

DOI: 10.12119/j.yhyj.201804008

不同溶剂对沉积物碳酸盐组分中硼的提取和硼同位素组成的影响研究

杨 剑^{1,2,3},马云麒^{1,2},彭章旷^{1,2,3},李海军¹,柴小丽¹,肖应凯^{1,2},张艳灵^{1,2}

(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. 青海省盐湖地质与环境重点实验室,青海 西宁 810008;3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:实验研究了不同溶剂(盐酸、醋酸、饱和 EDTA-2Na 盐等)对沉积物样品中的碳酸盐组分硼元素提取和硼同位素组成的影响。结果表明,1 mol/L 的醋酸是溶解沉积物样品中碳酸盐组分的最佳溶剂,能将沉积物中的碳酸盐完全溶解,并有效避免样品中石膏、硅酸盐等矿物的溶出,对其中铁的氧化物等影响也比较小;同时,在过硼特效树脂前将溶液调至弱碱性所用的亚沸氨水的量较少,从而引入的本底较少。采用盐酸和饱和 EDTA-2Na 溶液溶解沉积物,容易将沉积物中除碳酸盐以外的矿物中的硼溶出,如石膏、硅酸盐矿物等,不利于碳酸盐组分中硼的提取。

关键词:碳酸盐组分;盐酸;醋酸;EDTA-2Na;硼溶出量;硼同位素组成

中图分类号:TS396.5;P597

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2018)04-0064-09

盐湖是在特定的自然地理和地质环境下的产物,通常发生在水体演化的后期阶段,由淡水湖—咸水湖演变而来,整个过程能详细地记录古环境和古气候的变化^[1]。建立流域气候变化与古湖水演化序列时,选择适合反映流域气候演化的指标是首先要考虑的因素。一般盐湖的沉积都保留着盐湖演化过程中详尽的地球化学信息^[2],与其它记录相比盐湖遍布整个青藏高原,因此盐湖沉积具有地理覆盖面广、连续性好、储存信息量大等方面的优点^[3]。盐湖沉积应是陆相沉积中除黄土、湖沼沉积、沙漠和冰川之外,又一个值得重视的气候环境研究对象^[1]。碳酸盐沉积是湖泊沉积物中的重要组成部分^[4],它的形成受气候条件、地质条件、湖水的物理化学性质以及生物活动等多种因素的控制^[5-9]。以碳酸盐沉积为载体,开展古气候古环境的研究已取得了长足的进展。湖泊沉积物中碳酸盐含量是封闭湖相地层中气候变化的良好指示剂,Morrill 等^[10]通过碳酸盐含量、碳氧同位素及其它地球化学指标重建了西藏

自治区鄂浑错全新世早中期季风变化。陈忠等^[11]利用尕海湖 DG03 孔碳酸盐含量及烧失量(LOI)得到了尕海湖地区自冰消期晚期以来的气候环境演变序列。Williams^[12]将湖泊沉积碳酸盐矿物中的 Sr/Ca 与 Mg/Ca 作为恢复古盐度的代用指标。张秀莲^[13]曾探讨过碳酸盐岩中氧、碳稳定同位素与古盐度、古水温的关系。湖相碳酸盐氧同位素记录也广泛应用于湖泊气候环境的变化研究及恢复古气候演化历史^[14-15]。

随着硼同位素分析方法的飞速发展,与盐湖研究相关的硼同位素地球化学行为及其分馏规律的认识也日益丰富。粘土矿物的吸附过程^[16-19]、碳酸盐的共沉淀作用^[20-22]、蒸发岩矿物的沉积过程^[23-25]以及盐溶液的蒸发过程^[26-28]等,都伴有明显的硼同位素分馏。但是,有关湖泊自生碳酸盐硼同位素特征的研究报道相对较少。Hemming 等^[29]对海洋生物碳酸盐的研究结果表明,¹⁰B 富集在 $B(OH)_4^-$ 中,海水中的硼以 $B(OH)_4^-$ 的形式被吸附在碳酸盐的表面,然后以 $B(OH)_3$ 的方式

收稿日期:2017-11-06;修回日期:2017-12-07

基金项目:国家自然科学基金项目(41473117);中国科学院关键技术人才项目(2016)

作者简介:杨 剑(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向同位素地球化学。Email:yangjian2088@foxmail.com。

通信作者:马云麒(1975-),男,博士,研究员,主要从事同位素地球化学研究。Email:yqma@isl.ac.cn。

替代碳酸盐中的 HCO_3^- 进入到碳酸盐的晶格中。这是否表明后期作用只会对吸附在碳酸盐表面可交换的硼产生影响,而进入到碳酸盐晶格的硼是不会受影响的,值得探讨。这样的话,硼同位素和碳酸盐中氧同位素一样,完全可以用作古环境的代用指标,特别是湖水 pH 值演化的记录,这是碳酸盐氧同位素及其它环境代用指标所无法解决的问题。除了水体 pH 值外,湖泊自生碳酸盐的硼同位素组成还会受水体硼源的变化、Mg 的掺入等因素的影响。肖应凯等^[21] 和肖军等^[25] 研究发现,在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉积过程中,硼是以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 两种形式同时掺入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,但 $\text{B}(\text{OH})_3$ 优先进入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固相,进而造成¹¹B 优先进入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。在盐湖演化过程中,盐湖沉积物碳酸盐组分中硼的分馏机理、Mg 的掺入等是否适合天然样品的沉积理论,有待进一步验证和研究。

