

硼同位素地球化学应用研究进展

肖 军¹, 贺茂勇¹, 肖应凯², 金章东¹

(1 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075;

2 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源与化学重点实验室, 西宁 810008))

摘 要:硼的 2 个稳定同位素(¹⁰B 和¹¹B)间较大的同位素相对质量差导致自然界明显的硼同位素分馏, 加上硼易溶于水和活泼的化学性质, 使其在不同的地质环境下具有不同的同位素组成。现已查明自然界硼同位素组成($\delta^{11}\text{B}$)的变化范围为 $-70\text{‰} \sim +75\text{‰}$ 。较负的 $\delta^{11}\text{B}$ 值见于非海相蒸发硼酸盐矿物和某些电气石, 而较正的 $\delta^{11}\text{B}$ 值见于盐湖卤水和蒸发海水。20 世纪 80 年代以来, 随着硼同位素测量方法的建立和改进, 硼同位素地球化学研究领域不断拓宽。目前, 硼同位素已成功地应用于判别沉积环境、示踪地下水污染、研究矿床成因、示踪海水入侵、重建古海洋与古气候条件和研究大陆化学风化等方面。综合概述了硼同位素的分馏机理、硼同位素在自然界的分布及其硼同位素在地球化学领域研究中取得的成果、最新进展以及研究中存在的问题, 以促进硼同位素地球化学研究在我国的进一步发展。

关键词:硼同位素; 同位素分馏; 地球化学; 研究进展

中图分类号: P597

文献标识码: A

硼的原子序数为 5, 是元素周期表中较轻的元素。硼有 2 个稳定同位素, 即¹⁰B 和¹¹B, 其自然丰度分别为 19.82% 和 80.18%^[1]。硼同位素组成通常以 $\delta^{11}\text{B}$ 表示: $\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = [({}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B})_{\text{样品}} / ({}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B})_{\text{标准}} - 1] \times 10^3$ 。其中, 硼同位素标准为美国国家标准与技术研究所(NIST)提供的 SRM951(硼酸), 其推荐的 ¹¹B/¹⁰B 比值为 $4.043\,62 \pm 0.001\,37$ 。¹⁰B 和¹¹B 间较大的同位素相对质量差导致自然界明显的硼同位素分馏, 加上硼易溶于水和具有活泼的化学性质, 使其在不同的地质环境下具有不同的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。现已查明的自然界 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围为 -70‰ ^[2] $\sim +75\text{‰}$ ^[3]。较负的 $\delta^{11}\text{B}$ 值见于非海相蒸发硼酸

盐矿物和某些电气石, 而较正的 $\delta^{11}\text{B}$ 值见于某些盐湖卤水和蒸发海水。早在 20 世纪 40 年代就有研究者利用 BF₃ 的气体质谱法(GSM)开始了对自然界中硼同位素组成变化的研究^[4]。但 BF₃ 质谱中的记忆效应严重影响了硼同位素的精确测定。20 世纪 60 年代, McMullen 等^[5]建立了 Na₂BO₂⁺热电离质谱技术, 但由于当时测量技术水平的限制, 自然界硼同位素分馏的存在未能得到广泛地应用。20 世纪 80 年代中期以来, 随着硼的分离和硼同位素的测量方法的建立^[6-8], 特别是 Xiao 等^[9]的 Cs₂BO₂⁺-石墨技术大大提高了硼同位素的分析精度, 使硼同位素地球化学研究进入到新的发展阶段。目前, 硼同位素已成功地应用于判别沉积环境、示踪环境污染、研究矿床成因、重建古海洋和古气候条件、示踪海水入侵和研究大陆化学风化等方面。硼同位素研究在我国开展的较晚, 现已逐步引起相关研究者的重视。笔者综合论述了硼同位素在地球化学研究领域所取得

收稿日期: 2012-02-28

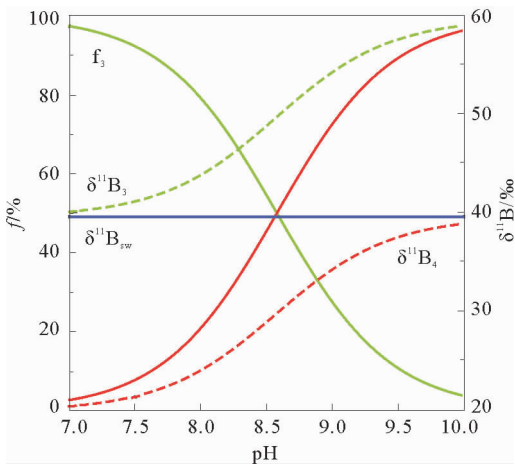
基金项目:国家自然科学基金(41003012, 41103008); 中国科学院“西部博士(Y129051293)”项目

作者简介:肖 军(1980—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事同位素地球化学研究工作。E-mail: xiaojun@ieecas.cn

的成果、最新进展及其存在的问题,以促进硼同位素地球化学研究在我国的进一步发展。

1 硼同位素的分馏机理

天然样品中硼被氧所束缚,形成 B—O 键。当硼浓度很低时,溶液中多核硼粒子是可以被忽略的,主要考虑 2 种单核粒子:B(OH)₃(硼酸,平面三角结构)和 B(OH)₄⁻(硼酸根离子,四面体结构)。硼没有价态的变化并且不参加氧化还原化学反应,自然界中硼同位素的分馏由样品中硼所处的结构比例所决定,即完全受控于体系中 B(OH)₃和 B(OH)₄⁻的相对含量,两者的含量主要由溶液的 pH 值和溶液中的硼浓度决定(图 1)。两者的平衡反应关系由下式表示:



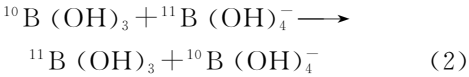
*f*₃ 和 *f*₄ 分别为溶液中 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻ 的分数,
δ¹¹B₃、δ¹¹B₄ 和 δ¹¹B_{sw} 分别为溶液中 B(OH)₃、
B(OH)₄⁻ 和现代海水的硼同位素组成

图 1 海水中 B 的存在形式(采用 *pK*_b=8.597)及同位素组成与海水 pH 关系(采用 α₄₋₃=0.974)(据文献[10,11])

Fig. 1 The occurrence of boron in the seawater (using *pK*_b=8.597) and the relationship between isotopic composition of boron (using α₄₋₃=0.974) and seawater pH values (from references [10,11])

当 pH<7 时,溶液中以 B(OH)₃ 为主;当 pH>10 时,则以 B(OH)₄⁻ 为主(图 1)。河水的 pH 值大约为 7,现代海水的 pH 值大约为 8.2,因此地表水和海水中 B 主要以 B(OH)₃ 的形式存在。硼同位素分馏主要由同位素平衡交换反应产生,

动力学分馏效应较小。溶液中硼的各种粒子间的平衡是很快,三角形和四面体粒子的分子几何形状和振动能的不同导致了同位素分馏^[12,13]。



在以上平衡中,重同位素¹¹B 富集在 B(OH)₃ 中,而轻同位素¹⁰B 富集在 B(OH)₄⁻ 中^[12,13]。在硼同位素交换中平衡常数 *K*>1,与 B(OH)₄⁻ 相比 B(OH)₃ 富集¹¹B。

在蒸发作用、离子交换、气相或液相扩散、吸附作用的过程中都会因硼同位素在不同结构相中相对富集程度的不同而产生分馏^[14-20]。

2 自然界硼同位素组成特征

硼是易溶和不相容元素,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其主要载体。地壳内部下地壳、地幔和宇宙星系陨石的硼含量非常低^[21]。自然界中,δ¹¹B 值变化在-70‰^[2]~+75‰^[3]之间,不同载体中硼同位素值的分布范围见图 2。

