

B同位素分馏系数 α_{4-3} 的研究进展

贺茂勇^{1, 2}, 马云麒^{1, 2}, 王秀芳¹, 肖应凯¹, 魏海珍¹, 肖 军^{2, 3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039;
3. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘 要: B同位素分馏系数 α_{4-3} , 是海洋生物碳酸盐 B同位素恢复古海水 pH理论公式中的关键因素之一, 近年来, 此领域的研究取得了许多重要的成果, 但由于所涉及的理论尚不完善, 随着研究的不断深入, 提出的问题也逐渐增多。对近年来国内外理论和实验的研究成果进行了综述, 并对其今后的研究前景进行了展望。

关键词: B同位素; 分馏系数 α_{4-3} ; 海洋生物碳酸盐; 古海水 pH

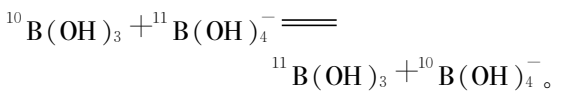
中图分类号: P597 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X (2008) 03—0057—07

海洋生物碳酸盐硼同位素组成 ($\delta^{11}\text{B}$) 在重建古海洋 pH 及计算当时与海水平衡时的大气 CO_2 含量, 推测古气候的变化情况中发挥了及其重要的作用^[1-10]。海洋生物碳酸盐硼同位素比值被用作古 pH 记录仪, 还被认为是最有前景的古碳酸盐化学指标之一。这方面的研究一经提出便得到了广泛的应用, 但随着研究的深入许多相关的问题也随之被提出。理解这个指标的化学动力学和热力学基础很重要。其中最基本的是 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间的同位素分馏系数 α_{4-3} , 可是这一参数至今还未被实验测定, 只是通过物理理论和数学计算得到, 但没有一个理论计算的数据被广泛地应用。本文旨在对近年来 α_{4-3} 的研究进展做一个简要的介绍。

1 B同位素分馏机理

当硼浓度很低时, 溶液中多核硼粒子是可以被忽略的^[11]。主要考虑两种单核粒子, $\text{B}(\text{OH})_3$ (硼酸, 平面三角结构) 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (硼酸盐, 四面体结构)。在海水中溶解的硼主要

包括这两种单核粒子。在溶液中硼的各种粒子间的平衡是很快的, 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^[12-14],



在以上平衡中, 重同位素 ^{11}B 富集在 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中, 而轻同位素 ^{10}B 富集在 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中^[12-14]。在硼同位素交换中平衡常数 K 大于 1, 与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 相比 $\text{B}(\text{OH})_3$ 富集 ^{11}B 。根据 Urey^[15] 报道, 同位素平衡常数等于 $1/\alpha_{4-3}$ 。对于这个平衡, 同位素分馏因子 α_{4-3} 、平衡常数 K 、每种离子的同位素比值间有如下的关系, 即 $\alpha_{4-3} = 1/K = \text{RB}(\text{OH})_4^- / \text{RB}(\text{OH})_3$ 其中, α_{4-3} 小于 1, $\text{RB}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{RB}(\text{OH})_3$ 是硼酸盐和硼酸中的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值。

2 分馏系数 α_{4-3} 的几个主要影响因素

由于硼没有价态变化, 物相间硼同位素分

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40573013)
收稿日期: 2007—12—14
作者简介: 贺茂勇 (1979—) 男, 湖北十堰, 硕博连读, 从事热电离同位素质谱仪 (TMS) 应用技术研究。E-mail: hemaoyun2000@gmail.com
通信作者: 肖应凯。

馏完全受控于体系中 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的相对含量,两者的含量主要是由溶液的 pH 值和硼浓度所决定。温度、盐度和特定的阳离子也通过形成离子对影响活度系数和平衡常数,从而影响两者的分配比例。下面我们将重点讨论 pH、温度、压力和溶液中离子的影响。