进行沉积物碳酸盐组分硼同位素的测定,首先需要将其中的硼提取出来。沉积物中的硼可采用高温碱熔或酸溶的方法。碱熔融法主要用于沉积物不可交换硼的提取,进行硼的物源性研究^[30~31];酸溶法可以同时将碳酸盐中的硼和粘土矿物吸附的硼同时溶解出来,Xiao 等^[32]、Shirodkar 等^[33] 和 Zhang 等^[34~35] 采用酸溶法对盐湖沉积物进行了硼同位素的测定。高温碱融和酸溶对沉积物中粘土矿物以及铁等金属氧化物影响较大,不能完全代表碳酸盐矿物中的硼。因此,本研究是在前人的基础上全面系统地考察不同溶剂(盐酸、醋酸、饱和 EDTA-2Na 盐等)对盐湖沉积物碳酸盐组分中的硼的提取和硼同位素组成的影响,尽可能减小除碳酸盐矿物以外的矿物中硼的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

本研究分别使用电感耦合等离子光谱仪(ICAP 6500 DUO ICP-OES, Thermo Fisher, USA)和热电离质谱仪(TRITON, Thermo Fisher, USA)进行 B 浓度和 B 同位素组成的测定,使用 XRD 衍射仪(X' Pert Pro, PANalytical B. V., Holland)进行固体物相成分分析,主要仪器的操作参数见表 1。

热电离质谱仪所用炬带由美国 H. Cross 公司生产,纯度为 99.995%,规格为 7.5 mm × 0.76 mm × 0.025 mm; 硼同位素标准物质为 NIST SRM 951; Cs_2CO_3 纯度为 99.994%, 石墨悬浮液由石墨(纯度 99.999 9%, Alfa Aesar)与 80% 乙醇: 20% 亚沸亚沸去硼水混合配制而成; 甘露醇浓度为 1.82 g/L, 由分析纯甘露醇和亚沸亚沸去硼水配制后经过硼特效树脂除 B 处理后所得; 为避免 B 污染, 实验全过程均用聚四氟乙烯、聚乙烯或石英质器皿, 避免玻璃器皿中的 B 进入样品。电子天平; 净化恒温烘箱; 上海产 721 分光光度计。亚沸亚沸去硼水由一次亚沸水经硼特效树脂交换, 再经亚沸蒸馏制取; 高纯盐酸由 HCl(GR) 经平衡法得到; 饱和 EDTA-2Na, 由优级纯 EDTA-2Na 和亚沸去硼水配制; 优级纯 HAc; 高纯 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 由分析纯浓氨水经亚沸蒸馏并与亚沸去硼水稀释得到; 白云石国家标准物质为 GBW07216a; 石膏为北京化工厂生产的分析纯硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 纯度 > 99.0%。本文主要研究对象来自柴达木盆地百米钻(ISL1A) 岩芯, 样品编号为 Y17 和 Y19 的石膏含量较高的沉积物样品。

表 1 不同仪器的主要参数

Table 1 Instruments and their operating conditions

参 数	仪器类型		参 数	仪器类型		参 数	仪器类型	
	ICP-OES	ICAP 6500 DUO		TIMS triton			X' Pert Pro	
雾化器	高盐雾化器		加速电压	8 kV		靶材料	铜靶	
RF 功率	1 150 W		磁场半径	81 cm		辐射波长	1.54 Å	
冷却气	15 L/min		检测范围 m/z	3 ~ 350 amu		电压	40 kV	
辅助气	0.5 L/min		分辨率	451		电流	30 mA	
载气	0.55 L/min		灵敏度	≥3 ion/100 μmol		扫描范围	5° ~ 80°	
泵速	60 r/min		丰度灵敏度	≤10 × 10 ⁻⁶ (带过滤器)		测量误差	± 5%	

1.2 盐湖沉积物的 XRD 分析

图 1 是柴达木百米钻 (ISL1A) 沉积物样品 Y19 的 XRD 分析图谱,由图谱可以看出沉积物的主要成分为石英、石膏、钠长石、白云母、方解石、文石、绿泥石、白云石等。本文研究重点是碳酸盐组分,所以就需要避免沉积物中其它成分与碳酸盐一起溶解,比如石盐、石膏等。

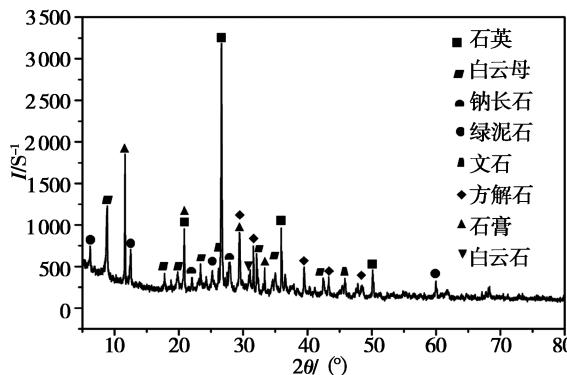


图 1 沉积物样品 Y19 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of sediments Y19