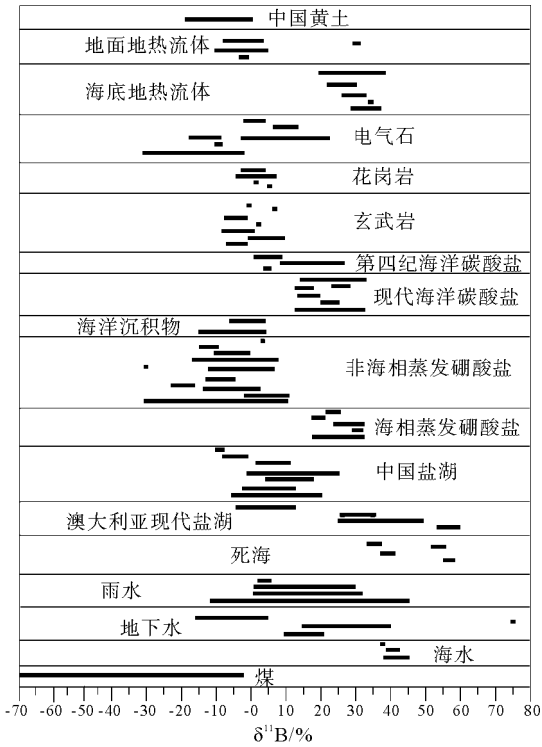


图 2 自然界中硼同位素组成

Fig. 2 The boron isotopic composition in the nature

海水是地表硼的主要汇集地,其 B 的质量浓度约为 4.5 mg/L, $\delta^{11}\text{B}$ 值较为稳定,为 $+39.5\% \pm 1.0\%$ ^[16]。Hogan 和 Blum^[3] 的研究表明,受到海水影响的地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值可达 $+75\%$,这也是目前为止报道的最正的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。

河水中的硼含量要比海水低 1~2 个数量级,约 0.01 mgB/L,其 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-0.7\% \sim +34.9\%$,但大多数河流的 $\delta^{11}\text{B}$ 值集中在 $+3.9\% \sim +17.5\%$ 之间。Spivack^[21] 报道的密西西比河、奥里诺科河、弗雷泽河和南美两条河流的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围为 $+9.2\% \sim +14\%$ 。法国卢瓦尔河的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围为 $-2.1\% \sim -10.9\%$ ^[22]。喜马拉雅河流域河水的 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $0.09 \sim 28.68 \mu\text{mol/L}$ 和 $-7.0\% \sim +29.4\%$ ^[23]。Lemarchand 等^[24] 报道的世界 22 条大河的 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $1.0 \sim 201 \mu\text{g/L}$ (多数 < 25) 和 $-6\% \sim +42.8\%$ 。其中黄河的 B 的质量浓度最高,弗雷泽河的最低,而且 85% 以上的河流 B 含量在 $25 \mu\text{g/L}$ 以下。赵志琦等^[25] 报道的西江流域河水的 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $0.7 \sim 22.7 \mu\text{g/L}$ 和 $-2.0\% \sim +10\%$ 。长江流域河水的 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $0.52 \sim 8.13 \mu\text{mol/L}$ 和 $-2\% \sim +14.6\%$ ^[26]。B 含量在不同河流间以及同一河流不同季节间变化较大,B 含量与 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化反映了流域风化条件的差异^[23]。

大气中 B 主要以气溶相存在,约 $(62 \pm 31) \text{ ng/m}^3$,颗粒相为 $(2.4 \pm 1.1) \text{ ng/m}^3$ 。海洋上空大气中的气态硼含量高于陆地上空,而颗粒态硼呈相反趋势^[27]。雨水中的硼含量随地域不同而变化,一般在 $0.3 \sim 15 \mu\text{g/kg}$ 。大洋附近雨水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值较高,为 $+25.1\% \sim +38.9\%$,而内陆和火山喷发活动地区雨水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-5\% \sim +17\%$ 。喜马拉雅河流域雨水的 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $(0.09 \pm 0.09) \mu\text{mol/L}$ 和 $5.4\% \pm 1.7\%$ ^[23]。英国各地雨水的 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $1 \sim 18 \mu\text{g/L}$ 和 $-13\% \sim +48\%$ ^[28]。法国巴黎市中心雨水的 B 浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $9 \sim 500 \text{ nmol/L}$ 和 $0 \sim +38\%$ ^[29]。中国贵阳雨水的 B 浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $2.1 \sim 4.8 \text{ ng/mL}$ 和 $+2.0\% \sim +30.0\%$ ^[30]。

湖水中 B 含量变化较大,由淡水到盐湖 B 含量明显增加。澳大利亚干旱区盐湖中,卤水的 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $270 \sim 17\,310 \mu\text{g/L}$ 和

$+25.5\% \sim +59.2\%$;死海卤水的 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $37.8 \sim 44.3 \mu\text{g/g}$ 和 $+55.7\% \sim +57.4\%$ ^[17,31]。美国大盐湖的 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $(15 \sim 20) \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 和 $+13.3\% \sim +14.0\%$ ^[32]。我国青海、西藏、内蒙、新疆等地盐湖的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $-4.4\% \sim +19.8\%$ 、 $-1.5\% \sim +12.4\%$ 、 $+5.1\% \sim +17.4\%$ 和 $-0.4\% \sim +24.6\%$ ^[19,33]。郎赞超等^[34] 总结的地下淡水 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围分别为 $55 \sim 2\,300 \mu\text{g/L}$ 和 $-15.9\% \sim +32.4\%$,地下咸水 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围分别为 $5.3 \sim 13\,210 \mu\text{g/L}$ 和 $-7.44\% \sim +59.7\%$ 。

某些大陆地热区的热泉水具有较高的 B 含量,同时因地区差异热泉水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化较大。如在 Geysers 地热区, $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+3\% \sim +10\%$ ^[35]。美国黄石公园热泉水的 B 的质量比和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $0.46 \sim 29.08 \mu\text{g/g}$ 和 $-9.3\% \sim +4.4\%$ ^[36]。冰岛地区地热水的 B 的质量比为 $0.38 \sim 9.1 \mu\text{g/g}$,以雨水源为主的地热田热水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-6.7\% \sim +3.1\%$,而以海水源为主的地热田热水 $\delta^{11}\text{B}$ 值高,为 $+29.6\% \sim +30.7\%$ ^[37]。日本中部地区发育的热泉水的 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $336 \sim 208\,000 \mu\text{g/L}$ 和 $-5.8\% \sim +27.1\%$ ^[38]。死海西部海岸热泉水的 B 的质量比和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $20.5 \sim 31.3 \mu\text{g/g}$ 和 $+51.7\% \sim +54.9\%$ ^[17]。

现代海洋碳酸盐的 B 含量变化较大,可达 100 倍左右, $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化为 $-17.0\% \sim +32.2\%$ ^[39],其中海洋生物成因的碳酸盐比海底碳酸盐沉积物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分布范围稍高^[8,39]。碳酸盐的 B 含量和 $\delta^{11}\text{B}$ 值与碳酸盐矿物学没有内在联系^[8,31]。生物效应很可能影响生物碳酸盐中 B 的含量,但不控制硼同位素组成变化^[31]。Vengosh 等^[39] 报道的海洋碳酸盐的 B 浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $(1 \sim 80) \times 10^6$ 和 $+14.2\% \sim +32.2\%$,而现代深海沉积物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+8.9\% \sim +26.2\%$ 。Hemming 和 Hanson^[8] 报道的现在海洋碳酸盐的 B 的质量比和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $10.9 \sim 75.1 \mu\text{g/g}$ 和 $+19.1\% \sim +25.1\%$ 。Ishikawa 和 Nakamura^[40] 报道的现代海洋沉积物 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围为 $-6.6\% \sim +4.8\%$,而古代海洋沉积物 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围为 $-17.0\% \sim +5.6\%$ 。Gaillardet 等^[41] 报道的现代珊瑚的 B 的质量比和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别

为 $49 \sim 58 \mu\text{g/g}$ 和 $+23.3\% \sim +25.5\%$, 而末次间冰期珊瑚化石的 B 的质量比和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $39 \sim 52 \mu\text{g/g}$ 和 $+23.5\% \sim +27.3\%$ 。刘卫国等^[42]报道南海珊瑚礁硼的质量比为 $43 \sim 68 \mu\text{g/g}$, $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+22.7\% \sim +24.8\%$ 。测定的三亚、北海和角尾等地珊瑚的 B 的质量比为 $37.2 \sim 92.0 \mu\text{g/g}$, $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+22.8\% \sim +27.9\%$, 采自北京延庆、湖南桃源和海南三亚的贝壳中的 B 的质量比范围为 $6 \sim 29 \mu\text{g/g}$, 海相来源偏高, 陆相来源偏低(未发表数据)。