2.1 pH 的影响

研究表明,溶液中 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的分布受到 pH 值影响。由硼酸解方程 $B(OH)_3(HA) + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^-(A) + H^+$ $Log([A]/[HA]) = pH - pK_a$ 可以看出,溶液的 pH 值决定了两种水合粒子的相对浓度 ($B(OH)_4^-$ 代表所有含离子对的硼酸粒子)。如果硼酸的表现电离常数 ($K_a^*(P,T, salinity)$) 已知,则每种粒子在海水中的相对丰度是 pH 值的函数^[1] (图 1)。图中细线为 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 相对丰度,粗线为各自的 $\delta^{11}B$ 。从图 1 可以看出当 $pH < 7$ 时,溶液中以 $B(OH)_3$ 为主,当 $pH > 10$ 时,则以 $B(OH)_4^-$ 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^[16]。

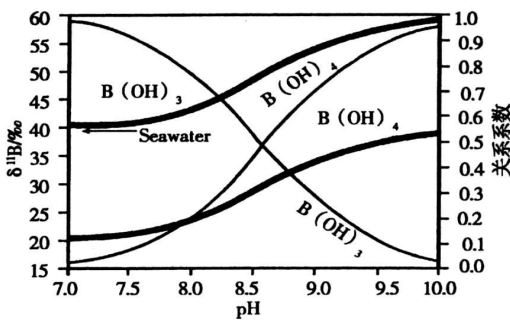


图 1 海水中硼的存在形式及其同位素组成与海水 pH 关系

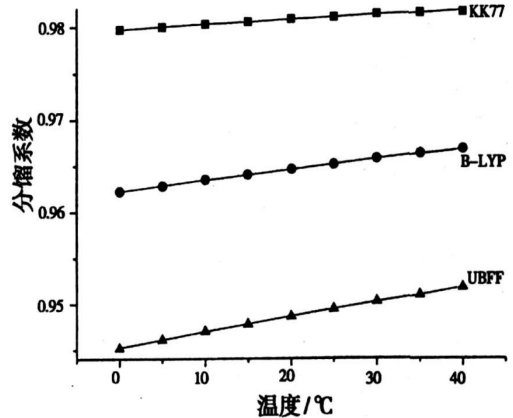
Fig.1 Distribution of boric acid and borate in seawater and the theoretical relationship between the boron isotopic composition of boric acid and borate and seawater pH

从图 1 我们可以看出,虽然海水中 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 相对丰度是 pH 的函数,但

是其分馏系数 α_{4-3} 理论上和 pH 没有直接的关系。从粗线可以看出 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 各自的 $\delta^{11}B$ 随着 pH 的变化是同比例变化的。

2.2 温度的影响

因为温度影响分子振动频率和分子间力的计算,从而影响分馏系数。Kakihana 等^[13] 根据离子交换分离 ^{11}B 和 ^{10}B 的实验,首先计算出硼同位素在不同温度下的分馏系数 α_{4-3} ,使用 Wilson's GF 矩阵方法发现 α_{4-3} 在温度 0 ~ 60 °C 变化不灵敏。Zeebe^[18] 认为分馏系数的真值可能落在温度对分子间力的计算方法影响的最大、最小值之间 (图 2)。图 2 是分别采用 3 种不同的方法 (KK77、B-LYP 和 UBFF) 和总结 α_{4-3} 与温度的依赖性关系,结果表明在温度范围从 0 至 40 °C, α_{4-3} 随着温度的升高基本不变,其增幅仅仅为 2‰、3‰ 和 7‰。这与 Liu 等^[20]、Klochko 等^[21] 认为 α_{4-3} 与温度没有直接的依赖关系是相符合的。



KK77 采用 Kakihana 等^[13] 方法 (1977 年); B-LYP 采用 ab initio MO 理论; UBFF 采用 Bethell 等^[19] 的 $B(OH)_3$ 频率

图 2 B 同位素分馏系数与温度间的关系^[18]

Fig.2 Temperature dependence of $\alpha_{(B_3-B_4)}$ for three different scenarios

Liu 等^[20] 专门讨论了在气相条件、不同温度下 B 同位素分馏系数 α_{4-3} 。可以明显看出,随着温度的增加, α_{4-3} 值有规律的趋近一致。这可以解释为在气相条件下, $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 均是单分子,温度越高其分子的震动频率影响越小。Liu 等^[20] 也讨论了模拟海水中