1.3 沉积物碳酸盐组分中硼的提取

1) 分离样品中水溶性成分 自然界生成的盐湖沉积物成分复杂,其中含有可溶于水的成分,如各种水溶性盐类等;还有部分粘土矿物吸附的硼可能被水洗脱,所以在提取盐湖沉积碳酸盐样品中的硼之前需先用亚沸去硼水溶解样品,分离其中水溶性组分。选取石膏含量较高的沉积物样品 Y19 进行不同溶剂对碳酸盐中硼的提取实验,具体流程见图 2。称取 Y19 号样品 3 g,先用约 20 mL 的亚沸去硼水溶解样品中的水溶性成分,将样品放在振荡器上震荡约 15 h,然后离心,将上清液倒入 50 mL 塑料离心试管中编号存放,将水不溶物烘干后分成 6 份,分别放入 50 mL 的聚乙烯试管中,其中一份用于分析 XRD,另外 5 份分别用不同溶剂进行溶解。其中 Y19 - 0 为原始样品直接水溶样,Y19 - 1 ~ Y19 - 5 为将原始样品水溶后的不溶物分别用不同试剂溶解后的样品。

2) 采用不同溶剂提取沉积物碳酸盐组分中的硼 将前面剩余的 5 份水不溶物分别采用 1 mol/L 的盐酸和 1 mol/L、0.5 mol/L、0.1 mol/L 的醋酸以及饱和 EDTA - 2Na 酸性溶液来溶解,

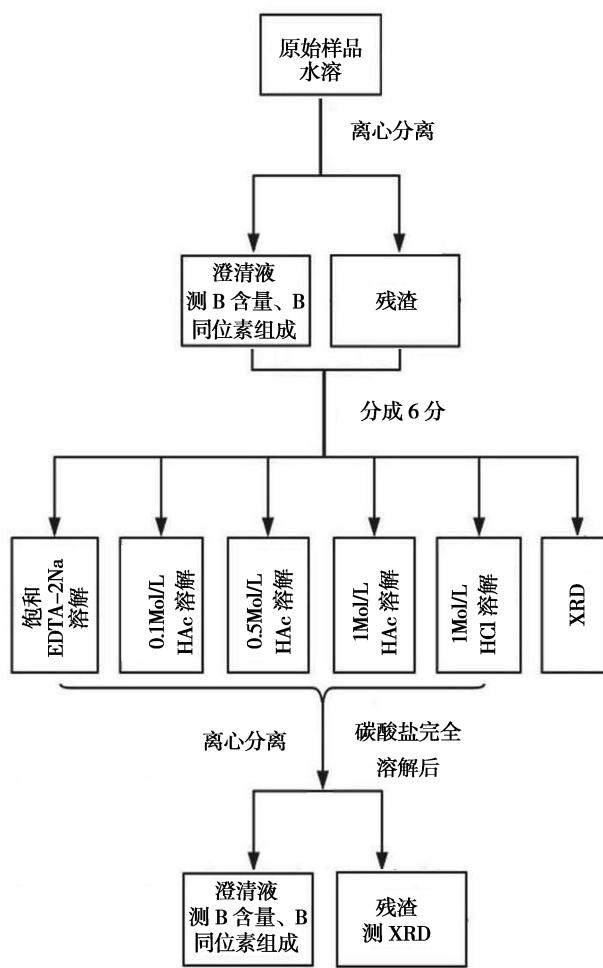


图 2 碳酸盐样品处理流程图

Fig. 2 Diagram of samples treatment procedure

加入过量的上述对应溶剂,直至没有气泡产生,以保证反应完全。最终上述溶剂的用量分别是 10 mL、10 mL、12.5 mL、35 mL 和 15 mL。将溶解完全的样品放在振荡器上震荡约 15 h 后离心。取盐酸和醋酸溶解样品离心液 1 mL 稀释 10 倍送 ICP - OES 进行硼溶出量的测定。EDTA - 2Na 属于有机物,其溶出液硼含量用 ICP - OES 检测会阻塞仪器的雾化器,所以采用甲亚胺 - H 分光光度法进行其硼含量的测定,测定精度为 2%。剩下的溶出液转移至 50 mL 聚乙烯试管中进行离子交换分离,剩余的固体用亚沸去硼水冲洗几次后烘干送 XRD 进行分析。

3) 沉积物硼的离子交换分离 采用 Zhang 等^[34-35] 描述的多次沉淀法,结合两步离子交换法,将不同溶剂溶解后的溶液进行硼同位素的分离。首先用亚沸氨水将样品调至弱碱性,使其 pH

≈ 8 ,再按照前人^[36]的方法进行树脂纯化;然后使用10 mL的75 °C、0.1 mol/L盐酸洗脱硼特效树脂上吸附的硼;将洗脱液在60 °C的蒸发箱中蒸至近干状态,尽量使HCl挥发;再将蒸好的溶液倒入装有阴阳离子混合树脂的交换柱中,用亚沸亚沸去硼水淋洗以除去其中的阴阳离子。加入等摩尔质量的碳酸铯和甘露醇后,将溶液置于60 °C环境下,蒸至2~4 μL以进行硼同位素组成的测定。

