

# 硼及其同位素对水体污染物的示踪研究

郎赞超<sup>1,2</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 赵志琦<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:**硼的易溶性和硼化合物的广泛使用,以及污水处理过程中除硼的困难,最终导致地表地下水富集硼及有关污染物。海滨地下水受到海水入侵,硼含量及  $\rho(\text{B})/\rho(\text{Cl})$  比值发生明显变化。混合、吸附、水-岩等作用使得硼同位素发生分馏,显著区别于区域背景值。因此,结合其它同位素、水化学等信息,硼及其同位素作为良好示踪剂为研究水圈中物质的地球化学循环过程提供了新的手段。文中总结了部分天然水体的硼含量和硼同位素组成特征,综述了近年来用硼同位素示踪水体的污染物来源、程度和范围等方面新的研究成果。

**关键词:**硼;硼同位素;污染源

**中图分类号:** X131.2; P597 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2321(2002)04-0409-07

1932年, Goldschmidt 和 Peters 最早开始硼地球化学研究;约30年后, McMullen 等首次发表了天然样品中硼同位素组成的测定结果<sup>[1]</sup>,但是受当时分析测试技术的限制,硼同位素分馏无法得到证实,因此研究并未引起人们的重视。近20年来,硼同位素高精度测试方法的建立<sup>[2~6]</sup>,为硼同位素在地球化学领域的深入研究提供了必要的手段。硼同位素作为良好的示踪剂,已广泛应用于解决地球化学过程中的许多问题,并在壳-幔演化、地下水、热液矿床、古环境变化等研究领域取得丰硕成果<sup>[7]</sup>。最近10年,国内外研究人员将硼同位素用来解决环境污染问题,尤其是在示踪地下水污染物来源方面已获得成功<sup>[8~14]</sup>。本文主要就近年对水体污染物硼及其同位素示踪的研究成果作一概述。

人类活动导致地表水体污染加剧,地下水从点源扩展到面源污染;工业及生活污水大量排放、地下水的过度开采、农田灌溉、废水再利用、大气降水对固体垃圾的淋滤、地下水的咸化等加速了水质恶化;地下含水层对污染源的敏感性、纳污的脆弱性,使其一旦受到污染,清除、修复工作将十分困难。因此及早鉴别污染源(天然或人为污染)、进行适当的监测

及处理是环境保护重要目的之一。由于污染源复杂,水体自净作用过程中污染物变化未知,一般水化学元素很难解释污染物来源及变化;在流动过程中流体又时刻与周围地质体发生各种复杂的相互作用(如离子交换、沉淀/溶解、氧化/还原、挥发、蒸发及吸附/解吸、成络作用等),多数稳定同位素易受上述作用限制而无法确定污染物的真正来源;再加上水体的稀释作用,单从硼含量不易辨别天然或人为污染。而硼同位素具有的化学特性能为流体动力学提供新视野,选用硼同位素作为示踪剂,结合其它信息可对天然水体的污染源进行分析、鉴别。

硼的原子序数为5,自然界中硼主要为含氧化合物,因此无价态变化。硼作为易溶不相容元素,普遍存在于岩石圈、水圈和生物圈中,在地壳( $(10\sim 13)\times 10^{-6}$ )及海水( $4.5\times 10^{-6}$ )中相对富集<sup>[15]</sup>,同时还是亲生物元素,在植物、细菌、真菌、浮游生物、人体及动物组织中均有硼的存在。

硼有两种稳定同位素  $^{10}\text{B}$  (19.9%) 和  $^{11}\text{B}$  (80.1%), 两同位素之间较大的相对质量差导致自然界中硼同位素组成变化(用  $\delta^{11}\text{B}$  表示)达 90‰ ( $-37\text{‰} \sim +60\text{‰}$ )<sup>[10,16]</sup>, 但不同地球化学储库中有特定的  $\delta^{11}\text{B}$  值。

## 1 天然水体中硼同位素组成变化

自然界中硼同位素组成变化达 90‰, 其中在天

收稿日期: 2002-05-14; 修订日期: 2002-07-17

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KZCX2-105)

作者简介: 郎赞超(1976—), 女, 博士研究生, 环境地球化学专业。

然水体中, 如: 海水、河水、雨水、地下水、地热流体等, 硼同位素组成变化范围为 -16‰ (澳大利亚 Great Artesian 盆地地下水) ~ +60‰ (死海卤水及澳大利亚盐湖)<sup>[10, 11, 16, 17]</sup>, 具体分布见表 1。

