

硼同位素分馏及其在环境研究中的应用

张崇耿, 肖应凯

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 二十世纪八十年代以来, 由于硼同位素的测量技术的创新和改进, 硼同位素地球化学的研究领域不断拓宽。研究表明, 自然界中 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围为 $-37\text{‰} \sim +58\text{‰}$ 。不同地质体中 $\delta^{11}\text{B}$ 值明显不同, 反之, 硼同位素组成与生成环境密切相关, 可以反映其地质成因环境或地质作用过程。近年来, 硼同位素在研究海水入侵, 示踪古海洋和古气候条件, 和判断污染源区等方面取得初步成效。

关键词: 硼; 同位素; 分馏; 环境意义

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2002)02-0054-07

硼是微量易溶的轻元素, 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]。在地球内部下地壳、地幔中以及来自宇宙星系陨石中的硼含量都非常低。自然水体中硼主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 两种形式存在。

自然界中硼的两个稳定同位素¹¹B 和¹⁰B 的比值大约为 4, 六十年代初期开始对自然界的硼同位素组成进行测定^[2], 早期的研究由于测量方法不够完善, 测定精度有待进一步提高, 限制了它的广泛应用, 只限于高硼丰度的盐湖及盆地古盐度分析^[3, 4, 5]。八十年代以来, 由于硼同位素的测定方法的进一步建立^[6, 7] 和改进^[8], 微量硼的同位素检测技术取得明显突破, 人们开始尝试把硼同位素分析引入一些重要的地质研究中, 并形成了不同的科研团体和研究方向, 取得了重要的研究成果。在日本以 Takao Oi 为主的研究小组开展了地热系统和硼矿物中的硼同位素地球化学研究^[9-14]; 在美国 Spivack, Palmer, Pearson 等把海洋微体古生物化石有孔虫中的硼同位素组成作为示踪剂, 提供古海水和全球变化的新信息^[15, 16]; 在德国 Eisen-

hut, Heumann 把硼同位素作为地下水污染的示踪剂^[17]; 我国肖应凯等人率先对有关盐湖的硼同位素组成进行研究^[18-20], 并且探索性地把它应用于海水入侵, 为海侵提供了新的示踪方法^[21]。近年来, 人们开始对古土壤、淡水其中包括河水入海口等低硼含量的地质样品中的硼同位素的研究产生兴趣。总之, 硼同位素研究的应用领域正在不断扩展。

不同的时期人们都是把陨石中微量硼的丰度检测作为检验测试技术进步的标准^[22], 与其它稳定同位素一样, 硼同位素组成一般用 $\delta^{11}\text{B}$ 表示:

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

其中, 标准为美国国家标准与技术研究所(NIST)的SRM951 硼酸样品。NIST 推荐的¹¹B/¹⁰B 比值为 4.04362 ± 0.00137 ^[23]。

1 硼同位素的分馏机理

由于硼没有价态的变化, 硼同位素的分馏完全受控于体系中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的相含量, 两者的含量主要是由溶液的 pH 值和溶液

中的硼浓度所决定。另外, 温度、盐度和特定的阳离子也通过形成离子对和对活度系数、平衡常数的影响也影响两者的分配比例。重同位素¹¹B 优先富集在B(OH)₃中, 而轻同位素¹⁰B 富集于B(OH)₄⁻[^{24, 25}], 这样以上提到的因素均不同

程度地引起硼同位素的分馏。日本学者 Kotaka 和 Kahihana 根据离子交换分离¹¹B 和¹⁰B 的实验, 计算出硼同位素在不同温度下的分馏系数 α 三次配位硼—四次配位硼= $(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{三次配位硼}}/(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{四次配位硼}}$, 结果见表 1。

表 1 三次配位硼和四次配位硼之间硼同位素分馏与温度关系理论计算值^[25]

温度 T/K	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
分馏系数(α)	1. 0200	1. 0150	1. 0120	1. 0105	1. 0087	1. 0075	1. 0067	1. 0060	1. 0052

