

硼在共存水蒸气-富硼熔体之间分配的实验研究 及其地质意义

张 生^{1*}, 陈根文¹, SEWARD T M², 王玉荣¹, 胡光黔³

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 惠灵顿维多利亚大学, 地理、环境与地球科学学院, 新西兰 惠灵顿, 邮箱 600; 3. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 610640)

摘 要: 硼作为一种常用的地球化学指示剂和示踪剂, 对研究俯冲带岩石学过程、岩浆-热液分异作用、火山活动以及稀有元素、铜、金的成矿机制具有重要意义。硼具有高水溶性和挥发性, 它在气体中的分配、迁移能力和存在形式有助于理解含硼矿物的形成条件、流体化学组成的演化趋势、硼同位素的分馏效应和成矿金属的富集机理。本文在 200~350 °C、0.19~3.43 MPa 条件下实验研究了 B₂O₃-H₂O 体系中硼在共存水蒸气和富硼熔体(液体)之间的分配, 平衡时气相中的 B₂O₃ 含量为 1.06%~32.35%。200 °C、250 °C、300 °C 和 350 °C 时硼在气体-熔体之间的表观分配系数分别为 0.035、0.042、0.20 和 0.33, 即随温度上升, 硼在含水气相中的分配和迁移能力增强。含水的富 B 熔体与硼酸稀溶液体系的气体-液体分配系数变化不大, 表明 B₂O₃-H₂O±NaCl 体系中硼的气-液分配能力受液体或熔体中硼含量的影响较小, 而主要与温度有关。经热力学分析, 350 °C、0.19~1.74 MPa 条件下水蒸气中的气态硼物种可能为 H₃BO₃ 和 HBO₂, 可以预计随水蒸气压力的升高, H₂O 的配位数将会增大, H₃BO₃ 或其他可能的气态物种 H₃BO₃·H₂O 会变得更加重要。某些火山活动区可见天然硼酸结壳(升华壳)的形成, 灼热和干燥的火山岩石表面有利于硼酸从气相中凝析和沉淀。本实验结果表明, 某些富硼酸的火山喷气孔气体的形成可能与地下高温火山岩浆(岩体)中存在因液态不混溶作用或晚期出溶作用产生的含水富硼的残余熔体或流体有关, 熔体的去气作用或流体的减压相分离导致含水气相的产生, 硼则随之大量分配至含水气体中并喷出地表。

关键词: 硼; 挥发性; 分配系数; 气态物种; 火山喷气; 天然硼酸

中图分类号: P599; P595 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)06-0583-09

Experimental study on boron distribution between coexisting water vapor and boron-rich melt and its geological implications

ZHANG Sheng^{1*}, CHEN Gen-wen¹, SEWARD T M², WANG Yu-rong¹ and HU Guang-qian³

1. Key Laboratory for Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. School of Geography, Environment and Earth Sciences, Victoria University of Wellington, P.O. Box 600, Wellington, New Zealand;

3. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: As a common geochemical indicator and tracer, boron is of significance for the study of petrologic processes in subduction zone, magmatic-hydrothermal differentiation, volcanic activity and mineralizing mechanism of rare elements, copper and gold. Boron is highly water-soluble and volatile, its capacity of distribution and transport and species in vapor phase are helpful for understanding the formation of boron-bearing minerals, evolution trend of chemical composition of fluid, fractionation effect of boron isotope and metallogenic mechanism of ore-forming metals. The distribution of boron between coexisting water vapor and melt (or liquid) in B₂O₃-H₂O system was studied experimentally at temperatures from 200 °C to 350 °C and pressures from 0.19 MPa to 3.43 MPa. The equilibrated contents of B₂O₃ in the vapor phase range from 1.06% to 32.35%. The

收稿日期(Received): 2013-09-22; 改回日期(Revised): 2013-12-30; 接受日期(Accepted): 2014-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(40373036); 国家 305 项目(2011BAB06B02-03)

作者简介: 张生(1967-), 男, 博士、副研究员, 实验地球化学专业。

* 通讯作者(Corresponding author): ZHANG Sheng, E-mail: szhang@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85291559

Zhang Sheng et al.: Boron distribution between vapor and melt and gaseous species

apparent distribution coefficients of boron between vapor and melt at 200 °C, 250 °C, 300 °C and 350 °C are 0.035, 0.042, 0.20 and 0.33, respectively, show an increasing potential of partition and transport of boron in vapor with temperature. The general variation in distribution coefficients doesn't seem to be so large between systems of hydrous boron-rich melt and dilute boric acid solution, suggesting the capacity of boron distribution between vapor and liquid in the B₂O₃-H₂O system may be affected slightly by the content of boron in the melt or liquid, but remarkably by the temperature. According to the result of thermodynamic approach, the gaseous species of boron in water vapor at 350 °C and 0.19~1.74 MPa are H₃BO₃ and HBO₂ probably. It is predicted that the coordination number of water will increase with the pressure of water vapor, and hence H₃BO₃ or other possible species such as H₃BO₃·H₂O become more important. Sassolite encrustation (or sublimates) occurs in some volcano areas, the hot and dry surface of volcanic rocks is favorable for the vapor deposition of boric acid from the exhalations. Our experimental results suggest that some fumarolic gases rich in boric acid are probably related to hydrous boron-concentrated residual melt or fluid derived from liquid immiscibility or late stage exsolution in the underground volcanic magmas of high temperature. The degassing process of the residual melt or the phase separation of fluid accompanied with decompression results in the production of aqueous vapor phase, consequently boron distributes into the vapor in substantial quantities.

