

岡山県布賀鉱山におけるCaO-B₂O₃-H₂O系鉱物の ホウ素同位体組成とその起源

西居 俊基*・小林 祥一*・武智 泰史**・猶原 順***
草地 功****

*〒700-0005 岡山市北区理大町1-1 岡山理科大学理学部

**〒710-0046 倉敷市中央2-6-1 倉敷市立自然史博物館

***〒700-0005 岡山市北区理大町1-1 岡山理科大学工学部

****〒701-0143 岡山市北区白石509-6

2019年12月15日受理

1. はじめに

岡山県高梁市備中町布賀は世界的にも極めて珍しい高温型スカルの産地であり、これまでに世界で発見されたことがない新種の鉱物、および多種の日本新産鉱物などが報告されている。このうちCaO-B₂O₃-H₂O系鉱物についてはKobayashi et al. (2019) 中でCaO-B₂O₃-H₂Oの擬三成分系図にまとめて示されている。これら鉱物は、これまでの研究から無水のホウ酸塩鉱物が初生鉱物として生成し、その後の熱水活動により種々の含水ホウ酸塩鉱物に交代されている（例えばKusachi et al., 2013）。一方、これらホウ酸塩鉱物のホウ素の起源については、これまでほとんど議論されていない。そこで、布賀鉱山に産する岩石鉱物中のホウ素の同位体組成およびホウ素含有量に着目し、この問題について検討することにした。

地球上の天然物質中のホウ素同位体に関する研究は、大井（2001）によってその概要がまとめられている。ホウ素には¹⁰Bと¹¹Bの2つの安定同位体が存在し、ホウ素の原子量は 10.811 ± 0.005 と与えられている。これをホウ素同位体比（¹¹B/¹⁰B）で表すと、¹¹B/¹⁰B = 4.02 ± 0.12 となり、天然における¹⁰Bと¹¹Bの存在比は約1:4である。ホウ素などの同位体組成の変動を表すためには、次式のように標準物質の同位体比からの試料の同位体比の千分偏差を用いて表す。

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

(¹¹B/¹⁰B)_{sample}および(¹¹B/¹⁰B)_{standard}は、それぞれ試料および標準物質中のホウ素同位体比である。これまでに報告されている地球表層にみられる天然物質の $\delta^{11}\text{B}$ 値で、最も高いものはオーストラリアの塩水の60‰（Vengosh et al., 1991）、低いものは火成岩起源の電気石の-30‰（Chaussidon and Albarede, 1992）で、比較的

広い範囲に分布している。これはホウ素のような軽元素では質量依存による同位体分別作用が強く働くからである。

そこで今回は、布賀鉱山で採取したCaO-B₂O₃-H₂O系鉱物およびスカレン形成に関係した岩石の $\delta^{11}\text{B}$ 値、およびホウ素含有量をもとにホウ素の起源について検討したので、その結果を報告する。

2. 地質および試料の採集地点

布賀鉱山は岡山県高梁市備中町にあり、岡山市の西北西約40kmに位置する。この布賀一帯の高温スカレンは、いわゆる道路際露頭から北露頭で観察され、大前他（2002）によって詳細に示され、石灰岩へのモンゾ閃緑岩の貫入によるスカレン化について、またモンゾ閃緑岩がその後貫入したとされる石英モンゾニ岩によって切られる関係など、産状に関する報告がなされている。

今回対象とするホウ酸塩鉱物は、布賀鉱山4番坑に見られ、初生鉱物である無水ホウ酸塩鉱物のtakedaite（Kusachi et al., 1995a）およびshimazakiite（Kusachi et al., 2013）を主体とする露頭が観察される。Takedaiteを産する露頭では、takedaiteの周辺部や石英モンゾニ岩との境が後の熱水作用によりsibirskite（kusachi et al., 1997）、parasibirskite（kusachi et al., 1998）、frolovite（kusachi et al., 1995）などの含水ホウ酸塩鉱物に変化し、さらにsibirskite、parasibirskiteを交代してnifontoviteおよびolshanskyite（Kusachi and Henmi, 1994）、froloviteが集合体をなしていることが、草地他（1999）によって報告されている。Takedaiteを産する露頭から南西に約50mのshimazakiiteを初生鉱物とする露頭でも、shimazakiiteの周囲がsibirskite、uralborite（Kusachi et al., 2000）、nifontovite、pentahydroboriteなどの含水ホウ酸塩鉱物集合体に変化している（例えば、Kusachi et al.,

2013).

