

硼同位素分馏及其在地下水研究中的应用进展

雷彬博, 郭华明, 邢世平

Boron isotopes fractionation and its application progress in groundwater research

LEI Chenbo, GUO Huaming, and XING Shiping

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202312032>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

同位素技术解析安阳河与地下水相互作用

Isotope analyses of the interaction between the Anyang River and groundwater

张敏, 平建华, 禹言, 黄先贵, 朱亚强, 程玉刚 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 31-39

地下水环境中的硫代砷研究进展

Advances in thioarsenic in groundwater systems

严克涛, 郭清海 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 132-141

基于水化学和氢氧同位素的兴隆县地下水演化过程研究

Evolutional processes of groundwater in Xinglong County based on hydrochemistry and hydrogen and oxygen isotopes

杨楠, 苏春利, 曾邯斌, 李志明, 刘文波, 康伟 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 154-162

地下水污染风险预警等级及阈值确定方法研究综述

Review on the determination methods for early warning grade and threshold of groundwater pollution risk

王嘉瑜, 蒲生彦, 胡, 李博文 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 43-50

涞源北盆地地下水氢氧同位素特征及北海泉形成模式

Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes in the groundwater and formation mode of the Beihai springs in the northern Laiyuan Basin

王忠亮, 郭春艳, 张彦鹏 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 27-35

吉木萨尔超排液氢氧同位素特征及地下水含量计算

Investigation of the characteristics of hydrogen and oxygen isotopes of the excess fracturing flowback fluid and calculation of groundwater content in the Jimsar Sag

贾俊, 王亮, 孟云涛 水文地质工程地质. 2022, 49(4): 10-18



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202312032

雷郴博, 郭华明, 邢世平. 硼同位素分馏及其在地下水研究中的应用进展 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(6): 219-231.
LEI Chenbo, GUO Huaming, XING Shiping. Boron isotopes fractionation and its application progress in groundwater research [J].
Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(6): 219-231.

硼同位素分馏及其在地下水研究中的应用进展

雷郴博, 郭华明, 邢世平

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 硼(B)在自然界水体和岩石中广泛存在, B 的 2 种稳定同位素(^{10}B 和 ^{11}B)相对质量差较大, 因此 B 同位素容易产生明显的分馏。在不同水文地质环境下, 地下水往往具有不同的 B 同位素组成($\delta^{11}\text{B}$), 研究地下水 B 同位素组成及变化, 对认识水文地球化学过程以及合理开发地下水资源具有重要的指导意义。文章在介绍 B 同位素分馏原理的基础上, 归纳了吸附/共沉淀作用、解吸附作用、风化作用、蒸发作用等水文地球化学过程对地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值的影响。较为系统地梳理了 B 同位素技术在地下水研究中的应用成果: (1)由于污染源和海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值往往与地下水背景值存在明显差异, 因此可利用 B 同位素示踪地下水污染与海水入侵; (2)不同矿物 $\delta^{11}\text{B}$ 值的差异和风化条件的差异会显著影响地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 通过 B 同位素能反映矿物的风化特征、识别地热水与围岩相互作用过程; (3)地下水 B 同位素还能用于示踪与氟、砷富集相关的水文地球化学过程, 从而完善高氟、高砷地下水的形成机理。在此基础上, 分析了 B 同位素技术在地下水研究中的应用潜力: (1)将 B 同位素技术与水化学方法及其他同位素技术相结合, 量化不同水文地球化学过程对目标组分迁移转化的贡献; (2)对富 B 地热水、天然劣质地下水地区进行 B 同位素长期监测, 确定不同环境条件下的地下水 B 端元, 定量评估有害组分对环境造成的负面影响。这些科学问题的解决不仅能推动 B 同位素技术在地下水研究中的进一步发展, 还有助于提高对地下水有害组分形成机制的整体认识。

关键词: 硼同位素; 地下水污染; 风化; 地热水; 高氟地下水; 高砷地下水

中图分类号: P641

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)06-0219-13

Boron isotopes fractionation and its application progress in groundwater research

LEI Chenbo, GUO Huaming, XING Shiping

(School of Water Resource and Environment, China University of Geosciences (Beijing),
Beijing 100083, China)

Abstract: Boron (B) is ubiquitous in natural water bodies and rocks. Because of the large relative mass difference between the two stable isotopes of B, ^{10}B and ^{11}B , the B isotopes are susceptible to significant fractionation. Groundwater typically exhibits various $\delta^{11}\text{B}$ in different hydrogeological environments. The composition and variation of B isotope in groundwater are of great significance to understanding hydrogeochemical processes and the rational development of groundwater resources. Based on the introduction of the principle of B isotope fractionation, this review summarizes the effects of hydrogeochemical processes such as adsorption/coprecipitation, desorption, weathering, and evaporation on groundwater $\delta^{11}\text{B}$ values. The article systematically

收稿日期: 2023-12-21; 修订日期: 2024-03-07

投稿网址: www.swdzcgdz.com

第一作者: 雷郴博(2001—), 男, 硕士研究生, 主要从事水文地球化学方面的研究。E-mail: cblei@email.cugb.edu.cn

通讯作者: 郭华明(1975—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事水文地质学方面的教学与科研工作。E-mail: hmguo@cugb.edu.cn

present the studies on applying B isotope technique to address hot academic issues. Since the $\delta^{11}\text{B}$ values of contaminants and seawater often differ significantly from groundwater background values, B isotopes can be utilized to trace both groundwater contamination and seawater intrusion. Differences in the $\delta^{11}\text{B}$ values of distinct minerals and weathering conditions have a significant impact on the $\delta^{11}\text{B}$ values of groundwater. Therefore, B isotopes are useful in reflecting the weathering characteristics of minerals and identifying the process of interaction between the geothermal water and the surrounding rocks. B isotopes can also be utilized to trace hydrogeochemical processes associated with the enrichment of fluoride and arsenic, thereby enhancing the knowledge of the formation mechanism of high fluoride and arsenic groundwater. The future studies on groundwater B isotopes should focus on: (1) Supplementing B-isotope techniques with water chemistry and other isotope techniques to quantify contributions of different hydrogeochemical processes to of the specific solute transformation. (2) Long-term monitoring of B isotopes in areas with high B geothermal water and natural inferior groundwater to determine B endmembers in different conditions and to quantitatively assess the negative impact of hazardous components on environment. The solution of these scientific issues is not only conducive to promoting the further development of B isotopes in groundwater studies, but also beneficial to improving the systematical understanding of the enrichment mechanism of groundwater hazardous components.

Keywords: boron isotopes; groundwater pollution; weathering; geothermal water; high-fluoride groundwater; high-arsenic groundwater

硼(B)的原子序数是 5, 是一种微量、易溶的亲石元素, 约占地球组成的 0.001%, 在水环境中较为活泼, 广泛分布于地球表层的水体与岩石中^[1]。B 在自然界的稳定同位素包括 ^{10}B (丰度约 19.82%) 和 ^{11}B (丰度约 80.81%)^[2], B 同位素的组成一般用 $\delta^{11}\text{B}$ 来表示, 其计算方法如式(1)所示:

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

其中, $(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{标准}}$ 一般指美国国家标准与技术研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 的 SRM 951 硼酸标准样品的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值, 其推荐值为 $4.043\,62 \pm 0.001\,37$ ^[3]。

由于 ^{10}B 与 ^{11}B 的相对质量差较大 (9.1%), 故 B 很容易在地球化学过程中产生明显的同位素分馏^[4], 主要表现为 ^{10}B 往往优先进入固相。因此, 自然界中不同物质的 $\delta^{11}\text{B}$ 值差别很大, 例如非海相蒸发硼酸盐矿物、部分电气石以及煤的 $\delta^{11}\text{B}$ 值较低, 而蒸发海水、海底地热流体以及部分卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值较高, 自然界中 $\delta^{11}\text{B}$ 值可从 -70‰ 变化到 75‰^[5]。

早在 20 世纪 40 年代, 就有学者利用 BF_3 气体质谱法从天然含 B 物质中分离出 ^{10}B 用于核工业研究^[6]。20 世纪 80 年代中期之后, B 的分离及 B 同位素测量技术得以不断发展和完善, B 同位素技术被广泛应用于包括地下水研究在内的各个地球科学领域^[7]。不同

水体中 $\delta^{11}\text{B}$ 值的分布范围见图 1, 从中可以看出, 地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分布区间很大, 且往往低于海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 (约 39.5‰)^[8]。