Zhao 等^[43]首次测定了洛川黄土—古土壤中酸溶相(黏土吸附相和碳酸盐)中的硼同位素组成和 B 浓度, 结果表明, 剖面 B 的质量比和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $0.8 \sim 2.7 \mu\text{g/g}$ 和 $-1.8\% \sim 18.6\%$ 。

蒸发盐矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化较大。Swihart 和 Moore^[44]报道的蒸发岩矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围为 $-32\% \sim +32\%$, 其中非海相蒸发盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化为 $-32\% \sim +8\%$, 而海相蒸发岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值普遍较高, 变化范围为 $+18\% \sim +32\%$ 。Bassett^[45]报道的海相蒸发岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围为 $+18.2\% \sim +31.7\%$, 而非海相蒸发岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围为 $-31.1\% \sim +7.3\%$ 。非海相与海相蒸发岩 $\delta^{11}\text{B}$ 值的显著差可以用来判别其沉积环境^[44,45]。

电气石中富含硼, 其 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化较大, 为 $-30\% \sim +24\%$ ^[46]。其中不同岩浆岩中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化为 $-2\% \sim -30\%$ 。电气石的硼同位素组成与化学成分有关。富 Li 的电气石比富 Mg 或 Fe 电气石富集重的硼同位素。Chaussidon 和 Albarède^[46]认为这一关系反映地壳中富 Li、高 $\delta^{11}\text{B}$ 值的海洋来源物质和贫 Li、低 $\delta^{11}\text{B}$ 值的大陆来源物质的简单混合。他们还发现富 Li 电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值随时代变化。块状硫化物矿床及电气石岩中电气石样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-22.8\% \sim +18.3\%$, 高于岩浆岩中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 源区物质中蒸发岩和碳酸盐的存在与否是影响电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值的关键^[48]。

不同类型海洋玄武岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分布无明显区别^[49], 但经过海水或者海底热液蚀变玄武岩的 B 含量和 $\delta^{11}\text{B}$ 值却存在较大差异^[16,40,49]。经过海底热液蚀变的玄武岩和橄榄岩比未蚀变岩石具有高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 前者为 $-2\% \sim +14\%$, 后者一般

为 $-8\% \sim -2\%$ 。

Williams 和 Hervig^[2]对煤和油母岩的研究表明, 煤的 B 的质量比和 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围分别为 $19 \sim 843 \mu\text{g/g}$ 和 $-70\% \sim -1.1\%$ 。与大多数的陆地水相比, 煤的 $\delta^{11}\text{B}$ 值较轻。 -70% 也是迄今为止报道的最负的硼同位素值。煤中的 $\delta^{11}\text{B}$ 值可以用来示踪流体中有机质的污染。

3 硼同位素地球化学研究进展

3.1 判别沉积环境和物质来源

由于海相和非海相蒸发岩具有完全不同的 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 因此, 硼同位素成为判别沉积环境十分有用的地球化学示踪剂^[44,45]。

Vengosh 等^[31]对澳大利亚现代盐湖卤水、地下水和沉积物硼同位素组成的研究表明, 澳大利亚南部火山湖 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化为 $+54\% \sim +59\%$, 高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值和低的 B/Cl 比指示其海相来源, 并伴有在封闭系统中低水/岩比下的吸附过程。澳大利亚南部和西部盐湖 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化在 $+25\% \sim +48\%$ 之间, 明显高于该区地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($-15.9\% \sim +2.2\%$)、围岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($-8.7\% \sim +6.8\%$) 和盐湖中现代碎屑沉积物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($-3.2\% \sim +12.3\%$), 而与地表微咸水 ($+28\% \sim +35\%$) 和海水 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($+39\%$) 相近。低的 Na/Cl 比和高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值表明盐湖卤水中大部分的溶解物质来自于海水中的海盐循环, 而不是当地岩石的风化。死海卤水来自上新世海水, 随着气候变化和构造运动的发生导致了湖水平面的变动, 并与地中海海水分离, 随后进一步演化而成。Vengosh 等^[17]对死海卤水和海滨热泉水的硼同位素研究表明, 卤水、温泉水和淡水泉的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $+55.7\% \sim +57.4\%$, $+52.2\% \sim +55.7\%$ 和 $+33.8\% \sim +36.9\%$ 。死海卤水特高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值和低的 B/Li 比表明了死海卤水是经过蒸发、盐的沉积和与黏土矿物相互作用后的海水来源。死海卤水的稀释实验表明, 稀释后死海卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值和 B 的质量浓度位于计算的咸水和淡水泉混合线上, 而温泉水的 $\delta^{11}\text{B}$ 和 B 的质量浓度值明显低于该混合线。因此, 温泉水不可能来自于死海卤水与淡水的混合。相反, 死海卤水可能是温泉水进一步经同位素分馏和

硼被碎屑沉积物吸附的结果。Xiao 等^[19]对柴达木盆地淡水和卤水的硼同位素组成研究表明,卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 为 $+2.52\text{‰} \sim +10.81\text{‰}$, 补给淡水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-11.72\text{‰} \sim +16.69\text{‰}$ 。Vengosh 等^[50]对柴达木盆地淡水和卤水的硼同位素研究表明,柴达木盆地补给水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+0.7\text{‰} \sim +10.9\text{‰}$, 盐湖水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+0.5\text{‰} \sim +15.0\text{‰}$, 与该区花岗岩 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($-2.3\text{‰} \sim +3.7\text{‰}$) 相近,而明显低于海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($+39.5\text{‰}$)。后来李俊周和孙大鹏^[51]利用硼同位素研究柴达木盆地的大柴旦盐湖的成因,发现盐湖卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围在 $+4.96\text{‰} \sim +9.11\text{‰}$ 之间,平均为 $+6.51\text{‰}$,比海水的硼同位素组成 ($+40.5\text{‰}$) 低的多。以上研究均表明,大柴旦盐湖属于大陆成因,未曾受海水的影响。祁海平等^[33]对我国盐湖硼同位素组成的研究表明,青海、西藏、内蒙、新疆等地盐湖的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $-4.4\text{‰} \sim +19.8\text{‰}$ 、 $-1.5\text{‰} \sim +12.4\text{‰}$ 、 $+5.1\text{‰} \sim +17.4\text{‰}$ 和 $-0.4\text{‰} \sim +24.6\text{‰}$,与海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值明显不同,表明中国盐湖的陆相成因。

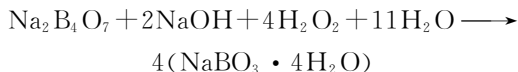
利用玻陨石 B 含量和 $\delta^{11}\text{B}$ 值可以判断其源区^[52]。如澳大利亚的玻陨石具有高 B、Li 特征,其 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-4.9\text{‰} \sim +1.4\text{‰}$,结合 ^{10}Be 、Rb-Sr 同位素等其他地球化学证据,推测其源区可能是东南亚一带的陆源物质。产于北美的贝迪亚陨石样品具有非常高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($+15.1\text{‰} \pm 2.1\text{‰}$),其源岩可能与海洋碳酸盐岩或蒸发岩有关。

有孔虫的沉积环境一直备受争议。Xiao 等^[53]利用硼同位素研究了延庆杨户庄剖面第四纪早期有孔虫的沉积环境,结果表明,有孔虫的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($+3.8\text{‰} \sim +9.8\text{‰}$) 与现代海相有孔虫的 ($+24.9\text{‰}$) 存在明显差别,而与该区奶水河的现代陆相腹足类的 ($+7.9\text{‰}$) 相接近,表明该区有孔虫的非海相沉积环境,它们不是“海侵”或“海泛”的结果,同时也表明有孔虫并非特有的海洋生物,它完全可以在类似海洋的陆相环境中存在。

3.2 示踪地下水污染

硼同位素已成为判断地下水源是否受到污染的有效指标之一。主要原理为:①地下水体系硼同位素的组成主要受其硼源、不同来源水体的混合过程以及黏土矿物的吸附分馏所控制;②工业

洗涤剂及家用洗衣粉中的过硼酸钠是地下水最主要的硼污染源。过硼酸钠的合成过程为:



研究表明^[54,55],该生产过程不产生同位素分馏,因此产品与原料的硼同位素组成一致。过硼酸钠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完全除去,而是随着处理后的污水流入周围水系中,造成对地下水和地表水的硼污染;③天然水体的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化达 76‰ ,但不同污染源水体的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分布范围较小。

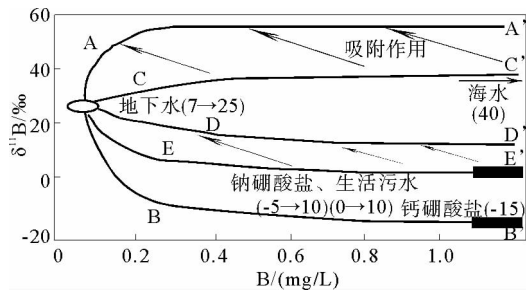


图3 未受污染地下水与污染源(海水、城市废水、硼酸盐矿物)之间的硼含量和硼同位素组成关系(据文献^[56])

Fig. 3 The relationship of boron concentration and isotopic composition between unpolluted groundwater and possible contaminants (seawater, domestic wastewater, and borate minerals) (from reference ^[56])

污染地下水硼同位素组成演化主要受区域地下水与污染物带来的硼之间的混合过程控制,即当污染源硼同位素比值与周围环境背景值不同时,混合的结果是污染地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值落在上述二者之间,随着污染程度的加深,硼含量和硼同位素的组成呈现非线性关系(图3)^[56]。曲线 AA'—EE' 交点(椭圆形区域)为滨海地区地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值,曲线 BB'、CC' 和 EE' 分别表示未受污染的地下水受硼酸钙矿物、海水、城市废水及硼酸钠矿物的影响后的变化趋势。曲线 AA' 与 CC', DD' 与 EE' 之间的箭头表示因黏土矿物吸附作用导致硼同位素分馏,并由此产生的 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围。可以看出,海水入侵与人为污染对地下水的影响有着显著的区别。硼同位素对不同来源水体混合过程的响应非常灵敏,如果污染源与地下水之间的 $\delta^{11}\text{B}$ 值差别较大,5%或更低水平的污染也能被检测出来。

研究表明,以色列特拉维夫地区未处理和处理后污水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+5.3\text{‰} \sim +12.9\text{‰}$,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地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值($\delta^{11}\text{B}=+27.7\text{‰} \sim +32.4\text{‰}$)和海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值($+39\text{‰}$)^[57]。Bassett 等^[58]研究指出,美国德克萨斯州厄尔巴索市的未受污染地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+14\text{‰}$,明显不同于处理过的城市污水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值($+6\text{‰} \sim +10\text{‰}$)和受灌溉影响水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值($>+40\text{‰}$)。美国明尼苏达洲不同农业区施肥污染^[59]及亚里桑纳州灌溉污染^[60]的示踪研究也均取得成功。Vengosh 等^[61]用以色列地中海沿岸含水层地下水的硼同位素组成成功地查明了地下水咸化机理。研究表明,该地区微咸化地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+24.8\text{‰} \sim +49.9\text{‰}$,淡水 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+21.2\text{‰} \sim +32.4\text{‰}$,均与人工污染水源的 $\delta^{11}\text{B}$ 值不同($0\text{‰} \sim +10\text{‰}$)。因此,这些地下水的咸化不是由灌溉污染废水引起的,而是由于海水入侵造成的。Gäbler 和 Bahr^[62]用硼同位素成功地区分出德国哈尔茨山地区地表水和地下水中的人为污染硼源。

降雨或地表径流对固体垃圾、粉煤灰、施硼肥土壤的淋滤可导致土壤和地下水的污染。由于垃圾或粉煤灰淋滤液的硼同位素值与未受污染地下水的不同,硼同位素被成功地应用于垃圾或粉煤灰淋滤液对地下水的污染研究中。如果已知一种粉煤灰的硼同位素组成,水样中即使含 $0.04\% \sim 0.2\%$ 的粉煤灰淋滤液,也可检测出地下水是否受到沥滤液的污染^[63]。硼同位素作为地下水污染的示踪剂可以解决因水体的稀释作用无法确定污染范围的难题。

Eisenhut 等^[64]研究垃圾沥滤液对地下水的影响时发现垃圾沥滤液的硼的质量浓度为 $1.8 \sim 6.7 \text{ mg/L}$,约为污水的 6 倍, $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-6\text{‰} \sim +10\text{‰}$,而未受沥滤液污染的地下水具有高 $\delta^{11}\text{B}$ 值($+46.6\text{‰}$)和低硼质量浓度($3.6 \text{ } \mu\text{g/L}$)。Barth^[65]的研究表明,瑞士北部未受污染下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值($+12.0\text{‰}$)与德国东南部降水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值相似($+13.1\text{‰}$),但与人为污染源的具有低 $\delta^{11}\text{B}$ 值(-6.0‰)的 Na、Ca 硼酸盐和具有高 $\delta^{11}\text{B}$ 值的城市垃圾渗滤液($7.5\text{‰} \sim 9.0\text{‰}$)明显不同。

Chetelat 等^[29]和 Zhao 和 Liu^[30]将硼同位素

成功地应用到示踪大气降水的人为输入上。但蒸发—冷凝过程的硼同位素分馏可能对此产生不利影响。

应当注意的是地下水的硼同位素组成会因黏土矿物的吸附而改变^[14],尤其是在低水/岩比值、高矿化度条件下,吸附分馏的结果使液相富集 ^{11}B ,因此,污染地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值将偏离其硼源的值(图 3)。另外,地下水中较低的硼浓度对硼同位素的准确测试也起到了一定的限制作用。

3.3 成矿作用和矿床成因

电气石是广泛分布在岩石圈的富硼矿物,控制电气石矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值的主要因素是硼来源中的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。成矿作用和矿床成因研究中一般选择矿体中电气石进行硼同位素研究,并与地壳硼源岩进行比较。目前硼同位素在研究块状硫化物矿床的成矿作用和成因方面的应用较广泛,而对其他类型矿床的研究则刚刚开始^[66]。

Slack 等^[67]对澳大利亚布罗肯希尔元古界铅锌银矿床中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值进行了研究,并与世界上不同成因的地质环境中电气石的硼同位素进行了比较,发现该矿床的 $\delta^{11}\text{B}$ 值($-23.1\text{‰} \sim -17.2\text{‰}$)明显低于法国、瑞典的一些块状硫化物矿床($-12.3\text{‰} \sim -2.0\text{‰}$)、北美的层控铅锌矿($+1.6\text{‰} \sim +6.7\text{‰}$)、南非的铅锌银矿(-13.8‰)中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值,而与产于矿脉中的电气石与围岩中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值基本一致。他们认为,低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值反映了热液对非海相蒸发硼酸盐硼的淋溶,并伴随有元古界大陆断裂作用。

我国辽东地区发育有若干世界级超大型硼酸盐矿床,对于该矿床的成因长期以来一直有争议^[68]。Jiang 等^[69]对辽东地区后仙峪硼镁石—透闪石型硼矿床的硼同位素进行了分析研究,结果表明,产于底盘花岗岩中电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+0.8\text{‰}$,围岩中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+3.9\text{‰} \sim +4.5\text{‰}$,产于矿体和顶盘电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+6.7\text{‰} \sim +9.7\text{‰}$,矿体中硼酸盐矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+9.6\text{‰} \sim +11.1\text{‰}$ 。研究认为,该矿沉积形成受控于非海相沉积环境,但有一定量的海水成分,地热活动提供了蒸发岩中的大部分溶质,辽东硼矿的形成与岩浆活动没有成因关系,而是已产于裂谷环境中,在裂谷发育早期形成的(但受后期变质的)古