## 2 水体污染物的硼同位素及其示踪研究

硼及其同位素作为有效的指示剂用于示踪水体

(特别是地下水) 污染物来源、受污染程度及范围, 主要依据: (1) 硼在水溶液中溶解度高, 多硼酸盐易在冷水中溶解, 因此在水中能做较长时间的迁移; (2) 硼在自然界中无价态变化, 不参与氧化-还原反应。硼浓度不受氧化/还原等作用的影响, 只有在高盐环境下, 受矿物沉淀的影响而发生变化<sup>[13]</sup>; (3) 硼同位素组成受来源、吸附/解吸、矿物沉淀/分解、挥发作用等因素的控制, 将产生较大的差异。天然水体中硼同位素组成变化达 76‰。相对于自然界中硼同

表 1 天然水体中硼的分布  
Table 1 Distribution of boron in natural waters

样品类型	样品来源	B 的质量分数或质量浓度		$\delta^{11}\text{B}/\text{‰}$	样品数	文献
		$w(\text{B})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\rho(\text{B})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			
	—	4.5		$39.5 \pm 1.0$	—	18
海水	太平洋	—	—	$+38.4 \sim +44.4$	—	19~23
	大西洋	—	—	$+39.3 \sim +42.1$	—	19, 20, 24, 25
	北冰洋	—	—	$39.8 \pm 0.4$	—	19
河水	世界 22 条大河	—	1.0~201 (多数 < 25)	$-6 \sim +42.8 (+2 \sim +20)$	25	26
	喜马拉雅河流域	—	0.97~310.03	$-7.0 \sim +29.4$	35	27
	法国 Loire 河	—	—	$-2.1 \sim -10.9$	—	28
	美国五大河 Zürichsee (德国) 和 Greifensee (瑞士)	—	20~102	$-1.01 \sim +1.92$	—	1
雨水	喜马拉雅河流域	—	0.97~15.03	$5.4 \pm 1.7$	5	27
	大柴达木湖 (中国)	—	500	+16.69	1	29, 30
	英国各地雨水	—	1~18	$-13 \sim +48$	36	31
地热水	美国黄石公园	0.46~29.08	—	$-9.3 \sim +4.4$	22	32
	冰岛各地	0.38~9.1	—	$-6.7 \sim +3.1$	9	25
	Hammam Gader	—	90~340	$+20.9 \sim +41.9$	5	33
	以色列 Galilee 海滨	—	320~3 920	$+31.6 \sim +44.0$	3	33
	日本 33 个热泉水 死海西部海岸热泉水	—	366~208 000	$-5.8 \sim +26.5$ $+51.7 \sim +54.9$	38 —	34 35
盐湖卤水	大柴达木湖 (中国)	—	$(0.513 \sim 1.148) \times 10^6$	$+2.52 \sim +10.81$	17	30
	大盐湖 (美国犹他州)	—	$(15 \sim 20) \times 10^3$	$+13.3 \sim +14.0$	—	36
	死海 (以色列)	37.8~44.3	—	$+55.7 \sim +57.4$	6	35
	Urania 盆地卤水表层 (以色列) 澳大利亚各盐湖	9.51~88.64	270~17 310	$+25.3 \sim +35.9$ $+25.5 \sim +59.2$	5 —	37 17
地下咸水	加拿大前寒武纪地盾	—	—	$-2 \sim +36$	—	38
	欧洲中部结晶基底	—	750~13 210	$+6.4 \sim +17.6$	6	11
	Mt. Etna 地区各类含水层	—	5.3~145	$+20.4 \sim +21.9$	2	39
	以色列滨海平原	—	80~5 040	$+33.2 \sim +59.7$	15	8
	美国德克萨斯州 El Paso 地区	—	80	+8.3	1	13
	以色列 Yavne 地区	—	110~205	$+28.7 \sim +35.6$	9	40
	古卤水 (欧洲中部)	—	1 310~10 460	$-7.44 \sim +33.0$	—	41
地下淡水	美国德克萨斯州 El Paso 地区	—	90~120	$+13.3 \sim +16.7$	—	13
	以色列滨海平原	—	60~130	$+21.5 \sim +30.8$	11	8
	以色列 Dan 地区	—	55~130	$+27.7 \sim +32.4$	5	40
	以色列 Rift 流域	—	—	$+14 \sim +44$	—	42
	欧洲中部结晶基底	—	200~1 330	$-3.51 \sim -0.64$	11	11
	Mt. Etna 地区各类含水层 Great Artesian 盆地 (澳大利亚)	—	230~2 300	$-5.2 \sim +25.8$ $-15.9 \sim +2.2$	17 —	39 17, 21