4)沉积物硼同位素的测定 所有样品的硼同位素比值均在Triton热电离同位素质谱仪上采用基于加石墨的 Cs_2BO_2^+ 正热电离质谱法测定^[37]。首先将约1.5 μL的石墨悬浮液涂在去气的Ta带上,再涂大约含有5~10 μg B的样品溶液,最后在1 200 mA下干燥1~2 min后装入质谱仪中。采用特制的308/309双法拉第杯静态双接收法获得质量数为308($^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$)和309($^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$)的离子流强度 I_{309} 和 I_{308} ,得到 I_{309} 和 I_{308} 的比值 $R_{309/308}$ 。经氧同位素校正后, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = R_{309/308} - 0.000\ 78$ 。硼同位素组成用 $\delta^{11}\text{B}$ 表示,按下式计算:

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

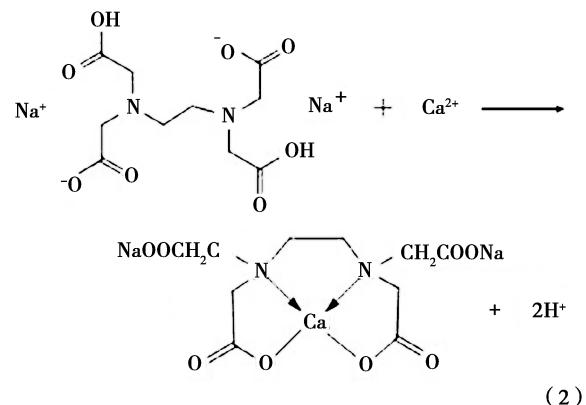
此处,标准物质是NIST SRM 951,($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$)标准采用本实验的测定值4.055 16 ± 0.000 02 ($2\delta, n=3$)。

2 结果和讨论

2.1 不同溶剂溶解沉积物不溶物固体的XRD分析

采用不同溶剂按照前述方法去溶解沉积物水不溶物,对不同溶剂溶解后的不溶物固体成分进行XRD成分分析,分析结果见表2。

结果表明,盐酸、醋酸及EDTA-2Na盐溶液均表现出酸性,所以足量的溶剂能将样品中碳酸盐组分完全溶解。1 mol/L的盐酸还能将其中含有的石膏部分溶解;石膏的主要化学成分为 CaSO_4 ,属于微溶物,EDTA-2Na是一种优良的钙离子络合剂,EDTA-2Na与石膏电离出的 Ca^{2+} 能形成稳定的络合物,从而促进 CaSO_4 的电离,所以足量的饱和EDTA-2Na能将样品中所含有的石膏完全溶解,溶解反应机理可表示为:



醋酸能将全部的碳酸盐组分完全溶解,对其它组分的影响较小,相对于盐酸而言,将使用醋酸溶解出的上清液pH调成碱性时,所需的亚沸氨水较少,引入的本底少。考虑到石膏等矿物的影响,在溶解样品的过程中可以采用醋酸作为溶剂的方法。将碳酸盐矿物完全溶解的标志是不再产生气泡,而在实验过程中发现0.1 mol/L和0.5 mol/L的HAc溶解沉积物样品时,该标志不够明显。所以,在处理实际样品时,采用1 mol/L的优级纯HAc较为合适,判断碳酸盐是否完全溶解可以观察是否有二氧化碳气泡冒出,并且测定溶液pH是否成酸性,若无气泡冒出,且溶液呈酸性,说明碳酸盐组分完全溶解。

2.2 不同溶剂对白云石及石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的溶解实验

根据前人^[38~39]的研究,由于氯离子配位作用很强,采用1 mol/L的盐酸处理沉积物样品时不仅能将其中的碳酸盐成分完全溶解,而且对铁等金属氧化物以及硅酸盐矿物有较强的破坏作用。刘连文等^[38]、盛雪芬等^[40]和Quade等^[41]通过对河流沉积物以及黄土—古土壤的研究,发现采用1 mol/L的醋酸能完全溶解碳酸盐矿物,但对硅酸盐和铁等金属氧化物的影响较小;采用0.5 mol/L和0.1 mol/L的HAc只能破坏方解石的晶格,而对键能更大、排列更有序的白云石几乎没有影响。Glover等^[42]、Vasconcelos等^[43]和王宁等^[44]采用不同浓度EDTA-2Na溶液溶解碳酸盐,发现了EDTA-2Na溶液对方解石和白云石具有不同的溶蚀效果,即能溶解碳酸盐中的方解石,但是对白云石溶解有限。表2的结果显示几

表 2 不同溶剂溶解沉积物样品 Y19 后不溶物固体的 XRD 成分分析
Table 2 The XRD composition of sediment samples Y19 dissolved by different solvents

