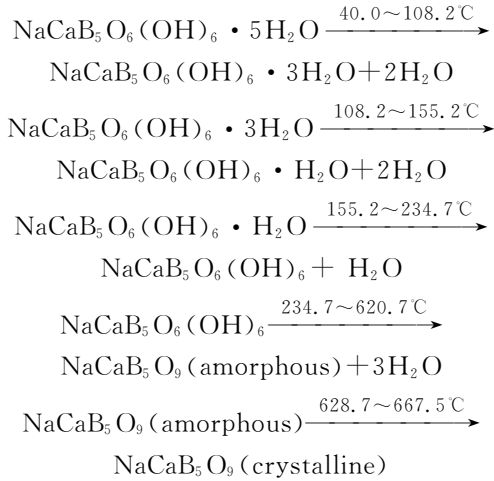
重温度为 474.2℃,且伴随着晶体向非晶体的转化; 558.5~619.3℃之间产生非晶体向晶体的转化。30.3~198.5℃之间出现单一放热峰显示三个结晶水经历一步脱水反应,也有认为三个结晶水在 137℃和 200℃分两步脱去 (Waclawska, 1995)。在 642.8~681.8℃出现显著的放热峰,质量损失不

明显,放热峰值为 660℃,这与氯碳钠镁石($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{NaCl}$)中碳酸镁的分解温度一致 (Turvaniova et al., 1996)。三方硼砂的热重曲线显示在 200℃之前为脱水过程,且只有一个脱水区间,因此选择 200℃为热反应温度。脱羟基温度高于 300℃,设置温度为 300℃、500℃和 600℃,分别

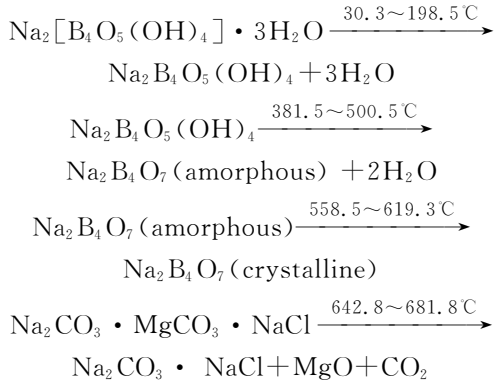
对应羟基的大量脱水过程,晶体向非晶体转化过程和非晶体向晶体转化过程。

仅仅依据热重分析无法确定各阶段生成物的组成,并且硼酸盐热分解过程中还伴随非晶化过程,因此确定其成分比较困难。通过与土耳其三方硼砂和玻利维亚的钠硼解石样品的热分析结果对比(如图 5),发现其热重曲线的变化过程非常接近。因此可以依据前人确定的热分解过程确定本次实验中的热反应过程(Waclawska, 1995; Garcia-Valles et al., 2016)。

钠硼解石的分解过程为:



三方硼砂的分解过程为:



2.3 热作用过程中的硼同位素组成

三方硼砂及钠硼解石在不同温度下发生热反应后硼同位素组成如表 1。温度升高到 300℃过程中,三方硼砂 δ¹¹B 值由最初 6.48±0.14‰逐渐降低到 3.73±0.26‰,温度继续升高到 670℃,δ¹¹B 值由 3.73±0.26‰逐渐升高到 4.59±0.08‰。温度升高到 300℃的过程中,钠硼解石 δ¹¹B 值由最初-13.27±0.11‰逐渐降低到-17.11±0.11‰,温度继续升高到 600℃,δ¹¹B 值由-17.11±0.11‰逐渐升高到-16.08±0.20‰。

