

湘南高温热液矿床中硼同位素组成 及分馏作用研究*

肖荣阁^① 大井隆夫^② 野村雅夫^③ 木川田喜一^②

(^①中国地质大学,北京 100083;^②日本上智大学,东京 102;^③日本东京工业大学,东京 108)

摘 要 根据湘南高温地热区硼同位素研究,总结了硼同位素的分馏特征。湘南高温热液交代矿床硼酸盐矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值均为负值($-1.34\text{‰} \sim -13.28\text{‰}$);不同蒸馏阶段获得样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值有较大差异,早期蒸馏硼酸较晚期蒸馏硼酸有较高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值,晚期蒸发阶段样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值较早期阶段的 $\delta^{11}\text{B}$ 值低近 40%,表明在热液交代过程中 ^{11}B 较 ^{10}B 活跃,优先进入流体相或蒸汽相;水岩作用中硼同位素分馏与硅化交代强度成正相关关系,并且是硅置换 ^{11}B ,造成岩石亏损 ^{11}B ,而呈现低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值;水化反应中硼被吸入,并优先吸入 ^{11}B ,导致蚀变岩中 $\delta^{11}\text{B}$ 升高。研究认为,硼同位素分馏特征可以用于分析成矿流体演化及水岩作用性质,而限于分析成矿物质来源。

关键词 硼同位素 同位素分馏 水岩作用 高温交代 湘南

自然界中硼是易溶元素,主要存在于水圈及上地壳沉积岩系中,海相沉积物、大洋热液蚀变玄武岩及海水是硼的主要载体^[1]。在板块缝合带的高温高压条件下,随着沉积物及洋壳的脱水作用,硼大量溶出进入流体相。在不同地质环境和地质作用中,硼的两个同位素 ^{11}B 与 ^{10}B 的分配与组成明显不同。目前所进行的硼同位素研究发现,海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值最大,平均 $+39.5\text{‰}$ ^[2];陆源水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值有较大的变化范围($-15.9\text{‰} \sim +17\text{‰}$),不同地区同位素组成明显不同,但总的组成值低于海水的同位素组成;大洋蚀变玄武岩、海底沉积物及海相硼矿物的硼同位素组成也明显高于大陆地壳岩石,并且偏差比较小,比较稳定。

硼同位素分馏理论已经在盐湖演化及构造地质研究方面取得了较好的应用效果,但是由于硼同位素测试的困难,硼同位素在水岩作用和热液蚀变中的分配及应用于矿床学研究则是刚刚起步。现有的一些关于热水沉积矿床中电气石硼同位素的分析均表明 $\delta^{11}\text{B}$ 有较大的负值($-1.7\text{‰} \sim -15.4\text{‰}$),其中以澳大利亚 Broken Hill 矿区电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值最小(-17.7‰ ^[3]),我国广西大厂的热水沉积电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 也均为负值($-14.7\text{‰} \sim -17.5\text{‰}$ ^[4])。在我国以至世界各国以往的矿床研究中,这方面的资料极其有限,而对于还是处于起步阶段的热液交代矿床中硼酸盐矿物的硼同位素研究更是很少有资料可以对比。本文旨在丰富这一研究资料,为矿床学研究探索一个新的研究方法。

2001 年 3 月 16 日收稿。

* 国家自然科学基金项目(No. 40073013)、国家基金委与日本学术振兴会(98 外 028 号)和国土资源部国际合作与科技司自由探索项目(2000440)资助。

万方数据

1 采样地点及矿床地质

湘南地区加里东褶皱基底之上的浅海地台沉积形成了广泛分布的巨厚的上古生界碳酸盐岩和滨海碎屑岩沉积层。中生代的构造活动和岩浆侵入使区内演化为高温地热区,形成了丰富的高温热液交代矿床,如 W、Sn、REE、Nb、Ta、Pb、Zn、Be 矿化,该矿化区一个重要的特征是在矿化带内有明显的硼酸盐化交代蚀变,在矿带内的许多矿区发现有独立的硼矿物,在个别地带出现独立的矽卡岩型硼矿体。