Key words: boron; volatility; distribution coefficient; gaseous species; volcanic gas; sassolite

0 引言

硼是地壳岩石中广泛分布的组分,属于亲石元素,但不相容于大多数常见的成岩矿物,而倾向于优先富集在后期花岗岩浆、伟晶岩浆以及出溶的富挥发分流体中^[1-3]。硼在残余熔体和溶液中的富集主要归因于它的小离子半径和明显的亲水性。目前,硼作为重要的地球化学指示剂、示踪剂与同位素(¹¹B和¹⁰B),对研究特定构造背景下的岩石学过程(如俯冲带作用、壳幔循环)、储库源的性质和演化、岩浆-热液分异作用、火山喷气作用、水文地质等都有重要意义^[4-6]。

硼的地球化学特性之一是具有高水溶性和挥发性,易形成高挥发性的化合物或矿物,如固体硼酸(H₃BO₃)、偏硼石(HBO₂)、BF₃、氟硼钠石(NaBF₄)、氟硼钾石(KBF₄)等^[3]。B、F、P挥发分在后期伟晶岩熔体和流体(溶液和气体)中的富集可导致多种含硼矿物的形成,如电气石、斧石、硼白云母、硼铍石、硼铍矿、硼锡锰矿等。因此,硼对稀有元素和稀土元素型伟晶岩的形成及其矿化具有显著作用^[3,7,8]。此外,在某些热液-气成型 Sn-W、Mo 矿床和斑岩型 Cu、Au 矿床中,也常见有电气石化蚀变和电气石的形成^[9-12],显示出硼的气相迁移与这些金属矿化的密切关系,硼的原生晕异常和电气石化蚀变可以作为这些矿床的找矿标志。

硼的挥发性决定了它在含水气相中具有明显的

活动性和迁移能力,硼在气体-溶液或气体-熔体之间的分配对理解硼的地球化学行为以及工业技术方面的应用是十分重要的。比如,硼酸是核电站中普遍使用的控制核裂变的冷却剂和 neutron 抑制剂,使用蒸发器从高压轻水反应堆的液态废物中分离和回收硼酸就是利用硼的挥发性^[13-14]。使用流动的过热水蒸气(200~500 °C)也可从硼酸盐矿物的硫酸分解物中提取硼,产出率高达 93%~98%^[15]。在含硼流体和矿物出现的地质环境中,包括陆地和海底地热、洋中脊热液喷口、伟晶岩中的袋状晶洞、斑岩矿床的含矿角砾岩筒、火山升华壳等都显示沸腾和含水气相的存在,硼在流体相分离过程中的分配行为及其气态物种的形式可提供制约含硼矿物的形成条件、流体化学组成的变化趋势、硼同位素分馏效应和成矿金属富集机制的有用信息^[5,8,16-23]。

本文拟在 200~350 °C 条件下研究 B₂O₃-H₂O 体系中硼在共存水蒸气-富硼熔体之间的分配,探讨硼在气相中的物种形式,实验结果有助于认识岩浆-热液过程中硼的气相迁移能力以及火山、地热环境中富硼气体和天然硼酸的形成过程和机制。

1 实验技术方法

实验方法与 Migdisov *et al.*^[24]和 Archibald *et al.*^[25]研究氯化银和金在水蒸气中的溶解度实验类似。实验使用数个内径为 2.6 cm、深约 20.3 cm 的不锈钢高压釜,容积为 104.386~104.905 mL。预先称

重过的石英玻璃管(内径 7 mm, 长 5~6 cm)内放入 0.1~0.3 g 试剂级硼酸(H_3BO_3)晶体或氧化硼(B_2O_3)。用称重过的纯钛丝将石英管支撑在高压釜的中上部, 釜底用注射器移入一定量的去离子超纯水。水的总质量(包括硼酸中的化学结合水)少于实验温度下单一水蒸气相的上限, 以保证实验温度下釜底不会出现液态水。高压釜的有效容积为总容积减去石英管、钛丝和硼酸的体积(由重量换算)。电子天平的称重精度为 0.001 g。

高压釜放入内部空气循环的恒温箱中加热, 温度为 200~350 °C。反应一段时间后, 将高压釜置于流动水池内快速淬火。取出石英管, 用纯水清洗外壁, 用滤纸吸干后称重。石英管中的含硼实验产物为顶部呈凹面的固态玻璃质。然后将 100 mL 超纯水倒入釜内并搅拌, 以使淬火后凝结在高压釜内壁的硼酸全部溶解。最后将 50 mL 的上述洗液移入塑料瓶中, 加入 48% 的 HF 溶液 0.5 mL 和 2 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 2 mL, 将洗液中的 H_3BO_3 转化为 BF_4^- 以待分析。

水溶液中硼的含量以 Wood *et al.*^[26]描述的离子选择电极法分析, 即氟硼酸盐电极与 Ag/AgCl 双接点参考电极联用, 电动势(emf)与硼酸浓度关系的标准曲线和水溶液的电位用瑞士 Metrohm 736GP 滴定仪(pH/mV 计)测定和记录。标定的标准曲线在 H_3BO_3 为 10~3000 $\mu\text{g/g}$ 的区间内呈现极佳的线性 Nernstian 关系, 相对于硼酸浓度的对数坐标其斜率为 56.3 mV, 表明电极的灵敏度优良。

根据洗液的硼酸含量和反应前后石英管的重量变化, 可以确定实验条件下石英管中 B_2O_3 和 H_2O 的得失量, 进而可分别计算出石英管内熔体和釜内水蒸气中的 B_2O_3 浓度。由于硼酸晶体的熔点为 170.9 °C, 在实验温度下固体硼酸熔化为液态或熔体相, 如果釜底初始的水量较高, 则少量的水气将因平衡分配

而溶解在熔体相中, 这被某些实验的石英管重量在反应后不减反增所证实, 尽管硼从熔体相挥发和分配至釜内的蒸气相中。

2 实验结果

实验的反应时间、温压条件、初始物用量、蒸气相和熔体相的组成、分配系数列于表 1。气相的总压力根据水蒸气的压力(p)-比容(v)-温度(θ)关系^[27]计算得到。

由于实验条件下硼在共存水蒸气和熔体(液体)之间的存在形式可能不同, 故定义硼在水蒸气-熔体(液体)之间的表观分配系数为:

$$D^{v/l} = C^v(\text{B})/C^l(\text{B}) = C^v(\text{B}_2\text{O}_3)/C^l(\text{B}_2\text{O}_3)$$

式中: C^v 和 C^l 分别为硼(B 或 B_2O_3)在气体(v)和液体(l)或熔体相中的浓度(如质量分数或质量摩尔浓度)。

为确定实验达到平衡状态, 进行了动力学实验, 反应时间为 7~120 h。200 °C 和 300 °C 时表观分配系数随时间的变化见图 1, 可见反应 48 h 后分配系数趋于稳态(图 1)。达到平衡后根据熔体的 B_2O_3 含量, 200~300 °C 下熔体(液体)的组成为 $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 350 °C 下为 $\text{HBO}_2(\text{l}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ 。200~350 °C 气相中的 B_2O_3 含量为 1.06%~32.35%。200 °C、250 °C、300 °C 和 350 °C 时硼在气体和熔体(液体)之间的表观分配系数平均值分别为 0.035、0.042、0.20 和 0.33。可见随温度升高, 硼在含水气相中的分配和迁移能力呈增强趋势。如温度从 200 °C 升至 350 °C, 分配系数增大近 1 个数量级。