2.4 温度与硼同位素变化间的关系

三方硼砂和钠硼解石热作用过程中温度与硼同

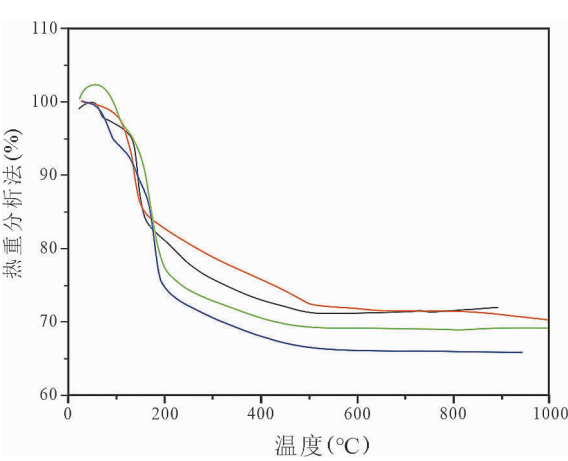


图 5 不同产地硼酸盐矿物的热重曲线对比

Fig. 5 Comparison of thermogravimetric curves of borates from different origins

红线—本次三方硼砂;黑线—土耳其三方硼砂;
绿线—本次钠硼解石;蓝线—玻利维亚钠硼解石
Red line—tinalconite in this study; black line—tinalconite in Turkey;
green line—ulexite in this study; blue Line—ulexite in Bolivian

位素变化关系如图 5,存在两个显著的阶段:300℃以下随温度升高 δ¹¹B 值降低,产生近 3‰~4‰的硼同位素变化;300℃以上随温度升高 δ¹¹B 值升高,产生近 1‰的硼同位素变化。200℃温度下硼酸盐发生结晶水的脱水作用,该过程伴随着 1‰~3‰的硼同位素降低。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 2‰~3‰的变化一致(Swihart et al., 1986; Oi et al., 1989; Palmer et al., 1997; Kasemann et al., 2004),说明具有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。在 200~500℃之间,发生羟基的脱水过程且伴随着硼酸盐的非晶化,在 200~300℃之间同位素组成随温度升高而降低,这主要由羟基脱水作用控制;300~500℃之间硼同位素随温度升高而升高,在此过程中伴随着由晶体向非晶体的转化,三方硼砂和钠硼解石中的 B₄O₅结构和 B₅O₆结构转化为 B₄O₇和 B₅O₉(Garcia-Valles et al., 2016; Waclawska, 1995),这种结构的变化影响硼同位素组成。在 500~600℃间非晶态的硼酸盐再次结晶,导致硼同位素随温度升高而升高。沉积硼酸盐在热作用过程中的硼同位素变化主要受两方面因素控制:脱水阶段由于¹¹B 倾向于进入流体(Palmer et al., 1989),造成 1‰~4‰的硼同位素降低(Palmer et al., 1997);高温相转化阶段,硼同位素变化受硼-氧结构控制,这与¹¹B 和¹⁰B 在平面三角形 BO₃和四面体 BO₄⁻间的同位素交换反应有关

(Oi et al. , 1989)。低温脱水阶段的硼同位素变化可以指示沉积硼酸盐形成于原始卤水还是由前期原生硼酸盐脱水形成 (Palmer et al. , 1997), 高温相转化阶段的硼同位素变化对于认识矽卡岩型和变质硼矿床中硼同位素组成可能具有重要作用。

2.5 地质意义

沉积硼酸盐矿床中存在大量因结晶水和羟基含量不同而具有硼同位素差异的地质事实 (如表 2), 这种 $\delta^{11}\text{B}$ 值降低约 1‰~3‰ 的现象是由后期埋藏过程中结晶水的脱水作用造成 (Palmer et al. , 1997; Swihart et al. , 2014)。本次实验发现在 200℃ 下硼酸盐发生结晶水的脱水作用, 该过程伴随着 $\delta^{11}\text{B}$ 值降低 1‰~3‰, 与地质事实一致。结晶水脱离体系过程中 ^{11}B 相较 ^{10}B 更易进入流体相从而导致次生硼酸盐 $\delta^{11}\text{B}$ 值相较原生硼酸盐低, 该结论证明自然界中的这种同位素差异确实由脱水作用引起。因此根据硼同位素差异可以指示矿物的原生和次生形成过程。同时随着温度的升高, 结晶水的脱水份额及 $\delta^{11}\text{B}$ 值降低程度增加, 这可以指示矿物经历的脱水温度变化。

硼作为活动性很强的元素, 易随由脱水-脱气产生的流体运移, 其活动性取决于变质历史和原岩特性, 绿片岩相和角闪岩相的变质作用会造成原岩中硼含量和 $\delta^{11}\text{B}$ 值的显著降低 (Marschall et al. ,