研究表明, 溶液中的硼 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻的比例依 pH 值变化(图 1), 同时伴随着同位素的交换。

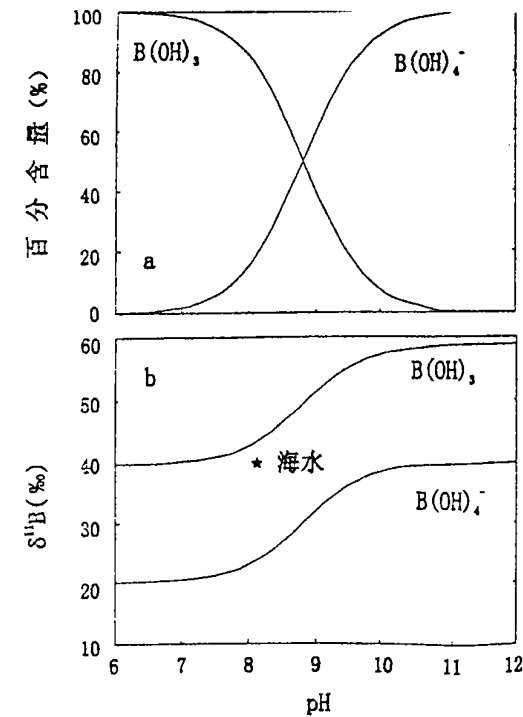


图 1 a. 溶液中 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻的相对含量与 pH 值的关系

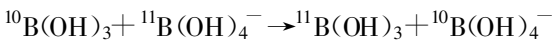
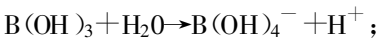
b. $\delta^{11}\text{B}$ 值与 pH 值的关系

海水: pH=8.2, $\delta^{11}\text{B}=+39.5\text{‰}$

Fig. 1 a. Distribution of B(OH)₃ and B(OH)₄⁻ in solution vs. pH;

b. $\delta^{11}\text{B}$ value of the two boron species vs. pH, together with the $\delta^{11}\text{B}$ of seawater

可用下列式子表示:



从图 1 可以看出, 当 pH<7 时, 溶液中以 B(OH)₃ 为主, 当 pH>10 时, 则为 B(OH)₄⁻ 为主。现代海水的 pH 值大约为 8.2, 海水中 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻ 的比例大约为 80% 和 20%。

自然界中大多数中高温地热流体的 pH 值小于 6, 溶液中硼仅以 B(OH)₃ 形式存在^[26]。Musashi et al.^[14] 测量了日本热泉 ($t=59\text{℃} \sim 68\text{℃}$, pH=1.6~2.1) 与蚀变安山岩硼同位素分馏, $\alpha=1.013$ 。这一测量值与 Kahihana et al^[25] 的理论计算值大体吻合。

电气石是一常见的硼硅酸盐矿物, 形成于各类岩石和矿床中, 电气石只在低 pH 值(<6) 的溶液中稳定, 溶液中硼的存在形式为 B(OH)₃。Palmer et al^[27] 开展了电气石—水体系的硼同位素分馏实验的研究。实验条件为 $t=350\text{℃} \sim 750\text{℃}$, $P=50 \sim 200\text{MPa}$ 。结果发现, 硼同位素分馏随温度变化而变化, 同时与压力也有一定关系, 压力增大, α 减少(见图 2)。分馏公式可表示为:

$$1000\ln\alpha_{\text{电气石-蒸汽}} = 2.289(10^6/T^2) + 0.273(350\text{℃} \sim 750\text{℃}, 200\text{MPa})$$

$$1000\ln\alpha_{\text{电气石-蒸汽}} = 3.083(10^6/T^2) - 0.263(350\text{℃} \sim 750\text{℃}, 100\text{MPa})$$

粘土矿物对硼的吸附能力很强, 这一过程

伴有大的同位素分馏,且轻同位素¹⁰B 优先进入粘土矿物中^[28,29], Palmer et al.^[29] 的吸附研究表明,海洋粘土沉积物对硼的吸附是受温度和 pH 值控制的(表 2)。pH 值增大,硼同位素分馏减小,吸附系数 Kd 值增大。