前人对硼的气-液分配系数曾进行过许多研究, 包括实验测定和对地热水、流体包裹体的实测^[17-20,28-34], 但都限于硼浓度较低的水溶液体系($\text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-NaCl}\pm\text{CaCl}_2\pm\text{KCl}$ 体系), 水溶液中 H_3BO_3 的浓度最大为 11.7%(即 B_2O_3 含量为 6.59%)^[31], 最低为 0.005%^[18]。与之不同的是, 本研究的熔体相(液体)

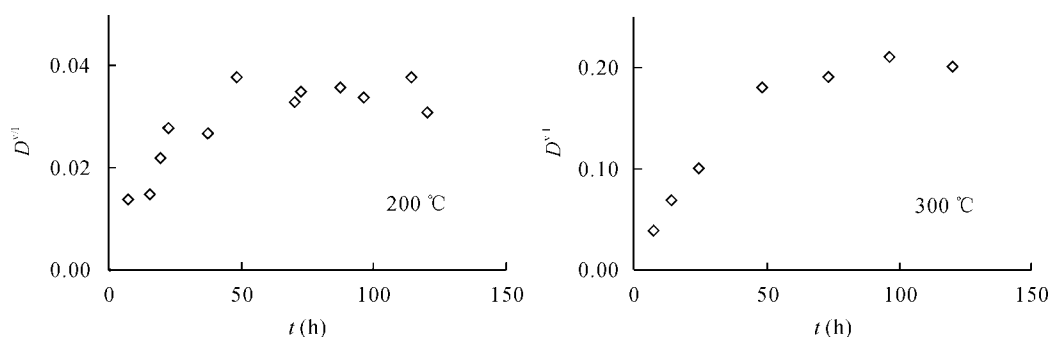


图 1 200 °C 和 300 °C 时硼的气-液分配系数随反应时间的变化

Fig.1 Boron distribution coefficient versus reaction time at 200 °C and 300 °C

表1 B₂O₃-H₂O 体系中硼在气体-熔体之间分配实验的条件和结果Table 1 Experimental conditions and results of boron distribution between vapor and melt in the B₂O₃-H₂O system

θ (°C)	t (h)	m 初始 (g)		V (mL)	熔体组成 (g)		C^l (B ₂ O ₃) (%)	气体组成 (g)		C^v (B ₂ O ₃) (%)	P_t (10 ⁵ Pa)	$D^{v/l}$
		H ₃ BO ₃	H ₂ O		B ₂ O ₃	H ₂ O		B ₂ O ₃	H ₂ O			
200	7	0.176	0.699	103.286	0.096	0.171	35.96	0.003	0.605	0.49	11.95	0.014
	15	0.175	0.696	102.773	0.096	0.182	34.53	0.003	0.590	0.51	11.74	0.015
	19	0.160	0.702	103.255	0.084	0.117	41.79	0.006	0.655	0.91	12.92	0.022
	22	0.173	0.702	103.088	0.091	0.172	34.60	0.006	0.606	0.98	12.05	0.028
	37	0.173	0.697	103.185	0.091	0.161	36.11	0.006	0.612	0.97	12.14	0.027
	48	0.175	0.695	102.663	0.090	0.168	34.88	0.008	0.603	1.31	12.07	0.038
	70	0.180	0.702	103.241	0.094	0.176	34.81	0.007	0.605	1.14	12.03	0.033
	72	0.175	0.701	102.935	0.085	0.068	55.56	0.014	0.709	1.94	14.05	0.035
	87	0.176	0.697	102.662	0.091	0.162	35.97	0.008	0.612	1.29	12.24	0.036
	96	0.175	0.701	103.339	0.091	0.153	37.30	0.008	0.624	1.27	12.38	0.034
	114	0.172	0.701	102.957	0.085	0.100	45.95	0.012	0.676	1.74	13.43	0.038
	120	0.160	0.694	103.192	0.081	0.107	43.09	0.009	0.657	1.35	13.02	0.031
250	6	0.197	1.710	103.389	0.105	0.286	26.85	0.006	1.510	0.40	30.93	0.015
	7	0.188	1.250	102.826	0.099	0.088	52.94	0.007	1.244	0.56	26.23	0.011
	13	0.193	1.710	103.275	0.109	0.252	28.61	0.008	1.542	0.52	31.56	0.018
	14	0.184	1.263	103.088	0.092	0.081	53.18	0.012	1.262	0.94	26.61	0.018
	23	0.194	1.650	102.652	0.099	0.211	31.94	0.010	1.524	0.65	31.44	0.020
	23	0.185	1.407	102.793	0.084	0.061	57.93	0.020	1.427	1.38	29.88	0.024
	23	0.187	1.283	103.346	0.086	0.079	52.12	0.019	1.286	1.46	27.12	0.028
	23	0.184	1.079	103.123	0.080	0.064	55.56	0.024	1.095	2.14	23.74	0.039
	48	0.212	1.714	103.156	0.095	0.133	41.67	0.024	1.674	1.41	33.98	0.034
	48	0.178	1.711	102.818	0.083	0.201	29.23	0.017	1.588	1.06	32.57	0.036
	48	0.184	1.607	102.819	0.081	0.124	39.51	0.023	1.563	1.45	32.28	0.037
	48	0.195	1.475	103.315	0.091	0.207	30.54	0.019	1.353	1.38	28.37	0.045
	48	0.189	1.168	102.915	0.077	0.070	52.38	0.029	1.181	2.40	25.43	0.046
	48	0.191	1.263	102.736	0.084	0.074	53.16	0.024	1.272	1.85	27.09	0.035
	54	0.188	1.251	103.007	0.082	0.083	49.70	0.024	1.250	1.88	26.61	0.038
	72	0.218	1.708	102.820	0.092	0.127	42.01	0.031	1.676	1.82	34.25	0.043
	74	0.186	1.252	102.740	0.074	0.064	53.62	0.031	1.269	2.38	27.18	0.044
	90	0.203	1.705	102.997	0.095	0.256	27.07	0.019	1.538	1.22	31.72	0.045
	96	0.222	1.705	102.944	0.091	0.128	41.55	0.034	1.674	1.99	34.20	0.048
	96	0.190	1.246	102.810	0.074	0.067	52.48	0.033	1.262	2.55	27.06	0.049
122	0.186	1.261	103.331	0.071	0.061	53.79	0.034	1.281	2.59	27.39	0.048	
300	7	0.255	0.792	103.190	0.116	0.045	72.05	0.028	0.858	3.16	21.46	0.04
	14	0.257	0.793	103.072	0.100	0.041	70.92	0.045	0.864	4.95	22.00	0.07
	24	0.222	0.837	102.936	0.060	0.030	66.67	0.065	0.904	6.71	23.40	0.10
	24	0.256	0.792	102.912	0.079	0.039	66.95	0.065	0.865	6.99	22.51	0.10
	48	0.253	0.794	103.182	0.045	0.036	55.56	0.097	0.869	10.04	23.28	0.18
	73	0.256	0.794	103.084	0.039	0.030	56.52	0.105	0.876	10.70	23.64	0.19
	96	0.259	0.794	103.270	0.036	0.031	53.73	0.110	0.876	11.16	23.71	0.21
	120	0.254	0.793	102.685	0.033	0.026	55.93	0.110	0.878	11.13	23.88	0.20
350	14	0.230	0.070	102.780	0.099	0.011	90.00	0.030	0.159	15.87	5.23	0.18
	22	0.246	0.037	102.936	0.104	0.010	91.23	0.034	0.135	20.12	4.68	0.22
	29	0.307	0.262	102.890	0.094	0.015	86.24	0.079	0.381	17.17	12.56	0.20
	37	0.198	0.050	103.364	0.086	0.002	97.73	0.025	0.135	15.63	4.42	0.16
	48	0.160	0	103.148	0.071	0.009	88.75	0.019	0.061	23.75	2.22	0.27
	48	0.115	0	103.026	0.043	0.004	91.49	0.022	0.046	32.35	1.89	0.35
	72	0.193	0	102.972	0.083	0.013	86.46	0.026	0.071	26.80	2.70	0.31
	84	0.596 ⁽¹⁾	0.081	102.953	0.568	0.021	96.43	0.028	0.060	31.82	2.45	0.33
	84	0.151 ⁽¹⁾	0.495	102.776	0.031	0.024	56.36	0.120	0.471	20.30	16.05	0.36
	85	0.216 ⁽¹⁾	0.551	102.697	0.085	0.039	68.55	0.131	0.512	20.37	17.44	0.30
85	0.280	0.033	102.654	0.098	0.021	82.35	0.060	0.134	30.93	5.38	0.38	