1.1 香花岭锡矿床

香花岭锡矿是岩浆热液交代型 W、Sn、Nb、Ta、Pb、Zn 多金属矿床。矿化围岩是泥盆系薄层条带状灰岩、白云岩、泥灰岩等。矿区内以寒武系碎屑岩为核,泥盆系、石炭系和二叠系碳酸盐岩为翼形成穹隆构造。在穹隆构造核部及断裂交汇处,燕山期花岗岩体侵入并交代围岩形成高温热液蚀变带(图 1)。癞子山花岗岩体 K-Ar 年龄 155 Ma,尖峰岭花岗岩体 K-Ar 年龄 170 Ma。主要热液蚀变及矿化类型有云英岩化、矽卡岩化及热液充填型矿化。

花岗岩内接触带之云英岩型蚀变带有 W、Sn、Ta 矿化,主要矿物组合为石英、白云母、黑钨矿、锡石、黄玉和铌钽铁矿。花岗岩外接触带主要发育矽卡岩型蚀变及矿化,矿物组合为石榴石、符山石、金云母、氟硼镁石、镁尖晶石、锡石、电气石、萤石、毒砂、金绿宝石、蛇纹石和铅锌矿物等。

氟硼交代是本区镁矽卡岩高温热液交代的重要特征,主要矿物组合有金云母、氟硼镁石、硅镁石、磁铁矿、透辉石、萤石、锡石和黑硼锡铁矿等,金云母与氟硼镁石是氟硼交代辉石、尖晶石的产物,因此密切共生。氟硼镁石矿物样品采自癞子岭锡矿区的含硼锡矿石,氟硼镁石成纤维状集合体,矿石成分以 Sn 为主,含 B₂O₃ 量达 5%。

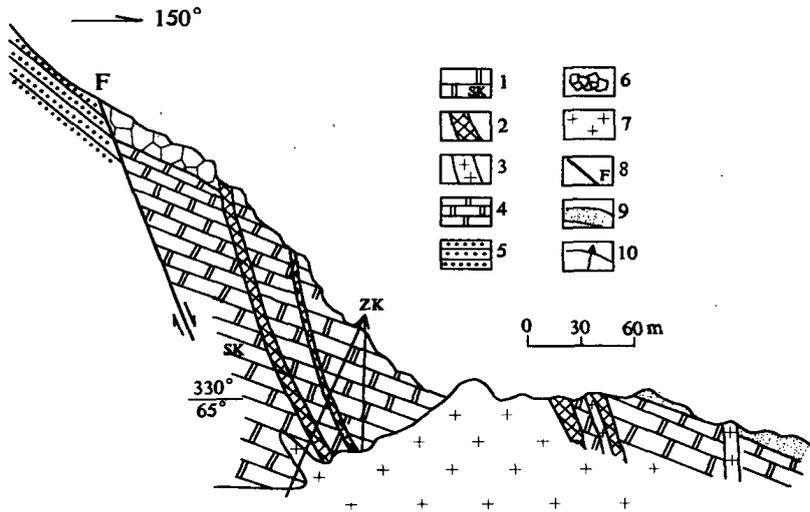


图 1 香花岭锡矿香花铺矿区剖面图

Fig. 1 The profile section of Xianghuapu ore district in Xianghualing ore deposit

- 1. 含铍矽卡岩 2. 钨锡矿脉 3. 花岗岩脉 4. 大理岩 5. 砂岩 6. 崩塌岩块 7. 花岗岩体 8. 断层
- 9. 浮土 10. 钻孔

1.2 常宁县七里坪硼矿

七里坪硼矿是产于燕山期花岗岩外接触带砂卡岩中的独立硼矿床,其中伴生有锡石矿化。矿化围岩是中上石碳统白云岩及白云质大理岩,与岩体接触带有蛇纹石化、镁砂卡岩化,硼矿体产于镁砂卡岩中(图2)。