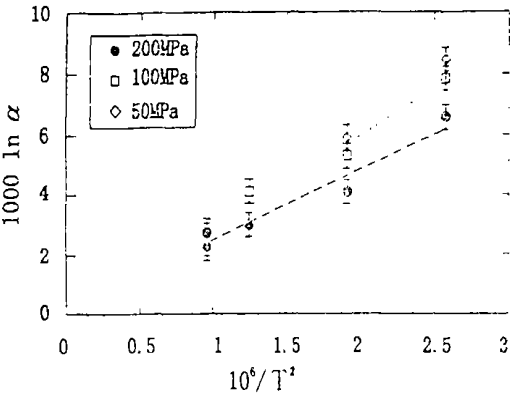


图 2 电气石—水溶液/蒸气间硼同位素分馏与温度和压力关系图

Fig 2 Plot of pressure and temperature dependency of the boron isotope fractionation factor between tourmaline and aqueous vapor/ fluid(after Palmer et al., 1992)

肖应凯等^[30] 对大柴旦湖、马海湖和织女湖中的卤水和对应的沉积粘土矿物之间的硼同位素分馏进行了详细的研究,指出:盐湖卤水和沉积物之间硼的吸附和同位素分馏在一定的 pH 范围内类似于海水和海相沉积物。硼被吸附的分配因数 Kd 和同位素分馏因子 α, 由盐湖卤水的 pH 值所控制。随着 pH 值的增加, Kd 增加; α 值减小。另外,发现在高的 pH 值时,硼被粘土吸附的过程中,出现反分馏现象。

一些研究者开展了蒸发硼酸盐—水之间硼同位素分馏的理论计算和实验测定。Oi T et al.^[10] 发现,同一成因的硼酸盐矿物,它们的硼同位素分馏与矿物结构相关。并可用“同位素降低分配因子比值(RPFR)”来表示。重同位素优先富集在 RPFR 值较高的矿物中。含硼矿物的 RPFR 值可以根据该矿物中所含 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻ 的比例来计算。根据 Kakihana et al^[25]。提出的计算公式, Qi T et al^[10] 计算了 B(OH)₃, B(OH)₄⁻ 和其他多硼酸阴离子矿物在不同温度下的 RPFR 值(见表 3)。结果表明, B(OH)₃ 的 RPFR 值大于 B(OH)₄⁻ 的。对于不同

种类的硼酸盐矿物,其 BO₃/BO₄ 值越大, RPFR 值越大, δ¹¹B 值就越大。顺序为: Na—硼酸盐矿物[(BO₃:BO₄) = 1:1], 如硼砂 > Na/Ca—硼酸盐矿物 (2:3), 如钠硼解石 > Ca—硼酸盐矿物 (1:2), 如硬硼钙石。

表 2 海洋粘土沉积物对硼的吸附实验结果^[29]

Table 2 Experimental result of boron adsorption onto marine clays^[29]

温度 t/℃	pH	Kd	α
5	7.15	2.15	0.970
	7.40	2.00	0.972
	7.45	1.95	—
	7.70	2.25	0.973
	7.90	2.55	—
	8.05	3.05	—
	8.10	2.75	—
	8.15	2.85	—
	8.45	3.60	0.975
			0.977
15	6.65	1.60	0.968
	7.50	2.05	0.973
	7.65	2.30	0.972
	7.80	2.70	0.974
	8.05	3.30	0.977
	6.75	1.40	0.968
25	7.25	2.05	0.971
	7.40	2.05	—
	7.60	2.20	—
	7.75	2.45	—
	7.80	2.60	0.975
	6.70	0.75	0.967
	7.25	1.10	0.970
	7.40	1.25	0.972
40	7.50	1.20	—