注: (1) 使用的初始物为 B₂O₃。V 为高压釜的有效容积; P_t 为气相的总压力; C^v 和 C^l 分别为硼(B 或 B₂O₃) 在气体(v) 和液体(l) 或熔体相中的浓度。

中 H_3BO_3 含量高于 48.1% (或 B_2O_3 含量高于 27.07%), 因而属于富硼体系。不同温压和体系中硼在气体-液体之间的分配系数 ($D^{v/l}$) 示于图 2, 可见不同的研究者在某些温度下获得的分配系数值存在数倍的变化或差异。但总趋势是, 随温度上升, 硼的分配系数增大, 且含水的富硼熔体与硼酸稀溶液体系的气体-液体分配系数总体上变化不大, 这表明硼的气-液分配能力受液体或熔体中硼含量的影响较小, 而主要与温度有关, 尤其当温度高于 300 °C 时。此外, 影响表观分配系数的因素还包括溶液或熔体中碱金属的浓度和体系压力。比如当溶液为碱性 ($pH > 9$) 或含有较高浓度的碱金属离子时, 由于硼在溶液中以挥发性较低的 $B(OH)_4^-$ 或硼酸盐形式存在, 硼的表观气-液分配系数会明显降低^[30]。Liebscher *et al.*^[20] 在 400 °C、23.6~27.9 MPa 和 450 °C、38.6~41.8 MPa 的 H_2O -NaCl- B_2O_3 体系中发现硼的气-液分配系数随压力增加而增大, 但 Berndt *et al.*^[19] 的研究结果却显示相反的趋势, Na-Ca-K-Cl- H_2O 体系中硼在蒸气-盐水之间的分配系数随温压从 425 °C、34.6 MPa 时的 0.73 下降为 450 °C、37.0 MPa 时的 0.59。

图 2 大致显示出 450 °C 以下时硼的气-液分配系数小于 1, 温度更高时分配系数可能会大于 1, 表明此时硼相对于液相而言更倾向于在气相中迁移。如 Audétat *et al.*^[33] 使用 LA-ICP-MS 测定了岩浆-热液型锡矿床流体包裹体的硼含量, 在 528 °C、57 MPa 和 595 °C、88 MPa 条件下获得硼在气体-盐水之间的分配系数分别约为 1.32 和 1.37; Schatz *et al.*^[23] 在 800 °C、

100 MPa 的细晶花岗岩- H_2O -NaCl 体系中研究了硼在熔体、盐水、气体之间的分配, 硼的气体-熔体和气体-盐水分配系数分别为 4.6 和 5.0, 表明在高温高压下硼呈气态迁移的能力将更为强烈。

3 讨 论

3.1 硼的气态物种探讨

硼在流体(溶液和气体)和熔体中的存在形式和配位类型制约着硼的挥发和分配能力, 进而影响硼的同位素分馏机制以及流体、岩石的同位素组成^[16,22,35]。因此, 查明硼的物种形式是十分必要的。硼的气态化学物种一般包括硼的(氢)氧化物(如 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 HBO_2)、硼卤化物(如 BF_3 、 BCl_3)和硼氢化合物(BH_3 、 B_2H_6)及其相应的盐类化合物(如 $NaBO_2$ 、 $NaBF_4$)^[36]。Meschi *et al.*^[37] 采用质谱技术研究 787~1177 °C 下与液态 $B_2O_3(l)$ 平衡的水蒸气中的硼物种, 据谱峰特征确定的气态含硼物种有 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 HBO_2 和 $(HBO_2)_3$, 但以 HBO_2 为主。据 Ogden *et al.*^[38] 引述前人研究结果, H_3BO_3 - H_2O 体系在 100~200 °C 下时气相的红外光谱显示出与分子 H_3BO_3 相一致的特征。之后的红外光谱、拉曼光谱和质谱研究也都表明 35~350 °C 下硼酸的气态挥发物的形式主要为 H_3BO_3 , 但 200~350 °C 时还存在少量偏硼酸的三聚物分子 $(HBO_2)_3$ ^[38-39]。此外, 对天然流体包裹体的质谱和拉曼光谱研究表明硼在气相中主要呈 H_3BO_3 , 而 HBO_2 、 BF_3 等其他含硼物种未检测到^[3,8]。