2017)。板块俯冲引发的脱挥发分形成的流体会造成原岩损失超过 80% 的硼 (Kodolányi et al. , 2011), 通常低级变质阶段 (200~320℃) 伴随着约 50% 的硼损失和 $\delta^{11}\text{B}$ 值降低 10‰ (Pi et al. , 2019)。该流体由俯冲过程中海相沉积物及蚀变洋壳的脱水作用形成, 具有高 $\delta^{11}\text{B}$ 值特点, 其会影响增生楔、岛弧岩浆岩及海水的硼同位素组成 (Palmer, 2017)。沉积硼酸盐是在表生条件下形成的富含结晶水和羟基的矿物, 热作用实验显示温度的升高会造成质量损失近 30%~40%, $\delta^{11}\text{B}$ 值降低约 3‰~4‰, 这说明该过程形成了具有高 $\delta^{11}\text{B}$ 值的富硼流体。这种流体与周围地质体反应会显著改变其硼含量及硼同位素组成, 例如与非海相蒸发岩有关的电气石具有极低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 而与海相碳酸盐和蒸发岩有关的电气石具有偏正的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 (Slack et al. , 1989)。

硼矿成矿时代主要集中分布在四个时期: 古近纪-新近纪火山-沉积硼矿, 第四纪盐湖沉积硼矿和富硼卤水, 前寒武纪变质硼矿及中生代矽卡岩型硼矿, 80% 的硼酸盐产出于古近纪以来的外生硼酸盐矿床, 而具有工业价值的内生硼酸盐矿床较少 (Liu Jingdang et al. , 2007)。世界上的大型硼矿均产出于活动大陆边缘的伸展盆地中, 区域上的钙碱性岩浆岩在地热流体作用下通过水-岩反应溶滤其中的

表 1 热作用过程中的硼同位素组成

Table 1 The $\delta^{11}\text{B}$ values of borate during thermal reaction

硼酸盐	加热温度 (℃)	硼酸盐结构	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)
三方硼砂	原样	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.48 ± 0.14
	200	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4$ (amorphous)	5.41 ± 0.27
	300	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5$ (amorphous) / $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (amorphous)	3.73 ± 0.26
	500	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5$ (amorphous) / $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (amorphous)	4.15 ± 0.16
	600	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (crystalline)	4.59 ± 0.08
钠硼解石	原样	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-13.27 ± 0.11
	100	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-15.64 ± 0.07
	200	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-15.93 ± 0.23
	300	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6$ (amorphous)	-17.11 ± 0.11
	500	NaCaB_5O_9 (amorphous)	-16.24 ± 0.29
	600	NaCaB_5O_9 (crystalline)	-16.08 ± 0.20

注: 三方硼砂的硼酸盐结构引自 (Waclawska, 1995); 钠硼解石的硼酸盐结构引自 (Garcia-Valles et al. , 2016)。amorphous: 非晶态; crystalline: 结晶态。

表 2 自然界由结晶水差异引起 $\delta^{11}\text{B}$ 值差异的实例

Table 2 Examples of differences in $\delta^{11}\text{B}$ values caused by differences in crystal water in nature

矿床名称	原生矿物 ($\delta^{11}\text{B}$ 值)	次生矿物 ($\delta^{11}\text{B}$ 值)	差值	文献
Kirka 矿床	硼砂 (-3.8‰)	贫水硼砂 (-7‰)	3.2‰	Palmer et al. , 1997
Kestelek 矿床	钠硼解石 (-9.7‰)	硼钠钙石 (-12.5‰)	2.8‰	Palmer et al. , 1997
Tincalayu 矿床	硼砂 (-10.03‰)	三方硼砂 (-12.2‰) 和 贫水硼砂 (-11.6‰)	1.1‰~2.1‰	Kasemann et al. , 2004
Boron 矿床	硼砂 (+2.3‰)	贫水硼砂 (+0.6‰)	1.7‰	Oi et al. , 1989
Searles Lake	硼砂 (+9.35‰)	三方硼砂 (+6.5‰)	2.85‰	Swihart et al. , 1986