不同温度 B 同位素分馏系数 α_{4-3} 。他们认为在模拟海水中 α_{4-3} 的值与温度的关系不是太大。这与 K lochko 等^[21]认为 α_{4-3} 与温度没有直接的依赖关系也是相符合的。

2.3 压力的影响

压力也是控制同位素分馏影响因素之一。Palmer^[22]等开展了电气石—水体系的硼同位素分馏实验的研究。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。

Masaaki^[23-27]等通过阴离子色谱交换技术,得出在不同的压力和温度下硼同位素的分馏系数 α_{4-3} 值是不同的。在高压的情况下 (2.0 MPa 25.0℃) 硼同位素的分馏系数 α_{4-3} 为 0.987 2 比在正常的大气压下 (0.1 MPa), 室温或者 25.0℃^[24-25] 下用色谱法测定的值要小。并且实验得出在 12.0 MPa 20℃ 条件下 α_{4-3} 为 0.997 7; 在 25 MPa 25℃ 条件下 α_{4-3} 为 0.998 9。

2.4 溶液中离子的影响

溶液中的离子影响硼的存在形式, 从而影响硼同位素的分馏系数 α_{4-3} 。Lin 等^[20]专门探讨了气相、纯水和模拟海水的 α_{4-3} 。他们认为模拟海水中的 α_{4-3} 比纯水中稍微大些。不同的离子对 α_{4-3} 的影响也是不一样的。特别是 Na^+ , 最后预测在通常情况下, α_{4-3} 可能在 0.972 8 到 0.975 6 之间, 即使海水中以 Na^+ 为主, 我们也可采用中间值 0.973 7。

Byrne 等^[28]通过分光光度计的试验方法得出在 25℃, 0.63 (mol · kg⁻¹) 摩离子强度的情况下 α_{4-3} 为 0.972 8 这与 Lin 等^[20]预测 α_{4-3} 0.972 8 到 0.975 6 之间是相符合的。

K lochko 等^[21]也是采用分光光度的方法通过试验得到不同介质下 B 同位素分馏系数 α_{4-3} , 得出 α_{4-3} 在 25~40℃ 与温度没有直接的依赖关系。只考虑 25℃ 的时候, α_{4-3} 在纯水和高的离子强度下是不同的。合成海水的 α_{4-3} = 0.973 5, 这和用从头算起的理论计算范围是一致的。

3 平衡 B 同位素分馏系数 α_{4-3} 值

因为对硼同位素体系越来越多的研究, 硼同位素分馏系数 α_{4-3} 的研究显得越来越重要, 如 α_{4-3} 的推导、可信度以及对计算中其它参数变化的灵敏度。

B 同位素分馏系数 α_{4-3} 值目前主要是从理论计算和实验测定分别得到。

3.1 分馏系数 α_{4-3} 的理论计算

K ak i hana 等^[13]首先由配分函数理论计算和离子交换实验结果, 研究发现 25℃ 时 α_{4-3} 为 0.981 0, 后来这一值被广泛地应用。

O i 等^[29]从分子轨道理论 (MO), 如 Hartree-Fock 自一致场理论 (HF)、密度函数理论、Moller-Plesset 微扰理论测得简化配分函数比值 (RPFR), 并在此基础上计算出 α_{4-3} 。在 25℃ 下 α_{4-3} 值的范围取决于所使用的分子轨道模型。O i 认为 HF 理论与 6-31G (d) 基线设置结合是最适合用于分子轨道计算中, 这种方法得出 α_{4-3} 为 0.975。

Zeebe 等^[18]使用与 K ak i hana 等^[13]相同的光谱数据对 α_{4-3} 值进行了重新计算, 并得到了与 K ak i hana 相同的数据, 即在 300 K 时 α_{4-3} = 0.981 0。但是这个结果取决于参与计算所有分子的振动频率和用于计算分子间力的理论方法。使用不同文献中所提供的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 分子振动频率光谱数据和不同的理论方法, 得出 300 K 时, α_{4-3} 值在 0.980 4~0.952 4 间变化。然而一些争论建议 α_{4-3} 应该 $\leq$ 0.970 9^[18, 28, 30]。