海水蒸发过程中结晶盐类与共存卤水之间也存在明显的硼同位素分馏^[31]。卤水的 δ¹¹B 值较高(+39.0‰~+54.7‰),而结晶出的盐类(MgSO₄ 和 K—MgSO₄)的 δ¹¹B 值较低(+11.4‰~+36.0‰),说明¹⁰B 富集在盐类矿物中。

2 在环境研究中的应用

2.1 硼同位素在海水入侵中的探索性应用

海水入侵是海水入侵地下淡水的一种自然

灾害。传统的方法是用地下水氯离子浓度判断是否发生海侵及其入侵的程度。虽然应用这一方法对海水入侵的研究取得一系列的科研成果, 但导致沿海地区地下水氯离子浓度增高的因素很多, 除海水直接入侵地下含水层以外, 雨水、径流对土壤和砂石的淋滤、现代工业废水的污染(制盐业、化肥生产等)、滩涂养殖业废水等都有可能导致地下水中氯离子浓度的增加, 因此单用地下水氯离子浓度指标有时不能准确的揭示水质变咸的原因和机制。随着同位素地球化学的发展, 为海水入侵研究提供了新的手段。

其中 O、S、Sr、C、H 同位素^[32-34] 在海水入侵研究方面得到一些应用。这主要基于现代海水与卤水入侵地下水, 混合水的同位素组成将具有各自不同的特征。通过调查研究区的淡水、变咸水、卤水、海水的同位素组成, 可以区分出现代海水入侵和咸水入侵。但是海水与地下淡水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值差别不是很大, ^{34}S 受氧化还原反应影响, 地下水的氧同位素组成受大气降水的同位素组成影响, 这些因素不同程度地影响方法的准确度。

表 3 不同温度下 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和多硼酸阴离子的 RPF 值^[10]

Table 3	Reduced partition function ratios(RPFs)of $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and polyborate anions at different temperatures ^[10]						
温度 T/K	200.0	273.1	298.1	323.1	400.0	500.0	代表性矿物
$\text{B}(\text{OH})_3$	1.3796	1.2315	1.2008	1.1758	1.1225	1.0827	
$\text{B}(\text{OH})_4^-$	1.3449	1.2066	1.1780	1.1549	1.1061	1.0705	
$(\text{BO}_3 + \text{BO}_4^-)/2$	1.3622	1.2191	1.1894	1.1654	1.1143	1.0766	Na—硼酸盐
$(2\text{BO}_3 + 3\text{BO}_4^-)/5$	1.3588	1.2166	1.1871	1.1633	1.1127	1.0754	Na/Ca—硼酸盐
$(\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4^-)/3$	1.3565	1.2149	1.1856	1.1619	1.1116	1.0746	Ca—硼酸盐

八十年代以来, 由于硼同位素测定方法的改进^[8] 和它的地化研究的迅速发展, 特别在区分海陆相来源上取得成功^[35]。海水具有比较稳定的硼同位素组成, 其 $\delta^{11}\text{B}$ 平均值为 39.5‰。陆相地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-3 \pm 5\text{‰}$ ^[39], 表明硼同位素是一种区分海陆相来源的好的指标剂。经过不同演化过程的硼同位素组成也存在着较大的差别, 这种特性被用于地下水污染示踪研究^[37-39], 在国内肖应凯等^[20] 探索性地把这一特性直接用于研究海水入侵, 他们主要以硼同位素和硼氯浓度相结合的方法, 以莱州湾地区的现代海水入侵和地下卤水入侵为研究对象, 应用硼同位素研究海水入侵的一些特点, 并且与氢氧同位素研究方法进行了比较, 初步结果主要为与当地地下水背景值相比, 海水入侵导致的地下咸水 $\delta^{11}\text{B}$ 值上升, 与水中 Cl^- 浓度有很好的一致性。两种方法可得到基本相同的结论。硼浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 不同的水混合所得混合水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值随入侵程度的变化是非线性的, 这一点与化学成分的线性变化规律不同。表现为低入侵阶段混合水 $\delta^{11}\text{B}$ 的急剧上升, 这种非线性