蒸发岩矿床。最近电气石硼同位素在研究矿床起源中也得到成功应用^[70,71]。

3.4 示踪海水入侵

海水入侵是由于滨海地区地下水动力条件发生变化,引起海水或高矿化咸水向陆地淡水含水层运移而发生的水体侵入过程和现象。海水入侵主要分布于经济发达的滨海平原、河口三角洲平原及海岛地区。国外对海水入侵的研究始于 20 世纪五六十年代,我国 90 年代以来才见有系统的文献报道。海水入侵后,地下淡水的水化学成分将会产生一系列的变化,特别是 Cl^- 的浓度将会显著增加,通常认为当地下水 Cl^- 质量浓度 $> (200 \sim 300) \text{mg/L}$ 时发生了海水入侵。但导致沿海地区地下水 Cl^- 的质量浓度增高的因素有很多,除海水入侵外,地表水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引起地下水中 Cl^- 浓度的增加,因此,用 Cl^- 方法只能判断地下水是否受到了污染,不能准确地判断污染的来源。氧和硫同位素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,使混合水的同位素组成将具有各自不同的特征。通过调查,由研究区中淡水、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。但地下淡水与海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值差别较小,且地下水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值受大气降水的同位素组成影响, $\delta^{34}\text{S}$ 受氧化还原反应影响,这些因素不同程度地影响了其准确度。海相与陆相来源水的硼同位素组成具有十分明显的差别。海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值稳定在 $+40\%$ 左右,海水成因的地下卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值高达 $+57.5\%$,而地下淡水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值一般低于 $+10\%$ 。因此,地下淡水一旦受到海水的污染,硼的浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值都会明显地升高。

Oi 和 Kakihana^[72]研究了海水对日本温泉水硼同位素组成的影响,高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值表明这些温泉水受到海水的影响。 $\delta^{11}\text{B}$ 值高于海水的温泉水是海水与海水成因的地热水的混合物,海水对日本的某些温泉水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值产生了明显的影响。Oi 等^[73]对日本鹿儿岛地区温泉的硼同位素组成的研究表明,该区温泉水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+2.1\% \sim +39.4\%$,认为海水和火山气体是其 2 个来源。

Aggarwal 等^[74]研究了冰岛地热水的硼同位素体系。根据 $\delta^{11}\text{B}$ 值与 Cl/B 比值的关系认为,这些地热水是海水与玄武岩淋浴的混合物,表明该处地热水受到了海水的侵袭。Hogan 和 Blum^[3]对纽约斯塔恩岛填埋场地下水的硼、锂同位素研究表明,淡水 $\delta^{11}\text{B}$ 值约为 $+30\%$,受到海水影响,地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值约为 $+20\%$,沥出液的 $\delta^{11}\text{B}$ 值约为 $+10\%$ 。海水混合比例 $> 30\%$ 的地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值在 $+1\%$ 内,海水混合比例 $< 30\%$ 时,地下水的硼同位素因离子交换反应发生同位素分馏, $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+55\% \sim +75\%$ 。国内 Xiao 等^[75]将硼同位素和硼、氯浓度结合起来研究莱州湾地区的现代海水入侵和地下卤水入侵,结果表明,海水入侵导致地下咸水 $\delta^{11}\text{B}$ 值上升,并与水中 Cl^- 浓度有较好的一致性。与化学成分的线性规律不同,不同 B 的质量浓度和 $\delta^{11}\text{B}$ 值的水混合后的 $\delta^{11}\text{B}$ 值随入侵程度的变化是非线性的,表现为低入侵阶段混合水 $\delta^{11}\text{B}$ 值的急剧上升。这种非线性关系使硼同位素特别适于研究海水轻微入侵阶,并使入侵的定量化研究成为可能。由于高的灵敏度,该法在研究宽过度带的咸淡水界面中更加显示出优势。

但采用硼同位素作为环境研究的示踪剂时,必须考虑海水向内陆淡水层迁移过程中,硼同位素因沉积/溶解、氧化/还原、挥发、蒸发或吸附等过程产生的同位素分馏。

3.5 化学风化

自然界硼同位素分馏主要发生在地表/近地表环境水—岩(土壤)作用过程中。沉积岩和岩浆岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值约为 -40% 和 $+30\%$,大陆地壳的 $\delta^{11}\text{B}$ 值约为 $-10\% \pm 2\%$,而海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值恒定在 $+39.5\%$ 。水/岩作用过程中大的硼同位素分馏使得硼同位素成为水文循环的良好示踪剂,尤其是在大陆风化过程中。利用硼同位素研究大陆表生地球化学过程的主要思路是从流域盆地尺度研究大河流域侵蚀过程的硼同位素地球化学特征。国内外学者已对世界上代表性河流的硼地球化学特征开展了大量的研究工作^[23,25,26,43,76,77]。

Rose 等^[23]通过对喜马拉雅流域河流硼同位素的研究认为,河水硼主要来源于硅酸盐矿物风化和蒸发盐类的溶解,而碳酸盐岩对河水溶解态

硼的贡献不超过 5%。河水溶解态硼同位素组成主要受硅酸盐矿物的风化过程控制。季风期,恒河和雅鲁藏布江对海水硼和硼同位素的贡献分别为 0.67 mmol/L 和 0.29 mmol/L、+5.0‰ 和 +21.0‰。Lemarchand 和 Gaillardet^[76] 对加拿大麦肯齐流域页岩的硼同位素组成研究表明,河流溶解态硼含量由地下水的输入控制,其 $\delta^{11}\text{B}$ 值由水文条件、页岩风化速率和水溶态硼与固体的反应控制。该区硼的地球化学循环是不稳定的,现在的硼通量是对过去水岩反应的响应。赵志琦等^[25]通过西江水系溶解态硼的主要来源及其空间上的变化特征,研究发现西江流域河水 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化较小,80% 的样品分布在 $-2.0\text{‰} \sim +10\text{‰}$ 之间,平均值为 $4.4\text{‰} \pm 5.0\text{‰}$ 。吸附作用对西江河水 B 含量变化的影响非常有限。黏土颗粒物吸附作用及 CaCO_3 沉淀作用对西江河水的硼同位素组成不产生影响,河水的硼同位素组成主要反映了源区的特征。西江水系硼主要来源于碳酸盐岩和雨水(约 83%),碎屑岩风化的影响却不足 13%。污染造成河水中硼含量升高在西江流域反映得比较明显。Chetelat 等^[26]对长江水系干流和主要支流地表水、悬浮物中硼同位素进行了研究,表明地表水 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化为 $-3\text{‰} \sim +9\text{‰}$,悬浮物中 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化为 $-11\text{‰} \sim -6\text{‰}$ 。溶解硼主要受大气沉降、蒸发岩溶解、人类影响和硅酸盐风化控制,其中硅酸盐的风化对水体中溶解硼的贡献主干流占 40%~50%,支流占 45%~88%。来自于硅酸盐风化硼的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-3\text{‰} \sim +9\text{‰}$,硅酸盐风化过程产生硼同位素分馏。溶解态和悬浮态硼的 $\delta^{11}\text{B}$ 值由次生矿物的淋滤和吸附作用控制,其中淋滤过程中硼同位素分馏不明显,而吸附过程产生大的硼同位素分馏使得溶解态硼的 $\delta^{11}\text{B}$ 值偏正。

相对于河水硼同位素化学风化研究而言,各类岩石、矿物在地表风化过程的硼同位素分馏机理及分馏程度的研究较少。Spivack 等^[77]对委内瑞拉奥里诺科河盆地土壤剖面硼同位素的研究表明,剖面 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化较小($-1.4\text{‰} \sim +1.6\text{‰}$),风化区的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(-1.0‰)比未风化区($+1.6\text{‰}$)的低,由硅酸盐风化产生的硼同位素分馏 $< 3\text{‰}$ 。赵志琦等^[43]在国内首先研究了洛川黄土 $\text{S}_0\text{—S}_2$ 剖面酸溶相硼含量及硼同位素组成。结果表明,剖面 B

的质量比和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $0.8 \sim 2.7 \mu\text{g/g}$ 和 $-1.8\text{‰} \sim +18.6\text{‰}$,古土壤层的硼含量及 $\delta^{11}\text{B}$ 值高于黄土层尤以 S_1 表现最显著。黄土、古土壤酸溶相硼主要来自黏土吸附相,碳酸盐相的贡献小。吸附相的硼含量及 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化主要反应的是硼源的变化。引起剖面上酸溶相硼含量及 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化的主要原因是化学风化作用和黏土吸附作用强度的变化。气候越温湿,风化作用越强,酸溶相 B 含量越高。