ホウ素同位体組成 $\delta^{11}\text{B}$ 値を検討するための試料は、上記の露頭より採取した $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系鉱物のtake-daite, shimazakiite, uralborite, nifontovite, olshanskyite, pentahydroborite, スカルン形成に関係した石灰岩, 結晶質石灰岩, モンゾ閃緑岩, 石英モンゾニ岩である. なお, スカルンに関係した石灰岩と結晶質石灰岩については, 前者は布賀鉱山付近では再結晶が進み分布が見られないことから, 成羽川の対岸, 布賀鉱山から北東に約1.5kmの夫婦岩および成羽川の黒鳥ダム湖畔から採取したものをうい, 後者は布賀鉱山坑内のtake-daiteおよびshimazakiiteを産する露頭付近の試料を用いた.

3. 実験方法

ホウ素の分析は, 固体試料を溶解した液体試料を分析する溶解法と, 固体試料を直接分析するレーザーアブレーション (LA) 法の2通りの方法で行った. 前者の方法は平均的な値を求める岩石試料および単離が容易な鉱物に, 後者は単離が難しい鉱物の分析に適している. Takedaite, shimazakiite, 石灰岩, 結晶質石灰岩については, 両方の方法で行った.

溶解法で分析する鉱物試料は単一鉱物からなるものが望ましいことから, EPMA (日本電子製電子プローブマイクロアナライザJXA-8230), XRD (リガク製粉末X線回折装置Rint2500V) およびXRF (日立ハイテクサイエンス社製SEA5120A) を用い試料を確認した. ホウ酸塩鉱物は約1mg, スカルン形成に関係した岩石については約10mgを量り, 硝酸 (60%) 6mlとともにテフロン製の密閉容器に入れ, マイクロウェーブ試料分解装置 (AntonPaar製, Multiwave 3000) を用いて約100℃で1時間溶解した. 濾過した各試料を100mlメスフラスコに入れ, 超純水 (milli-Q水) を加え100mlにし, これを分析用液体試料とした. ICP-MSは岡山理科大学のSPQ 9700 Plasma Quadrupole Mass Analyzer (SII製) を用いた. 標準試料は, NISTのNBS951 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}=4.0436$) を用いた.

LA法では, 試料をP-レジンで包埋後研磨片を作製し, EPMAで分析試料の確認後, カナダのActlabs社のLA-ICP-MSで固体試料の分析を行った. 標準試料は一次標準試料としてNISTのNBS610を, 二次標準試料としてB4 (高濃度試料の測定時) およびUWC-1 (低濃度試料の測定時) を用いた. 一般的にホウ素同位体比の基準として用いられるNISTのNBS951は, 粉体試料もしくは溶液試料であるため, LA法による固体分析での利用は困難である. このため均質性が保証されたガラス試料であるNISTのNBS610を用いた. ICP-MSはNeptune (Thermo Scientific製) を, レーザー装置は

RESOLUTION M-50-LR (Resonetics製) である. レーザーの波長は193nm, Integration timeは0.52秒, ablation timeは24秒前後の条件で測定した.