矿体成层状、似层状平行接触带产出。硼矿化具有分带现象,近接触带高温蚀变一侧主要是硼镁铁矿、氟硼镁石矿化,远接触带低温蚀变一侧以镁硼石矿化为主,其他硼矿物有碳硼钙镁石、碳硼镁钙石、镁硼钙石、白硼钙石、硼磷镁石和电气石等。硼矿物生成顺序依次是镁硼石—氟硼镁石、硼镁铁矿—硼镁石、镁硼钙石、白硼钙石、硼磷镁石,这次采集的样品主要是含碳硼镁钙石和碳硼钙镁石矿石。

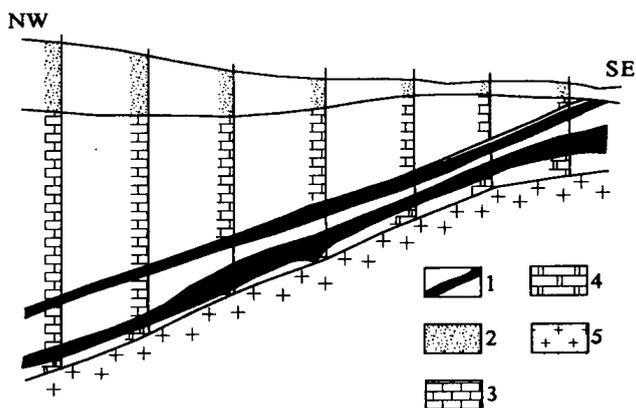


图2 常宁县七里坪硼矿剖面图

Fig. 2 The profile section of the Qiliping boron ore deposit in Changning county

1. 硼矿体
2. 冲积物
3. 白云石大理岩
4. 蛇纹石化大理岩
5. 黑云母花岗岩

2 硼同位素样品处理与测试

2.1 制样

硼同位素样品处理的目的是为最终获得含硼量为 $300 \mu\text{g}$ 的测试溶液,因此要求对测试样品进行浓缩处理,形成纯净的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 样品,在质谱仪上经同位素分离测定硼酸溶液的 ^{11}B 与 ^{10}B 组成。本测试样品在日本上智大学化学实验室制取,制样步骤如下:

(1) 首先对粉晶样品进行显微鉴定、X光鉴定及岩石化学分析,分析硼含量及矿物种类。

(2) 由于硼镁铁矿、硼镁石、氟硼镁石、硼镁钙石等是易溶于酸的矿物,粉碎后直接采用5%的盐酸溶液溶解,溶解后形成 $\text{B}(\text{OH})_3$ 溶液。

(3) 对干燥的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 样品采用甲基硼酸盐蒸馏法处理分离硼,在150 ml 甲醇容器中加入一粒 KOH 和 2 g Mannitol($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$),在样品容器中首先加入 50 ml 甲醇与 12 ml 浓硫酸脱水剂,并于 0.4 g 硫酸铝均匀混合的溶液中加入稀释的矿物样品,在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 H_2SO_4 、 KOH 催化剂作用下, $\text{B}(\text{OH})_3$ 与 CH_3OH 发生脱水反应生成气相 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 。

两容器分别恒温加温 45°C ,生成挥发性的 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$,直接把挥发物导入装有 0.05 mol/L NaOH 溶液的试管中, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 与 NaOH 反应,则生成可溶硼酸钠盐 NaBO_2 。

为了分析硼同位素分馏情况,制样中对样品 HNQ-12 分三阶段连续采样,每次采集 20 ml 溶液。其他样品采集一次,制样条件均相同, CH_3OH 挥发蒸干后,形成高富集硼的硼酸盐 NaBO_2 残渣。