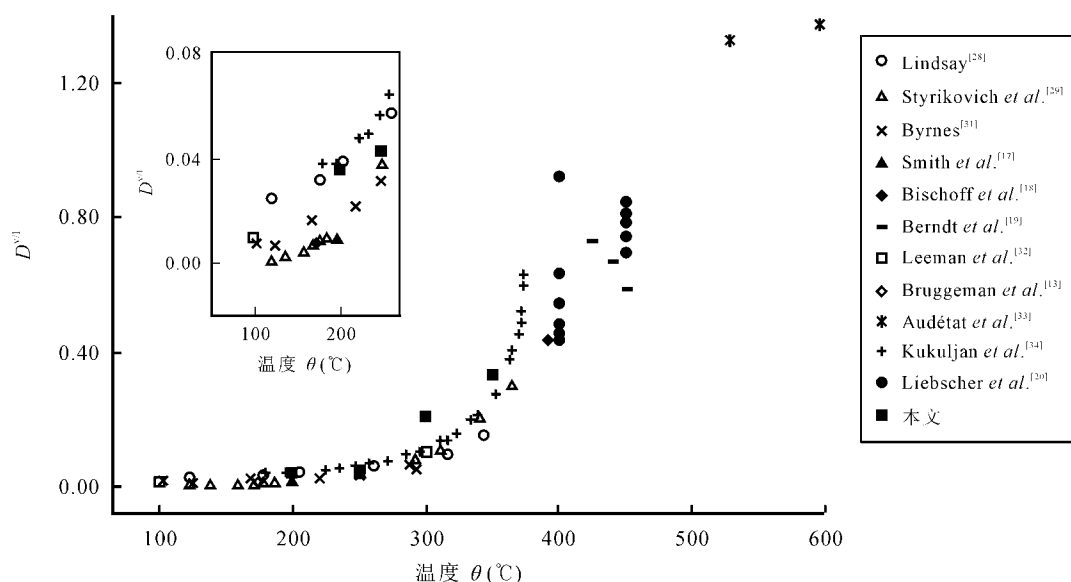
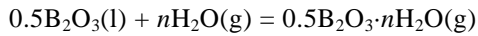


图 2 硼的气-液分配系数随温度的变化

Fig.2 Boron distribution coefficient between vapor and liquid versus temperature

对本实验条件下气相中硼的存在形式可以利用热力学平衡理论来探讨。液态 $B_2O_3(l)$ 与水蒸气反应生成单核气态物种的反应的为:



若 n 为 $3/2$ 或 $1/2$, 则气态物种分别为 $H_3BO_3(g)$ 或 $HBO_2(g)$ 。反应的平衡常数为:

$$K = f(B(g)) / a^{0.5}(B_2O_3) \cdot f^n(H_2O)$$

式中: $a(B_2O_3)$ 为熔体相中液态 $B_2O_3(l)$ 的活度; $f(B(g))$ 和 $f(H_2O)$ 分别为气态硼物种和气态水的逸度。两边取对数得到直线方程:

$$\lg K = \lg f(B(g)) - 0.5 \lg a(B_2O_3) - n \lg f(H_2O)$$

从而有以下的微分式:

$$d(\lg f(B(g)) - 0.5 \lg a(B_2O_3)) / d(\lg f(H_2O)) = n$$

因此通过相应的图解法(图 3), 根据直线的斜率可以确定水的配位数 n 以及气态含硼物种的形式。

由于本实验在 $350^\circ C$ 时的水蒸气压力变化范围较宽, 适合以上述方法确定配位数。富硼熔体可视为 B_2O_3 与 H_2O 的液体混合物, 近似假定其为理想混合物, 则 $B_2O_3(l)$ 的活度等于其摩尔分数 $x(B_2O_3)$ (纯液体的活度为 1)。对于本实验的高温低

压体系, 气态水 and 中性含硼物种的逸度系数可近似取为 1, 即气态物种的逸度等于其分压力。根据表 1 的熔体和气体组成数据, 分别假定气态 B 物种为单一的 H_3BO_3 ($n = 1.5$) 或 HBO_2 ($n = 0.5$) 时, 可以计算出各组分的摩尔分数和相应的气体分压力(表 2)。图 3 显示, 获得的直线斜率分别为 0.92 和 0.95, 介于 0.5~1.5 之间。因此可以认为在气相中可能同时存在 H_3BO_3 和 HBO_2 。由于两者之间存在以下的平衡:



当气态水压力较大时, 反应向左移动, 气态物种以 H_3BO_3 为主, 反之则以 HBO_2 占优势。在一定的水蒸气压力范围内, 两者将以不同比例共存于气相中。此理论分析与本研究的实验结果是一致的。不过, Weres^[40] 根据 $277^\circ C$ 和 $317^\circ C$ 时高浓度硼酸钠溶液(水含量为 20%~97%)的蒸气压力, 拟合结果显示硼的气相物种为 $H_3BO_3 \cdot H_2O$, 这可能是由于水蒸气压力比本实验 $350^\circ C$ 时(熔体的水含量为 3.6%~43.5%)更高, 因此水的配位数增大。

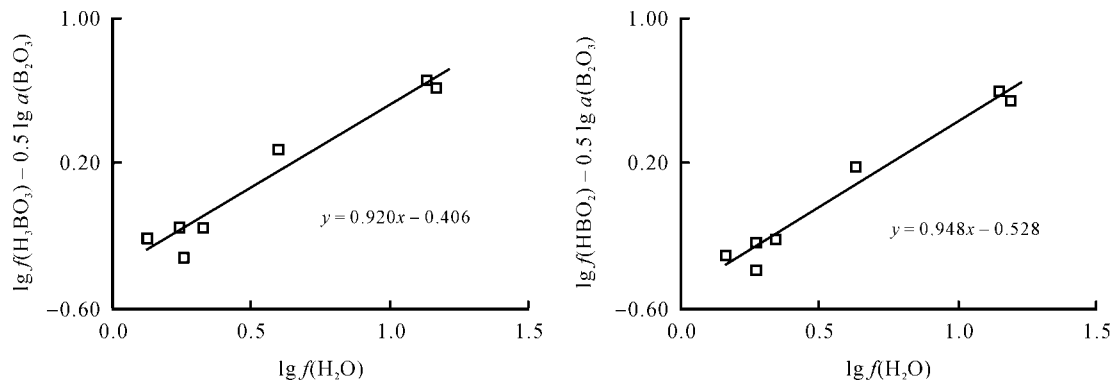


图 3 $350^\circ C$ 时 $\lg f(B(g)) - 0.5 \lg a(B_2O_3)$ 与 $\lg f(H_2O)$ 的关系

Fig.3 The relationship between value of $\lg f(B(g)) - 0.5 \lg a(B_2O_3)$ and $\lg f(H_2O)$ at $350^\circ C$