4. 結果

$\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系鉱物, およびスカルン化に関係した岩石のホウ素同位体組成 $\delta^{11}\text{B}$ 値について, 検討した結果をまとめてTable 1に示す. スカルン形成に関係した試料のうち, 石灰岩および結晶質石灰岩は, 溶解法およびLA法で測定を行ったが, 前者では再現性の良いLA法の結果-14.65%を, また後者では両者での測定結果の平均値-11.10%をそれぞれ示した. 石灰岩と結晶質石灰岩の $\delta^{11}\text{B}$ 値は, 結晶質石灰岩の方が若干高い値を示している. また, 後期貫入の石英モンゾニ岩はモンゾ閃緑岩に比べ20%程度低いことがわかった. Takedaiteおよびshimazakiiteは溶解法およびLA法で行ったが, XRDおよびEPMA組成像では試料中にsibirskite, froloviteが密雑していることからLA法による分析結果を用いた. 初生鉱物であるshimazakiiteの $\delta^{11}\text{B}$ 値-11.37は, takedaiteの-9.89%より若干低い値を示した. Uralboriteおよびolshanskyiteは試料分離が難しく溶解法による1回だけの分析値を示している. これらの含水ホウ酸塩鉱物の $\delta^{11}\text{B}$ 値は初生鉱物である無水ホウ酸塩鉱物の値よりもかなり低い. 一方, 石灰岩と結晶質石灰岩のホウ素含有量は, 前者は100~400 ppb, 後者は150~600 ppbの範囲の値を示し, それぞれの平均値は, 石灰岩が188.1 ppbに対し, 結晶質石灰岩の方が若干高く228.8 ppbであった. モンゾ閃緑岩と石英モンゾニ岩中のホウ素含有量は, それぞれ94~270ppb (平均182ppb) および337~503ppb (平均420ppb) の範囲を示した.

Table 1. Boron isotope composition of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system minerals and related rocks from the Fuka mine

Sample	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	Range	H_2O (wt%)*
< $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ series mineral >			
Takedaite	-9.89	-10.88 ~ -8.90	0.14
Shimazakiite	-11.37	-11.74 ~ -11.00	1.19
Uralborite	-20.01	-	22.42
Nifontovite	-19.68	-25.58 ~ -13.78	27.91
Olshanskyite	-28.49	-	35.75
Pentahydroborite	-20.66	-30.99 ~ -10.33	41.60
< Rock >			
Limestone	-14.65	-18.03 ~ -10.17	
Crystalline limestone	-11.10	-13.85 ~ -8.61	
Monzodiorite	-9.90	-11.37 ~ -8.44	
Quartz monzonite	-32.98	-33.15 ~ -32.81	

* Water content of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ series mineral.

5. 考察

5-1. ホウ素同位体組成

対象とした岩石およびホウ酸塩鉱物試料のホウ素同位体組成 $\delta^{11}\text{B}$ 値を比較するために、これらをまとめてFig. 1に示す。横軸には各岩石鉱物試料を、縦軸には $\delta^{11}\text{B}$ 値を示した。CaO-B₂O₃-H₂O系鉱物はTable 1に示す含水量を参考に少ないものから多いものの順に示した。モンゾ閃緑岩を切る関係で産する後期貫入の石英モンゾニ岩は右端に示した。なお、モンゾ閃緑岩は初生鉱物takedaiteおよびshimazakiiteを産する付近では直接接する関係は見られないが、北露頭においてスカレン化作用はモンゾ閃緑岩の貫入に関係することが示されていることから、結晶質石灰岩と共に示した。この図から石灰岩は再結晶によってモンゾ閃緑岩の値に近づく傾向を、また初生のtakedaiteおよびshimazakiiteは、モンゾ閃緑岩の $\delta^{11}\text{B}$ 値とほぼ同じ値を示すことがわかった。ホウ酸塩鉱物の含水量の増加に伴い、 $\delta^{11}\text{B}$ 値はtakedaiteの-10‰やshimazakiiteの-11‰から次第に減少し、uralboriteおよびnifontoviteの-20‰、olshanskyiteの-28‰へと変化し、さらにpentahydroboriteの-21‰へと変化した。最も含水量の多いpentahydroboriteは、 $\delta^{11}\text{B}$ の平均値が-21‰であるものの個々の $\delta^{11}\text{B}$ 値のばらつきは広く-31 ~ -10‰にわたっており、種々の熱水活動の影響も考えられる。