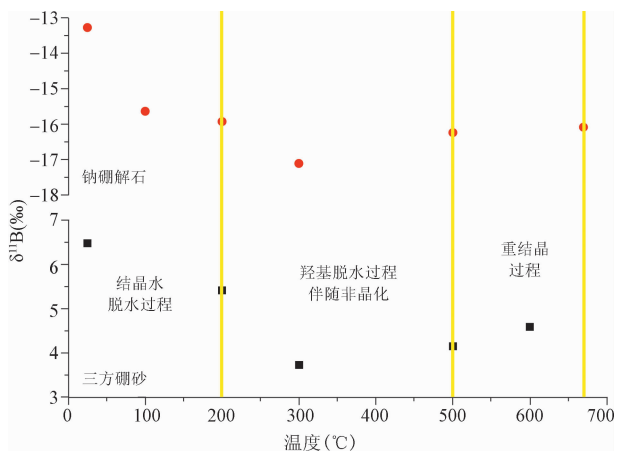


图6 柴达木盆地大柴旦盐湖和西藏洞错盐湖硼酸盐热反应温度与硼同位素间的关系

Fig. 6 The relationship between thermal reaction temperature and $\delta^{11}\text{B}$ value of borate from Da Qaidam salt lake in Qaidam basin and Dongcuo salt lake in Tibet

硼, 汇集于蒸发盆地形成沉积硼酸盐 (Ozol, 1978; Helvacı et al., 2017)。这种构造环境及岩浆活动在地质历史时期并不特殊, 但是在较老地质历史时期没有发现火山-沉积硼酸盐, 缺失原因可能在于该类矿床中产出的易溶 Na-Ca 硼酸盐难以有效地保存。矿床的形成除了受控于成矿条件外, 后期的保存条件也至关重要, 尤其是易溶的盐类矿床 (石盐、硼酸盐等)。而中生代矽卡岩型硼酸盐及前寒武纪变质硼酸盐可能是原始沉积硼酸盐保存下来的另一种形式, 早期硼酸盐在后期地质作用中转化为难溶的镁硼酸盐, 因此学者认为周围富硼地质体 (硼酸盐/盐湖沉积物) 是形成内生硼酸盐矿床的物质基础 (Vladimír et al., 2017)。

辽东变质硼矿中的镁硼酸盐由盐湖沉积的镁硼酸盐经过脱水作用形成 (Peng et al., 2002), 本次热作用实验显示硼酸盐类型不会因脱水而产生变化。在矽卡岩型硼酸盐矿床中, 未变质的低品位白云岩 Ca/Mg 比值为 1.2, 而高级大理石 Ca/Mg 比值为 6.0, 这表明流体中的镁来源于镁质碳酸盐 (Wooford et al., 2001)。辽东硼酸盐分布受镁质岩石控制, 同时二者主量元素具有继承性, 微量元素组成相似, 说明镁质来源于富镁岩石 (Wang Cuizhi et al., 2008), 而非由盐湖沉积镁硼酸盐在变质作用中的脱水而成。这说明我国辽东变质硼酸盐矿床和湖南矽卡岩型硼矿的成矿作用均与流体和镁质碳酸盐的交代反应有关。

辽东变质硼酸盐矿物 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $7\text{‰} \sim 12\text{‰}$

(Jiang et al., 1997; Peng et al., 2002; Hu et al., 2015), 介于海相和非海相蒸发硼酸盐之间, 因此具有海相与非海相成因认识的差异 (Peng et al., 2002; Hu et al., 2015)。结合本次实验结果发现在讨论硼同位素组成的地质意义时还需要考虑演化过程中产生的同位素变化。辽东变质硼酸盐矿物由富硼热液与镁质岩石发生交代反应形成, 因此富硼流体的硼同位素组成是研究该区硼酸盐物质来源的关键。海相沉积物及蚀变洋壳的脱水过程形成 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $12\text{‰} \sim 15\text{‰}$ 的流体, 与沉积物 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($-5\text{‰} \sim 5\text{‰}$) 间存在 $17\text{‰} \sim 20\text{‰}$ 差异 (Palmer, 2017), 这说明 ^{11}B 强烈倾向于进入流体相。全球海相-非海相沉积硼酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $25 \pm 4\text{‰}$ 和 $-7 \pm 10\text{‰}$ (Swihart et al., 1986), 其在脱水过程中损失近 40% 的结晶水, 形成的流体 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别可以达到 40‰ 和 10‰。如果辽东硼矿的硼来源于海相蒸发环境, 后期形成的富硼流体 $\delta^{11}\text{B}$ 值显著高于辽东变质硼酸盐矿物 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 结合高温阶段硼同位素在固液相间的分馏有限 (Palmer et al., 1991), 因此不符合海相环境的成矿模式。如果辽东硼矿形成于非海相蒸发盆地, 变质作用中形成的富硼流体 $\delta^{11}\text{B}$ 值与辽东变质硼酸盐矿物 $\delta^{11}\text{B}$ 值接近, 与镁质岩石反应可能形成 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $7\text{‰} \sim 12\text{‰}$ 的硼酸盐, 这也与世界上的大型硼矿均产出于非海相蒸发盆地一致 (Helvacı et al., 2017)。