最近 Lin 等^[20]从分子轨道计算得出 α_{4-3} = 0.973 7, Byrne 等^[28]从同位素交换平衡得出 α_{4-3} = 0.972 8, K lochko 等^[21]得出 α_{4-3} = 0.973 5, 与 Lin 等^[20]及其接近, 因为没办法从溶液中大量分离出 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 实验中同位素交换程度只能通过理论估计, 并且得出 α_{4-3} 与温度没有直接的依赖关系。

理论计算方面我国起步比较晚, 中国科学院地球化学研究所的刘耘^[31]重新用量子化学

从头计算法, 计算了 α_{4-3} 。在仔细对比各种可能的计算方法的精度后, 包括对比 O i^[32]的“单分子 +0.959 scaling”的方法、各种 PCM 模拟溶液的 continuum 方法和“水分子滴”方法产生的频率位置等, 刘耘^[31]选用了计算量巨大但效果最好的“水分子滴”方法, 即用多达 34 个水分子, 分几层环绕 B(OH)₃ 或 B(OH)₄⁻ 形成“水滴”, 再进行高级量子化学的结构优化计算和频率计算。由于只是替换水滴中心的硼原子的质量, 其不同同位素的效应在两三个键之外就完全收敛(因为别的部分完全相同), 因此可以用这种水分子滴来研究硼酸和硼酸盐在水中的同位素效应。为了模拟海水的盐度效应, 刘耘^[31]还测定了水滴模型中加入 Na⁺、Li⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 等的情况。通过计算, 所获得的 K 值为 1.027, 如果只考虑 Na⁺ 的影响, K 值接近 1.028, 这些结果与 Liu 等^[20]是一致的。

在上面这些理论计算中, 主要用到了 3 种不同的方法: generalized valence force fields (GVFF); Urey-Bradley Force Fields (UBFF); ab initio molecular orbital(MO) theory 来计算分子间作用力。Zeebe 等^[18]在文中对这 3 种方法进行了系统的讨论。采用不同的理论方法得到的值是不一样的。Kakihana 等^[13]采用了 generalized valence force fields(GVFF), 该方法最重要的一点就是将 B(OH)₃、B(OH)₄⁻ 认为具有 D_{3h} 和 T_d 的对称性, 这样一来计算分子间作用力相对简单了。

不同的理论计算方法就像 K lochko 等^[21]文中所说, 不管是从头算起算法还是其他理论计算, 其最大的缺点就是还得依靠实验的光谱数据。计算分子间作用力采用不同的振动频率和不同的理论计算方法其结果差别是很大的。为了避免不同计算方法到不同值的最好手段, 是遵循计算科学中主要的理论和规则, 然后严格对比各种计算方法, 看每种方法是如何获得及处理数据的, 最后得到统一的计算结论(例如得到实验的振动频率)。

综合考虑主要细节, 再对比不同的量子化学计算方法^[18], 最后的一致结论是 300 K 时理论的 α_{4-3} 值可能在 0.980 4~0.952 4 间变化。

3.2 分馏系数 α_{4-3} 实验测定

理论值需要试验的证实, 可是到目前为止, 还没有真正的通过试验测出 α_{4-3} 值。都是根据试验, 采用方程拟合得出 α_{4-3} 值。这些实验包括粘土吸附, 有孔虫培养, 无机碳酸盐沉积和活体珊瑚。