形关系使硼同位素非常适合于研究轻微的入侵阶段的入侵, 并使入侵的定量化研究成为可能。对于现代海水的入侵, 在现有的 $\delta^{11}\text{B}$ 测试精度下, 可区分出 0.00029 体积分率的海水。同时, 由于高的灵敏度, 该法在研究宽过度带的咸淡水界面中显示出优势。另外, 由于不同的入侵类型具有不同的化学特征和同位素变化特征, 硼同位素组成特征可以用来研究入侵类型, 特别是把氯离子浓度与硼同位素方法结合起来使研究海水入侵简单化, 所得结论比单用氯离子浓度方法更为准确。硼迁移过程发生的同位素分馏是影响该方法的准确度的重要因素, 因此在调查研究区域的水体硼同位素组成时, 系统调查研究区域的粘土、砂石相的硼同位素组成, 应用各种迁移过程中硼同位素分馏规律对水体硼同位素进行校正很有必要。

2.2 硼同位素示踪地下水源污染

地下水的硼同位素分析已被成功地应用环境地球化学研究中, 成为判断地下水源是否污染的有效指示剂。主要原理为: 家庭用的各种

洗衣粉和工业用的清洁剂均含有一定量的诸如高硼酸盐组分, 它们被排放到自然环境中, 即使经过污水厂处理, 其中的硼组分仍未被除去, 而是随着处理后的污水流入周围水系中, 造成地下水 and 地表水的硼污染。自然界硼同位素的变化较大, 污染源中硼酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化一般比较小, 即他们基本保持生产过程中原始的硼同位素组成, 并且与周围环境的硼同位素背景值不同。Vengosh et al.^[37] 分析了以色列 Tel Aviv 南部未处理过的和处理后的污水, $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+5.3\text{‰} \sim +12.9\text{‰}$, 这一变化与当地所用非海相硼酸盐原料的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($-0.9\text{‰} \sim +10.2\text{‰}$) 一致, 但明显不同于当地未受污染的地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($+27.7\text{‰} \sim +32.4\text{‰}$) 和海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($+39\text{‰}$)。Eisenhut et al.^[17] 也分析了欧洲和美国的各主要生产厂家的洗衣粉, 它们的 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化为 $+3\text{‰} \sim -3\text{‰}$, 其硼同位素组成落在非海相硼酸盐矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($-30\text{‰} \sim +10\text{‰}$) 的范围内, 也说明这些洗衣粉中的硼酸盐的来源是非海相硼酸盐原料, Bassett et al.^[40] 研究指出, 美国 Texas 的 El Paso 未受污染的地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 ($+13.3\text{‰} \sim +16.7\text{‰}$), 硼含量为 $(0.09 \sim 0.12) \times 10^{-6}$, 明显不同于城市污水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($+6\text{‰} \sim +10.1\text{‰}$) 和硼含量 $(0.27 \sim 0.3) \times 10^{-6}$ 。此外, Vengosh et al.^[41] 分析了以色列地中海沿岸含水层地下水的硼同位素组成, 并成功地应用地下水的咸化机理。

2.3 硼同位素在古环境和古气候研究中的应用

九十年代以来, 人们的研究发现海洋生物碳酸盐的硼同位素组成与海水的 pH 值密切相关^[42-44], 而海水的 pH 值又决定与海水平衡的大气 CO_2 的浓度, 这样人们就可以通过测量生物碳酸盐中的硼同位素组成来推测出古环境和气候的变化。其中研究的对象主要集中在珊瑚和有孔虫。所使用的计算公式^[45, 46]:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \left\{ \frac{(\delta^{11}\text{B}_{\text{海水}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{样品}}) / [\alpha^{-1} \delta^{11}\text{B}_{\text{样品}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{海水}} + 10^3 (\alpha^{-1} - 1)]}{\alpha^{-1} \delta^{11}\text{B}_{\text{样品}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{海水}} + 10^3 (\alpha^{-1} - 1)} \right\}$$