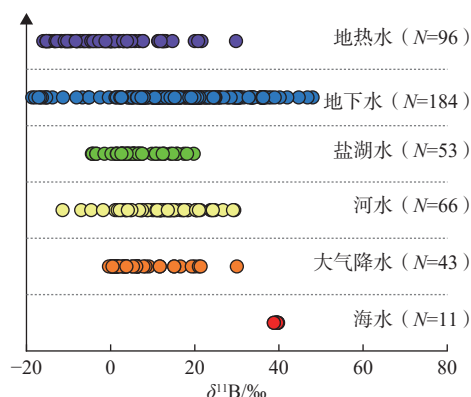


图 1 不同水体的 $\delta^{11}\text{B}$ 值

Fig. 1 $\delta^{11}\text{B}$ in the different types of water

注: 图中 N 为样品个数; 不同水体数据来源: 海水为文献 [9-10], 大气降水为文献 [11-13], 河水为文献 [14-16], 盐湖为文献 [17], 地下水为文献 [16, 18-20], 地热水为文献 [21-23]。

目前多利用阴离子交换树脂法对地下水中的 B 进行分离和富集, 并通过热电离质谱法测量其同位素组成^[24]。B 同位素已成功应用于地下水污染^[16, 18, 25]、海水入侵^[9, 19]、矿物风化^[15, 20]、地热水形成^[21, 26]、高氟、高砷地下水成因^[8, 22]等热点问题中, 因此 B 同位素在地下水研究中的应用正在受到全球学者的重视。

本文通过调研国内外相关文献, 对 B 同位素的分

馏原理、影响 B 同位素分馏的水文地球化学过程、B 同位素技术在地下水研究中的应用等进行了分析和总结, 并据此提出了地下水 B 同位素地球化学研究的发展趋势。

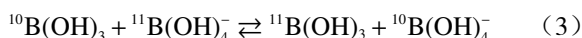
1 硼同位素分馏原理

自然界中, B 被 O 束缚, 与之结合形成 B-O 键。当 B 质量摩尔浓度低于 25 mmol/kg 时, 可忽略多核 B 粒子^[27], B 主要以三次配位的硼酸($\text{B}(\text{OH})_3$)和四次配位的硼酸根($\text{B}(\text{OH})_4^-$) 2 种单核粒子形式存在, ^{11}B 和 ^{10}B 分别易富集于 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中^[28]。由于 B 没有价态的变化(只有 B^{3+}), 不受氧化还原反应的影响, 因此 B 同位素的分馏完全受体系中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 阴离子的相对浓度所控制^[29], 而二者的相对含量是 pH 的函数, 平衡反应关系表达式如式(2):



在低 pH 环境下 ($\text{pH} < 7$), 溶液中的 B 几乎都以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 形态存在; 在 $\text{pH} = 8$ 时, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 分别占总 B 的 80% 和 20%; 在高 pH 环境下 ($\text{pH} > 10$), B 几乎都以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形态存在^[5]。

B 同位素几乎不受动力学分馏影响^[30], 其分馏主要是由 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的分子几何形状和振动能的差异所导致的^[28]。B 同位素交换反应如式(3):



通过上式的 B 同位素交换, 最终使较轻的 ^{10}B 富集于 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (四次配位硼) 中, 较重的 ^{11}B 富集于 $\text{B}(\text{OH})_3$ (三次配位硼) 中。 $\text{B}(\text{OH})_3$ 与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 之间的 B 同位素分馏系数 (α_{3-4}) 的计算公式如式(4)所示^[31]:

$$\alpha_{3-4} = \left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{三次配位硼}} / \left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{四次配位硼}} \quad (4)$$

温度也是影响 B 同位素组成的重要因素^[32], 分馏系数与温度之间存在明显的负相关关系。当温度从 300 K 上升至 1 100 K 时, 分馏系数从 1.020 0 降低至 1.005 2, 表明温度越高, 分馏系数越低^[28]。此外, 随着温度的升高, 溶液与固体之间的 B 同位素分馏 ($\Delta B_{\text{液-固体}}$) 呈降低趋势^[33], 可交换态 B 在水溶液中的分配系数也呈降低趋势^[34-35]。

2 影响硼同位素分馏的水文地球化学过程

2.1 吸附作用与共沉淀作用

吸附作用是影响地下水中 B 同位素组成的重要

过程, 虽然 $\text{B}(\text{OH})_3$ 与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 都能被矿物吸附, 但 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (富集 ^{10}B) 往往被优先吸附^[36], 从而导致地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值上升, 沉积物 $\delta^{11}\text{B}$ 值降低^[37]。黏土矿物对 B 的吸附能力较强, 有研究表明黏土矿物的吸附作用使得地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值升高了 20%^[18]。溶液中的 ^{10}B 首先被吸附到黏土矿物的表面, 接着进一步被吸收进入层状结构中取代 Si 和 Al^[38]。海洋中的 B 被黏土矿物吸附时, 同位素分馏可达 30% ~ 40%, 吸附作用所导致的 B 同位素分馏是海洋 $\delta^{11}\text{B}$ 值较高的主要原因^[39]。当水溶液 pH 较低时, B 主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 形态存在, 黏土矿物对 B 的吸附量有限; 当 pH 过高时, 虽然 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 相对浓度升高, 但会与 OH^- 发生竞争吸附, 同样会抑制 B 的吸附量; 当 pH 为 9 ~ 10 时, 伊利石、蒙脱石、高岭石等黏土矿物对溶液中 B 的吸附量达到最大值^[40]。此外, 针铁矿^[41]、有机物^[42] 等对 B 也有较好的吸附能力。

共沉淀作用对 B 同位素分馏的影响与吸附作用类似。例如, 当溶液中产生碳酸钙沉淀时, B 会与之共沉淀^[43], 并主要以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形态进入碳酸钙晶格, 即 ^{10}B 优先进入固相, 溶液的 $\delta^{11}\text{B}$ 值逐步升高^[31, 44]。研究表明, 水体 $\delta^{11}\text{B}$ 值比碳酸盐泉华 $\delta^{11}\text{B}$ 值更高^[44], 证明了碳酸盐沉淀对 B 同位素分馏的影响。此外, 由于海洋生物体内碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与其形成时的海水 pH 值有关, 因此, 可以通过测量生物体内碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值来推测古海水 pH 值的变化^[45], 即 $\delta^{11}\text{B}$ -pH 技术。

由上述可知, 当水体发生吸附或共沉淀作用时, ^{10}B 往往优先进入固相, 但也存在少数反例。虽然水钠锰矿在酸性和中性环境中优先吸附 ^{10}B , 但当 $\text{pH} > 9$ 时, 水钠锰矿的分馏系数发生逆转, 其表面优先富集 ^{11}B ^[41]。对青藏高原部分盐湖的研究也显示, 当溶液的 pH 值较高时, 溶液与黏土矿物或硼酸盐矿物之间可能产生负分馏作用, 从而导致溶液的 $\delta^{11}\text{B}$ 值降低^[35]。此外, 在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀过程中, 沉淀固相的 $\delta^{11}\text{B}$ 值高于水溶液, 体现出与碳酸盐沉淀的明显差异, 证明了富集 ^{11}B 的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 优先进入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固相这一特征^[46]。

2.2 解吸附作用

吸附于含水层矿物表面或层间的 B 可以通过解吸附释放进入地下水中^[36], 较轻的 ^{10}B 往往优先被解吸^[47], 从而导致地下水中 B 浓度升高、 $\delta^{11}\text{B}$ 值降低。当地下水接受补给导致 B 浓度降低或 B 与竞争阴离子发生竞争吸附时, 吸附的 B 发生解吸附作用^[16]。在孟加拉国地下水中, 随着淡水冲刷取代含水层中的盐水, 地下水离子强度的降低、淡水低 B 环境下矿物吸附位点的平衡调整以及 B 与 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 的竞争共同驱

动了 B 的解吸附^[48]。B 的解吸附还受温度的影响, B 在针铁矿和水锰矿上的解吸附是吸热过程^[49], 随着温度的升高, 矿物表面对 B 的吸附量下降, 解吸附过程得以增强^[34]。对深部地热流体的研究显示, 当温度上升至 120 °C 之后, 固相对溶液中 B 的吸附作用完全消失, 仅存在解吸附作用^[11]。在解吸附过程中, 溶解 B 与剩余的吸附 B 之间发生连续的 B 同位素交换, 溶解 B 的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值逐渐降低, 直到达到稳定状态^[16]。当补给水中不含 B 或 B 浓度极低时, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 将以瑞利过程不断降低, 类似于洗脱试验^[16]。