其中最具有代表的是 Lécuyer 等^[10], Pagan i 等^[30]和肖应凯^[33]。Lécuyer 等^[10]从腕足类动物方解石和海水间同位素分馏曲线 ($\alpha_{\text{calcite-seawater}} = 0.023 \times [\text{B(OH)}_4^-] + 0.976$) 得出同位素分馏系数 0.976。当 X[B(OH)₄⁻] 等于零则 $\alpha_{\text{calcite-seawater}}$ 对应于 B(OH)₃、B(OH)₄⁻ 间的同位素分馏系数。Pagan i 等^[30]给出 $R_4 = R_{\text{sw}} \{ (1 + \alpha_{4-3} 10^{\text{pKB}-\text{pH}}) / (1 + 10^{\text{pKB}-\text{pH}}) \}$, α_{4-3} 可采用以下公式 $\alpha_{4-3} = \{ (R_4 / R_{\text{w}}) (1 + 10^{\text{pKB}-\text{pH}}) - 1 \} / 10^{\text{pKB}-\text{pH}}$ 计算, 通过实验估计给出了 $\alpha_{4-3} = 0.974$ 。

Pagan i 等^[30]对硼同位素 -pH 技术研究进展及有关参数取值问题的讨论引起了国际同行的关注^[34-35]。尤其是 α_{4-3} 的取值问题是争论的焦点之一。

Hönisch 等^[34]对 Pagan i 等^[30]进行了评述, 认为 Pagan i 等^[30]采用碳酸盐中 $\delta^{11}\text{B}/\text{pH}$ 之间的关系来估计 α_{4-3} 是有缺陷的, 但是只要选择合适样品, 处理样品时候仔细些, 利用 B 同位素重建古气候还是非常有前景的。

Pagan i 等^[35]在回应 Hönisch 等^[34]对 Pagan i 等^[30]进行的评述时候认为, 现在利用海洋生物碳酸盐 $\delta^{11}\text{B}-\text{pH}$ 技术时争论的焦点就是 α_{4-3} 值, 最终的解决办法就是利用实验方法确定 α_{4-3} 。

肖应凯^[33]等无机碳酸盐沉积实验和三亚活体珊瑚实验拟合得到的 α_{4-3} 分别为 0.952 和 0.976。并发现一种异常的硼同位素分馏, 发现当 pH 升高到一定值时, 沉淀物与母液间的硼同位素分馏系数要大于 1, 甚至高达 1.017 8^[33]。

下面我们将已发表具有代表性的理论计算 α_{4-3} 值和实验值总结在表 1 中。^[21]

表 1 已发表的 α_{4-3}

Table 1 Published estimates of α_{4-3}	
根据分子振动的光谱数据所做的估计	
方法 (t /℃)	α_{4-3}
实验光谱和力场模拟 (26.8℃) ^[13, 36]	0.980 7
实验光谱和力场模拟 (26.8℃) ^[37]	0.982 7
从头算起的分子轨道理论 (25℃) ^[32, 38]	0.974 7
从头算起的分子轨道理论 (25℃) ^[20]	0.974 0
对以上的总结 ^[18]	$\geq 0.970 9$
根据吸附和沉积实验所做的估计	
方法 (t /℃)	α_{4-3}
海洋粘土的吸附试验 (25℃) ^[39]	0.968 1
硼在矿物中的沉积 (25℃) ^[40]	0.962 0
硼在树脂上的最佳吸附值 (10~30℃) ^[41]	0.971 8
硼在无机碳酸盐沉积吸附的最佳值 ^{[30][42]}	0.974 7

通过以上的研究表明:

①最早的理论计算值 $\alpha_{4-3}=0.981$ 虽得到广泛应用但与新的理论计算值不符;

②实验测定值与新的理论计算值比较吻合;

③实验测定结果表明,实验采用的溶液 pH 值越高,得到的 α_{4-3} 越低。

4 结论与展望

虽然硼在碳酸盐中的同位素分馏机制及其控制因素取得一些初步的研究成果,但其分馏机制还不太清楚,特别是生物碳酸盐硼同位素的分馏机理。总之,真正的理论 α_{4-3} 值尚未确定。如果采用不同的 α_{4-3} 值 (如 0.981, 0.968 和 0.984), 根据文献所发表的古代及现代有孔虫及珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 值 (n=187) 计算的海水平均 pH 值分别为 8.17 ± 0.40 、 8.85 ± 0.18 和 7.76 ± 0.54 , 显然这些计算的 pH 值存在明显的差别。因此,确定海洋生物碳酸盐真实的或者标准 α_{4-3} 值是十分重要的。

通过实验得到与理论值相同或者接近的 α_{4-3} 值是今后主要的工作方向,特别是真实的海水的 α_{4-3} 。为此,我们可以采用多种实验方法获取真实的 (不一定是理论的) α_{4-3} 值,为海洋生物碳酸盐硼同位素组成 ($\delta^{11}\text{B}$) 重建古海洋 pH 给予更多的理论支持。

参考文献:

[1] 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.