注: 硼同位素组成用  $\delta^{11}\text{B}$  表示为:  $\delta^{11}\text{B}/\text{‰} = [(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}}) - 1] \times 10^3$ , 其中  $R = N(^{11}\text{B})/N(^{10}\text{B})$ ; 标准为国际上公认的硼同位素标准参考物质 NBS SRM 951 (NIST-951) 硼酸, 其  $N(^{11}\text{B})/N(^{10}\text{B})$  比值的推荐值为  $4.043 62 \pm 0.001 37^{[43]}$ 。

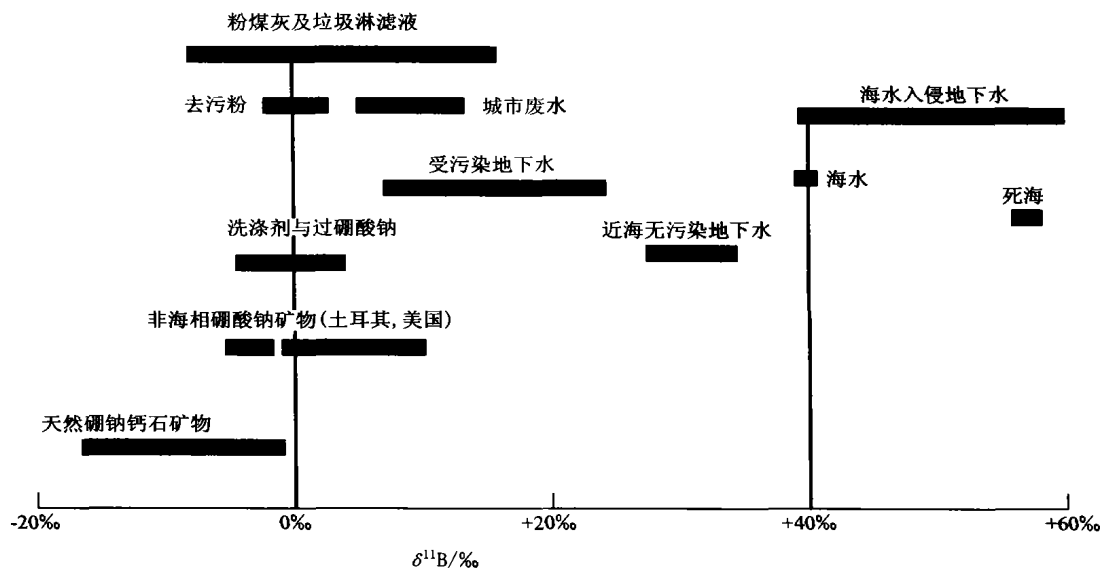


图1 受污染和未受污染地下水、污水、天然硼酸盐矿物及清洁剂的硼同位素组成分布图  
Fig. 1 The distribution pattern of  $\delta^{11}\text{B}$  obtained from contaminated and uncontaminated groundwater, sewage, natural borate minerals and detergent

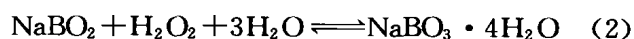
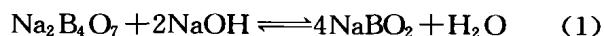
位素组成有较大的变化,不同污染源水体的  $\delta^{11}\text{B}$  值有较小的分布范围(见图1);(4)硼化合物的广泛应用,尤其是过硼酸钠作为漂白剂添加到洗涤剂、去污粉等清洁用品中,易使水体受到人为污染。仅1985年,西欧过硼酸钠的使用量就超过了790 000 t。而“汇”入海洋的自然硼通量约300 000 t;(5)硼的易溶性使工业及生活废水中大量富集硼,废水的排放和再利用(农田灌溉等)使土壤及地下水易受到硼的污染;一些植物对硼非常敏感,土壤中有效硼质量浓度低于0.5 mg/L或高于1.0 mg/L时,就会导致硼病的出现;(6)生物法处理含硼废水时无法除去硼,不影响硼的同位素分馏,即保持了废水的最初硼同位素组成  $\delta^{11}\text{B}$  值<sup>[8,44,45,40]</sup>。

综上所述,作为水环境的潜在污染源之一,根据不同水体中硼及其同位素组成的特征,可将其作为一种新的强有力的手段来检验水体是否受到污染,尽早达到防治污染的目的。

## 2.1 硼化合物的应用

近年来工农业发展迅速,硼的化合物应用范围越来越广泛:如玻璃及陶瓷制造业、制革、纺织品及化妆品的生产;合成显(定)影液、肥料、防冻液中的缓蚀剂、杀虫剂、除草剂、绝缘纤维、染料、高能燃料(用于火箭或导弹)、食品与木材防腐剂、润滑剂等产品;还可用于金属焊接(助熔剂)、电镀、核工业、有机反应的催化等方面<sup>[8,10,40,46,47]</sup>。最主要的用途是将