式中 pH 为古海水的 pH 值, pK_a 为硼酸的经验电离常数, 一般取 8.90, α 为硼同位素分馏系数, Kakhana et al.^[49] 由理论和实验测定而给出

的值为 0.981。
 $p(\text{CO}_2) = K_H (1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2)^{-1} \Sigma \text{CO}_2$
 K_H 为 CO_2 的 Henry 定律常数, K_1 与 K_2 为硼酸的第一和第二电离常数, $p(\text{CO}_2)$ 为 CO_2 的分压。

Gaillardet & Allegre^[50] 对现代珊瑚和珊瑚化石 (约末次冰期) 的硼同位素组成进行了测定, $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $+23.3\text{‰} \sim +25.5\text{‰}$ 和 $+23.5\text{‰} \sim +27.3\text{‰}$ 。结果表明, 在间冰期海水的 pH 值和 ΣCO_2 可能比现代海洋的低。

刘卫国等^[46] 对中国南海珊瑚礁的硼同位素的研究表明, 其 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围在 $+22.7\text{‰} \sim +24.8\text{‰}$ 之间, 由此得出该地区过去 7.2~0.4ka 间古海水的 pH 值是在 8.10~8.41 范围内变化, 并且发现该地区珊瑚礁的低 $\delta^{11}\text{B}$ 值与其形成年代及高海平面事件有关。

Spivack et al.^[13] 研究了采自 ODP 钻空中代表近 20Ma 来的有孔虫样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。发现从 9Ma 至今, 有孔虫的 $\delta^{11}\text{B}$ 值恒定在 $+16\text{‰} \pm 1\text{‰}$, 而在 22Ma 至 9Ma 之间, $\delta^{11}\text{B}$ 值增高了 6‰。这一变化反映了海水的 pH 值变化, 从 22Ma 的 $\text{pH} = 7.3 \pm 0.2$, 增高到今天的 $\text{pH} = 8.2 \pm 0.2$ 。

Sanyal et al.^[19] 根据冰期和全新世期有孔虫样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值来估测了从末次冰期至全新世时太平洋和大西洋表层海水和深层海水的 pH 值变化, 结果表明, 末次冰期时, 深层海水的 pH 值比现代高 0.3 ± 0.1 单位。Sanyal et al.^[47] 还根据有孔虫的硼同位素组成估测了东赤道太平洋海水 pH 值的变化, 发现在倒数第二次冰期阶段, 深部海水的 pH 值比现代海洋高 0.3 ± 0.1 单位, 而在冰期—间冰期转折阶段, 东太平洋表面海水的 pH 值并没有明显变化。Palmer et al.^[48] 也根据有孔虫的 $\delta^{11}\text{B}$ 来估测古海水 pH 值的变化, 自 16Ma 至今, 海水的 pH 值由 7.8 增至 8.4。

Pearson & Palmer^[43] 利用生活于不同深度海水中的各种浮游有孔虫的 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化, 建立了始新世古海水 pH—深度变化关系。有孔虫的 $\delta^{11}\text{B}$ 值从大洋底的 $+21.6\text{‰}$, 到 100~600m 水深的 $+21.3\text{‰} \sim +22.0\text{‰}$, 增高到近表层 (0~100m) 的 $+22.9\text{‰} \sim +26.4\text{‰}$ 。大气中 CO_2

含量与表层海水中 CO_2 含量有关, 进而影响到海水的 pH 值。Pearson & Palmer^[45] 的研究结果表明, 始新世至今, 大气中 CO_2 含量基本保持不变, 或稍有降低。

参考文献:

- [1] Chausson M, Jambon A. Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical Implication[J]. *Earth planet Sci Lett*, 1994, 121: 277-291.
- [2] McMullen C C, Cragg C B, Thode HG. Absolute ratio of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ in Seardes Lake borax[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, 23: 147-149.
- [3] Eurst M J. Boron in siliceous material as a paleosalinity indicator [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, 45: 1-13.
- [4] Harder H. Boron content of sediments as a tool in facies analysis [J]. *Sediment Geol*, 1970, 4: 153-175.
- [5] Lemmon A. Boron in clays and estimation of paleosalinities[J]. *Sedimentology*, 1966, 6: 267-286.
- [6] Spivack A J, Edmond J M. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation[J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58: 31-35.
- [7] Aggarwal J K, Palmer M R. boron isotope analysis[J]. *Analyst*, 1995, 120: 1301-1307.
- [8] 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]. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process*, 1988, 85: 203-213.
- [9] Kakhana H, Ossaka T, Qi T, et al. Boron isotopic ratios of some hot spring water in the kusatsu—Shirane area, Japan[J]. *Geochemical Journal*, 1987, 21: 133-137.
- [10] Qi T, Nomura M, Ossaka T, et al. Boron isotopic composition of some boron minerals[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 3189-3195.
- [11] Qi T, Ogawa J, Osaka T. Boron isotopic composition of Shimogamo hot springs, Lzu, Japan[J]. *Geochim J*, 1993a, 27: 147-154.
- [12] Qi T, Kakhana H. Influence of seawater on boron isotopic compositions of hot spring water in Japan. seventh Symposium on Salt, 1993b, 1: 159-164.
- [13] Musachi M, Nomura M, Okamoto M, et al. Regional variation in the boron isotopic compositions of hot spring water from central Japan[J]. *Geochim J*, 1988, 22: 205-214.
- [14] Musachi M, Qi T, Osaka T, et al. Natural boron isotope fractionation between hot spring water and rock in direct contact [J]. *Isotopenaxis*, 1991, 27: 163-166.
- [15] Spivack A, J You C F, Smith J. Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr[J]. *Nature*, 1993, 363: 149-151.
- [16] Sanyal A, Hemming N G, Hanson G N, et al. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera[J]. *Nature*, 1995, 373: 234-236.
- [17] Eisenhut S, Heumann K G, Vengosh A. Determination of boron isotopic variations in aquatic systems with negative thermal ionization mass spectrometry as a tracer for anthropogenic influences [J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1996, 354: 903-909.
- [18] Xiao Y K, Sun D P, Wang Y H, et al. Boron isotopic compositions of brine, sediments, and source water in Da Qaidam Lake Qinghai China[J]. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 1992, 56: 1561-1568.
- [19] Liu W G, Xiao Y K, Peng Z C, et al. Boron concentration and isotopic composition of halite from experiments and salt lakes in the Qaidam Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(13): 2177-2183.
- [20] 孙大鹏, 肖应凯, 王蕴慧. 青海湖硼同位素地球化学初步研究[J]. *科学通报*, 1993, 38(9): 822-825.
- [21] Xiao Y K, Yin D Z, Liu W G, et al. Boron isotope method for study of seawater intrusion[J]. *Science in China(E)*, 2001, 44: 62-71.
- [22] 肖荣阁, 大井隆夫, 蔡克勤, 木川田喜一. 硼及硼同位素地球化学的地质研究中的应用[J]. *地学前缘*, 1999, 6(2): 361-368.
- [23] Cantanzaro E J, Champion C E, Garner E L, et al. Boron: Isotopic and assay standard reference material[J]. U. S. National Bureau Standards Special Publication, 1970, 260(17): 70.
- [24] Kotaka M. Chromatographic separation of boron and nitrogen isotopes using pure water as eluent [D]. Ph. D Thesis, 1973, tokyo Institute of technology.
- [25] Kakhana H, Kotaka M, sato H, et al. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes[J]. *Bulletin of chemistry society Japan*, 1977, 50(1): 158-163.
- [26] 蒋少涌. 硼同位素及其地质应用研究[J]. *高校地质学报*, 2000, 6(1): 1-16.
- [27] Palmer M R, London D, Morgan G B, Babb H A. Experimental determination of fractionation of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ between tourmaline and aqueous vapour: A temperature and pressure dependent isotopic system[J]. *Chemical geology*, 1992, 101: 23-130.
- [28] 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.
- [29] Palmer M R, Spivack A J, Edmonds J M. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 2319-2323.
- [30] 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.
- [31] Vengosh A, Staninsky A, Kolodny Y, et al. Boron isotope variation during fractional evaporation of seawater: new constraints