一方、大井 (2001) によると3配位のホウ酸基には4配位のホウ酸基よりも ^{11}B が集まりやすく、3配位のホウ酸基を主とするホウ酸塩鉱物の方が、 $\delta^{11}\text{B}$ 値が高いということが、定量的にはこの関係は乏しいが、定性的には論理的予測に一致するとされている。本地のCaO-B₂O₃-H₂O系の鉱物群にもその傾向がはっきりと現れている。すなわち、結晶構造中のホウ酸基が、3配位のB (BO₃³⁻) だけであるtakedaite (Vegas et al., 1975) やshimazakiite (Kusachi et al., 2013) は $\delta^{11}\text{B}$ 値が高く、Bが4配位の四面体構造をなすuralborite (Shashkin et al., 1970), nifontovite (Yegorov-Tismenko et al., 1973), olshanskyite (Callkegar et al., 2001), pentahydroborite (Kazanskaya et al., 1977) は $\delta^{11}\text{B}$ 値が低い。

含水量の多いホウ酸塩鉱物の $\delta^{11}\text{B}$ 値はFig. 1に示すように変動が大きい。これはホウ素のような軽元素の同位体比が鉱物生成時の熱水のわずかな温度などの違いでかなり変動することの現れと考えられ、含水量の多いホウ酸塩鉱物は同一種でも生成温度にやや幅があったと考えられる。また、一般に同位体比の温度による変動は低温側ほど大きく、この大幅な含水ホウ酸塩鉱物の $\delta^{11}\text{B}$ 値の変動は、含水ホウ酸塩鉱物の方が無水ホウ酸塩鉱物よりも低温でできたことを示している可能性もある。

今回調べたCaO-B₂O₃-H₂O系鉱物において、全体的

にホウ酸塩鉱物の含水量の増加につれ、その $\delta^{11}\text{B}$ 値は石英モンゾニ岩の値に近づく傾向を示している。以上から、貫入したモンゾ閃緑岩に起因するホウ素を含む熱水と結晶質石灰岩との反応によって、初生鉱物のtakedaiteおよびshimazakiiteが生成し、その後、石英モンゾニ岩に関係するより低温の熱水による変質作用によって、初生鉱物が徐々に含水量の多い鉱物に交代したと推論した。

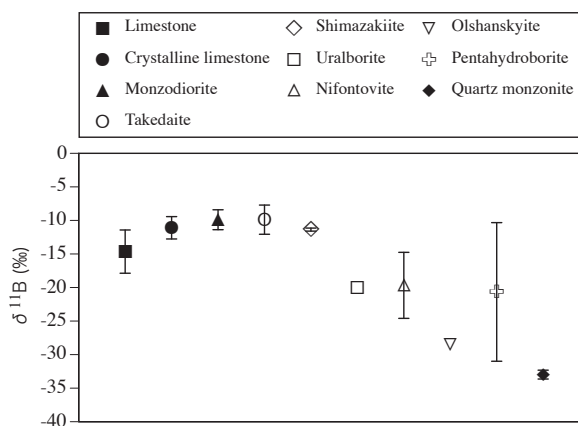


Figure 1. Comparison of boron isotope composition of rocks related to skarn formation, and CaO-B₂O₃-H₂O series minerals at the Fuka mine. The range of analytical values is indicated by a bar.

5-2. ホウ素の起源

CaO-B₂O₃-H₂O系鉱物は低温で生成された鉱物ほど含水量が多いとされている (Hart and Brown, 1962) ことから、含水量の増加に伴う $\delta^{11}\text{B}$ 値の低下が、温度変化によるものかについて検討した。大井 (2001) は、日本列島各地の温泉水の温度と $\delta^{11}\text{B}$ 値との関係を検討し、両者の間には相関性がないことを示している。しかし、同じ熱水での温度変化と $\delta^{11}\text{B}$ 値との関係についてはこれまでに報告がみられない。一方、石英モンゾニ岩の $\delta^{11}\text{B}$ 値はTable 1に示すようにほぼ-33‰で、布賀の各露頭でほぼ同じ値を示す。従って、初生鉱物を交代する含水ホウ酸塩鉱物の $\delta^{11}\text{B}$ 値の低下は温度の低下によるものではなく、むしろ石英モンゾニ岩に起因する $\delta^{11}\text{B}$ 値の低い熱水との交換反応と考えられる。さらに上述したように、結晶構造の変化によるホウ酸基の配位数の影響も考えられる。