3.6 重建古海洋和古气候

海洋生物碳酸盐(有孔虫、珊瑚、腕足类、腹足纲、翼足类和双壳类)是海水中硼的主要储库,硼将以不同的形式广泛参与到这些生物碳酸盐中。在此过程中,由于硼同位素分馏作用的影响,生物碳酸盐的硼同位素组成将产生变化,而这种变化将会与这些生物碳酸盐生成时的海洋环境有关。20 世纪 90 年代以来,利用海洋生物碳酸盐的硼同位素组成反演海水 pH,计算当时的大气 CO_2 含量,进而推测古气候的变化的 $\delta^{11}\text{B}\text{—pH}$ 技术,已成为国际硼同位素地球化学研究的热点^[8,41,78],其研究对象主要为珊瑚和有孔虫。该技术研究成果多发表于《Science》、《Nature》等刊物,受到国内、外同行的极大关注。

$\delta^{11}\text{B}\text{—pH}$ 技术的主要理论依据有以下 3 点:①海水中, B 的 2 种主要存在形式($\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$)的相对含量受海水 pH 控制; $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间由于同位素配分函数的差异产生同位素分馏, ^{10}B 富集在 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 $\delta^{11}\text{B}$ 值受海水 pH 控制;② B 只以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式参与进生物碳酸盐,此时没有或很少有硼同位素分馏发生,因此,海洋生物碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 值就是海水 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 $\delta^{11}\text{B}_4$ 值,即 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} = \delta^{11}\text{B}_4$;③由于硼在海洋中具有长的驻留时间(约 20 Ma),因此海水的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 值至少在 20 Ma 来稳定在 $+39.5\text{‰}$ 。据以上 3 条假设,推导出由所测生物碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 值计算海水 pH 的公式:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg\{(\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} - \delta^{11}\text{B}_4)/[\alpha^{-1}\delta^{11}\text{B}_4 - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 10^3(\alpha^{-1} - 1)]\}^{[41]}$$

式中: $\text{p}K_a$ 为海水中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的电离常数;

$\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 为海水的硼同位素值;

$\delta^{11}\text{B}_4$ 为海水中 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 $\delta^{11}\text{B}_4$ 值,在实际应用中以测定的生物碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}_c$ 值代替;

α 为海水 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与 $\text{B}(\text{OH})_3$ 间的分馏系数。

根据上式得到的 pH,通过

$$p(\text{CO}_2) = K_{\text{H}}(1 + K_1/[\text{H}^+] + K_1K_2/[\text{H}^+]^2) \Sigma\text{CO}_2$$

可得到当时大气 CO_2 分压 $p(\text{CO}_2)$ 。式中: K_1 、 K_2 分别为 H_2CO_3 的一级和二级电离常数。

Spivack 等^[78]由深海钻孔有孔虫的硼同位素组成计算古海水的 pH 值发现,21 Ma 以前表层海水的 pH 值仅为 7.3 ± 0.2 ;到后来在大约 7.5 Ma 前增加到 8.2 ± 0.2 ;Sanyal 等^[79]根据末次冰期和全新世有孔虫样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值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 值变化历史。结果表明,末次冰期时,深层海水的 pH 值比现代高 0.3 ± 0.1 ;Sanyal 等^[80]根据有孔虫的硼同位素组成估测了东赤道太平洋海水 pH 的变化,发现在倒数第 2 次冰期阶段,深层海水的 pH 值比现代海洋高 0.3 ± 0.1 ,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 等^[81]根据有孔虫的 $\delta^{11}\text{B}$ 值估测的古海水 pH 值变化表明,自 16 Ma 至今,海水的 pH 值由 7.8 增至 8.4;刘卫国等^[42]对中国南海珊瑚礁的硼同位素的研究表明,其 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围为 $+22.7\text{‰} \sim +24.8\text{‰}$,由此得出该地区过去 7.2~0.4 ka 间古海水的 pH 值在 8.10~8.41 范围内变化,并发现该地区珊瑚礁的低 $\delta^{11}\text{B}$ 值与高海平面事件有关;Pearson 和 Palmer^[82]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 100~600 m 水深的 $+21.3\text{‰} \sim +22.0\text{‰}$ 增高到近表层 (0~100 m) 的 $+22.9\text{‰} \sim +26.4\text{‰}$,表层海水中 CO_2 含量与大气中 CO_2 含量有关,因此海水的 pH 受大气 CO_2 浓度的影响,研究表明,始新世至今,大气中 CO_2 含量基本保持不变或稍有下降,但古近纪海水的 pH 明显低于新近纪;Forster^[83]利用浮游有孔虫的硼同位素重建了过去 130 a 来加勒比海海水的 pH 值、 CO_2 浓度和 CO_2^{32} 变化,并支持了 Hemming 和 Hanson^[8]提出的硼只以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$

形式掺入生物碳酸盐的假设;Hönisch 等^[84]对现代和更新世深海有孔虫的硼同位素进行了研究。结果表明,冰期大西洋的深海 pH 和间冰期的 pH 相似,并指出深海 pH 变化不是冰期大气 CO_2 浓度变低的惟一原因;Hönisch 等^[85]用浮游有孔虫壳体的硼同位素组成研究了中更新世气候转型期间的大气 CO_2 浓度,结果表明,在中更新世气候转型前大气 CO_2 分压相对稳定,冰期大气 CO_2 分压比转型期前 (1 Ma 以前) 的高约 31×10^{-6} ,但是间冰期 CO_2 分压与晚更新世间冰期循环的相似,这些结果表明,大气 CO_2 浓度与全球气候变化有紧密的联系,但由于缺少间冰期大气 CO_2 分压逐渐减少的证据,气候转型并不是由长期大气 CO_2 减少引起的;Seki 等^[86]通过对有孔虫硼同位素组成研究了上新世大气 CO_2 浓度变化,结果表明,上新世温暖期大气 CO_2 浓度为 $(330 \sim 400) \times 10^{-6}$,与现在大气 CO_2 浓度相近 ($\sim 384 \times 10^{-6}$),但比工业革命前高,为 $(50 \sim 120) \times 10^{-6}$,3.2~2.8 Ma 期间 CO_2 浓度相对快的下降与北半球冰量的增长有关。

尽管该技术取得了很多的研究成果,但该项技术中决定 pH 值计算准确性的可变因素 pK_a 、 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 、 $\delta^{11}\text{B}_4$ 和 α_{4-3} 尚存争议,限制了该技术的应用。Spivack^[16]的测定结果认为,海水的硼同位素组成 $\alpha^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 是恒定的,平均值为 $+39.5\text{‰}$,该数值被得到很多的引用,但最新研究得到的海水 $\alpha^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 值为 $39.61\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ ^[87],因为,很难从海水中定量地分离出 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,对海水电离常数 pK_a 的研究大都是理论估计。Dickson^[18]得到的硼酸表观电离常数为 8.597,被认为是目前最精确的数据。目前理论计算 α_{4-3} 值的变化范围为 0.972~0.981,实验得到的 α_{4-3} 值的变化范围为 0.952~0.976^[88]。 $\alpha_{4-3}=0.974$ 被认为是目前最准确的值。对于是否只有 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 掺入进海洋生物碳酸盐,一直存在很大争议。大部分研究者对此持支持观点,但近些年来的研究表明, $\text{B}(\text{OH})_3$ 可能同时掺入进海洋生物碳酸盐^[89-92]。

相比较而言,海水的电离常数 pK_a 和海水的 $\alpha^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 值已经有较为统一的结论,而硼同位素分馏系数 α_{4-3} 和海水中的硼是否只以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形式参与进生物碳酸盐还值得怀疑,因此,pH 的

理论公式还存在不确定性,还需要对该技术进行更深入的研究。另外,对有孔虫硼同位素的准确测定也对该技术起了一定的限制作用。

最近,Yu 等^[93,94]和 Rae 等^[95]用有孔虫的 B/Ca 比值和 $\delta^{11}\text{B}$ 值用来反演古海水的 pH 值取得成功,这必将成为未来硼地球化学研究的一个新方向。

4 结语

随着硼同位素的测量方法的建立和改进,硼同位素地球化学研究领域被不断拓宽。目前,硼同位素在判别沉积环境、示踪地下水污染、研究矿床成因、示踪海水入侵、重建古海洋和古气候条件和研究大陆化学风化等方面成效显著。今后,能否利用陆相沉积物和其中含有的生物碳酸盐(如介形虫、贝壳)的硼同位素进行古环境重建值得尝试。