[2] Vengosh A. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991, 55(10): 2901—2910.

[3] 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.

[4] Gaillardet J, Allegre C J. Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis control? [J]. *Earth and Planetary Science Letters* 1995, 136(3—4): 665—676.

[5] Sanyal A, Hemming N G, Hanson G N, Broecker W S. Evidence for a high pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera [J]. *Nature* 1995 (373): 234—236.

[6] 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 foraminifera [J]. *Global Biogeochemical Cycles* 1997, 11(1): 125—133.

[7] Palmer M R, Pearson P N, Cobb S J. Reconstructing past ocean pH—depth profiles [J]. *Science* 1998, 282(5393): 1468—1471.

[8] Pearson P N, Palmer M R. Middle Eocene seawater pH and atmospheric carbon dioxide concentration [J]. *Science* 1999, 284(5421): 1824—1826.

[9] Pearson P N, Palmer M R. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years [J]. *Nature* 2000(406): 695—699.

[10] Lécluyer C, Grandjean P, Reynard B et al. $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ analysis of geological materials by ICP—MS Plasma 54: Application to the boron fractionation between brachiopod calcite and seawater [J]. *Chemical Geology* 2002, 186(1—2): 45—55.

[11] Miller The thermodynamics of seawater at one atmosphere [J]. *Ocean Science and Engineering* 1982(7): 403—460.

[12] Takan O, Iijunpei Kato Tomoko Oosaka, et al. Boron isotope fractionation accompanying boron mineral formation from aqueous boric acid—sodium hydroxide solutions at 25℃ [J]. *Geochimical Journal* 1991, 25(5): 377—385.

[13] 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.

[14] Oht T, Tsukamoto Y, Akai H, et al. Boron isotope separation by ion-exchange chromatography using an anion-exchange resin in halide forms separation factors at 25℃ [J]. *Journal of Chromatography* 1988(450): 343—352.

[15] Urey H C. The thermodynamic properties of isotope substance [J]. *J Chem. Soc.* 1947(57): 562—581.