表 2 $350^\circ C$ 时硼在平衡态气相中以 $H_3BO_3(g)$ 或 $HBO_2(g)$ 存在时各组分的摩尔分数和分压力

Table 2 Mole fractions and partial pressures of components assuming boron presence as $H_3BO_3(g)$ or $HBO_2(g)$ in the equilibrated vapor phase at $350^\circ C$

实验号	$p_i(10^5 \text{ Pa})$	$x(B_2O_3)$	$H_3BO_3(g)$ 模式				$HBO_2(g)$ 模式			
			$x(H_3BO_3)$	$x(H_2O)$	$p(H_3BO_3)$	$p(H_2O)$	$x(HBO_2)$	$x(H_2O)$	$p(HBO_2)$	p_{H_2O}
B350-9	2.22	0.671	0.175	0.825	0.39	1.83	0.149	0.851	0.33	1.89
B350-13	1.89	0.736	0.283	0.717	0.53	1.36	0.220	0.780	0.42	1.47
B350-5	2.70	0.623	0.209	0.791	0.56	2.14	0.173	0.827	0.46	2.24
B350-2	2.45	0.875	0.275	0.725	0.67	1.78	0.216	0.784	0.54	1.91
B350-3	16.05	0.251	0.141	0.859	2.26	13.79	0.124	0.876	1.93	14.12
B350-8	17.44	0.361	0.142	0.858	2.48	14.96	0.124	0.876	2.09	15.35
B350-7	5.38	0.547	0.262	0.738	1.41	3.97	0.208	0.792	1.13	4.25

注: $x(i)$ 为 i 物种的摩尔分数; 分压力 $p(H_3BO_3)$ 、 $p(HBO_2)$ 和 $p(H_2O)$ 的单位为 10^5 Pa 。

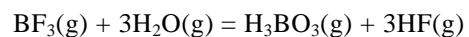
3.2 火山地区天然硼酸的形成和富硼酸气体的成因

硼在岩浆和热液过程中是一个常见的挥发性组分, 在火山地区的喷气孔结壳(升华壳)、地热田的硅华、伟晶花岗岩矿物的流体和熔体包裹中均发现有天然硼酸矿物或子晶的存在^[6,8,16,22,41-48]。固体硼酸(H_3BO_3)具有每层内以氢键连接的平面三角形 $B-(OH)_3$ 单元组成的层状结构^[3], 硼酸在水中非常可溶, 其溶解度随温度升高显著增大, 100 °C 时在水中的溶解度约为 27.55%(即饱和水溶液含 15.51% B_2O_3)。硼酸的熔点为 170.9 °C, 在 169 °C 时硼酸不一致熔化, 形成偏硼酸(HBO_2)和含 B_2O_3 的熔体。偏硼酸(天然矿物称偏硼石)具有 3 个多形变体, 即 HBO_2 I、 HBO_2 II 和 HBO_2 III, 其熔点分别为 236 °C、200.9 °C 和 176 °C^[41]。无疑地, 硼酸和偏硼酸的这些特点以及硼在气液之间的溶解和分配行为制约着它们在火山喷气环境中的形成过程和条件。

火山气体的主要成分是 H_2O ^[47,49], 故火山喷气凝结水中的硼含量可近似作为硼在火山气体中的浓度(表 3), 各地火山 105~886 °C 喷气孔气体的硼含量范围为 13~700 $\mu\text{g/g}$, 远低于硼酸在 100 °C 水中的饱和溶解度。可见在火山气体的冷却和凝结过程中, 水气和硼酸必须分离, 硼酸(本身含 B_2O_3 为 56.3%)才能从高温水蒸气中凝析或沉积出来。这意味着在灼热和干燥的火山岩石表面有利于天然硼酸的形成, 因为此种环境下水依然可以保持为蒸气状态而非液态。随温度不断降低, 硼酸或偏硼酸可逐步呈液态(富硼的液滴状熔体)和固体凝析^[51], 这与火山地区自然硫从喷气中在 200 °C 以下析出为液态以及在 120 °C 以下析出呈结晶固体的过程^[52]有些类似。如在日本 Satsuma Iwo-jima 火山岛, 喷气孔温度变化于 90~890 °C, 硼从喷气孔中以气态物种排放出来,

在较低温(100~235 °C)喷气孔周围的岩石上形成硼酸的沉淀物^[16]。Quisefit *et al.*^[49]用热化学模拟 Momotombo 火山气体的冷却过程, 显示在 150~100 °C 时可从火山气体中析出固体 HBO_2 。

意大利 Tuscany 火山气体则富含硼酸, 从地下喷出的 190 °C、0.5 MPa 的水蒸气含 H_3BO_3 达 0.5 g/L, 气孔周边地带沉淀大量的固体硼酸^[3,41]。依据该温压下不饱和水蒸气的比容(414.8 mL/g)^[27], 可计算出水蒸气中的 B_2O_3 含量约为 9.67%。根据本实验结果, 200 °C 时与富硼液体(熔体)平衡的水蒸气含 B_2O_3 为 1.14%~1.94% (表 1), 水蒸气压力为 1.2~1.4 MPa。如果该体系中的水含量或水蒸气压力降低, 当硼的气体-熔体分配系数一定或变化不大时, 可以期望水蒸气中的 B_2O_3 含量将会进一步增大。温度更高时则更是如此, 本实验 300 °C 时水蒸气含 B_2O_3 可达 10%~11%。这似乎可以解释 Tuscany 火山富硼酸气体的成因, 即地表下面的高温火山岩浆或岩体中可能存在因液态不混溶作用或晚期出溶作用产生的残余熔体或流体, 该熔体或流体相为含水的富硼体系, 伴随减压过程的熔体去气作用或流体相分离导致富硼的含水气体产生, 并沿火山通道或周围裂隙喷出地表, 经冷凝和气相沉积后在喷气孔周围地带形成硼酸结壳或升华壳。另外, 喷气中硼酸的部分原始来源也有可能是其他的气态硼物种如 BF_3 等, 它在高温下与水反应可形成硼酸:



4 结 论

(1) 200~350 °C、0.19~3.43 MPa 条件下 B_2O_3 - H_2O 体系中硼在共存水蒸气和富硼熔体之间发生分配, 达到平衡时气相中的 B_2O_3 含量为 1.06%~32.35%。