参考文献:

- [1] IUPAC. Isotopic compositions of the elements, 1997[J]. Pure and Applied Chemistry, 1998, 70: 217-235.
- [2] Williams L B, Hervig R L. Boron isotope composition of coals: a potential tracer of organic contaminated fluids[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(10): 1 625-1 636.
- [3] 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.
- [4] Thode H G. Natural variation in the isotopic content of boron and its chemical atomic weight[J]. Journal of the American Chemical Society, 1948, 70(9): 3 008-3 011.
- [5] McMullen C C, Cragg C B, Thode H G. Absolute ratio of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ in Searles Lake borax[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, 23: 147-149.
- [6] Ramakumar K L, Parab A R, Khodade P S, et al. Determination of isotopic composition of boron[J]. Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, 1985, 94(1): 53-61.
- [7] Spivack A J, Edmond J M. Determination of boron isotopic ratios by thermal ionization mass spectrometry of the disodium metaborate cation[J]. Analytical Chemistry, 1986, 58(1): 31-35.
- [8] Hemming N G, Hanson G N. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(1): 537-543.
- [9] 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 (2): 203-213.
- [10] Dickson A. Thermodynamics of dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K[J]. Deep Sea Research, 1990, 37(5): 755-766.
- [11] Klochko K, Kaufman A, Yao W, et al. Experimental measurements of boron isotope fractionation in seawater [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 248(1/2): 261-270.
- [12] 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.
- [13] Oi T, Tsukamoto K, Akai H, et al. Boron isotope separation by ion-exchange chromatography using an anion-exchange resin in halide forms: Separation factors at 25°C [J]. Journal of Chromatography, 1988, 450(3): 343-352.
- [14] Palmer M R, Spivack A J, Edmond J M. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during absorption of boron marine clay[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(9): 2 319-2 323.
- [15] Palmer M R, London D, Morgan G B, et al. 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(1/2): 123-129.
- [16] Spivack A J, Edmond J M. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(5): 1 033-1 043.
- [17] Vengosh A, Starinsky A, Kolodny Y, et al. Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(6): 1 689-1 695.
- [18] Vengosh A, Starinsky 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(9): 799-802.
- [19] Xiao Y K, Sun D P, Wang Y H, et al. Boron isotopic compositions of brine, sediments, and source water in the Qaidam, China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(4): 1 561-1 568.
- [20] 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(3/4): 253-261.

- [21] Spivack A J. Boron isotope geochemistry [D]. Woods Hole: Woods Hole Oceanographic Institution, 1986.
- [22] Mossadik H. Les isotopes du bore, traceurs naturels dans les roches: Mise au point de l'analyse en spectrométrie de masse à source solide et applications à différents environnements [D]. Orléans, France, 1997.
- [23] Rose E F, Chausidon 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.
- [24] Lemarchand D, Gaillardet J, Lewin É, et al. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH [J]. *Nature*, 2000, 408: 951-954.
- [25] 赵志琦. 地表环境过程的硼同位素地球化学研究 [D]. 贵阳: 中科院地球化学研究所, 2002.
- [26] Chetelat B, Liu C Q, Gaillardet J, et al. Boron isotopes geochemistry of the Changjiang River Basins [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(20): 6 084-6 097.
- [27] Fogg T R, Duce R A. Boron in the troposphere: distribution and fluxes [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1985, 90(D2): 3 781-3 796.
- [28] 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.
- [29] Chetelat B, Gaillardet J, Freydisier R. Use of B isotopes as a tracer of anthropogenic emissions in the atmosphere of Paris, France [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(5): 810-820.
- [30] Zhao Z Q, Liu C Q. Anthropogenic inputs of boron into urban atmosphere: Evidence from boron isotopes of precipitations in Guiyang City, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(34): 4 165-4 171.
- [31] Vengosh A, Chivas A R, MuCulloch M T, et al. Boron isotope geochemistry of Australian salt lakes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(9): 2 591-2 606.
- [32] Tomascak P B, Hemming N G, Pedone V A. Lithium, boron, and strontium isotope constraints on solute sources for the Great Salt Lake, UTAH [C]. Hot Spring, Virginia; Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference, May 20—24, 2001, 3 758.
- [33] 祁海平, 王蕴慧, 肖应凯, 等. 中国盐湖中硼同位素的初步研究 [J]. *科学通报*, 1993, 38(7): 635-637.
- [34] 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦. 硼及其同位素对水体污染物的示踪研究 [J]. *地学前缘*, 2002, 9(4): 409-415.
- [35] Leeman W P, Sisson V B. Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1996, 33(1): 645-708.
- [36] Palmer M R, Sturchio N C. The boron isotope systematics of the Yellowstone National Park (Wyoming) hydrothermal system: A reconnaissance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2 319-2 323.
- [37] Aggarwal J K, Palmer M R, Ragnarsdottir K V. Boron isotope composition of Icelandic hydrothermal systems [J]. *Water Rock Interaction*, 1992, 7: 893-895.
- [38] Musashi M, Nomura M, Okamoto M, et al. Regional variation in the boron isotopic composition of hot spring waters from central Japan [J]. *Geochemical Journal*, 1988, 22(5): 205-214.
- [39] 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): 2 901-2 910.
- [40] Ishikawa T, Nakamura E. Boron isotope systematics of marine sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 117(3/4): 567-580.
- [41] Gaillardet J, Allègre C J. Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis record [J]? *Earth and Planetary Science Letters*, 1995, 136(3/4): 665-676.
- [42] 刘卫国, 彭子成, 肖应凯, 等. 南海珊瑚礁硼同位素组成及其环境意义 [J]. *地球化学*, 1999, 28(6): 534-541.
- [43] Zhao Z Q, Liu C Q, Xiao Y K, et al. Geochemical study of boron isotopes in the process of loess weathering [J]. *Science in China (Series D)*, 2003, 46(2): 106-116.
- [44] Swihart G H, Moore P B. Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporite borates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(6): 1 297-1 301.
- [45] Bassett R E. A critical evaluation of the available measurements for the stable isotopes of boron [J]. *Applied Geochemistry*, 1990, 5(5/6): 541-554.
- [46] Chausidon M, Albar de F. Secular boron isotopic variations in the continental crust: an ion microprobe study [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 108(4): 229-241.
- [47] Palmer M R, Swihart G H. Boron isotope geochemistry: an overview [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1996, 33: 709-744.
- [48] Palmer M R, Slack J F. Boron isotopic composition of tourmaline from massive sulfide deposits and tourmalinites [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1989, 103(4): 434-451.
- [49] Chausidon M, Jambon A. Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: Geochemical and cosmochemical implications [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 121(3/4): 277-291.
- [50] Vengosh A, Chivas A R, Starinsky A, et al. Chemical and boron isotope compositions of non-marine brine from