(4) 把硼酸盐残渣再溶于高纯度的三次蒸馏水中,并通过阳离子交换树脂,除去钠离子,则获得硼酸溶液,蒸干后形成纯固体硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 粉状晶体样品。

2.2 硼同位素测定

硼同位素在东京工业大学原子炉研究所采用 MAT261 质谱仪分析,以 $\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2^+$ 与 $\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2^+$ 离子的光谱峰高比值计算获得 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值,质谱仪检测误差 $<1\%$,测试结果均为 2~3 次测试的均值,均值偏差 $<1.0\%$ 。

以 NBS-SRM951 标准 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ (4.0437) 比值计算样品的千分比偏差,即:

$$\delta^{11}\text{B} = \{[(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{样品}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{标准样}}] - 1\} \times 1000.$$

3 结果与讨论

硼同位素的测试结果见表 1。

表 1 硼矿物硼同位素分析结果

Table 1 Boron isotope result of the boron minerals

样品号	采样地点	矿物相名	分子式	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$\delta^{11}\text{B}/\%$
HNQ-11-1	常宁硼矿	碳硼镁钙石	$\text{Ca}_4\text{MgB}_4\text{O}_6(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	4.0103	-8.26
HNQ-11-2				3.9900	-13.28
HNQ-12-1	常宁硼矿	碳硼钙镁石	$\text{Ca}_3\text{Mg}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	3.9964	-11.70
HNQ-12-2				3.9741	-17.21
HNQ-12-3				3.9443	-24.58
HNXH-11-1	香花岭锡矿	氟硼镁石	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{F},\text{OH})_3$	4.0383	-1.34
HNXH-11-2				4.0126	-7.69

单阶段蒸馏取样硼同位素值均呈负值 (-13.28% ~ -1.34%), 明显低于海水 (39.5%) 或海相硼矿物 ($+18.2\%$ ~ $+31.73\%$) 的硼同位素值, 而与陆相硼矿物 (-5.586%) 的同位素值相近^[5]。但同时我们发现, 在样品不同蒸馏阶段采集的样品如 HNQ12-1 ~ HNQ12-3 的同位素值是不同的, 晚期采集的样品明显较早期样品亏损 ^{11}B , 晚期蒸发硼酸较早期蒸发硼酸的 $\delta^{11}\text{B}$ 值低近 40%, 这表明在地质作用过程中, 硼同位素极易于分馏, ^{11}B 较 ^{10}B 更活跃, 更易于进入流体相或蒸发相。

根据以往的研究, 水岩作用过程中固相岩石矿物与水溶液间要发生明显的同位素交换。正常物理化学条件下, 溶液中的硼以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 化合物形式存在, 在高 pH 值时, $\text{B}(\text{OH})_3$ 发生水解生成 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 同时伴随着同位素交换: $^{10}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \longrightarrow ^{11}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-$ 。固相矿物则可以优先吸附带静电的 $^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-$, 而把 $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$ 留于溶液中。Oi 等^[6] 进一步根据同位素分馏系数比说明, 分馏系数比大的化合物优先富集重同位素, 而在各种温度条件下, $\text{B}(\text{OH})_3$ 的分馏系数总是大于 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的分馏系数(表 2), 因此 ^{11}B 总是富集于 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中, 而优先进入挥发性流体相。

水岩作用中视水溶液中是否饱和硼酸而发生不同的分馏作用, 大陆热泉及天水中硼的含量是极其微量的, 这种溶液与岩石的作用主要是吸取淋滤岩石中的硼, 并且优先吸取 ^{11}B , 造成固相中富集 ^{10}B , 而呈现负 $\delta^{11}\text{B}$ 。而对于饱和硼酸的海水溶液来说, 水岩作用是伴随有同位素交换的, 这可能使岩石呈现相对高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。

表2 B(OH)₃、B(OH)₄⁻ 中¹¹B对¹⁰B的分馏系数比Table 2 Fractional coefficient ratios (¹¹B/¹⁰B) of B(OH)₃ and B(OH)₄⁻