过硼酸钠作为漂白剂添加到洗衣粉、去污粉等清洁用品中。其生产过程是一个简单的氧化-还原反应,由硼砂制备:



在50℃时过硼酸钠分解出  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,达到漂白的效果。美国及欧洲一些国家大量使用此类清洁产品<sup>[8,48]</sup>。据1972年估计,美国每年排入环境中的硼达32 000 t,其中来自洗涤剂的约为14 000 t,来自农药、化肥的约7 000 t。由此可见,水体中约60%~70%的硼来自于人为污染,其中最大污染源是去污粉、洗涤剂的使用<sup>[40,49]</sup>。根据Xiao等<sup>[3]</sup>、Barth<sup>[10]</sup>和Eisenhut等<sup>[40]</sup>对硼砂样品与商品去污粉的分析可以看出,虽然硼含量(2.7~25.3 mg/g,去污粉)变化很大,但硼同位素组成均在小范围内变化(-3‰~+3‰),工业过硼酸钠产品的硼同位素组成变化基本在生产物质来源的非海相硼酸钠矿物的硼同位素组成(土耳其:-5.4‰~-1.7‰;美国-0.9‰~+10.2‰)范围内。因此清洁产品生产过程中硼同位素组成基本没发生变化。

## 2.2 受污染地下水的硼含量和硼同位素变化特点

由于硼源不同,混合作用、水/岩作用,粘土吸附等过程的发生,使硼同位素发生分馏,导致地下水中硼同位素组成的变化。Vengosh<sup>[9]</sup>指出,地下水系统中含水层粘土矿物的吸附使硼同位素发生分馏,

地下水中富集<sup>11</sup>B,特别是在较低水/岩比、较高盐度条件下,增强了对硼的吸附。而氯化物含量较低且未被污染的地下水,其同位素组成变化范围很小(约30‰)。由于吸附作用使硼同位素组成变化限制在20‰以内,而地下水与污水混合后的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化可增加到20‰~30‰。

Vengosh等<sup>[8]</sup>提出以色列Dan地区受污染及未受污染的地下水、污水和地下咸水 $\delta^{11}\text{B}$ 值与硼含量之间存在非线性关系(图2)。图2中曲线AA'—EE'交点(椭圆形区域)为滨海地区地下水的硼同位素组成,曲线BB'和CC'、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'之间的箭头表示因粘土矿物吸附作用导致硼同位素分馏,并由此产生的硼同位素组成的变化范围。由图2可看出,尽管存在硼同位素分馏,但海水入侵与人为污染对地下水的影响有着显著的区别。因此可用来示踪受不同来源污染的地下水硼同位素组成的变化,借以说明硼的迁移机制。

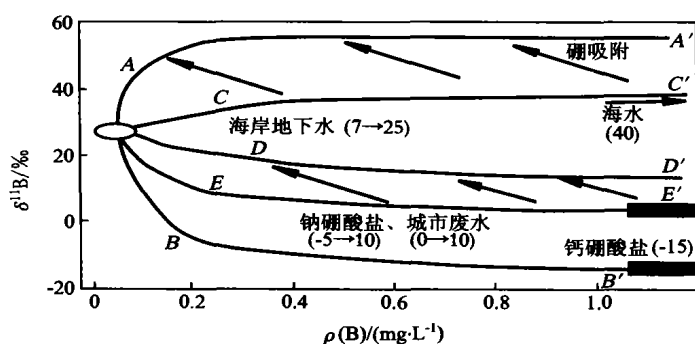


图2 未受污染地下水与污染源(海水、城市废水、硼酸盐矿物)之间的硼含量和硼同位素组成混合双曲线 (引自 Vengosh, 1998)

Fig. 2  $\delta^{11}\text{B}$ -B mixing lines between uncontaminated boron in groundwater and possible contaminants: sea water, domestic wastewater, Na-borates, and Ca-borates

### 2.3 不同污染水体中硼及硼同位素的示踪

淡水中硼含量取决于流域的地球化学特征、距离海岸区域的远近及工业和城市废水的排放。地下水中的硼主要来源于对含硼酸盐和硼硅酸盐的岩石及土壤的淋滤、海水入侵、海滨降水作用导致的海盐渗透、相邻含水层地下水的混合及人为污染。污染物的硼及其同位素示踪主要应用于以下几个方面:

#### 2.3.1 受污染的地表水体

Gabler和Bahr<sup>[44]</sup>利用硼同位素与锂含量结合,成功示踪了德国Harz山脉北部地区排入地表

水和地下水的人为污染物来源、污染范围和程度。通过追踪河流上、中、下游及河流附近的污水厂周边地区的地下水中硼同位素及锂含量,发现有些地下水,如整条河流及一些观测井的 $\delta^{11}\text{B}$ 值范围为-0.8‰~+2.3‰,与Eisenhut<sup>[40]</sup>报道的来源于欧洲和美国的清洁用品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(-3‰~+3‰)重合,故认为河流中的硼主要来源于洗涤剂、去污粉等清洁用品。因此这些观测井中的地下水属于河水下渗,即受到人为污染。锂在河流上游处含量较低(29  $\mu\text{g}/\text{L}$ ),经过污水厂后锂含量突然增加至1880  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,由此认为此区域的锂是由人为释放产生。随着河水稀释作用锂含量逐渐降低;部分观测井锂含量非常低(10  $\mu\text{g}/\text{L}$ 以内),硼同位素组成也不同于河水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值,显示了未受污染水体的地球化学特征。

Vengosh<sup>[9]</sup>和Barth<sup>[10,12]</sup>根据Tartari和Cammusso<sup>[46]</sup>得出的硼含量与可溶性总磷及阴离子表面活性剂之间存在强相关性的结论,认为高硼含量与人为污染有关。污水中富集硼,从Vengosh引自Waffott(1969)数据可知英国污水中硼含量超过了4.1 mg/L,受污染的河水硼含量为1.2 mg/L。Neal等<sup>[45]</sup>将英国河流平均硼含量与河流中氯化物及可溶性磷酸盐(SRP)进行分析比较,用以区分输入到河水中的硼的两个潜在重要来源:大气和污水。海水、雨水和大气 $\rho(\text{B})/\rho(\text{Cl})$ ( $\rho(\text{B})$ 单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$ , $\rho(\text{Cl})$ 单位为 $\text{mg}/\text{L}$ ,以下同)比值分别为0.25、0.75和0.92,空气中粉煤灰因富集硼具有很高的 $\rho(\text{B})/\rho(\text{Cl})$ 比值,为1000;河水中 $\rho(\text{B})/\rho(\text{Cl})$ 比值可作为区分天然或人为污染来源的标志之一。磷酸盐主要由人为活动释放产生,每条河流硼含量与SRP的平均值之间有明显的线性关系,说明河水主要受人为污染。英国GREAT-ER(geography-referenced regional exposure assessment tool for European rivers)项目将硼和阴离子表面活性剂(如链状苯磺酸盐LAS)作为测试目标,用两年时间在两条河33个监测点采集了1152个数据并进行了分析<sup>[50]</sup>,发现Aire河与Calder河干流的硼含量分别约为20  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、26  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,在汇合前突然增加到280  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、245  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,汇合后含量为260  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,认为是由于河流两岸接近汇合处的Leeds等城市人口密集、工业发达,处理过的工业及生活污水向河流中排放,长期以来污染严重所造成的。

#### 2.3.2 地下水污染源示踪

工业废水是水体的主要污染源,用其灌溉农田

或回灌到含水层中, 极易污染到地下水。Bassett 等<sup>[13]</sup>研究了美国德克萨斯州的 El Paso 地区情况, 其地下水背景值的  $\delta^{11}\text{B}$  值为  $+13.3\text{‰} \sim +16.7\text{‰}$ , 硼含量为  $0.09 \sim 0.12 \text{ mg/L}$ ; 而城市废水  $\delta^{11}\text{B}$  值为  $+6.0\text{‰} \sim +10.1\text{‰}$ , 硼含量为  $0.27 \sim 0.30 \text{ mg/L}$ , 两者有显著的差别。而当地受灌溉影响的地下水的硼同位素组成较高 ( $> +44\text{‰}$ ), 以上数据显示硼源不同, 其同位素组成也不同。Vengosh<sup>[8]</sup> 和 Eisenhut<sup>[40]</sup> 对以色列 Dan 地区和滨海平原研究发现污水  $\delta^{11}\text{B}$  值 ( $+5.3\text{‰} \sim +12.9\text{‰}$ ) 低, 和当地所用非海相硼酸钠矿物  $\delta^{11}\text{B}$  值 ( $-0.9\text{‰} \sim +10.2\text{‰}$ ) 有很好的重合; 受当地处理过的污水回灌而被污染的地下水样品硼同位素组成为  $+7\text{‰} \sim +25\text{‰}$ 。都与当地地下水背景值 ( $+27.7\text{‰} \sim +35.6\text{‰}$ ) 明显不同, 说明污染源主要来自过硼酸钠的使用。由于废水相对于未受污染的地下水 ( $\rho(\text{Cl}) \approx 50 \text{ mg/L}$ ) 来说, 具有较高的氯含量 ( $\rho(\text{Cl}) \approx 350 \text{ mg/L}$ ) 和高  $\rho(\text{B})/\rho(\text{Cl})$  比值 ( $5 \sim 11$ ) 的特征。因此可用  $\rho(\text{B})/\rho(\text{Cl})$  值来监测废水在含水层中的扩散情况及用于定量分析两种水体混合后污水所占的比例。