溶解方法	原始样品水溶	1 mol/L HCl	1 mol/L HAc	0.5 mol/L HAc	0.1 mol/L HAc	饱和 EDTA - 2Na
不溶物成分及百分含量	石英/32%	石英/41%	石英/32%	石英/36%	石英/29%	石英/42%
	白云母/24%	白云母/25%	白云母/24%	白云母/30%	白云母/28%	白云母/27%
	钠长石/16%	钠长石/24%	钠长石/17%	钠长石/19%	钠长石/24%	钠长石/22%
	绿泥石/6%	绿泥石/6%	绿泥石/8%	绿泥石/8%	绿泥石/7%	绿泥石/9%
	石膏/7%	石膏/5%	石膏/19%	石膏/7%	石膏/12%	-
	文石/6%	-	-	-	-	-
	方解石/8%	-	-	-	-	-
	白云石/2%	-	-	-	-	-

表中“-”表示未检出

种溶剂均能将碳酸盐成分,包括白云石完全溶解,这与前人的研究不符,可能是因为样品中的白云石含量过少,所以按照前述方法增加了不同溶剂对白云石国家标准物质的溶解的实验。结果表明,经过水淋洗后的白云石国家标准物质主要成分为白云石和方解石,1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 HAc 均能将碳酸盐完全溶解,但是 0.5 mol/L、0.1 mol/L 的醋酸以及饱和 EDTA - 2Na 不能将白云石完全溶解(表 3),这与前人的研究基本一

致,同时说明采用稀醋酸并不能有效地避免白云石的溶解,醋酸浓度越大,对白云石的溶蚀效果越明显。

由于 XRD 半定量结果存在 5% ~ 10% 的误差,为了更准确地说明不同溶剂对石膏的影响,按照前述方法研究了不同溶剂对石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的溶解实验。结果表明,不同溶剂对石膏的影响规律与 2.1 分析一致,即 EDTA - 2Na 和 HCl 相较于 HAc 对于石膏的影响较大(表 4)。

表 3 用不同溶剂溶解白云石国家标准物质的溶解率及 XRD 成分分析结果

Table 3 The analysis results of the dissolution rate and XRD composition of dolomite with national standard material dissolved by different solvents

编 号	溶解方法	白云石取样量/g	不溶物质量/g	溶解率	不溶物成分及百分含量
白云石 - 0	原始样品水溶	3.001 8	2.998 9	0.10%	方解石 10%, 白云石 90%
白云石 - 1	1 mol/L HCl	0.500 8	0.002 7	99.46%	-
白云石 - 2	1 mol/L HAc	0.501 7	0.003 4	99.32%	-
白云石 - 3	0.5 mol/L HAc	0.501 7	0.072 5	85.55%	白云石/100%
白云石 - 4	0.1 mol/L HAc	0.501 2	0.263 7	47.39%	白云石/100%
白云石 - 5	饱和 EDTA - 2Na	0.396 1	0.208 1	47.46%	白云石/100%

表中“-”表示未检出

2.3 不同溶剂溶解沉积物 Y19 的硼溶出量和硼同位素组成

根据 ICP - OES 和甲亚胺 - H 分光光度法测

得不同溶剂溶解 Y19 的硼溶出量与 TIMS 测得的硼同位素组成关系见图 3。硼溶出量用 10^{-6} 表示,即不同溶剂从每克样品中溶出的硼含量。

表4 用不同溶剂溶解石膏($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的溶解率结果Table 4 Dissolution rate of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dissolved by different solvents

编 号	溶解方法	石膏取样量/g	不溶物质量/g	溶解率/%
石膏-1	1 mol/L HCl	1.0015	0.6262	37.4738
石膏-2	1 mol/L HAc	1.0024	0.9049	9.7267
石膏-3	0.5 mol/L HAc	1.0030	0.8866	11.6052
石膏-4	0.1 mol/L HAc	1.0001	0.8712	12.8887
石膏-5	饱和 EDTA-2Na	1.0001	0.2543	74.5725

结果表明,原始样品用亚沸去硼水可以溶解出部分的硼,所以提取沉积物样品碳酸盐组分中的硼元素之前必须用亚沸去硼水冲洗样品,以分离其中水溶性含硼物质。1 mol/L 的盐酸溶解出的硼最多,因为盐酸不仅能溶解碳酸盐矿物,对铁等金属氧化物以及硅酸盐矿物都有一定的破坏作用,所以采用 1 mol/L 的盐酸溶解出的硼比其它两种溶剂溶解出的硼都要多。硼的溶出量随着醋酸的浓度增大而增多,可能是醋酸的浓度越大,对白云石以及硅酸盐矿物的破坏作用越明显。EDTA-2Na 溶液呈酸性,而且具有较强的络合作用,可以将沉积物样品中的方解石、文石、石膏组分完全溶解,还可以部分溶解白云石,但是对硅酸盐矿物几乎没有影响,所以其硼溶出量介于 1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的醋酸之间。

水溶出的硼的 $\delta^{11}\text{B}$ 值最高,其次是 1 mol/L 的盐酸;醋酸溶解出的 $\delta^{11}\text{B}$ 值随 HAc 的浓度降低而降低,饱和 EDTA-2Na 溶液溶出的 $\delta^{11}\text{B}$ 值介于 0.5 mol/L 的醋酸和 0.1 mol/L 的醋酸之间(图 3)。所以采用不同的溶剂提取沉积物碳酸盐组分中的硼存在明显的同位素分馏。对比硼含量和成分分析的结果,认为采用 1 mol/L 的醋酸溶解出的硼的 $\delta^{11}\text{B}$ 值较为可靠。