2.3 风化作用

自然界水体中的 B 同位素值受风化作用影响, 使得 B 同位素能够作为良好的水文循环示踪剂^[33]。不同矿物中 B 含量和 B 同位素组成不同, 地下水流经不同岩性的含水层时, 会与矿物发生相互作用, 使得地下水的 B 同位素值具有差异。世界范围内不同水体中, B 浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值差异较大, 这种显著的差异反映了各区域内岩石种类及其风化程度的不同^[14]。对喜马拉雅地区 35 条河流 B 同位素的研究显示, 河水 B 浓度及 $\delta^{11}\text{B}$ 值受控于蒸发盐矿物溶解、硅酸盐矿物风化以及碳酸盐矿物溶解等过程^[14]。对阿尔卑斯山前地下水的研究显示, 从花岗岩浸出的地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与花岗岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值范围一致^[50]。西班牙东南部含水层的 $\delta^{11}\text{B}$ 值受当地变质岩矿床及 2 个碳酸盐端元控制^[19]。巴丹吉林沙漠的地下水与湖水的 B 浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值均受到方解石溶蚀的控制^[51]。在单一岩性流域尺度上, B 同位素受到矿物溶解与黏土矿物形成的耦合控制; 在更大尺度的混合岩性盆地中, B 同位素很大程度上受硅酸盐矿物风化程度的控制^[52]。

风化作用对 B 同位素的影响还受水-岩相互作用时间、强度、溶蚀速率控制。地下水在含水层中停留时间越短, 其 B 同位素组成可能越稳定, 因此 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化的最小梯度对应着地下水最大流速方向^[51]。江陵盆地的研究表明地热水不同的 $\delta^{11}\text{B}$ 特征归因于水-岩作用强度的差异^[53]。柴达木盆地北部的研究则指出, 虽然该地区存在碱长石的不完全溶解, 但由于溶蚀速率较低, 对浅层地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值影响很弱^[54]。

2.4 蒸发作用

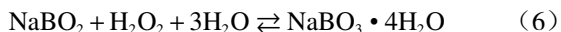
蒸发作用能够促进溶液的析盐过程, 从而使 B 同位素出现显著的分馏, 在这个过程中, ^{10}B 优先进入固相, 从而导致溶液 $\delta^{11}\text{B}$ 值的升高^[44]。在对海水的蒸发试验中, 结晶出的盐类物质与剩余溶液之间产生了很大的 B 同位素分馏, ^{10}B 富集于盐类物质中, 剩余溶液

的 $\delta^{11}\text{B}$ 值最高达 54.7‰^[55]。在青海盐湖的蒸发试验中, 随着蒸发率的上升, 残余溶液过度浓缩, B 浓度升高, ^{10}B 优先从液相中去除, $\delta^{11}\text{B}$ 值随之升高, 因此可以利用 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化间接反映水体的蒸发程度^[56]。柴达木盆地巴伦马海湖 $\delta^{11}\text{B}$ 值高达 31.4‰, 就体现了该水体蒸发作用强烈且缺乏水源补给^[44]。台湾嘉南平原北部地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值高于当地地表淡水, 体现地下水受到蒸发强烈的海水入渗的影响, 同时揭示了海水蒸发时的碳酸盐沉淀过程^[57]。此外, 近中性和酸性含 B 溶液蒸发过程中的 B 同位素分馏表明, 初始溶液 $\delta^{11}\text{B}$ 值高于蒸发后的固体残渣, 除了由于 ^{10}B 进入固相外, 还可能由于 ^{11}B 被分馏到蒸汽中^[58]。

3 硼同位素在地下水研究中的应用

3.1 地下水污染

硼化合物被广泛应用于生产生活, 易溶于水且难以通过污水处理去除^[18], 携带 B 的污水进入含水层, 造成地下水污染。因此, B 浓度及 B 同位素可以作为判断地下水污染的有效示踪剂^[25]。过硼酸钠是最常见的 B 污染源, 常应用于清洁用品中, 在合成过程中不产生 B 同位素分馏^[59], 其反应式如式(5)、式(6)所示:



自然界 B 同位素变化范围很大, 但污染源的 B 同位素变化范围则较小, 因此极易与环境 B 同位素背景值表现出明显差异^[60]。例如, 以色列滨海平原污水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(5.3‰ ~ 12.9‰)与硼酸盐原料 $\delta^{11}\text{B}$ 值(-0.9‰ ~ 10.2‰)相似, 但与未受污染地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(27.7‰ ~ 32.4‰)有很大差异^[18](图 2)。受污染地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值受环境背景值和污染源同位素值共同影响, 往往介于二者之间^[61]。当污染物与背景值的 $\delta^{11}\text{B}$ 值差异在 5‰ 以上时, 即使是低浓度的污染物也能够被检测出来^[5]。

Pennisi 等^[16]在意大利托斯卡纳中西部冲积含水层的研究指出, 地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值与硼酸原料 $\delta^{11}\text{B}$ 值相匹配, 证实了地下水的 B 来自于人类活动, 并且随着废水排放的停止, 地下水的 B 浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值有恢复至污染前的趋势。Nigro 等^[25, 62]利用 B 同位素对意大利中部某垃圾填埋场的地下水污染进行示踪, 发现未受污染地下水(19.31‰)与受污染地下水(4.37‰ ~ 9.41‰)的 $\delta^{11}\text{B}$ 值差异较大, 说明地下水的污染源为垃圾填埋场的渗滤液。Cary 等^[63]在突尼斯卡本半岛的研究表

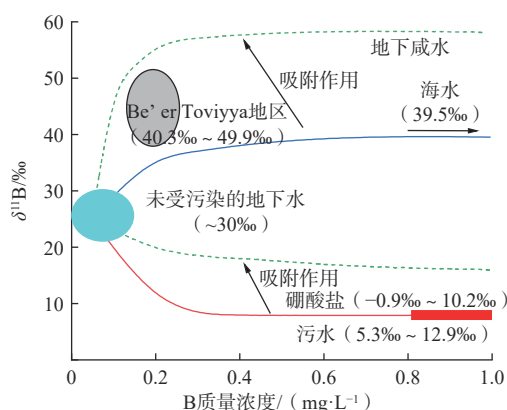


图2 未受污染地下水与污染源之间 $\delta^{11}\text{B}$ -B 混合曲线 (据文献 [18] 修改)

Fig. 2 The $\delta^{11}\text{B}$ -B mixing liners between boron in the uncontaminated groundwater and other pollution sources (modified after Ref. [18])

明, 经处理废水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $10.7\text{‰} \sim 13.9\text{‰}$, 部分井中地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值在过去 2 a 内发生显著变化, 由原先的大于 30‰ 降低至 $17\text{‰} \sim 21\text{‰}$, 说明地下水受到废水渗透回灌的影响。Venturi 等 [64] 对意大利阿雷佐地区地下水 B 同位素进行分析, 该地区地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围很大 ($-11.5\text{‰} \sim 14.5\text{‰}$), 可分为“ $\delta^{11}\text{B} < -5\text{‰}$ 且 $\rho(\text{B})/\rho(\text{Cl})$ (ρ 为质量浓度) < 0.01 ”和“ $\delta^{11}\text{B} > 10\text{‰}$ 且 $\rho(\text{B})/\rho(\text{Cl}) > 0.02$ ”2 个端元, 而 2 个端元都有向工业浸出液接近的趋势, 因此工业废料是地下水最可能的污染源。

此外, 由于 B 同位素是硝酸盐的共同迁移体且在硝化/反硝化过程中不发生分馏 [65], 因此还可用于示踪地下水的硝酸盐污染 [66]。由于粪便和污水来源的硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值高度重合不易区分 [61], 而粪便和污水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值区别显著, 因此将 $\delta^{11}\text{B}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}$ 值结合使用, 可以很好地判别降水、化肥、粪便、污水等其中的硝酸盐来源 (图 3) [66-67]。

B 同位素在地下水污染示踪方面的应用已比较成熟, 但仍存在一定的自身局限性。一方面, B 可通过黏土矿物吸附形成高达 20‰ 的分馏 [18] (图 2), 从而使地下水 ^{11}B 相对富集, 改变受污染地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 给污染源溯源工作带来困难。另一方面, 地下水的 B 浓度往往不高, 而低 B 浓度样品的同位素测试精度相对较差, 也给地下水污染示踪的准确度造成影响 [69]。因此, 为了更加全面地认识污染过程, 近年来 B 同位素与其他指示因子 (如稳定同位素、卤化物等) 联合使用 [70], 结合数学统计分析和模型优化的方法 [61], 很好地减少了污染示踪的不确定性。目前, B 同位素与新污