3 结论

本文在详细研究自然硼酸盐样品 (三方硼砂和钠硼解石) 热分解过程中的硼同位素变化的基础上, 建立了温度与硼同位素变化之间的关系, 获得如下认识:

(1) 沉积硼酸盐的脱水温度一般低于 300°C , 该阶段不会产生硼-氧结构的变化; $300 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 间发生脱羟基反应及硼酸盐的相转化, 此过程伴随硼-氧结构的改变。

(2) 沉积硼酸盐脱水过程中伴随着 $1\text{‰} \sim 4\text{‰}$ 的硼同位素降低, 与自然界观察到的现象一致, 这可以指示硼酸盐矿物的形成过程。硼酸盐相转化过程中伴随着 1‰ 的硼同位素升高, 这受 ^{11}B 和 ^{10}B 在平面三角形 BO_3 和四面体 BO_4 间的同位素交换反应控制。

(3) 硼酸盐脱水实验证实热作用过程中会形成具有更高 $\delta^{11}\text{B}$ 值的流体, 其可能显著影响内生硼矿的硼同位素组成。因此硼同位素地质意义不能与海

相-非海相环境中的硼同位素组成进行简单对比,需要考虑流体演化过程中的硼同位素变化。

致谢:中国科学院青海盐湖研究所分析中心的王德荣老师、韩丽老师分别对热分解特征及矿物成分分析给予了支持,地质与环境研究室高春亮老师及李斌凯老师提供了硼酸盐样品,在此一并表示感谢。