- the Qaidam Basin, Qinghai, China[J]. *Chemical Geology*, 1995, 120(1/2): 135-154.
- [51] 李俊周, 孙大鹏. 大柴达木盐湖硼同位素地球化学研究[J]. *地球化学*, 1996, 25(3): 277-285.
- [52] Chaussidon M, Koeberl C. Boron content and isotopic composition of tektites and impact glasses: Constraints on source regions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(3): 613-624.
- [53] Xiao Y K, Xiao J, Zhao Z Q, et al. The nonmarine environment of Quaternary foraminifers in Yanghuzhuang, China: Evidence from boron and strontium isotopes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(14): 2 207-2 213.
- [54] Barth S R. Application of boron isotopes for tracing source of anthropogenic contamination in groundwater[J]. *Water Research*, 1998, 32(3): 685-690.
- [55] 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' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 354(7/8): 903-909.
- [56] Vengosh A. Boron isotopes and groundwater pollution[J]. *Water and Environment News*, 1998: 15-16.
- [57] Vengosh A, Heumann K G, Juraske S, et al. Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(11): 1 968-1 974.
- [58] Bassett R L, Buszka P, Davidson G R, et al. Identification of groundwater solute using boron isotopic composition[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(12): 2 915-2 922.
- [59] Komor D C. Boron contents and isotopic compositions of hog manure, selected fertilizers, and water in Minnesota[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(5): 1 212-1 222.
- [60] Leenhouts J M, Bassett R L, Maddock T III. Utilization of intrinsic boron isotopes as co-migrating tracers of identifying nitrate contamination sources[J]. *Ground Water*, 1998, 36(2): 240-250.
- [61] Vengosh A, Spivack A J, Artzi Y, et al. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotope constraints on the origin of the salinity in ground water from the Mediterranean coast of Israel[J]. *Water Resources Research*, 1999, 35(6): 1 877-1 894.
- [62] Gäbler H E, Bahr A. Boron isotope ratio measurements with a double-focusing magnetic sector ICP mass spectrometer for tracing anthropogenic input into surface and ground water[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156(1/4): 323-330.
- [63] Davidson G R, Bassett R L. Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27(1): 172-176.
- [64] Eisenhut S, Heumann K G. Identification of ground water contaminations by landfills using precise boron isotope ratio measurements with negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 359(4/5): 375-377.
- [65] Barth S R. Boron isotopic compositions of near-surface fluids: A tracer for identification of natural and anthropogenic contaminant sources[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, 124(1/2): 49-60.
- [66] 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.
- [67] Slack J F, Palmer M R, Stavens B P J. Boron isotope evidence for the involvement of non-marine evaporites in the origin of the Broken Hill ore deposits[J]. *Nature*, 1989, 342: 913-916.
- [68] 王翠芝, 肖荣阁, 刘敬党. 辽东硼矿的成矿机制及成矿模式[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2008, 33(6): 813-824.
- [69] Jiang S Y, Palmer M R, Peng Q M, et al. Chemical and stable isotope composition of Proterozoic metamorphosed evaporates and associated tourmalines from the Houxiangu borate deposit, eastern Liaoning, China[J]. *Chemical Geology*, 1997, 135(3/4): 189-211.
- [70] Garda G M, Trumbull R B, Beljavskis P, et al. Boron isotope composition of tourmalinite and vein tourmalines associated with gold mineralization, Serra do Itaberaba Group, central Ribeira Belt, SE Brazil [J]. *Chemical Geology*, 2009, 264(1/4): 207-220.
- [71] Pal D C, Trumbull R B, Wiedenbeck M. Chemical and boron isotope compositions of tourmaline from the Jaduguda U (—Cu—Fe) deposit, Singhbhum shear zone, India: Implications for the sources and evolution of mineralizing fluids [J]. *Chemical Geology*, 2010, 277(3/4): 245-260.
- [72] Oi T, Kakihana H. Influence of seawater on boron isotopic compositions of hot spring water in Japan[J]. *Seventh Symposium on Salt*, 1993, 1: 159-164.
- [73] Oi T, Ikeda K, Nakano M, et al. Boron isotope geochemistry of hot spring waters in Ibusuki and adjacent areas, Kagoshima, Japan[J]. *Geochemical Journal*, 1996, 30: 273-287.
- [74] Aggarwal J K, Palmer M R, Bullen T D, et al. The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters; 1. Meteoric water charged systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(4): 579-585.
- [75] Xiao Y K, Yin D Z, Liu W G, et al. Boron isotope method for study of seawater intrusion[J]. *Science in China (Series E: Information Sciences)*, 2001, 44(S1): 62-71.
- [76] Lemarchand D, Gaillardet J. Transient features of the e-

- rosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 245(1/2): 174-189.
- [77] Spivack A J, Palmer M R, Edmond J M. The sedimentary cycle of the boron isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(7): 1 939-1 949.
- [78] Spivack A J, You C F, Smith J. Foraminiferal boron isotopic ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr[J]. *Nature*, 1993, 363: 149-151.
- [79] Sanyal A, Hemming N G, Hanson G N, et al. Evidence for a high pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera[J]. *Nature*, 1995, 373: 234-236.
- [80] Sanyal A, Hemming N G, Broecker W S, et al. Changes in pH in the eastern equatorial Pacific across stage 5-6 boundary based on boron isotopes in foraminifer [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 1997, 11(1): 125-133.
- [81] Palmer M R, Pearson P N, Cobb S J. Reconstructing past ocean pH-depth profiles[J]. *Science*, 1998, 282: 1 468-1 471.
- [82] Pearson P N, Palmer M R. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years[J]. *Nature*, 2000, 406: 695-699.
- [83] Foster G L. Seawater pH, $p\text{CO}_2$ and $[\text{CO}_3^{2-}]$ variations in the Caribbean Sea over the last 130 ka: A boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 271(1/4): 254-266.
- [84] Hönisch B, Bickert T, Hemming N G. Modern and Pleistocene boron isotope composition of the benthic foraminifer *Cibicides wuellerstorfi*[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 272(1/2): 309-318.
- [85] Hönisch B, Hemming N G, Archer D, et al. Atmospheric carbon dioxide concentration across the Mid-Pleistocene Transition[J]. *Science*, 2009, 324: 1 551-1 554.
- [86] Seki O, Foster G L, Schmidt D N, et al. Alkenone and boron-based Pliocene $p\text{CO}_2$ records[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 292(1/2): 201-211.
- [87] Foster G L, Pogge von Strandmann P A E, Rae J W B. Boron and magnesium isotopic composition of seawater [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2010, 11(8): 1-10.
- [88] 肖 军, 肖应凯, 金章东, 等. 海洋生物碳酸盐 $\delta^{11}\text{B}$ -pH 技术影响因素[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2010, 30(4): 215-222.
- [89] Pagani M, Lamarchand D, Spivack A, et al. A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(4): 953-961.
- [90] Xiao Y K, Li H L, Liu W G, et al. Boron isotopic fractionation in laboratory inorganic carbonate precipitation: Evidence for the incorporation of $\text{B}(\text{OH})_3$ into carbonate [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 2008, 51(12): 1 776-1 785.
- [91] Klochko K, Cody G D, Tossell J A, et al. Re-evaluating boron speciation in biogenic calcite and aragonite using ^{11}B MAS NMR[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(7): 1 890-1 900.
- [92] Rollion-Bard C, Blamart D, Trebosc J, et al. Boron isotopes as pH proxy: A new look at boron speciation in deep-sea corals using ^{11}B MAS NMR and EELS [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(4): 1 003-1 012.
- [93] Yu J M, Elderfield H, Hönisch B. B/Ca in planktonic foraminifera as a proxy for surface seawater pH[J]. *Paleoceanography*, 2007, 22(2): 1-17.
- [94] Yu J M, Foster G L, Elderfield H, et al. An evaluation of benthic foraminiferal B/Ca and $\delta^{11}\text{B}$ for deep ocean carbonate ion and pH reconstructions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 293(1/2): 114-120.
- [95] Rae J W B, Foster G L, Schmidt D N, et al. Boron isotopes and B/Ca in benthic foraminifera: Proxies for the deep ocean carbonate system[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 302(3/4): 403-413.

PROGRESS OF GEOCHEMICAL APPLICATION OF BORON ISOTOPE

XIAO Jun¹, HE Maoyong¹, XIAO Yingkai², JIN Zhangdong¹

(1 State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 2 CAS Key Laboratory of Salt Lake Resources and Chemistry, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The large relative weight contrast between ^{10}B and ^{11}B leads to an obvious boron isotopic fractionation in the nature. Boron is soluble in water and is chemically active. So, the boron isotopic composition is diverse in different environments. The variation of boron isotope composition ($\delta^{11}\text{B}$) in nature ranges between -70‰ and $+75\text{‰}$. The negative $\delta^{11}\text{B}$ values are found in non-marine evaporite borate minerals and certain tourmalines, while positive $\delta^{11}\text{B}$ values are common in salt lake brine and evaporated seawater. Since the 1980s, with the establishment and improvement of the measuring method of boron isotope, the geochemical researches of boron isotope are increased rapidly. At present, the boron isotopes are successfully applied to determine depositional environments and ore genesis, trace groundwater pollution and seawater intrusion, reconstruct ancient marine environment and study continental chemical weathering, etc. This paper studied the mechanism of boron isotopic fractionation, summarized the distribution of boron isotope in nature, reviewed the achievements and the problems, and finally proposed the research direction of boron isotope in geochemical fields, in order to shed some lights on the further development of boron isotope in the future.

Key words: boron isotope; isotopic fractionation; geochemistry; research progress