表 3 火山地区喷气孔气体凝结水中的硼含量

Table 3 Boron contents in water condensates of fumarolic gases in volcanic areas

火山	喷气温度 (°C)	硼含量		来源
		B ($\mu\text{g/g}$)	B_2O_3 (%)	
日本 Satsuma Iwo-jima	465~890	14~21	0.004~0.007	[16]
	105~235	13~680	0.004~0.22	
	97~99	0.007~0.41	< 0.00013	
尼加拉瓜 Momotombo	886	220~700	0.07~0.22	[47]
俄罗斯库页岛 Kudryavy	535~940	17.5~42	0.006~0.013	[50]
意大利乌尔卡诺岛 La Fossa	285~606	25~229	0.008~0.07	[22]
意大利 Tuscany	190		9.67	[41]

注: B_2O_3 含量为假定 B 以氧化物形式存在的换算值。

200 °C、250 °C、300 °C和350 °C时硼在气体-熔体之间的表观分配系数分别为0.035、0.042、0.20和0.33,即随温度上升,硼在气相中的分配和迁移能力增强。含水的富硼熔体与硼酸稀溶液体系的气体-液体分配系数变化不大,表明 $B_2O_3-H_2O\pm NaCl$ 体系中硼的气-液分配能力受液体或熔体中硼含量的影响较小,而主要与温度有关,其他影响因素还包括液体中碱金属的浓度和体系压力。

(2) 350 °C、0.19~1.74 MPa 条件下水蒸气中的气态硼物种可能为 H_3BO_3 和 HBO_2 ,可以预测随水蒸气压力的升高, H_2O 的配位数将会增大, H_3BO_3 或其他可能的气态物种 $H_3BO_3\cdot H_2O$ 会变得更加重要。

(3) 高温火山喷气中的硼含量通常小于700 $\mu g/g$,火山活动区可见天然硼酸结壳(升华壳)的形成,灼热(100~235 °C)和干燥的火山岩石表面有利于硼酸从气相中凝析和沉淀。本实验结果表明,某些富硼酸的火山喷气的形成可能与地下高温火山岩浆(岩体)中存在因液态不混溶作用或晚期出溶作用产生的含水富硼的残余熔体或流体相有关,熔体的去气作用或流体的减压相分离过程导致含水气相的形成,硼则随之大量分配至含水气体中而喷出地表。

本研究的部分工作在瑞士苏黎世联邦理工学院完成,感谢 Oleg Suleimenov 博士和 Jean-François Boily 博士在实验和分析过程中给予的支持和帮助。

参考文献(References):

- [1] Černý P. Geochemical and petrogenic features of mineralization in rare-element granitic pegmatites in the light of current research [J]. *Appl Geochem*, 1992, 7(5): 393–416.
- [2] Grew E S, Anovitz L M. Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry [M]. *Reviews in Mineralogy*. Washington D C: Mineralogical Society of America, 1996: 1–862.
- [3] Thomas R. Determination of the H_3BO_3 concentration in fluid and melt inclusions in granite pegmatites by laser Raman microprobe spectroscopy [J]. *Am Mineral*, 2002, 87(1): 56–68.
- [4] Leeman W P, Sisson V B. Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes [J]. *Rev Mineral*, 1996, 33(1): 645–707.
- [5] London D. Internal differentiation of rare-element pegmatites: Effects of boron, phosphorus, and fluorine [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(3): 403–420.
- [6] Peretyazhko I S, Zagorsky V Ye, Smirnov S Z, Mikhailov M Y. Conditions of pocket formation in the Oktyabrskaya tourmaline-rich gem pegmatite (the Malkhan field, Central Transbaikalia, Russia) [J]. *Chem Geol*, 2004, 210(1–4): 91–111.
- [7] Taylor M C, Williams A E, McKibben M A. Vapor-phase boric acid in quartz-hosted fluid inclusions from a miarolitic elbaite sub-type, complex rare-element pegmatite, southern California [C]. *16th Int Min Assoc*, 1994: 405–406.
- [8] Williams A E, Taylor M C. Mass spectrometric identification of boric acid in fluid inclusions in pegmatite minerals [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(18): 3435–3443.
- [9] Slack J F. Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits [J]. *Rev Mineral*, 1996, 33(1): 559–643.
- [10] Sillitoe R H, Sawkins F J. Geologic, mineralogic and fluid inclusion studies relating to the origin of copper-bearing tourmaline breccia pipes, Chile [J]. *Econ Geol*, 1971, 66(7): 1028–1041.
- [11] Sillitoe R H, Halls C, Grant J N. Porphyry tin deposits in Bolivia [J]. *Econ Geol*, 1975, 70(5): 913–927.
- [12] Olade M A. Nature of volatile element anomalies at porphyry copper deposits, Highland Valley, B.C. Canada [J]. *Chem Geol*, 1977, 20(3): 235–252.
- [13] Bruggeman A, Braet J, Smaers F, De Regge P. Separation of boric acid from PWR waste by volatilization during evaporation [J]. *Sep Sci Technol*, 1997, 32(1–4): 737–757.
- [14] Cohen P. *Water Coolant Technology of Power Reactors* (2nd ed) [M]. La Grange Park: American Nuclear Society, 1980: 214–267.
- [15] Kostylkov I G, Rogova L V, Novikova L E, Kakurkin N P. Steam extraction of boric acid from the products of the sulfuric acid decomposition of Solongo borate ores [J]. *J Appl Chem USSR*, 1976, 49(7): 1474–1476.
- [16] Kanzaki T, Yoshida M. Boron isotopic composition of fumarolic condensates and sassolites from Satsuma Iwo-jima, Japan [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43(11): 1859–1863.
- [17] Smith C L, Ficklin W H, Thompson J M. Concentrations of arsenic, antimony, and boron in steam and steam condensate at the Geysers, California [J]. *J Volcan Geotherm Res*, 1987, 32(4): 329–341.
- [18] Bischoff J L, Rosenbauer R J. Phase separation in seafloor geothermal systems: An experimental study of the effects on metal transport [J]. *Am J Sci*, 1987, 287(10): 953–978.
- [19] Berndt M E, Seyfried W E Jr. Boron, bromine, and other trace elements as clues to the fate of chlorine in mid-ocean ridge vent fluids [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54(8): 2235–2245.
- [20] Liebscher A, Meixner A, Romer R L, Heinrich W. Liquid-vapor fractionation of boron and boron isotopes: Experimental calibration at 400 °C/23 MPa to 450 °C/42 MPa [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(24): 5693–5704.
- [21] Spivack A L, Berndt M E, Seyfried W E Jr. Boron isotope fractionation during supercritical phase separation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54(8): 2337–2339.
- [22] Leeman W P, Tonarini S, Pennisi M, Ferrara G. Boron isotopic variations in fumarolic condensates and thermal waters from Vulcano Island, Italy: Implications for evolution of volcanic fluids [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(1): 143–163.
- [23] Schatz O J, Dolejs D, Stix J, Williams-Jones A E, Layne G D. Partitioning of boron among melt, brine and vapor in the sys-