- on the marine vs non-marine debate [J]. *geology*, 1992, 20: 799-802.
- [32] 潘曙兰, 马凤山. 海水入侵的同位素研究 [J]. *地球学报*, 1977, 18(增刊): 310-312.
- [33] Andrew P B, Robert J N, Simon H B. Processes affecting groundwater chemistry in a zone of saline intrusion into an urban sandstone aquifer [J]. *Applied geochemistry*, 1998, 13 (6): 735-749.
- [34] Mezger G, Grollath E, Stix U, Tolg G. Determination of traces of boron in metals by emission spectrometry with ICP excitation after separation as boric acid ester [J]. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1984, 317: 765-773.
- [35] Swihart G H, Moore P B. Boron isotope composition of marine and non-marine evaporate borates [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1297-1301.
- [36] Vengosh A. Boron isotope variations during brine evolution and water-rock interactions [J]. *Water-Rock Interaction*, 1992, 693-696.
- [37] Vengosh A, Heumann K G, Juraske S, Kasher R. Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 1968-1974.
- [38] Bassett R L, Buszka P M, Davidson G R. Identification of groundwater solute sources using boron isotope composition [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 2915-2922.
- [39] Davidson G R, Bassett R L. Application of boron isotope for identifying contamination such as fly ash leachate in groundwater [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27: 172-176.
- [40] Bassett R L, Buszka P M, Davidson G R, Diaz-Chong D. Identification groundwater solute using boron isotope composition [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 27: 172-176.
- [41] Vengosh A, Spivack A G, Artzi Y, Ayalon A. Geochemical and boron, strontium and oxygen isotope constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel [J]. *Water Resources Research*, 1999, 35 (6): 1877-1894.
- [42] Ishikawa T, Nakamura E. Boron isotope systematics of marine sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 117: 567-580.
- [43] Vengosh A, Kolodny Y, Srarinsky A, et al. Coprecipitation and isotope Fractionation of boron in modern biogenic carbonates [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 2901-2910.
- [44] Hemming N G, Hanson G H. Boron isotope composition and concentration in modern marine carbonates [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 537-543.
- [45] Pearson P N, Palmer M R. Middle Eocene seawater pH and atmospheric carbon dioxide concentrations [J]. *Science*, 1999, 284: 1824-1826.
- [46] 刘卫国, 彭子成, 肖应凯, 等. 南海珊瑚礁同位素组成及其环境意义 [J]. *地球化学*, 1999, 28(6): 534-541.
- [47] Sanyal A, Hemming N G, Broecker W S, Hanson G N. Changes in pH in the eastern equatorial Pacific across stage 5-6 boundary based on boron isotope in foraminifera [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1997, 11(1): 125-133.
- [48] Palmer M R, Pearson P N, Cobb S J. Reconstructing Past ocean pH-depth profiles [J]. *Science*, 1998, 282: 1468-1471.

Boron Isotope Fractionation and Its Application in Environmental Study

ZHANG Chong-geng, XIAO Ying-kai

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: In the eighties, due to the innovation of the determination technology of boron isotopes, the researched fields of the geochemical characteristics of boron isotopes are continuously broadened. The previous research shows that there is a large variation of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios in the various, natural samples with $\delta^{11}\text{B}$ values from -37‰ to $+58\text{‰}$. The boron isotope composition ($\delta^{11}\text{B}$) may vary, depending on their circumference. Whereas, geological environment of cause of forming or process may evidently be showed by boron isotope composition. Recently, boron isotopes may be used to estimate seawater intrusion and trace the condition of paleo-ocean and paleo-climate and distinguish the environmental contamination.

Key words: Boron; Isotope; Fractionation; Environmental significance