2.4 方法重复性实验

采用前述方法,另外选取了 Y17 号进行了不同溶剂溶解的重复试验,对酸不溶物固体成分进行 XRD 成分分析,分析结果见表 5。测得的硼溶出量以及硼同位素组成关系见图 4。

结果表明,用不同溶剂处理沉积物样品 Y17 的硼溶出规律以及硼同位素组成规律和 Y19 号

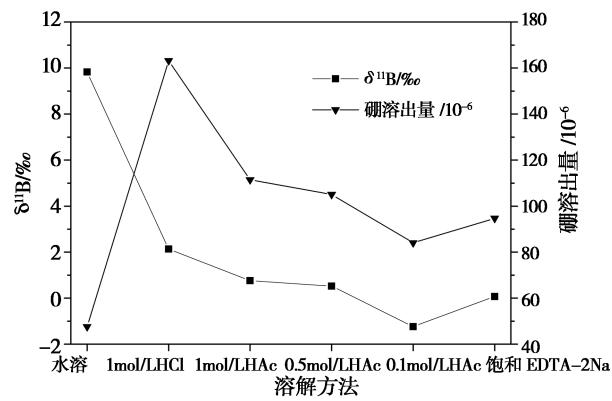


图3 不同溶剂处理沉积物样品 Y19 得到的硼溶出量和硼同位素组成关系

Fig. 3 The relationship between boron isotopic composition and boron content extracted by different solvents of sediments Y19

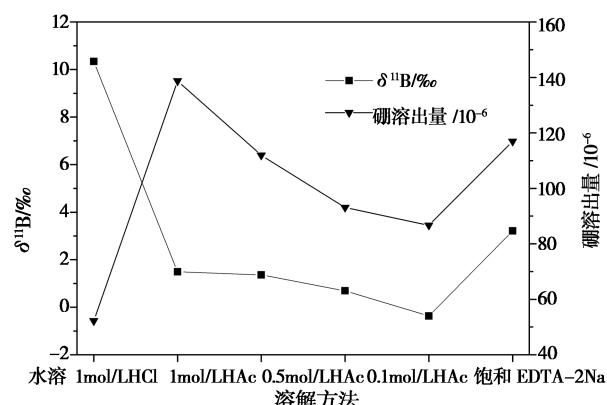


图4 不同溶剂处理 Y17 号样品得到的硼溶出量和硼同位素组成关系

Fig. 4 The relationship between boron isotopic composition and boron content extracted by different solvents of sediments Y17

表 5 不同溶剂溶解沉积物样品 Y17 后不溶物固体的 XRD 成分分析
Table 5 The XRD composition of sediment samples Y17 dissolved by different solvents

溶解方法	Y17 原样	原始样品水溶	1 mol/L HCl	1 mol/L HAc	0.5 mol/L HAc	0.1 mol/L HAc	饱和 EDTA - 2Na
	石英/15.4%	石英/21%	石英/23.2%	石英/24.3%	石英/24.6%	石英/27.4%	石英/31.8%
不溶物成 分及 百分含量	白云母/20.3% 钠长石/12.6% 绿泥石/2.7% 石膏/24.1% 方解石/7.7% 石盐/17.4%	白云母/20.7% 白云母/32.7% 绿泥石/7.2% 石膏/25.8% 方解石/8%	白云母/33.7% 白云母/29.5% 绿泥石/6.2% 石膏/22.6% -	白云母/29.5% 白云母/24% 绿泥石/7.7% 石膏/19.7% -	白云母/24% 白云母/32.6% 绿泥石/7.8% 石膏/21.9% -	白云母/27% 白云母/32.6% 绿泥石/8.6% 石膏/22.5% -	-
			-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-

表中“-”表示未检出

样品基本一致,但采用饱和 EDTA - 2Na 对溶解出的硼的同位素比值相对于酸溶样的高,可能是该样品石膏含量较高的原因。

3 结 论

沉积物样品成分复杂,在提取碳酸盐组分中的硼之前必须先用亚沸亚沸去硼水冲洗,分离其中水溶性物质。在溶剂方面,1 mol/L 的盐酸能溶解出较多的硅酸盐中的硼并且溶解部分石膏,在过硼特效树脂前将溶液 pH 调至碱性会消耗较多的亚沸氨水,从而引入较多的本底。饱和 EDTA - 2Na 会将石膏组分完全溶解。所以在提取沉积物碳酸盐组分中的硼元素时,最佳的溶剂为 HAc。将碳酸盐矿物完全溶解的标志是不再产生气泡,而在实验过程中发现 0.1 mol/L 和 0.5 mol/L 的 HAc 溶解沉积物时,该标志不够明显,并且 0.5 mol/L 和 0.1 mol/L 的醋酸不能完全溶解白云石矿物;所以,在处理实际样品时,采用 1 mol/L 的优级纯 HAc 较为合适,判断碳酸盐是否完全溶解可以观察是否有二氧化碳气泡冒出,并且测定溶液 pH 是否成酸性,若无气泡冒出,且溶液呈酸性,说明碳酸盐完全溶解。