温度/K	200	273.1	298.1	323.1	400.0	500.0
B(OH) ₃	1.3796	1.2315	1.2008	1.1758	1.1225	1.0827
B(OH) ₄ ⁻	1.3449	1.2066	1.1780	1.1549	1.1061	1.0705

根据研究,水岩作用中硼同位素交换还与硅质带入带出或是否形成含水矿物有关。在硅化交代中随着硅质带入,¹¹B被置换带出,岩石进一步亏损¹¹B,从而呈现负 $\delta^{11}\text{B}$ 值。而海底热液与大洋玄武岩的水岩作用则正好相反,蚀变岩石明显富集¹¹B。如日本草津热泉与安山岩围岩的水岩作用结果^[7],蚀变岩石以硅化交代为主,从表3可以看出岩石主要化学成分的变化。

表3 日本 Kusatsu-yubatake 热泉水及围岩化学成分

Table 3 Chemical composition of Kusatsu-yubatake hot spring water and wall rock

成分/%	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
原岩	0.80	59.98	17.86	2.39	4.67	3.56	6.42	2.94	1.68	0.07	0.14
蚀变岩	1.95	85.51	3.82	0.27			0.02	0.20	0.04	0.11	
成分/10 ⁻⁶	B	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	H ₂ SO ₃		
热水	1.65	49.7	14.9	70.9	33.3	16.6	1.54	48.2	265		

蚀变岩石中, SiO₂ 和 TiO₂ 明显增高, 而其他元素则显著降低。据过去 20 年的跟踪测试, 热泉水温基本在 60~70℃, 化学成分没有明显变化, 显然这是一种中低温热泉。推测热泉对围岩的交代作用主要是在过去地质时期中高温热泉阶段进行的。

经过热水交代的蚀变安山岩与未蚀变安山岩经历了明显的硼同位素分馏, 蚀变岩石更富集轻同位素, 硼含量也降低(表4), 表明岩石中硼被淋蚀。

表4 热泉与蚀变围岩的硼同位素组成

Table 4 Boron isotopic composition of hot spring water and wall rock

样品	B/10 ⁻⁶	¹¹ B/ ¹⁰ B	$\delta^{11}\text{B}/\%$
原岩	17	4.042	-0.5
蚀变岩石	14	4.035	-2.2
热泉水	1.65	4.086	10.4

海底热液与洋脊玄武岩作用的结果不同于大陆热泉水岩作用(表5), 与海水或海底热液(224~380℃)相比, 蚀变岩石明显亏损¹¹B, 但与未蚀变的玄武岩相比又明显富集¹¹B^[8], 因此从新鲜岩石到海水构成了一个完整的 $\delta^{11}\text{B}$ 升高的序列, 而蚀变岩石中的硼丰度也明显升高。交代作用方式不同造成硼同位素比值的差异, 热泉与围岩的作用以硅化交代为主, 而海底热液交代则主要是玄武岩或辉长岩的脱硅作用, 即由斜方辉石 Si/Mg 原子比 1/1 到蛇纹石 Si/Mg 原子比 2/3, 并且最终形成含水矿物。

表5 海底蚀变岩石硼同位素组成

Table 5 Boron isotopic composition of altered rock under sea

样品	B/10 ⁻⁶	$\delta^{11}\text{B}/\text{‰}$
玄武岩	0.42	-2.95
蚀变玄武岩	25.1	4.514
蛇纹岩	62.3	10.85
热液	4.89	33.54
海水	4.16	39.5