地下水咸化是最普遍的环境问题之一, 可使水质恶化, 破坏地下水资源。Vengosh 等<sup>[48]</sup> 为了解以色列地中海沿岸含水层中部地下水的咸化机理, 运用多种稳定同位素 (B, Sr, O) 和水化学方法, 研究认为地下水中人为污染源主要有两种: (1) 用于灌溉的废水: 处理过的废水盐度变化范围  $\rho(\text{Cl})$  为  $300 \sim 550 \text{ mg/L}$ 。相对于海水来说, 具有高  $\text{Na/Cl}$ ,  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ ,  $\text{B/Cl}$ ,  $\text{K/Cl}$  及低  $\text{Br/Cl}$  比, 低  $\delta^{11}\text{B}$  值 ( $0 \sim +10\text{‰}$ ) 和高  $\delta^{18}\text{O}$  值 ( $> -4\text{‰}$ ); (2) 从 Galilee 海直接注入含水层中的水: 盐度  $\rho(\text{Cl})$  约为  $220 \text{ mg/L}$ , 具高  $\text{Br/Cl}$  比和  $\delta^{18}\text{O}$  值 ( $-1\text{‰}$ ), 低  $N(^{87}\text{Sr})/N(^{86}\text{Sr})$  值 ( $0.70753$ ),  $\delta^{11}\text{B}$  值为  $+22.8\text{‰}$ 。因为淡水  $\delta^{11}\text{B}$  值为  $+21.2\text{‰} \sim +32.4\text{‰}$ , 地下咸水  $\delta^{11}\text{B}$  值为  $+24.8\text{‰} \sim +49.9\text{‰}$ , 与用于灌溉的废水  $\delta^{11}\text{B}$  值不同, 因此地下水不是因为废水灌溉导致的咸化, 而是由于海水入侵引起的。

降雨或地表径流等因素, 对固体垃圾、粉煤灰、施硼肥的土壤的淋滤并渗漏到地下, 导致土壤和地下水的污染, 而污染范围将随水体的流向逐步扩大。对水样中某些化学元素的增加量进行监测, 只适用于污染较重的地下水; 而且因水体的稀释作用, 无法确定污染范围。硼同位素作为一种灵敏的示踪剂在此方面得到很好应用: 已知一种粉煤灰的硼同位素组成, 如果水样中含  $0.04\% \sim 0.2\%$  的粉煤灰沥滤液时, 即可检测出地下水是否受到沥滤液的污染<sup>[51]</sup>。

Eisenhut 等<sup>[52]</sup> 研究垃圾沥滤液对地下水的影响时发现, 垃圾沥滤液的硼含量在  $1.8 \sim 6.7 \text{ mg/L}$ , 约为污水的六倍。未受沥滤液污染的地下水具有高  $\delta^{11}\text{B}$  值 ( $46.6\text{‰}$ ) 和低硼含量 ( $3.6 \mu\text{g/L}$ )。沥滤液污染的地下水硼同位素组成范围为  $-6\text{‰} \sim +10\text{‰}$ 。雨水中硼含量比较低, 对沥滤液中的硼同位素组成影响不大。

### 3 结语

随着工农业的发展, 硼的化合物应用越来越广泛, 同时导致硼在废水中大量富集, 最终渗透至天然含水层中, 破坏了人类的生存环境, 因此对水环境硼污染的示踪研究变得日益重要。已有的研究表明, 硼在水体中可溶性大、活动性强, 广泛分布在地表环境中。不同来源的硼同位素组成不同, 且有一定分布范围, 因此在示踪城市地表水、地下水污染、海滨地下水咸化 (海水入侵) 等方面得到了广泛的应用。硼及其同位素与 Cl、Br 浓度变化以及其它同位素 (如 Sr、O 等)、 $\rho(\text{B})/\rho(\text{Cl})$  值的结合, 在物源示踪、水/岩反应过程的研究中, 显示了其重要性和有效性, 并且在未来环境污染示踪研究中将会得到更广泛的应用。