References

- Bassett R L. 1990. A critical evaluation of the available measurements for the stable isotopes of boron. *Appl Geochem*, 5: 541~554.
- Ersoy E Y, Helvacı C, Palmer M R. 2010. Mantle source characteristics and melting models for the early-middle Miocene mafic volcanism in Western Anatolia; implications for enrichment processes of mantle lithosphere and origin of K-rich volcanism in post-collisional settings. *J Volcanol Geotherm Res*, 198: 112~128.
- Garcia-Valles M, Alfonso P, Arancibia J, Martinez S, Parcerisa D. 2016. Mineralogical and thermal characterization of borate minerals from Rio Grande deposit, Uyuni (Bolivia). *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 125(2): 673~679.
- Garrett D E. 1998. Chapter 1-Borate Minerals and the Origin of Borate Deposits. *Borates*, 1~50.
- Gao Chunliang, Yu Junqing, Min Xiuyun, Cheng Aiyang, He Xianhu, Xin Shouzheng, Hong Rongchang, Liu Yong, Zhang Lisha. 2015. Geological characteristics and minerogenetic mechanism of the borate deposit of Da Qaidam salt lake in Qaidam basin. *Acta Geologica Sinica*, 89(3): 659~670 (in Chinese with English abstract).
- He Maoyong, Xiao Yingkai, Jin Zhangdong, Ma Yunqi, Xiao Jun, Zhang Yanling, Luo Chongguang, Zhang Fei. 2013. Accurate and precise determination of boron isotopic ratios at low concentration by positive thermal ionization mass spectrometry using static multicollection of $\text{Cs}_2\text{BO}^{2+}$ ions. *Analytical Chemistry*, 13(85): 6248~6253.
- Helvacı C, Palmer M R. 2017. Origin and distribution of evaporite borates; the primary economic sources of boron. *Elements*, doi: 10.2138/gselements.13.4.249.
- Hu G Y, Li Y H, Fan C H, Hou K J, Zhao Y, Zeng L S. 2015. In situ LA-MC-ICP-MS boron isotope and zircon U-Pb age determinations of Paleoproterozoic borate deposits in Liaoning Province, northeastern China. *Ore Geology Reviews*, 65(4): 1127~1141.
- Jiang S Y, Palmer M R, Peng Q M, Yang J H. 1997. Chemical and stable compositions of Proterozoic metamorphosed evaporates and associated tourmalines from the Houxianyu borate deposit, eastern Liaoning, China. *Chemical Geology*, 135(3-4): 189~211.
- Kodolányi J, Pettke T. 2011. Loss of trace elements from serpentinites during fluid-assisted transformation of chrysotile to antigorite-An example from Guatemala. *Chemical Geology*, 284(3-4): 351~362.
- Liu Jingdang, Xiao Rongge, Wang Wenwu, Wang Cuizhi et al. 2007. *Liaodong Pengkuang Quyu Chengkuang Moxing*. Beijing: Geological Publishing House.
- Marschall H R, Wanless V D, Shimizu N, Pogge vSPAE, Elliott T, Monteleone B D. 2017. The boron and lithium isotopic composition of mid-ocean ridge basalts and the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 207(15): 102~138.
- Oi Takao, Nomura Masao, Musashi Masaaki, Oosaka Tomoko, Okamoto Makoto, Kakhiana Hidetake. 1989. Boron isotopic composition of some boron minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(12): 3189~3195.
- Ozol A A. 1978. Plate tectonics and the processes of volcanogenic-sedimentary formation of boron. *International Geology Review*, 20: 692~698.
- Palmer M R, Helvacı C. 1995. The boron geochemistry of the Kirka borate deposit, western Turkey. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3599~3605.
- Palmer M R, Helvacı C. 1997. The boron isotope geochemistry of the Neogene borate deposits of western Turkey. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 61(15): 3161~3169.
- Palmer M R, Slack J F. 1989. Boron isotopic composition of tourmaline from massive sulfide deposits and tourmalinites. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 103(4): 434~451.
- Palmer M R. 1991. Boron isotope systematics of hydrothermal fluids and tourmalines; a synthesis. *Chemical Geology*, 1991, 94(2): 111~121.
- Palmer M R. 2017. Boron cycling in subduction zones. *Element*, 13: 237~242.
- Peng Q M, Palmer M R. 2002. The Paleoproterozoic Mg and Mg-Fe borate deposits of Liaoning and Jilin Provinces, Northeast China. *Economic Geology*, 97(1): 93~108.
- Pi J L, Chen F Y, Horng C S, Yang H J, Chen C J. 2019. The redistribution of B concentration and its isotopes during low-grade metamorphism; Observations in metapelites from the Central Range, Taiwan. *Chemical Geology*, 520: 1~10.
- Powell D R, Gaines D F, Zerella P J, Smith R A. 1991. Refinement of the structure of tinalconite. *Acta Crystallographica*, 47(11): 2279~2282.
- Simone A Kasemann, Anette Meixner, Jörg Erzinger, José G Viramonte, Ricardo N Alonso, Gerhard Franz. 2004. Boron isotope composition of geothermal fluids and borate minerals from salar deposits (central Andes/NW Argentina). 16(8): 685~697.
- Şener S, Özbayoglu G, Demirci Ş. 2000. Changes in the structure of ulexite on heating. *Thermochim Acta*, 362(1): 107~112.
- Slack J F, Palmer M R, Stevens B P J. 1989. Boron isotope evidence for the involvement of non-marine evaporates in the origin of the Broken Hill ore deposits. *Nature*, 342(6252): 913~916.
- Swihart G H, Carpenter S B, Xiao Y, Mcbay E H, Smith D H. 2014. A boron isotope study of the furnace creek, California, borate district. *Economic Geology*, 109(3): 567~580.
- Swihart G H, Moore P B, Callis E L. 1986. Boron isotopic composition of marine and non-marine evaporate borates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 50(6): 1297~1301.
- Turvániová L, Paholic G, Matevová K. 1996. Stimulating the thermal decomposition of magnesite. *Thermochimica Acta*, 277: 75~84.
- Vladimír Bilohušćin, Pavel Uher, Peter Koděra, Stanislava Milovská, Tomáš Mikuš, Peter Bačík. 2017. Evolution of borate minerals from contact metamorphic to hydrothermal stages; ludwigite-group minerals and szaibélyite from the Vysoká-Zlatno skarn, Slovakia. *Mineralogy and Petrology*, 111(4): 1~16.
- Wang Cuizhi, Xiao Rongge, Liu Jingdang. 2008. Ore-forming genesis and model of eastern Liaoning borate deposits. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 33(6): 813~824 (in Chinese with English abstract).
- Wang Qingzhong, Xiao Yingkai, Zhang Chonggeng, Wei Haizhen, Zhao Zhiqi. 2001. Boron isotopic compositions of some boron minerals in Qinghai and Tibet. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 20(4): 364~366 (in Chinese with English abstract).
- Waclawska. 1995. Thermal decomposition of borax. *Journal of Thermal Analysis*, 43(1): 261~269.
- Woodford D T, Sisson V B, Leeman W P. 2001. Boron metasomatism of the Alta Stock contact aureole, Utah: Evidence from borates, mineral chemistry, and geochemistry. *American Mineralogist*, 86(4): 513~533.
- Xiao Y K, Beary E S, Fasstee J D. 1988. An improved method for