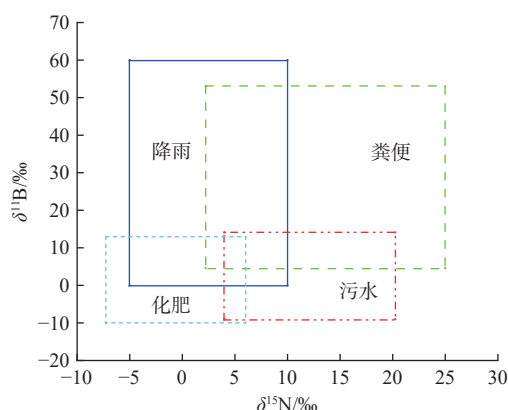


图3 不同来源硝酸盐 $\delta^{11}\text{B}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 分布范围 (据文献 [61, 66-68] 修改)

Fig. 3 Ranges of $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate from different sources (modified after Ref. [61, 66-68])

染物 (如人造甜味剂、药品等) 相结合用于地下水污染示踪的研究相对较少。已有研究将 B 同位素与卡马西平 (抗癫痫药物) 结合 [63], 成功评估了废水的来源以及其与地下水的混合作用。未来可加强 B 同位素与新污染物的结合使用, 或可成为一种研究污染物来源的有效手段。

3.2 海水入侵

海水入侵是指沿海地区含水层中咸淡水界面向陆地方向移动的现象, 一般通过测量地下水 Cl 浓度来识别海侵程度, 然而 Cl 的来源众多, 容易受沉积物溶蚀、废水入渗等过程影响 [60]。海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值非常稳定 (约为 39.5‰), 往往显著高于地下水 (图 1)。当发生海水入侵时, 地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值因受海水混合而升高, 从而高于当地地下水背景值, 图 2 中 Be'er Toviyya 地区地下水的高 $\delta^{11}\text{B}$ 值就体现了海水入侵导致的地下水咸化 [18]。因此 B 同位素能很好地用于示踪海水入侵, 甚至能量化海水入侵的程度 [71]。需要注意的是, 在利用 B 同位素示踪海水入侵时, 要综合考虑地下水中各离子的化学特征, 有时水体的 $\delta^{11}\text{B}$ 值确实出现上升现象, 但 $\rho(\text{Cl})/\rho(\text{B})$ 过低, 因此并非是海水入侵导致的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化 [72]。

Vengosh 等 [73] 将以色列阿什杜德港口滨海含水层中地下淡水、地下咸水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与当地污水 $\delta^{11}\text{B}$ 值进行对比, 发现该地区地下水中的盐分主要来源于海水入侵, 与污水排放无关。Xiao 等 [9] 和 He 等 [74] 利用 B 同位素和氢氧同位素研究了山东莱州湾地区松散含水层地下水, 结果表明地下水过度开采导致的海水入侵使地下水的 Cl 浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值都显著升高。Morell 等 [19] 利用 B 同位素对西班牙东南部含水层进行了研究,

发现安达拉克斯三角洲附近水样 $\delta^{11}\text{B}$ 值高达 35‰ ~ 37‰, 与海水 $\delta^{11}\text{B}$ 值非常接近, 指示了海水入侵的显著影响。Hogan 等^[75] 在利用 B、Li 同位素研究纽约斯塔滕岛垃圾填埋场含水层环境时, 发现该地区地下水受海水影响从而表现出明显的混合趋势, 当海水混合比例超过 30% 时, 受影响地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与海水相差 1‰ 以内。还有研究者利用 B 同位素研究海水入侵过程中硝酸盐污染物的输入, Tamborski 等^[76] 在纽约长岛湾利用 B、N、O 同位素成功识别了向大型潮汐河口排泄的海底地下水中硝酸盐的来源。

此外, 与示踪海水入侵相似, 近年来 B 同位素也用于示踪盐湖与地下水的相互作用。例如, Zhang 等^[51] 发现巴丹吉林沙漠南苏木加兰湖西侧地下水盐分较高, 且其 $\delta^{11}\text{B}$ 值(18.3‰)显著高于地下淡水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(4.0‰), 与盐湖水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(12.7‰)相近, 地下咸水的高 $\delta^{11}\text{B}$ 值受混合作用和方解石沉淀控制, B、H、O 同位素特征共同说明了地下咸水是地下淡水与盐湖混合的产物。

在利用 B 同位素示踪海水入侵时, 必须考虑(解)吸附、溶解/沉积等过程对 B 同位素分馏的影响。Pennisi^[77] 等对意大利 Cornia 平原地下水进行水化学和 B 同位素研究发现, 海水入侵导致地下水主要阴离子由 HCO_3^- 向 Cl^- 转变, 但 $\delta^{11}\text{B}$ 值却在逐渐减小, 主要是由于海水入侵促进了沉积物中 B 的解吸。因此, 在示踪海水入侵时, 需要结合 B 同位素在各个过程中的分馏规律对示踪结果进行矫正。

3.3 矿物风化

在矿物风化过程中, 水体中的 B 同位素值发生显著变化。现代海洋碳酸盐沉积岩 $\delta^{11}\text{B}$ 值范围为 8‰ ~ 34‰, 非海相蒸发岩为 -32‰ ~ 8‰, 海相蒸发岩为 18‰ ~ 32‰^[78], 大陆地壳的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-10\text{‰} \pm 2\text{‰}$ ^[79], 因此 B 同位素可以作为矿物风化的良好示踪剂^[33]。研究者们对河流 B 同位素特征做了大量的研究工作, 揭示了世界各地河流流域的侵蚀风化^[80]。

地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值可以用来揭示含水层中的硅酸盐矿物风化。当硅酸盐矿物风化时, ^{10}B 被优先释放进入地下水, 导致水体 $\delta^{11}\text{B}$ 值下降。Negrel 等^[81] 在法属圭亚那的研究表明, 地下水中碳酸氢根离子与阳离子总和的正相关性, $\rho(\text{B})/\rho(\text{HCO}_3^-)$ 的比值, $\delta^{11}\text{B}$ 值与 pH 值的负相关性指示着硅酸盐矿物风化作用, 此外, 雨水入渗形成的水-岩相互作用时间较短的地下水具有低 B 浓度和高 $\delta^{11}\text{B}$ 值的特征, 而地下水 ^{10}B 的逐渐富集($\delta^{11}\text{B}$ 值的下降)则指示了硅酸盐风化作用程度的增

强。André 等^[82] 发现, 法国阿基坦盆地含水层的 $\delta^{11}\text{B}$ 值较低(-3.15‰ ~ 2.00‰), 据此可以推断 B 来自硅酸盐矿物的蚀变。

此外, B 通过原生矿物的溶解被释放进入水圈后, 可被纳入黏土矿物和无定形铁氢氧化物等次生固相中^[80]。次生相对 ^{10}B 具有更强的亲和力, 在其形成过程中会发生显著的 B 同位素分馏, 从而使水体中 $\delta^{11}\text{B}$ 值升高。因此, B 同位素还能反映出不同的硅酸盐矿物风化条件。Rose 等^[14] 报告了喜马拉雅地区硅酸盐矿物不全等溶解导致的较大的 B 同位素分馏($\delta^{11}\text{B}$ 最高达 24‰), 并且指出不全等溶解过程中 B 同位素分馏程度与水体 pH 值呈负相关关系。Meredith 等^[83] 对澳大利亚达令河流域冲积含水层的研究表明, 硅酸盐矿物原生风化和次生矿物表面的吸附可以共同解释地下水中极高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(44.4‰ ~ 53.9‰), 当地受限的水循环条件利于 B 的积累和 B 同位素分馏, 这也是已有报道中最高的地下水 $\delta^{11}\text{B}$ 值之一。

近年来, 人工智能技术被应用于水文地质研究中。Hou 等^[84] 利用人工智能识别方法对汾河河水的水化学和 B 同位素特征进行了研究, 成功识别出硅酸盐风化在旱雨两季对河水 B 浓度贡献率的差异。随着人工智能技术的发展, 未来可进一步将 B 同位素与人工智能技术相结合, 可更高效、准确地进行矿物风化和物源溯源研究。