参考文献:

- [1] 郑绵平,赵元艺,刘俊英.第四纪盐湖沉积与古气候[J].第四纪研究,1998,(4):297 - 307.
- [2] 吕苑苑,郑绵平.盐湖硼、锂、锶、氯同位素地球化学研究进展[J].矿床地质,2014,33(5):930 - 944.
- [3] 凌智永,李廷伟,王建萍,等.近 20 年来青藏高原盐湖沉积与环境演化研究综述[J].地球与环境,2014,42(01):25 - 33.
- [4] 莱尔曼.湖泊的化学地质学和物理学[M].北京:地质出版社,1989.
- [5] Dean M. Governmentality: Power and rule in modern society [M]. Gateshead: Athenaeum Press Ltd,1999.
- [6] Kelts K, Hsu K J. Freshwater carbonate sedimentation[Z]// Lerman A, ed. Lakes: Chemistry, geology, physics. New York: Springer-Verlag,1978:295 - 323.
- [7] Millero F J, Roy R. A chemical model for the carbonate system in natural waters[J]. Croatia Chemica Acta,1997,70:1 - 38.
- [8] Müller G, Irion G, Fostner U. Formation and diagnosis of inorganic Ca - Mg - carbonates in lacustrine environment[J]. Naturwissenschaften,1972,59:158 - 164.
- [9] Robbins L L, Blackwelder P L. Biochemical and ultrastructural evidence for the origin of whittings: A biologically induced calcium carbonate precipitation mechanism[J]. Geology,1992,20: 464 - 468.
- [10] Morrill C, Overpeck J T, Cole J E, et al. Holocene variations in the Asian monsoon inferred from the geochemistry of lake sediments in Central Tibet [J]. Quaternary Research, 2006, 65 (2):232 - 243.
- [11] 陈忠,马海州,曹广超,等.尕海湖 DG03 孔碳酸盐含量及其环境意义[J].盐湖研究,2007,15(2):6 - 11.
- [12] Williams, W D. The relationship between salinity and Sr/Ca in the lake water[J]. Australian Journal of Marine & Freshwater Research,1966,17,169 - 176.
- [13] 张秀莲.碳酸盐岩中氧、碳稳定同位素与古盐度、古水温的关系[J].沉积学报,1985,(4):17 - 30.
- [14] 吴敬禄,王苏民,潘红玺,等.青藏高原东部 RM 孔 140 ka 以来湖泊碳酸盐同位素记录的古气候特征[J].中国科学

- (D辑),1997,27(3):255–259.
- [15] 蒋庆丰,沈吉,刘兴起,等.西风区全新世以来湖泊沉积记录的高分辨率古气候演化[J].科学通报,2007,(9):1042–1049.
- [16] Schwarcz H P,Agyei E K,McMullen C C. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water[J]. Earth and Planetary Science Letters,1969,6:1–5.
- [17] Palmer M R,Spivack A J,Edmond J M. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,51(9):2319–2323.
- [18] Spivack A J and Edmond J M. 1987. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1987,51(5):1033–1043.
- [19] Xiao Y K,Wang L. The effect of pH and temperature on the isotopic fractionation of boron between saline brine and sediments[J]. Chemical Geology,2001,171:253–261.
- [20] Hemming N G,Hanson G N. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1992,56:537–543.
- [21] 肖应凯,李世珍,魏海珍,等.从海/咸水中沉积碳酸钙时异常的硼同位素分馏[J].中国科学(B辑化学),2006,(3):263–272.
- [22] 肖应凯,李华玲,刘卫国,等.无机碳酸盐沉积的硼同位素分馏——B(OH)₃掺入碳酸盐的证据[J].中国科学(D辑:地球科学),2008,(10):1309–1317.
- [23] Swihart G H,Moore P B and Callis E L. Boron isotopic composition of marine and nonmarineevaporite borates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1986,50(6):1297–1301.
- [24] Oi T,Kato J,Ossaka T and Kakihana H. Boron isotope fractionation accompanying boron mineral formation from aqueous boric acid sodium hydroxide solutions at 25 °C [J]. Geochemical Journal,1991,25:377–385.
- [25] 肖军,肖应凯,刘从强,等.硼掺入Mg(OH)₂过程中的硼同位素分馏[J].科学通报,2009,54(16):2363–2371.
- [26] Vengosh A,Starinsky A,Kolodny Y,*et al.* Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate [J]. Geology, 1992, 20 (9):799–802.
- [27] Xiao Y K,Swihart G H,Xiao Y,*et al.* A preliminary experimental study of the boron concentration in vapor and the isotopic fractionation of boron between seawater and vapor during evaporation of seawater [J]. Analytical Chemistry, 2001, 69 (24):5203–5207.
- [28] Xiao Y K,Li S Z,Wei H Z,*et al.* Boron isotopic fractionation during seawater evaporation[J]. Marine Chemistry, 2007, 103 (3–4):382–392.
- [29] Hemming N G,Reeder R J,Hanson G N. Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1995,59:371–379.
- [30] Spivack A J,Palmer M R,Edmond J M. The sedimentary cycle of the boron isotopes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1987,51(7):1939–1949.
- [31] Chetelat B,Liu C Q,Gaillardet J,*et al.* Boron isotopes geochemistry of the Changjiang basin rivers[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2009,73(20):6084–6097.
- [32] Xiao Y K,Sun D P,Wang Y H,*et al.* Boron isotopic composition of brine,sediments, and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai,China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1992, 56:1561–1568.
- [33] Shirodkar P V,Xiao Y K. Isotopic compositions of boron in sediments and their implication[J]. Current Science,1997,72 (10):74–77.
- [34] 张艳灵,肖应凯,马海州,等.盐酸浓度和用量对粘土沉积物硼的提取和同位素组成的影响[J].盐湖研究,2012,20 (3):21–25,31.
- [35] Zhang Y L,XIAO Y K,Ma Y Q,*et al.* Sample preparation for isotopic determination of boron in clay sediments [J]. Chinese Journal of Geochemistry,2013,32(2):203–211.
- [36] Xiao Y K. Thermionic Emission Characteristics of Graphite and Its Applications[M]. Beijing: science Press,2003.
- [37] 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]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes,1988,85:203–213.
- [38] 刘连文,王洪涛,陈旸,等.黄土醋酸淋溶实验及其碳酸盐组分的地球化学特征[J].岩石矿物学杂志,2002,(1):69–75.
- [39] 乔淑卿,杨作升,潘燕俊,等.沉积物中碳酸盐(方解石和白云石)测定方法的研究[J].中国海洋大学学报(自然科学版),2006,(3):484–488.
- [40] 盛雪芬,杨杰东,李春雷,等.黄土和沉积岩中分离方解石和白云石的方法实验[J].岩矿测试,2000,(4):264–267.
- [41] Quade J,Roe L,Decelles P G,*et al.* The Late Neogene ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Record of Lowland Himalayan Rivers[J]. Science,1997, 276(5320):1828–1831.
- [42] Glover E D. Method of solution of calcareous materials using the complexing agent, EDTA [J]. Journal of Sedimentary Research,1961,31(4):622–626.
- [43] Vasconcelos C,McKenzie J A,Warthmann R *et al.* Calibration of the $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environments [J]. Geology, 2005, 33 (4):317–320.
- [44] 王宁,刘卫国,徐黎明,等.青藏高原现代湖泊沉积物碳酸盐矿物氧同位素组成特征及影响因素[J].第四纪研究,2008,(4):591–600.