the high precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal Mass Spectrometry and Ion Processes*, 85(2): 203~213.

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

参 考 文 献

刘敬党, 肖荣阁, 王文武, 王翠芝等. 2007. 辽东硼矿区域成矿模

型. 北京: 地质出版社.

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

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

王翠芝, 肖荣阁, 刘敬党. 辽东硼矿的成矿机制及成矿模式. *地球科学-中国地质大学学报*, 2008, 33(6): 813~824.

Changes in boron isotopes during the thermal process of sedimentary borate

PENG Zhangkuang^{1,2,3)}, MA Yunqi^{* 2,3)}, PENG Qiming¹⁾

1) School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2) Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008, China;

3) Salt Lake Chemical Analyzing and Testing Center, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008, China

* Corresponding author: yqma@isl.ac.cn

Abstract

Establishing the relationship between temperature and $\delta^{11}\text{B}$ value change is the key to understanding the boron isotope geochemical behavior of sedimentary borate during diagenesis-metamorphism. Natural tinalconite and ulexite used to study this relationship help to correctly understand the geological significance of $\delta^{11}\text{B}$ value. When dehydration reaction of crystallization water occurs under 200°C , the $\delta^{11}\text{B}$ values of the tinalconite and ulexite decrease from $6.48 \pm 0.14\text{‰}$ to $5.41 \pm 0.27\text{‰}$ and from $-13.27 \pm 0.11\text{‰}$ to $-15.93 \pm 0.23\text{‰}$, respectively. The $1\text{‰} \sim 3\text{‰}$ $\delta^{11}\text{B}$ value change is consistent with the phenomenon observed in nature that the $\delta^{11}\text{B}$ value of secondary borate formed by dehydration is $2\text{‰} \sim 4\text{‰}$ lower than that of primary borate. When the dehydration of hydroxyl group occurs between $200 \sim 300^\circ\text{C}$, it causes $1\text{‰} \sim 2\text{‰}$ $\delta^{11}\text{B}$ value reduction, and the $\delta^{11}\text{B}$ values of tinalconite and ulexite decrease from $5.41 \pm 0.27\text{‰}$ to $3.73 \pm 0.26\text{‰}$ and from $-15.93 \pm 0.23\text{‰}$ to $-17.11 \pm 0.11\text{‰}$, respectively. At $300 \sim 670^\circ\text{C}$, the borate undergoes amorphization and recrystallization, the $\delta^{11}\text{B}$ values of the tinalconite and ulexite increase from $3.73 \pm 0.26\text{‰}$ to $4.59 \pm 0.08\text{‰}$ and from $-17.11 \pm 0.11\text{‰}$ to $-16.08 \pm 0.20\text{‰}$, respectively. The 1‰ $\delta^{11}\text{B}$ value increase is caused by the change of boron-oxygen framework. The results can indicate the formation process of the sedimentary borate and the variation trend of $\delta^{11}\text{B}$ value during the burial process. The fluid with higher $\delta^{11}\text{B}$ values is formed during the dehydration of borate, and may significantly affect the boron isotope composition of endogenous boron ore. Therefore, it is necessary to consider the boron isotope changes during fluid evolution when discussing the geological significance of boron isotope.

Key words: sedimentary borate; dehydration; thermal decomposition; $\delta^{11}\text{B}$ value change