3.4 在地热水研究中的应用

地热水是一种理想的清洁能源。地热水的 B 质量浓度变化范围很大, 从低于 1 mg/L 到高于 1 000 mg/L, 但总体而言地热水具有 B 浓度较高的特点^[85]。一般认为地热水中 B 的来源与岩石的淋滤密切相关, 因此其 $\delta^{11}\text{B}$ 值主要受控于原岩的 B 同位素特征^[23]。地热水还显著地影响河流和海洋的 B 特征, 新生代以来海洋 $\delta^{11}\text{B}$ 值的增加可能与全球地热活动的减弱密切相关^[32]。B 同位素在地热水中主要用于研究气-液分离过程、识别地热水 B 的物质来源、判别地热水与围岩相互作用过程、指示热储温度变化等^[22, 26]。

由于地热水温度、压力变化大, 因此地热水中 B 的分馏受气-液分离的显著影响。在气-液分离过程中, ^{11}B 倾向于挥发进入蒸汽相, ^{10}B 倾向于残留在液相中。研究表明, 温度为 150 ~ 250 °C 时, 气-液分离导致气相 $\delta^{11}\text{B}$ 值比液相高 1‰ ~ 3‰^[86]。Purnomo 等^[72] 对印度尼西亚爪哇地区地热水的研究显示, 地热水 $\delta^{11}\text{B}$ 值比蒸汽低 3.8‰, 体现了气-液分离对地热系统 B 同位素的影响。

吕苑苑等^[21]对滇藏地热带 93 份水样进行 B 同位素测定, 发现 $\delta^{11}\text{B}$ 值范围为 $-16.0\text{‰} \sim 13.1\text{‰}$, B 与 $\delta^{11}\text{B}$ 值呈现出二元混合关系, 结合当地物源 $\delta^{11}\text{B}$ 特征发现, 地热水的 B 主要来自于海相碳酸盐岩和富 B 的岩浆岩。Battistel 等^[87]在意大利 Cimino-Vico 火山区的研究显示, 淡水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与火山盖层相似, 而地热水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与中生代储层岩石不匹配, 反映了流体上升过程中次生硼矿物的溶蚀, 缓慢而曲折的上升过程促进了 B 的淋滤。Tan 等^[88]借助 $c(\text{B})/c(\text{Na})$ 、 $c(\text{Sr})/c(\text{Ca})$ 、 $c(\text{B})/c(\text{Ca})$ (c 为物质的量浓度) 以及 B 同位素对贵德盆地地热水展开研究, 发现硅酸盐溶解是 B 释放的主要过程, 还识别出碳酸盐共沉淀和气-液分离对 B 的去除过程。

矿物溶解和(解)吸附过程导致的 B 同位素分馏具有温度依赖性^[34], 地热水较高的温度增强了地下水与岩石的相互作用, 从而导致水体 $\delta^{11}\text{B}$ 值的降低^[53]。Xing 等^[22]对青海贵德盆地地热水的 B 同位素测试结果显示, 随着地下水温度的升高, 解吸附和硅酸盐风化均增强, 热储温度与地热水 $\delta^{11}\text{B}$ 值呈显著的负相关, 因此 B 同位素具备指示地热水热储温度的能力。

随着地热水开发利用程度的提升, 富 B 地热水排放对地热区环境的污染也更加严峻^[85], 对当地居民的健康构成了威胁。现阶段对地热水中 B 的来源研究不够系统, 对 B 污染造成的负面影响认识不足, 因此, 未来需要利用 B 同位素技术加强对富 B 地热水排放的污染问题的研究。

3.5 在高氟、高砷地下水研究中的应用

地下水中的氟超标和砷超标问题严重影响着人们的用水安全, 现已成为学术界广泛关注的全球性环境地质问题。利用地下水中的 B 同位素特征可以很好地示踪水文地球化学过程, 从而进一步分析这些过程对氟、砷富集的贡献, 为高氟、高砷地下水的形成提供证据^[8, 22]。

氟(F)是人体所需的化学元素, 但长期摄入过量的氟会导致地氟病^[89], 我国《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)^[90]规定饮用水 F 质量浓度不得高于 1.0 mg/L 。当地下水中同时富 B、F, 且总 F 浓度大于总 B 浓度时, 会形成一定量稳定的四面体氟硼络合物^[91]。Zango 等^[92]在加纳东北部的研究发现, 当地地下水 B 和 F 浓度显著超标, 二者都受控于碳酸盐岩风化、离子交换及蒸发作用。Thapa 等^[93]对印度西孟加拉邦地下水的研究发现, F 的浓度与 B 的浓度表现出强烈正相关, 表明二者具有相似的来源。邢世平等^[94]

在青海东部的研究指出, 当地高氟地下水受矿物溶解、方解石沉淀、解吸附等水文地球化学过程控制, 该学者对地下水 B 同位素的研究也指出, B 同位素能指示含水层中发生的矿物风化和解吸附等过程^[22]。因此, B 同位素可以用于示踪高氟地下水的形成。此外, 前人研究指出, 地热水有 B 浓度较高的特点, 且往往也同时富集 F^[85]。特殊的 pH 值和水温条件导致高氟地热水的 B 同位素组成与其他高氟地下水不同^[8], 因此可以通过 $\delta^{11}\text{B}$ 值对高氟水的来源进行区分, 从而有助于深入理解高氟地下水的形成机制。

砷(As)是一种有毒元素, 岩石和矿物中的砷通过水文地球化学过程进入地下水中^[95], 我国《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)规定饮用水 As 质量浓度不得高于 $10 \mu\text{g/L}$ 。地下水中 As 主要以 As(III)和 As(V)的络阴离子形式存在, As(III)的毒性比 As(V)更大^[96]。在还原环境中, 地下水 pH<7 的情况下, As(III)几乎都以不带电的 H_3AsO_3^0 形式存在; 在 pH=8.2 时, H_3AsO_3^0 和 H_2AsO_3^- 分别占总 As(III)的 90% 和 10%; 在高 pH 条件下 (pH>10), As(III)主要以 H_2AsO_3^- 的形式存在^[97]。因此, As(III)在地下水中的变化规律与 B 相似, 二者同为偏保守组分, 在水文地球化学过程中具有类似的变化过程^[98]。Yuce 等^[99]对土耳其 Kirka 省某矿区地下水 As 和 B 的特征进行研究, 结果表明 As 的浓度与 B 的浓度之间存在显著的正相关, As 可以作为 B 的示踪剂。Kouras 等^[100]在希腊哈尔基季基半岛发现 As 浓度高的井 B 浓度往往也较高, 表明二者有共同的地质起源。Deng 等^[101]在内蒙古河套盆地的研究显示, 在以 Na^+ 和 HCO_3^- 为主的地下水中, As、B 同时富集, 在碱性环境下 As 从矿物表面被解吸附释放到地下水中, B 则与 HCO_3^- 竞争吸附同样被释放进入地下水。Xiao 等^[32]发现雅鲁藏布江河水 $\delta^{11}\text{B}$ 值较低, 而当地地热水具有高 B、低 $\delta^{11}\text{B}$ 的特点, 因此河水的 B 来源于地热水, 同时河水中 As 的浓度与 B 的浓度具有正相关性, 因此 As 浓度的升高也与地热水输入有关。Xing 等^[22]对青海贵德盆地地下水的研究显示, 地下水中的 As 浓度与 B 浓度呈正相关、与 $\delta^{11}\text{B}$ 值呈负相关, B 同位素特征可以揭示含水层中发生的硅酸盐矿物风化和解吸附过程, 从而证明硅酸盐矿物风化和解吸附是 As 富集的重要过程。

B 同位素能够作为水文地球化学过程的示踪剂, 可以用来分析水文地球化学过程对地下水中 F 和 As 的释放、迁移、富集的影响。然而, 当前 B 同位素方

法在高氟、高砷地下水研究中的应用还相对较少。河套盆地、大同盆地、松嫩平原等是我国典型的高氟、高砷地下水区,笔者认为在这些典型地区将 B 同位素与水化学及其他同位素方法相结合,可以有效地揭示高氟、高砷地下水的形成机理,为地下水资源管理提供参考,并促进 B 同位素地球化学技术的应用与发展。

4 总结与展望

随着 B 同位素测试技术的发展, B 同位素在地下水研究中的应用也逐渐成熟。本文综述了 B 同位素分馏原理及 B 同位素在地下水研究中的应用进展, B 同位素现已被广泛应用于地下水污染,海水入侵,矿物风化以及地热水、高氟、高砷地下水等研究中。基于现有研究,笔者认为在地下水 B 同位素研究领域可进一步加强以下几个方面的工作:

(1) 加强对地下水 B 同位素分馏理论和分馏规律的研究。通过野外数据、试验模拟、软件模拟等多种方式,定量计算 B 同位素在不同水文地球化学过程中的分馏规律及不同过程的贡献比例,识别地下水 B 同位素“负分馏”特征及其对水文地球化学示踪造成的影响。综合前人研究数据,揭示不同构造、地质背景、沉积环境、水文地质条件下地下水系统的 B 同位素特征和分馏规律。

(2) 加强对 B 同位素与多同位素指标的综合应用。B 同位素可以示踪和反演部分水文地球化学过程,但对于更为复杂的情况还远远不够,将 B 同位素方法与其他多种指示因子搭配使用可以减少不确定性,从不同的角度对水文地球化学过程进行综合的解读和判断。今后,应该将 $\delta^{11}\text{B}$ 与 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 、 $\delta^7\text{Li}$ 等同位素相联合,结合数学统计分析和模型优化等手段,量化不同水文地球化学过程对目标组分迁移转化的贡献,为地下水有害组分的形成机制提供新证据,从而有助于更好地管理地下水资源,制定相应的污染防治措施,保障人们的用水安全。

(3) 加强对富 B 地热水排放的污染治理研究。富 B 地热水的排放可能污染地热区的水环境和土壤环境,对当地居民和动植物造成危害。对典型地热区的地热水、地表水及沉积物进行取样,分析 B 浓度、B 同位素组成及其变化趋势,确定不同环境条件的地热水 B 端元,定量评估富 B 地热水排放对环境的负面影响,研发相应的 B 污染处理技术,并提出相应的污染处理对策,确保地热开采区的生态环境安全。

参考文献 (References):

- [1] 肖荣阁,大井隆夫,蔡克勤,等. 硼及硼同位素地球化学在地质研究中的应用 [J]. 地学前缘, 1999, 6(2): 361 - 368. [XIAO Rongge, TAKAO Oi, CAI Keqin, et al. Application of boron and boron isotope geochemistry in the study of geological process [J]. Earth Science Frontiers, 1999, 6(2): 361 - 368. (in Chinese)]
- [2] IUPAC. Isotopic compositions of the elements 1989[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1991, 63(7): 991 - 1002.
- [3] CATANZARO E J, CHAMPION C E, GARMER E L, et al. Boron: Isotopic and assay standard reference material[J]. U. S. National Bureau Standards Special Publication, 1970, 260(17): 70.
- [4] 肖应凯,魏海珍,尹德忠. 盐湖硼氯同位素地球化学研究进展 [J]. *盐湖研究*, 2000, 8(1): 30 - 40. [XIAO Yingkai, WEI Haizhen, YIN Dezhong. Progress on isotopic geochemistry of boron and chlorine in salt lakes[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2000, 8(1): 30 - 40. (in Chinese with English abstract)]
- [5] XIAO Jun, XIAO Yingkai, JIN Zhangdong, et al. Boron isotope variations and its geochemical application in nature[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2013, 60(4): 431 - 447.
- [6] INGRAM M G. The isotopic constitution of tungsten, silicon, and boron[J]. *Physical Review*, 1946, 70(9/10): 653 - 660.
- [7] 肖军,贺茂勇,肖应凯,等. 硼同位素地球化学应用研究进展 [J]. *海洋地质前沿*, 2012, 28(9): 20 - 33. [XIAO Jun, HE Maoyong, XIAO Yingkai, et al. Progress of geochemical application of boron isotope[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2012, 28(9): 20 - 33. (in Chinese with English abstract)]
- [8] 张卓,柳富田,陈社明. 氢氧、锶钙和锂硼同位素在高氟地下水研究中的应用 [J]. *华北地质*, 2023, 46(3): 49 - 56. [ZHANG Zhuo, LIU Futian, CHEN Sheming. Review on the application of H, O, Sr, Ca, Li and B isotopes in the research of high-fluoride groundwater[J]. *North China Geology*, 2023, 46(3): 49 - 56. (in Chinese with English abstract)]
- [9] XIAO Yingkai, YIN Dongzhi, LIU Weiguo, et al. Boron isotope method for study of seawater intrusion[J]. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2001, 44(1): 62 - 71.
- [10] SPIVACK A J, EDMOND J M. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust[J]. *Geochimica*

- et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(5): 1033 – 1043.
- [11] YOU C F, SPIVACK A J, GIESKES J M, et al. Experimental study of boron geochemistry: Implications for fluid processes in subduction zones[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(12): 2435 – 2442.
- [12] MATHER J D, PORTEOUS N C. The geochemistry of boron and its isotopes in groundwaters from marine and non-marine sandstone aquifers[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(7/8): 821 – 834.
- [13] ZHAO Zhiqi, LIU Congqiang. Anthropogenic inputs of boron into urban atmosphere: Evidence from boron isotopes of precipitations in Guiyang City, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(34): 4165 – 4171.
- [14] ROSE E F, CHAUSSIDON M, FRANCE-LANORD C. Fractionation of boron isotopes during erosion processes: The example of Himalayan Rivers[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(3): 397 – 408.
- [15] LEMARCHAND D, GAILLARDET J. Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 245(1/2): 174 – 189.
- [16] PENNISI M, GONFIANTINI R, GRASSI S, et al. The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy)[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(4): 643 – 655.
- [17] XIAO Yingkai, SUN Dongping, WANG Yunhui, et al. Boron isotopic compositions of brine, sediments, and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(4): 1561 – 1568.
- [18] VENGOSH A, HEUMANN K G, JURASKE S, et al. Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(11): 1968 – 1974.
- [19] MORELL I, PULIDO-BOSCH A, SÁNCHEZ-MARTOS F, et al. Characterization of the salinisation processes in aquifers using boron isotopes: Application to south-eastern Spain[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2008, 187(1): 65 – 80.
- [20] NÉGREL P, MILLOT R, GUERROT C, et al. Heterogeneities and interconnections in groundwaters: Coupled B, Li and stable-isotope variations in a large aquifer system (Eocene sand aquifer, southwestern France)[J]. *Chemical Geology*, 2012, 296: 83 – 95.
- [21] 吕苑苑, 郑绵平, 赵平, 等. 滇藏地热带地热水硼同位素地球化学过程及其物源示踪 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(9): 1968 – 1979. [LYU Yuanyuan, ZHENG Mianping, ZHAO Ping, et al. Geochemical progresses and origin of boron isotopes in geothermal water in the Yunnan-Tibet geothermal zone[J]. *Scientia Sinica (Terrae)*, 2014, 44(9): 1968 – 1979. (in Chinese with English abstract)]
- [22] XING Shiping, GUO Huaming, SUN Xinmiao, et al. Temperature-induced arsenic accumulation in groundwater from Pliocene aquifers of a semiarid continental basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 343: 98 – 114.
- [23] MILLOT R, NÉGREL P, PETELET-GIRAUD E. Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France)[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(11): 2307 – 2325.
- [24] 张天睿, 汤书婷, 颜妍, 等. 地下水样品中硼同位素组成的测定 [J]. *世界核地质科学*, 2020, 37(2): 120 – 125. [ZHANG Tianrui, TANG Shuting, YAN Yan, et al. Determination of boron isotopic composition in groundwater samples[J]. *World Nuclear Geoscience*, 2020, 37(2): 120 – 125. (in Chinese with English abstract)]
- [25] NIGRO A, SAPPÀ G, BARBIERI M. Application of boron and tritium isotopes for tracing landfill contamination in groundwater[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172: 101 – 108.
- [26] 袁建飞, 邓国仕, 郑万模. 硼及硼同位素地球化学在地热研究中的应用 [J]. *四川地质学报*, 2017, 37(4): 686 – 691. [YUAN Jianfei, DENG Guoshi, ZHENG Wanmo. The application of boron and its isotopic geochemistry to the study of geothermal process[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2017, 37(4): 686 – 691. (in Chinese with English abstract)]
- [27] SU Chunming, SUAREZ D L. Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(2): 302 – 311.
- [28] KAKIHANA H, KOTAKA M, SATOH S, et al. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1977, 50(1): 158 – 163.
- [29] OI T, NOMURA M, MUSASHI M, et al. Boron isotopic compositions of some boron minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(12): 3189 – 3195.
- [30] TIREZ K, BRUSTEN W, WIDORY D, et al. Boron