大井 (2001) は、これまで報告されている種々の天然物中の $\delta^{11}\text{B}$ 値をまとめて示している。それによると、布賀鉱山のCaO-B₂O₃-H₂O系鉱物の $\delta^{11}\text{B}$ 値の範囲-28.49 ~ -9.89‰は、電気石から得られたマグマ性の $\delta^{11}\text{B}$ 値-30 ~ 0‰の値とほぼ重なる。また石灰岩とドロマイトは+数‰と示されているが、布賀の石灰岩および結晶

質石灰岩は-15~-10%と低い値を示し、この理由は不明である。

以上の結果、石灰岩および結晶質石灰岩のホウ素含有量が後者の方が若干高いこと、および火成作用において不適合元素であるホウ素（例えば山岡他，2008）は、モンゾ閃緑岩および石英モンゾニ岩の火成作用末期にガスや熱水に濃縮しやすく、これら熱水中のホウ酸イオンが石灰岩中の深部まで移動し、石灰岩との反応によってCaO-B₂O₃-H₂O系鉱物が生成した可能性が高いことが示された。

6. まとめ

初生ホウ酸塩鉱物のtakedaiteおよびshimazakiiteの同位体組成 $\delta^{11}\text{B}$ 値がモンゾ閃緑岩の値に近く、その後交代変質作用で生成した含水のホウ酸塩鉱物が、含水量の増加に伴って後期活動の石英モンゾニ岩の値に近づくことがわかった。

一方、ホウ素含有量は石灰岩が188.1 ppbに対し、結晶質石灰岩の方が若干高く228.8 ppbであることがわかった。以上から、布賀鉱山ではCaO-B₂O₃-H₂O系鉱物の生成に必要なホウ素の起源は、モンゾ閃緑岩および石英モンゾニ岩起源の熱水によって供給されたことが支持された。

謝辞

本研究において、岸成具氏、田邊満雄氏には、鉱物の採取および布賀鉱山における鉱物の産状などについて詳細なご助言を頂きました。また、本研究を実施するにあたって、ご支援を賜りました公益法人ウエスコ学術振興財団に、感謝の意を表します。本研究では岡山理科大学総合機器センターに設置されているEPMAを利用した。

引用文献

- Chaussidon, M. and Albarede, F. (1992) Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. *Earth and Planetary Science Letters*, 108, 229-241.
- Callegari, A., Mazzi, F. and Tadini, C. (2001) The crystal structure of olshanskyite. *The Canadian Mineralogist*, 39, 137-144.
- Hart, P.B. and Brown, C.S. (1962) The synthesis of new calcium borate compounds by hydrothermal methods. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 24, 1057-1065.
- Kazanskaya, E.V., Chemodina, T.N., Egorov-Tismenko, Yu.K., Simonov, M.A. and Belov, N.V. (1977) Refined crystal structure of pentahydroborite $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Soviet Physics*