The Influence of Different Solvents on the Extraction of Boron and Isotopic Composition of Boron in Carbonate Sediments

YANG Jian^{1,2,3}, MA Yun-qi^{1,2}, PENG Zhang-kuang^{1,2,3}, LI Hai-jun¹, CHAI Xiao-li¹,
XIAO Ying-kai^{1,2}, ZHANG Yan-ling^{1,2}

- (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. Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lake, Xining, 810008, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: In the present work, the influence of different solvents (hydrochloric acid, Acetic acid and EDTA - 2Na solution) on the extraction of boron and isotopic composition of boron from carbonate in sediments was studied. The results show that 1 mol/L HAc is the best one for extraction of boron from carbonate in sediments, which can completely dissolve carbonate, and 1 mol/L HAc has little effect on gypsum, silicate, iron oxides and other minerals. Meanwhile, before the solution was injected into the resin, the sub-boiling ammonia was used to adjust pH to weak alkaline, and the amount of the sub-boiling ammonia was less, thus the background was less. Carbonate sediments are dissolved by hydrochloric acid and saturated EDTA - 2Na solution, which is easy to remove boron from other minerals than carbonates, such as gypsum, silicate minerals, etc. It is unfavorable to extract boron from carbonate components.

Key words: Carbonate component; hydrochloric acid; Acetic acid; EDTA - 2Na; Extracted boron content; Boron isotope composition

(上接第 50 页)

Preliminary Study on the Source of formation-ore fluids of Polyhalite in Kunty Playa Based on Hydrogeochemical Simulation

AI Zi-ye^{1,2,3}, LI Yong-shou^{1,2,3}, TANG Qi-liang^{1,2}, CHENG Huai-de^{1,2}, LI Jun^{1,2,3},
ZHOU Tong-liang^{1,2,3}, ZHANG Xi-ying^{1,2}, LÜ Xue-cheng⁴, CAI Wan-ning⁴

- (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. Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lake, Xining, 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. Qinghai Salt Lake Magnesium Industry Co. Ltd., Golmud, 816000, China)

Abstract: There are voluminous polyhalite deposits in Kunty Playa of north Qaidam Basin. The present study shows that the saline minerals formed by evaporation simulation of Suganhu lake water is in accordance with the facts in the area, while only little polyhalite is found during the process. For oilfield waters, no polyhalite is found during the simulated evaporating process and the saline minerals from the simulation are obviously different with the fact. The analyses result of saturation index (*SI*) from typical core profile shows that these brines are undersaturated relative to polyhalite. Comprehensive analyses suggest that surface water should be main source of Kunty playa and the oilfield brines play an important role in the formation of polyhalite. The deposition of polyhalite is the result of mixing of different fluids.

Key words: Kunty playa; Polyhalite deposits; Hydrogeochemical simulation; Saturation index; Source of ore-forming fluid