- isotope ratio ($\delta^{11}\text{B}$) measurements in water framework directive monitoring programs: Comparison between double focusing sector field ICP and thermal ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(7): 964 – 974.
- [31] GU Huanen, MA Yunqi, PENG Zhangkuang, et al. Influence of polyborate ions on the fractionation of B isotopes during calcite deposition[J]. *Chemical Geology*, 2023, 622: 121387.
- [32] XIAO Jun, ZHAO Zhiqi, BOUCHEZ J, et al. Geothermal input significantly influences riverine and oceanic boron budgets[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2023, 621: 118397.
- [33] GAILLARDET J, LEMARCHAND D. Boron in the weathering environment[M]//Advances in Isotope Geochemistry. Cham: Springer International Publishing, 2017: 163-188.
- [34] SAFFER D M, KOPF A J. Boron desorption and fractionation in subduction zone fore arcs: Implications for the sources and transport of deep fluids[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(12): 4992 – 5008.
- [35] XIAO Yingkai, WANG Lan. The effect of pH and temperature on the isotopic fractionation of boron between saline brine and sediments[J]. *Chemical Geology*, 2001, 171(3/4): 253 – 261.
- [36] KÖSTER M H, WILLIAMS L B, KUDEJOVA P, et al. The boron isotope geochemistry of smectites from sodium, magnesium and calcium bentonite deposits[J]. *Chemical Geology*, 2019, 510: 166 – 187.
- [37] WEI Haizhen, JIANG Shaoyong, TAN Hongbing, et al. Boron isotope geochemistry of salt sediments from the Dongtai salt lake in Qaidam Basin: Boron budget and sources[J]. *Chemical Geology*, 2014, 380: 74 – 83.
- [38] ZHANG Xiangru, LI Qingkuan, QIN Zhanjie, et al. Boron isotope geochemistry of a brine-carbonate system in the Qaidam Basin, Western China[J]. *Sedimentary Geology*, 2019, 383: 293 – 302.
- [39] 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): 1 – 5.
- [40] KEREN R, MEZUMAN U. Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1981, 29(3): 198 – 204.
- [41] LEMARCHAND E, SCHOTT J, GAILLARDET J. How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 260(1/2): 277 – 296.
- [42] LEMARCHAND E, SCHOTT J, GAILLARDET J. Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(14): 3519 – 3533.
- [43] XIAO Yingkai, LI Shizhen, WEI Haizhen, et al. An unusual isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate precipitated from seawater and saline water[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2006, 49(5): 454 – 465.
- [44] 卢胜城, 韩凤清, 马云麒, 等. 柴达木盆地盐湖卤水及其沉积物硼同位素地球化学研究进展 [J]. *盐湖研究*, 2020, 28(4): 112 – 124. [LU Shengcheng, HAN Fengqing, MA Yunqi, et al. Review of boron isotopic geochemistry of brines and their sediments in salt lakes, Qaidam Basin[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2020, 28(4): 112 – 124. (in Chinese with English abstract)]
- [45] VENGOSH A, KOLODNY Y, STARINSKY A, et al. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(10): 2901 – 2910.
- [46] 肖军, 肖应凯, 刘丛强, 等. 硼掺入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形式及机理 [J]. *地学前缘*, 2012, 19(4): 173 – 182. [XIAO Jun, XIAO Yingkai, LIU Congqiang, et al. The incorporation species and mechanism of boron into $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(4): 173 – 182. (in Chinese with English abstract)]
- [47] ZHENG Zhaoxian, ZHANG Hongda, CHEN Zongyu, et al. Hydrogeochemical and isotopic indicators of hydraulic fracturing flowback fluids in shallow groundwater and stream water, derived from dameigou shale gas extraction in the northern Qaidam Basin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 5889 – 5898.
- [48] RAVENSCROFT P, MCARTHUR J M. Mechanism of regional enrichment of groundwater by boron: The examples of Bangladesh and Michigan, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(9): 1413 – 1430.
- [49] 程东升, 朱端卫, 刘武定. 温度对硼在三种矿物上吸附—解吸特性的影响 [J]. *土壤学报*, 2002, 39(6): 822 – 829. [CHENG Dongsheng, ZHU Duanwei, LIU Wuding. Effects of temperature on characteristics of boron adsorption-desorption by minerals[J]. *Acta*

- Pedologica Sinica*, 2002, 39(6): 822 – 829. (in Chinese with English abstract)]
- [50] BARTH S R. Geochemical and boron, oxygen and hydrogen isotopic constraints on the origin of salinity in groundwaters from the crystalline basement of the Alpine Foreland[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(7): 937 – 952.
- [51] ZHANG Xiaolang, LUO Xin, JIAO Jiujiu, et al. Hydrogeochemistry and fractionation of boron isotopes in the inter-dune aquifer system of Badain Jaran Desert, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 595: 125984.
- [52] SCHMITT A D, VIGIER N, LEMARCHAND D, et al. Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2012, 344(11/12): 704 – 722.
- [53] YU Xiaocan, LIU Chenglin, WANG Chunlian, et al. Origin of geothermal waters from the Upper Cretaceous to Lower Eocene strata of the Jiangling Basin, South China: Constraints by multi-isotopic tracers and water-rock interactions[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 124: 104810.
- [54] ZHENG Zhaoxian, ZHANG Yan, LI Bingyan. Sensitivity assessment of boron isotope as indicator of contaminated groundwater for hydraulic fracturing flowback fluids produced from the dameigou shale of the northern Qaidam Basin[J]. *Sustainability*, 2023, 15(6): 5481.
- [55] 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.
- [56] 文静, 邓天龙, 王士强, 等. 东台吉乃尔盐湖夏季卤水变温蒸发实验研究 [J]. *盐业与化工*, 2011, 40(1): 22 – 26. [WEN Jing, DENG Tianlong, WANG Shiqiang, et al. Caloric evaporation test for the summer salt lake brine in the Dongtaijilaier salt lake[J]. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2011, 40(1): 22 – 26. (in Chinese with English abstract)]
- [57] Lu Hsuehyu. Hydrochemistry and boron isotopes as natural tracers in the study of groundwaters from North Chianan Plain, Taiwan[J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2014, 50(1): 18 – 32.
- [58] XIAO Yingkai, VOCKE R D, SWIHART G H, et al. Boron volatilization and its isotope fractionation during evaporation of boron solution[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(24): 5203 – 5207.
- [59] BARTH S. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater [J]. *Water Research*, 1998, 32(3): 685 – 690.
- [60] 张崇耿, 肖应凯. 硼同位素分馏及其在环境研究中的应用 [J]. *盐湖研究*, 2002, 10(2): 54 – 60. [ZHANG Chonggeng, XIAO Yingkai. Boron isotope fractionation and its application in environmental study[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2002, 10(2): 54 – 60. (in Chinese with English abstract)]
- [61] 王会霞, 史浙明, 姜永海, 等. 地下水污染识别与溯源指示因子研究进展 [J]. *环境科学研究*, 2021, 34(8): 1886 – 1898. [WANG Huixia, SHI Zheming, JIANG Yonghai, et al. Research progress on indicator of groundwater pollution identification and traceability[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(8): 1886 – 1898. (in Chinese with English abstract)]
- [62] NIGRO A, SAPP A G, BARBIERI M. Boron isotopes in groundwater: Evidence from contamination and interaction with terrigenous–evaporitic sequence, east-central Italy[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2018, 18(4): 343 – 350.
- [63] CARY L, CASANOVA J, GAALOU N, et al. Combining boron isotopes and carbamazepine to trace sewage in salinized groundwater: A case study in cap bon, Tunisia[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 34: 126 – 139.
- [64] VENTURI S, VASELLI O, TASSI F, et al. Geochemical and isotopic evidences for a severe anthropogenic boron contamination: A case study from castelluccio (Arezzo, central Italy) [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63: 146 – 157.
- [65] SEILER R L. Combined use of ^{15}N and ^{18}O of nitrate and ^{11}B to evaluate nitrate contamination in groundwater[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(9): 1626 – 1636.
- [66] BRIAND C, PLAGNES V, SEBILO M, et al. Combination of nitrate (N, O) and boron isotopic ratios with microbiological indicators for the determination of nitrate sources in karstic groundwater[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 10(5): 365.
- [67] 马宝强, 王潇, 汤超. 多种环境示踪剂在识别地下水硝酸盐来源方面的应用 [J]. *环境科技*, 2021, 34(6): 37 – 40. [MA Baoqiang, WANG Xiao, TANG Chao. Application of various environmental tracers in identifying nitrate sources of groundwater[J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 34(6):