- Crystallography*, 22, 35-36.
- Kobayashi, S., Yuasa, M., Tanabe, M., Kishi, S. and Kusachi, I. (2019) Vimsite from the Fuka mine, Okayama Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 114, 219-223.
- Kusachi, I. and Henmi, C. (1994) Nifontovite and olshanskyite from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine*, 58, 279-284.
- Kusachi, I., Henmi, C. and Kobayashi, S. (1995) Frolovite from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine*, 17(7), 330-337.
- Kusachi, I., Henmi, C. and Kobayashi, S. (1995a) Takedaite, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine*, 59, 549-552.
- Kusachi, I., Henmi, C. and Kobayashi, S. (1997) Sibirskite from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Mineralogical Journal*, 19, 109-114.
- Kusachi, I., Takechi, Y., Henmi, C. and Kobayashi, S. (1998) parasibirskite, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine*, 62, 521-525.
- 草地功, 小林祥一, 逸見千代子, 武智泰史 (1999) CaO-B₂O₃-H₂O系のホウ酸塩鉱物：特に岡山県備中町布賀産の例について. *鉱物学雑誌*, 28(2), 41-46.
- Kusachi, I., Shiraga, K., Kobayashi, S., Yamakawa, J. and Takechi, Y. (2000) Uralborite from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 95, 43-47.
- Kusachi, I., Kobayashi, S., Takechi, Y., Nakamuta, Y., Nagase, T., Yokoyama, K., Momma, K., Miyawaki, R., Shigeoka, M. and Matsubara, S. (2013) Shimazakiite-4M and shimazakiite-4O, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, two polytypes of a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine*, 77, 93-105.
- 大井隆夫 (2001) ホウ素同位体地球化学. *日本海水学会誌*, 55(1), 3-10.
- 大前暁政, 草地功, 小林祥一 (2002) 岡山県布賀に産する高温型スカルンを形成した火成岩類の岩石学的研究. *岩石鉱物科学*, 31, 1-14.
- Shashkin, D.P., Simonov, M.A. and Belov, N.V. (1970) Crystal structure of uralborite $\text{Ca}_2[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})_8]$. *Soviet Physics Doklady*, 14, 1044-1046.
- Vegas, A., Cano, F.H. and García-Blanco, S. (1975) The crystal structure of calcium orthoborate: a redetermination. *Acta Crystallographica*, B31, 1416-1419.
- Vengosh, A., Chivas, A.R., McCulloch, M., Starinsky, A. and Kolodny, Y. (1991) Boron isotope geochemistry of Australian salt lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2591-2606.
- 山岡香子, 永石一弥, 石川剛志, 川幡穂高 (2008) オマーンオフィオライト海洋地殻のホウ素含有量鉛直分布. 東大海洋研共同利用研究集会 InterRidge-Japan 講演要旨集, 24.
- Yegorov-Tismenko, Yu.K., Simonov, M.A. and Belov, N.V. (1973) Crystal structure of nifontovite, $\text{Ca}_3[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a natural calcium metaborate. *Doklady Akademii Nauk SSSR (English translation)*, 210, 678-681.

Isotopic composition of boron and its origin in CaO-B₂O₃-H₂O minerals at the Fuka mine, Okayama, Japan

Toshiki NISHII^{*}, Shoichi KOBAYASHI^{*}, Yasushi TAKECHI^{**},
Jun NAOHARA^{***} and Isao KUSACHI^{****}

^{*}*Faculty of Science, Okayama University of science. 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan.*

^{**}*Kurashiki Museum of National History. 2-6-1 Chuo, Kurashiki 710-0046, Japan*

^{***}*Faculty of Engineering, Okayama University of science. 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan.*

^{****}*509-6 Shiraishi, Kita-ku, Okayama 701-0143. Japan*

Isotope analysis was conducted using ICP-MS for dissolved sample and LA-ICP-MS to determine the origin of boron in the CaO-B₂O₃-H₂O series minerals from the Fuka mine. The mine, known as high temperature skarn produced between limestone and monzodiorite, is located about 40 km west-northwest of Okayama, Japan. It is suggested that anhydrous takedaite and shimazakiite as a primary mineral of the series are formed by hydrothermal solution associated with monzodiorite, and the primary minerals were replaced to hydrous borate minerals such as uralborite, nifontovite, olshanskyite and frolovite by the hydrothermal alteration related to late intrusive quartz monzonite. The $\delta^{11}\text{B}$ values of takedaite and shimazakiite of primary minerals from the Fuka mine are -9.89‰ and -11.37‰, respectively. However, the $\delta^{11}\text{B}$ values of the hydrous borate minerals decreased from around -10‰ to -28.49‰ with increasing water content. Moreover, the $\delta^{11}\text{B}$ values of takedaite and shimazakiite are close to those of monzodiorite, and the value tends to be close to that of quartz monzonite with increasing water content of the borate minerals.

From the above results, it was considered that boron was added by hydrothermal solution associated with igneous rocks in the formation process of CaO-B₂O₃-H₂O series minerals. Initially, takedaite and shimazakiite as primary minerals were formed by hydrothermal solution associated with the intrusion of monzodiorite with a high $\delta^{11}\text{B}$ value. After that it was seemed that the hydrous borate minerals were formed from the primary minerals by reaction with hydrothermal solution with a low $\delta^{11}\text{B}$ value related to quartz monzonite.

Keywords: $\delta^{11}\text{B}$, CaO-B₂O₃-H₂O series minerals, skarn, Fuka