### References [参考文献]:

- [1] BARTH S R. Utilization of boron as a critical parameter in water quality evaluation: implications for thermal and mineral water resources in SW Germany and N Switzerland [J]. *Environmental Geology*, 2000, 40(1-2): 73-89.
- [2] SPIVACK A J, EDOMOND J M. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation [J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(1): 31-35.
- [3] XIAO Y K, BEARY E S, FASSETT J D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Int J Mass Spectrom and Ion Proces*, 1988, 85: 203-213.
- [4] XIAO Y K, JIN L, QI H P. Investigation of thermal ion emission characteristics of graphite [J]. *Int J Mass Spectrom and Ion Proces*, 1991, 107: 205-213.
- [5] KLÖTZLI U S. Negative thermal ionization mass spectrometry: a new approach to boron isotope geochemistry [J]. *Chemical Geology*, 1992, 101: 111-122.
- [6] LEMARCHAND D, GAILLARDET J, GÖPEL C, et al. An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182: 323-334.
- [7] PALMER M R, SWIHART G H. Boron isotope geochemistry: an overview [A]. GREW E S, ANOVITZ L M. *Reviews in Mineral, Vol. 33. Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry* [C]. Washington D C: Mineral Soc Am, 1996.

- 709-744.
- [8] VENGOSH A, HEUMANN KG, JURASKE S, et al. Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater[J]. *Environmental Sciences & Technology*, 1994, 28(11): 1968-1974.
- [9] VENGOSH A. Boron isotopes and groundwater pollution[J]. *Water and Environment News*, 1998 (3): 15-16.
- [10] BARTH S. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater[J]. *Water Research*, 1998, 32(3): 685-690.
- [11] 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: 937-952.
- [12] 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.
- [13] BASSETT R L, BUSZKA P M, DAVIDSON G R, et al. Identification of groundwater solute sources using boron isotopic composition[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(12): 2915-2922.
- [14] 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)*, 2001, 44: 62-70.
- [15] LEEMAN W P, SISSON V P. Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes[A]. GREW E S, ANOVITZ L M. *Reviews in Mineral, Vol. 33. Boron; Mineralogy, Petrology, and Geochemistry*[C]. Washington DC: Mineral Soc Am, 1996. 645-695.
- [16] JIANG S Y. Boron isotope and its geological applications[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2000, 6(1): 1-16 (in Chinese). [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.]
- [17] VENGOSH A, CHIVAS A R, MCMULLOCH M T, et al. Boron isotopic geochemistry of Australian salt lakes[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 2591-2606.
- [18] BARTH S. Boron isotope variations in nature: a synthesis[J]. *Geol Rund*, 1993, 82: 640-651.
- [19] SCHWARTZ H P, AGYEI E K, MCMULLEN C C. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1969, 6: 1-5.
- [20] SPIVACK A J, EDMOND J M. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 1033-1043.
- [21] VENGOSH A, CHIVAS A R, MCCULLOCH M T. Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry[J]. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 1989, 79: 333-343.
- [22] NAKAMURA E, ISHIKAWA T, BIRCK J L, et al. Precise boron isotopic analysis of natural rock samples using a boron-mannitol complex[J]. *Chem Geol (Isotope Geosci Sect)*, 1992, 94: 193-204.
- [23] BARTH S. Boron isotopic analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Chem Geo*, 1997, 143: 255-261.
- [24] HEMMING N G, HANON G N. Boron isotopic composition in modern marine carbonates[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 537-543.
- [25] AGGARWAL J K, PALMER M R, RAGNARSDOTTIR K V. Boron isotopic composition of Icelandic hydrothermal systems[A]. *Water-Rock Interaction*[C]. Balkema Rotterdam: Kharaka & Maest. WRI-7, 1992. 893-895.
- [26] LEMARCHAND D, GAILLARDET J, LEWIN È, et al. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH[J]. *Nature*, 2000, 408(21/28): 951-954.
- [27] ROSE E F, CHAUSSIDON M, FRANCE-LANORD C. Fractionation of Boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan river[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(3): 397-408.
- [28] MOSSADIK H. *Les Isotopes du Bore, Traceurs Naturels Dans Leaux: Mise au Point De l'Analyse en Spectrométrie de Masse à Sour Solide et Applications à Différents Environnements*[D]. PhD dissertatic Orléans, France. 1997.
- [29] HUANG Q. Model of occurrence of boron in salt lake brine[J]. *Geochim*, 1974, 2: 117-122 (in Chinese). [黄麒. 盐湖卤水硼的赋存状态[J]. 地球化学, 1974, 2: 117-122.]
- [30] XIAO Y K, SUN D, WANG Y, et al. Boron isotopic compositions of brine, sediments, and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 1561-1568.
- [31] 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: 821-834.
- [32] PALMER M R, STURCHIO N C. The boron isotope systematics of the Yellowstone National Park (Wyoming) hydrothermal system: a reconnaissance[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 2319-2323.
- [33] VENGOSH A, STARINSKY A, KOLODNY Y, et al. Boron isotope geochemistry of thermal springs from the northern Rift Valley, Israel[J]. *J Hydrology*, 1994, 162: 155-169.
- [34] 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: 205-214.
- [35] 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]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 1689-1695.
- [36] 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]. Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference, 2001. 3758.
- [37] VENGOSH A, LANGE G J D, STARINSKY A. Boron isotope and geochemical evidence for the origin of Urania and Bannock brines at the eastern Mediterranean: effect of water-rock interactions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62