[16] 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—15.
- [17] Dickson A G. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273. 15 to 318. 15 K [J]. *Deep Sea Research* 1990, 37(5): 755 — 766.
- [18] Richard E. Zeebe. Stable boron isotope fractionation between dissolved $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2005, 69(11): 2753—2766.
- [19] Bethell D E. Sheppard N. The infra-red spectrum and structure of boric acid [J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1955 (51), 9—15.
- [20] Liu Y, Tossell J A. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boronic acids and borates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2005, 69(16): 3995—4006.
- [21] Klockho K, Kaufman A J, Yao W, et al. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater [J]. *Earth and Planetary Science Letters* 2006, 248(1—2): 276—285.
- [22] Palmer M R, London D, Morgan G B, et al. Experimental determination of fractionation of $^{11}B/^{10}B$ between tourmaline and aqueous vapour: A temperature and pressure dependent isotopic system [J]. *Chemical Geology* 1992 (101): 123—130.
- [23] Masaaki Musashi, Motoyuki Matsuo, Takao Ooi et al. An anion-exchange chromatographic study on boron isotopic fractionation at 2MPa at 293K [J]. *Journal of Chromatography A* 2006, 1131(1—2): 97—102.
- [24] Rosset R, Fould H, Chemla M, et al. Tremillon [J]. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964(40): 607—615.
- [25] Kakihana H, Kotaka M, Satoh S et al. Okamoto Bull [J]. *Chem. Soc. Jpn.* 1977(50): 158.
- [26] Musashi M, Matsuo M, Ooi T et al. Chromatographic observation of boron isotopic fractionation between Kaolin clay and boron bearing solution: A high pressure experiment [J]. *Geochemical Journal* 2005, 39(1): 105—111.
- [27] Musashi M, Matsuo M, Ooi T et al. Chromatographic study on boron isotopic fractionation at high pressure [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology* 2006, 43(4): 461—467.
- [28] Byrne R H, Yao W, Klockho K, et al. Experimental evaluation of the isotopic exchange equilibrium $^{10}B(OH)_3 + ^{11}B(OH)_4^- = ^{11}B(OH)_3 + ^{10}B(OH)_4^-$ in aqueous solution [J]. *Deep Sea Research* 2006, 153(4): 684—688.
- [29] Ooi T. Ab initio orbital calculations of reduced partition function ratios of polyboric acids and borate anions [J]. *Z. Naturforsch.*, 2000, 55(6—7): 623—628.
- [30] 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.
- [31] 刘耘. 稳定同位素分馏的量子化学计算研究——以硼和铁同位素为例 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2006, 25(增刊): 124—126.
- [32] Ooi T, Yanase S. Calculations of reduced partition function ratios of hydrated monoborate anion by the ab initio molecular orbital theory [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology* 2001, 38(6): 429—432.
- [33] 肖应凯, 李世珍, 魏海珍, 等. 从海/咸水中沉积碳酸钙时异常的硼同位素分馏 [J]. *中国科学 B* 2006, 36(3): 263—272.
- [34] Hönisch B, Hemming N G, Brice Loose. Comment on ‘A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates’ by M. Pagani, D. Lamarchand, A. Spivack and J. Gaillardet [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2007, 71(6): 1636—1641.
- [35] Pagani M, Spivack A J. Response to the Comment by B. Hönisch, N. G. Hemming, B. Loose on ‘A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates’ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2007, 71(6): 1642.
- [36] Kakihana H, Kotaka M. Equilibrium constants for boron isotope-exchange reactions [J]. *Bull. Res. Lab. Nucl. React.* 1977(2): 1—12.
- [37] Sanchez-Valle C, Reynard B, Daniel I et al. Boron isotopic fractionation between minerals and fluids: new insights from in situ high pressure-high temperature vibrational spectroscopic data [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2005(69): 4301—4313.
- [38] Ooi T. Calculations of reduced partition function ratios of monomeric and dimeric boric acids and borates by the ab initio molecular orbital theory [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology* 2000, 37(2): 166—172.
- [39] 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): 2319—2323.
- [40] Ooi T, Kato J, Oosaka T, et al. Boron isotope fractionation accompanying boron mineral formation from aqueous boric acid-sodium hydroxide solutions at 25 °C [J]. *Geochem. J.* 1991(25): 377—385.
- [41] Sonoda A, Makita Y, Ooi K, et al. pH-dependence of the fractionation of boron isotopes with N-methyl-D-glucamine resin in aqueous solution systems. Bull [J]. *Chem. Soc. Jpn.* 2000(73): 1131—1133.
- [42] Sanyal A, Nugent M, Reeder R J et al. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: Evidence from inorganic calcite precipitation experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(9): 1551—1555.

Advances on B Isotope Fractionation Coefficient α_{4-3}

HE Mao-yong^{1, 2}, MA Yun-qí^{1, 2}, WANG Xiu-fang¹, XIAO Ying-kai^{1*},
WEI Hai-zhen¹, XIAO Jun^{2, 3}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049, China

3. Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences Guiyang 550002, China)

Abstract: B isotope coefficient α_{4-3} is one of the key factors on reconstructions paleo-ocean pH theoretical formula by boron isotopic compositions of marine biogenic carbonate. Many important achievements have been made in this field recently. However, as the theory is not yet perfect, the problem is gradually increasing with in-depth study. In this paper, recent advance on the research results are summarized and the future is prospected.

Key words: B isotopes; Fractionation coefficient α_{4-3} ; Marine biogenic carbonates; Paleo-ocean pH