- 37 – 40. (in Chinese with English abstract)]
- [68] XUE Dongmei, BOTTE J, DE BAETS B, et al. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface and groundwater[J]. *Water Research*, 2009, 43(5): 1159 – 1170.
- [69] MARTIN C, PONZEVEA E, HARLOW G. In situ lithium and boron isotope determinations in mica, pyroxene, and serpentine by LA-MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2015, 412: 107 – 116.
- [70] ÁLVAREZ-AMADO F, TARDANI D, POBLETE-GONZÁLEZ C, et al. Hydrogeochemical processes controlling the water composition in a hyperarid environment: New insights from Li, B, and Sr isotopes in the salar de Atacama[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 835: 155470.
- [71] 肖应凯, SWIHART G H, 肖云, 等. 海水蒸发时蒸气相硼的浓度及硼同位素分馏研究 [J]. *盐湖研究*, 2001, 9(4): 15 – 23. [XIAO Yingkai, SWIHART G H, XIAO Yun, et al. A preliminary study of the boron concentration on vapor and the isotopic fractionation of boron during evaporation of seawater[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2001, 9(4): 15 – 23. (in Chinese with English abstract)]
- [72] PURNOMO B J, PICHLER T, YOU C F. Boron isotope variations in geothermal systems on Java, Indonesia[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2016, 311: 1 – 8.
- [73] VENGOSH A, SPIVACK A J, ARTZI Y, et al. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean Coast of Israel[J]. *Water Resources Research*, 1999, 35(6): 1877 – 1894.
- [74] HE Zekang, MA Chuanming, ZHOU Aiguo, et al. Using hydrochemical and stable isotopic ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{11}\text{B}$, and $\delta^{37}\text{Cl}$) data to understand groundwater evolution in an unconsolidated aquifer system in the southern coastal area of Laizhou Bay, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 90: 129 – 141.
- [75] HOGAN J F, BLUM J D. Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: A study at the fresh kills landfill, Staten Island, New York, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(4): 615 – 627.
- [76] TAMBORSKI J, BROWN C, BOKUNIEWICZ H, et al. Investigating boron isotopes for identifying nitrogen sources supplied by submarine groundwater discharge to coastal waters[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2020, 8: H033 – 13.
- [77] PENNISI M, BIANCHINI G, MUTI A, et al. Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater–aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy)[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(7): 1169 – 1183.
- [78] 刘丛强. 流体-岩石反应体系中的硼同位素地球化学 [J]. *地球化学*, 1996, 25(1): 93 – 100. [LIU Congqiang. Application of boron isotope geochemistry to water-rock interaction system[J]. *Geochimica*, 1996, 25(1): 93 – 100. (in Chinese with English abstract)]
- [79] CHAUSSIDON M, ALBARÈDE F. Secular boron isotope variations in the continental crust: An ion microprobe study[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 108(4): 229 – 241.
- [80] ERCOLANI C, LEMARCHAND D, DOSSETO A. Insights on catchment-wide weathering regimes from boron isotopes in riverine material[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 261: 35 – 55.
- [81] NEGREL P, PETELET-GIRAUD E, KLOPPMANN W, et al. Boron isotope signatures in the coastal groundwaters of French Guiana[J]. *Water Resources Research*, 2002, 38(11): 44 – 1-44-5.
- [82] ANDRÉ L, MANCEAU J C, BOURBON P, et al. Cyclic variations of sulfate and boron concentrations and isotopes in deep groundwaters in the Aquitaine Basin, France[J]. *Applied Geochemistry*, 2020, 123: 104818.
- [83] MEREDITH K, MORIGUTI T, TOMASCAK P, et al. The lithium, boron and strontium isotopic systematics of groundwaters from an arid aquifer system: Implications for recharge and weathering processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 112: 20 – 31.
- [84] HOU Gang, YAN Hui, YU Zhengzheng. Application of AI identification method and technology to boron isotope geochemical process and provenance tracing of water pollution in river basins[J]. *Sustainability*, 2023, 15(7): 5942.
- [85] 刘明亮, 正安婷, 尚建波, 等. 高温地热流体中硼的地球化学研究进展 [J]. *地球科学*, 2023, 48(3): 878 – 893. [LIU Mingliang, ZHENG Anting, SHANG Jianbo, et al. Progress in study of boron geochemistry in high temperature geothermal fluids[J]. *Earth Science*, 2023, 48(3): 878 – 893. (in Chinese with English abstract)]
- [86] LEEMAN W P, VOCKE R D, MCKIBBEN M A. Boron isotopic fractionation between coexisting vapor and

- liquid in natural geothermal systems[C]// 7th International Symp on Water-Rock Interaction. Park City : Int Assoc Geochem & Cosmochem, 1992: 1007-1010.
- [87] BATTISTEL M, HURWITZ S, EVANS W C, et al. The chemistry and isotopic composition of waters in the low-enthalpy geothermal system of Cimino-Vico Volcanic District, Italy[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2016, 328: 222 – 229.
- [88] TAN Ying, JIANG Xiaowei, JI Taotao, et al. Identifying the source and fate of boron in geothermal water: Evidence from B/Na and B isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 914: 169629.
- [89] 周媛, 闫瑞霞, 许蕊, 等. 水源性碘及氟对甲状腺疾病的影响 [J]. 中华地方病学杂志, 2019, 38(3): 249 – 252. [ZHOU Yuan, YAN Ruixia, XU Rui, et al. Effects of water-borne iodine and fluoride on thyroid diseases[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2019, 38(3): 249 – 252. (in Chinese with English abstract)]
- [90] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard for groundwater quality: GB/T 14848—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017. (in Chinese)]
- [91] LIU Mingliang, GUO Qinghai, LUO Li, et al. Environmental impacts of geothermal waters with extremely high boron concentrations: Insight from a case study in Tibet, China[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2020, 397: 106887.
- [92] ZANGO M S, SUNKARI E D, ABU M, et al. Hydrogeochemical controls and human health risk assessment of groundwater fluoride and boron in the semi-arid North East region of Ghana[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 207: 106363.
- [93] THAPA R, GUPTA S, KAUR H. Geochemical pathways of fluoride and boron in the alluvial aquifer of the dwarka river basin, India[J]. *Current Science*, 2020, 118(8): 1292.
- [94] 邢世平, 郭华明, 吴萍, 等. 化隆—循化盆地不同类型含水层组高氟地下水的分布及形成过程 [J]. 地学前缘, 2022, 29(3): 115 – 128. [XING Shiping, GUO Huaming, WU Ping, et al. Distribution and formation processes of high fluoride groundwater in different types of aquifers in the Hualong-Xunhua Basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(3): 115 – 128. (in Chinese with English abstract)]
- [95] 郭华明, 倪萍, 贾永锋, 等. 内蒙古河套盆地地表水-浅层地下水化学特征及成因 [J]. *现代地质*, 2015, 29(2): 229 – 237. [GUO Huaming, NI Ping, JIA Yongfeng, et al. Characteristics and their causes of surface water-groundwater geochemistry in the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. *Geoscience*, 2015, 29(2): 229 – 237. (in Chinese with English abstract)]
- [96] 贾永锋, 郭华明. 高砷地下水研究的热点及发展趋势 [J]. *地球科学进展*, 2013, 28(1): 51 – 61. [JIA Yongfeng, GUO Huaming. Hot topics and trends in the study of high arsenic groundwater[J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28(1): 51 – 61. (in Chinese with English abstract)]
- [97] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5): 517 – 568.
- [98] 刘明亮. 西藏典型高温水热系统中硼的地球化学研究 [D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2018. [LIU Mingliang. Boron geochemistry of the geothermal waters from typical hydrothermal systems in Tibet [D]. Wuhan: China University of Geosciences(Wuhan), 2018. (in Chinese with English abstract)]
- [99] YUCE G, UGURLUOGLU YASIN D. Assessment of an increase in boron and arsenic concentrations at the discharge area of Na-borate Mine (Kirka-Eskisehir, Turkey)[J]. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2012, 23(6): 703.
- [100] KOURAS A, KATSOYIANNIS I, VOUTSA D. Distribution of arsenic in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3): 890 – 899.
- [101] DENG Yamin, WANG Yanxin, MA Teng. Isotope and minor element geochemistry of high arsenic groundwater from Hangjinhouqi, the Hetao Plain, Inner Mongolia[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(4): 587 – 599.

编辑: 宗 爽