- tem haplogranite-H₂O-NaCl at 800 °C and 100 MPa [J]. Chem Geol, 2004, 210(1-4): 135-147.
- [24] Migdisov A A, Williams-Jones A E, Suleimenov O M. The solubility of chlorargyrite (AgCl) in water vapor at elevated temperatures and pressures [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63(22): 3817-3827.
- [25] Archibald S M, Migdisov A A, Williams-Jones A E. The stability of Au-chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65(23): 4413-4423.
- [26] Wood J, Nicholson K. Boron determination in water by ion-selective electrode [J]. Environ Int, 1995, 21(2): 237-243.
- [27] Schmidt E, Griguli U. Properties of Water and Steam in SI-Units (4th ed) [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1989: 1-206.
- [28] Lindsay W T. Pressurized Water Reactor Programe Technical Progress Report for the Period July 10, 1954, August 26, 1954, WAPD-MRP-49 [M]. [s.l.]: Atomic Power Lab, 1954: 11-54.
- [29] Styrikovich M A, Tskhvirashvili D G, Nebieridze D P. Investigation of the solubility of boric acid in saturated steam [J]. Proc Acad Sci USSR (Chem Sect), 1960, 134(3): 1065-1067.
- [30] Tskhvirashvili D G, Galustashvili V V. The behavior of borates and boric acid in boiling reactors [J]. Sov Atom Energ, 1964, 16(1): 70-72.
- [31] Byrnes D E. Physicochemical Study of Boric Acid Solutions at High Temperature, WCAP-3713 [M]. [s.l.]: Westinghouse Electrical Corp, 1962.
- [32] Leeman W P, Vocke R D, McKibben M A. Boron isotopic fractionation between coexisting vapor and liquid in natural geothermal systems [M]/Kharaka Y K, Maest A S. Proc. 7th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-7). Rotterdam: Balkema, 1992: 1007-1010.
- [33] Audétat A, Gunther D, Heinrich C A. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: Insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions [J]. Science, 1998, 279(5359): 2091-2094.
- [34] Kukuljan J A, Alvarez J L. Distribution of B(OH)₃ between water and steam at high temperatures [J]. J Chem Ther, 1999, 31(12): 1511-1522.
- [35] Schmidt C, Thomas R, Heinrich W. Boron speciation in aqueous fluids at 22 to 600 °C and 0.1 MPa to 2 GPa [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69(2): 275-281.
- [36] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics (83rd ed) [M]. Boca Raton: CRC Press, 2000: 5-7.
- [37] Meschi D J, Chupka W A, Berkowitz J. Heterogeneous reactions studied by mass spectrometry. I. Reaction of B₂O₃(s) with H₂O(g) [J]. J Chem Phys, 1960, 33(2): 530-533.
- [38] Ogden J S, Young N A. The characterisation of molecular boric acid by mass spectrometry and matrix isolation infrared spectroscopy [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1988 (6): 1645-1652.
- [39] Gilson T R. Characterisation of Ortho- and Meta-boric acids in the vapour phase [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1991 (9): 2463-2466.
- [40] Weres O. Vapor pressure, speciation, and chemical activities in highly concentrated sodium borate solutions at 277 and 317 °C [J]. J Sol Chem, 1995, 24(5): 409-438.
- [41] Kracek F C, Morey, G W, Merwin H E. The system, water-boron oxide [J]. Am J Sci, 1938, 35(A): 143-171.
- [42] Watanabe T. Geochemical cycle and concentration of boron in the Earth's crust [M]/Vinogradov A P. Chemistry of the Earth's Crust (vol. 2). 1967: 167-178.
- [43] Smirnov S Z, Peretyazhko I S, Prokofev V Yu, Zagorsky V Ye, Shebanin A P. The first finding of sassolite (H₃BO₃) in fluid inclusion in minerals [J]. Russ Geol Geophys, 2000, 41(2): 193-205.
- [44] Garavelli A, Vurro F. Barberiite, NH₄BF₄, a new mineral from Vulcano, Aeolian Islands, Italy [J]. Am Mineral, 1994: 79(3/4): 381-384.
- [45] Garcia-Valles M, Fernandez-Turiel J L, Gimeno-Torrente D, Saavedra-Alonso J, Martinez-Manent S. Mineralogical characterization of silica sinters from the El Tatio geothermal field, Chile [J]. Am Mineral, 2008, 93(8/9): 1373-1383
- [46] Stoiber R E. Fumarole incrustations at active Central American volcanoes [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1974, 38(4): 495-516.
- [47] Quisefit J P, Toutain J P, Bergametti G, Javoy M, Cheynet B, Person A. Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo Volcano, Nicaragua: Thermochemical model and observations [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53(10): 2591-2608.
- [48] Thomas R, Webster J D, Heinrich W. Melt inclusions in pegmatite quartz: Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure [J]. Contrib Mineral Petrol, 2000, 139(4): 394-401.
- [49] Symonds R B, Rose W I, Bluth G J S, Gerlach T M. Volcanic-gas studies: Methods, results and applications [J]. Rev Mineral, 1994, 30(1): 1-66.
- [50] Taran Yu A, Hedenquist J W, Korzhinsky M A, Tkachenko S I, Shmulovich K I. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59(9): 1749-1761.
- [51] 张生, 熊小林, Seward T M. 成矿元素的气相迁移与实验研究[J]. 地学前缘, 2009, 16(1): 68-75.
Zhang Sheng, Xiong Xiao-lin, Seward T M. Gaseous transport of mineralizing elements and experimental study [J]. Earth Sci Front, 2009, 16(1): 68-75 (in Chinese with English abstract).
- [52] Williams-Jones A E, Migdisov A A, Archibald S M, Xiao Z. Vapor-transport of ore metals [M]/Hellmann R, Wood S A. Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A Crerar. Special Publication No.7. [s.l.]: The Geochemical Society, 2002: 279-305.