的电气石变粒岩中电气石的硼同位素组成(+3.9‰~+7.0‰)低于晚期结晶的电气石石英岩中电气石的硼同位素组成(+6.84‰~+9.7‰)正是这一分馏特征的反映。根据韩发等(1997)对广西大厂锡矿热水沉积电气石的研究,早期热水沉积微晶电气石岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为-15.1‰~-17.5‰,平均-16.2‰,而晚期电气石脉的 $\delta^{11}\text{B}$ 是-14.7‰~-16.5‰,平均-15.5‰,略高于早期沉积电气石岩,这也反映了这种分馏特征。

高温热液交代是水岩作用最强的地质作用,因此可以使同位素发生强烈交换。根据区域地质分析,湘南地区的沉积地层是古生代海相沉积层,并且具有蒸发沉积特征,因此原始沉积物的硼同位素组成应是高正 $\delta^{11}\text{B}$ 值。但是岩浆热液交代作用使得围岩被硅化交代,是硅的带入,因此 ^{11}B 被置换淋滤进入溶液,而残余固相矿物中则呈现低 $\delta^{11}\text{B}$ 值,这与日本现代地热区的水岩作用造成蚀变岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值降低是类似的。

据此研究我们认为,湘南地热区硼矿物是原始蒸发岩残留矿物与早期高温岩浆热液交代的产物,成矿热水溶液是岩浆水与受岩浆作用的天水演化而成。

参 考 文 献

- [1] Chaussidon M and Jambon A. Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemic implicationa. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1994, 121, 277—291
- [2] Nomura M, Okamoto M and Kakihana H. Determination of boron content and boron isotopic ratio of seawater samples. *Nihon Kaisuigakkai shi*. 1984, 14—19
- [3] Slack J F, Palmer M R and Stavens B P J. Origin and significance of tourmaline-rich rocks in the Broken Hill district. *Australia. Econ. Geol.*, 1993, 88, 505—511
- [4] 韩发、赵汝松、沈建忠. 大厂锡多金属矿床地质及成因. 北京:地质出版社, 1997
- [5] Swihart G H and Moore P B. Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporite borates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1986, 1297—1301
- [6] Oi T, Nomura M, Oosaka T et al. Boron isotopic composition of some boron minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1989, 3189—3195
- [7] Musachi M, Oi T, Oosaka T et al. Natural boron isotope fractionation between hot spring water and rock in direct contact. *Isotopenraxis*, 1991, 27, 163—166
- [8] Spivaek A J and Edmond J M. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust, *Geochim. Cosmo. Acta* 51, 1987, 1033—1043
- [9] 刘敬党. 辽东-吉南地区早元古代硼镁石型硼矿床地质特征及矿床成因. *化工矿产地质*, 1996, 18(3): 207—212

STUDY ON COMPOSITION AND FRACTIONATION OF BORON ISOTOPES IN HYDROTHERMAL DEPOSITS FROM SOUTH HUNAN

Xiao Rongge^① Takao Oi^② Nomura Masao^③ Yoshikazu Kikawada^②

(^①China University of Geosciences, Beijing 100083; ^②Sophia University, Tokyo 102;

^③Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152)

Abstract

Based on study of composition and fractionation of boron isotope in the hyperthermal deposits in south Hunan province, it is concluded that the $\delta^{11}\text{B}$ values vary between -1.34% and -13.28% and differ a lot with evaporation stages: approximately 40% higher in the early evaporite boric acid than that in the later evaporite boric acid, which indicates that ^{11}B is more active than ^{10}B and firstly enters fluid or steam phase in the hydrothermal metasomatic process; Boron isotope fractionation is positive to the silicification intensity and the deficit of ^{11}B may be resulted from replacement ^{11}B by Si during the water-rock reaction; B (especially ^{11}B) is absorbed in the process of water absorption reaction, contributing to rise of $\delta^{11}\text{B}$ value in the alteration rock. It suggests that the fractional characterization of boron isotope can not only be applied to analyze the sources of metallogenetic material, but also to the evolution of mineralizing fluid and nature of water-rock reaction.

Key words boron isotope isotope fractionation water-rock reaction hydrothermal metasomatism south Hunan