- (19/20): 3221-3228.
- [38] BOTTOMLEY D J, GREGOIRE D C, RAVEN K G. Sline groundwaters and brines in the Canadian Shield: geochemical and isotopic evidence for a residual evaporite brine component [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58:1483-1498.
- [39] PENNISI M, LEEMAN W P, TONARINI S, et al. Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily)-hydrologic implications[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(6): 961-974.
- [40] EISENHUT S, HEUMANN K G, VENGOSH A. Determination of boron isotopic variations in aquatic systems with negative thermal ionization mass spectrometry as a tracer for anthropogenic influences[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1996, 354: 903-909.
- [41] BARTH S R. Stable isotope geochemistry of sediment-hosted groundwater from a Late Paleozoic—Early Mesozoic section in central Europe[J]. *J Hydrology*, 2000, 235:72-87.
- [42] VENGOSH A. *Boron Isotope Geochemistry in the Sedimentary Environment*[D]. PhD Theses. Australian National University. Canberra, 1990. 184.
- [43] CATANZARO E J, CHAMPION C E, GARNER E L, et al. *Boric Acid: Isotopic and Assay Standard Reference Materials*. US Natl. Bur. Stand. Special Publication [M]. 1970, 260: 17, 70.
- [44] 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: 323-330.
- [45] NEAL C, FOX K K, HARROW W M, et al. Boron in the major UK rivers entering the North Sea[J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 210/211: 41-51.
- [46] TARTARI G, CAMUSSO M. Boron content in freshwaters of northern Italy[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1988, 38: 409-417.
- [47] Staff Room of Inorganic Chemistry in Dalian University of Technology. *Inorganic Chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Publishing House, 1995. 523-529 (in Chinese). [大连理工大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 523-529.]
- [48] VENGOSH A, SPIVACK A J, ARTZI Y, et al. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constrains on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel[J]. *Water Resources Research*, 1999, 35 (6): 1877-1894.
- [49] LIAO Z J. *Environmental Chemistry and Biological Effects of Microelement* [M]. Beijing: Environmental Science Publishing Company of China, 1992. 81-101 (in Chinese). [廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 81-101.]
- [50] FOX K K, DANIEL M, MORRIS G, et al. The use of measured boron concentration data from the GREAT-ER UK validation study(1996—1998) to generate predicted regional boron concentrations[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 251/252: 305-316.
- [51] DAVIDSON G R, BASSETT R L. Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater[J]. *Environmental Sciences & Technology*, 1993, 27: 172-176.
- [52] 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 J Anal Chem*, 1997, 359:375-377.

## A REVIEW OF STUDIES ON SOURCES AND MIGRATION OF VARIOUS CONTAMINANTS IN SURFACE AND GROUND WATERS BY USING BORON AND ITS ISOTOPES

LANG Yun-chao<sup>1,2</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, ZHAO Zhi-qi<sup>1</sup>

(1. *The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

**Abstract:** Boron is highly enriched in surface and ground waters because of its high solubility in water, wide application of its compounds in human life and difficulties of its removal from wasted water. Ground waters in seashore normally have high boron contents and variable B/Cl ratios. Boron isotopes are fractionated during mixing, absorption/desorption and water/rock interactions; and distinguishable from its average background values. Accordingly, boron and its isotopes are, in combination with isotopes of other elements and water chemistry, powerful tools to study geochemical cycling of materials in hydrosphere. This article summarizes the characteristics of boron and its isotopic compositions in natural waters, and reviews newly-obtained research results of application of boron and its isotopes to trace the contaminant sources, the extension and the intensity of contaminations in natural water bodies.

**Key words:** boron; boron isotope; contaminant sources