

文章编号: 0379-1726(2000)04-0351-07

# 黄土 - 古土壤沉积物中酸溶相硼的分离及其同位素测定

赵志琦<sup>1</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 肖应凯<sup>2</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 青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

**摘要:** 用 0.5 mol/L HCl 提取黄土、古土壤中的酸溶相成分, 并用混合树脂法和硼特效树脂法两种方法叠加对硼进行分离和纯化,  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^-$  法测同位素比值。结果表明, 虽然混合树脂法和硼特效树脂法都是较成熟的方法, 但用来处理杂质离子含量相对高而硼含量低的样品溶液并不成功。两种方法叠加处理后能达到理想的效果, 重复处理黄土 - 古土壤样品的精度 (2RSD) 在 0.4‰ ~ 0.6‰ 之间, 这与标样 (NIST SRM 951) 水平 (0.3‰) 接近, 说明处理方法是可行的。用此方法首次测定了洛川黄土 - 古土壤沉积物中酸溶相的硼同位素组成。

**关键词:** 黄土 - 古土壤; 酸溶相; 硼同位素; 离子交换; 硼特效树脂法; 正热电离质谱

中图分类号: P597

文献标识码: A

P 595

沉积物

同位素

## 0 引言

近十几年来, 硼同位素地球化学研究得到了迅速发展。作为一种灵敏的地质示踪剂, 硼同位素被成功地用于解决一些地球化学过程问题。人们已经基本掌握了其分馏机理, 并在壳幔演化、地热系统演化、洋壳蚀变、生物和化学沉积过程、蒸发环境等领域的研究中取得了可喜的成果<sup>[1]</sup>。但是, 纵观上述研究, 我们发现地表条件水 - 岩作用过程的研究是一个薄弱环节, 尤其是地表风化过程的硼同位素地球化学研究几乎空白。为此, 作者选取中国黄土作为研究对象进行探索性研究。黄土中酸不溶相保留了源区特征, 酸溶相是风化成壤过程中的易变组分, 记录了风尘堆积后的成岩变化<sup>[2]</sup>。研究表明, 粘土矿物与流体间的吸附 - 解吸过程以及碳酸盐的形成过程中均有明显的硼同位素分馏<sup>[3-7]</sup>, 因此, 我们认为研究黄土酸溶相的硼同位素组成特点, 有助于了解黄土堆积以后所经历的风化成岩作用, 重建古气候古环境演化历史, 同时对硼同位素地球化学体系的研究也是有益的补充。

迄今, 报道的黄土硼同位素数据只有 1 个<sup>[8]</sup>

( $\delta^{11}\text{B} = -12.7\text{‰}$ )。为了研究黄土堆积以后风化、淋滤过程中硼同位素地球化学特征, 本文根据硼同位素质谱测定要求, 研究了黄土中酸溶相硼的离子交换分离方法, 并用  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^-$  法测定其同位素比值, 取得了满意的结果。

硼同位素的测定有多种方法, 如等离子质谱<sup>[9]</sup> (ICPMS)、二次离子质谱<sup>[10]</sup> (SIMS) 及热电离质谱 (TIMS)。在地球化学研究中, 较多采用正热电离质谱 (PTIMS) 和负热电离质谱 (NTIMS) 技术, 二者各有其优缺点<sup>[11]</sup>, 根据实验条件我们选用 PTIMS 法。硼同位素质谱测定要求将硼与其他元素分离开, 我们试着用混合树脂法与硼特效树脂法相结合的方法来分离、提纯硼溶液, 取得了成功。

## 1 仪器和试剂

### 1.1 质谱仪

本研究所用质谱仪为英国维吉公司生产的 VG354 质谱仪。这是一种以热电离方法测定同位素比值的单聚焦磁式质谱仪, 其质量分析器离子偏转半径为 27 cm, 质量检测范围为 1 ~ 270 u; 当加速电

收稿日期: 1999-12-06; 修订日期: 2000-03-30

基金项目: 国家杰出青年科学家基金项目 (49625304); 国家科技部“攀登”计划预选项目 (95-预-39)

作者简介: 赵志琦 (1971-), 男, 博士研究生, 地球化学专业。

压为 8 kV 时,离子检测效率为 1/500。

## 1.2 离子交换树脂

混合树脂法采用的阳离子交换树脂是上海产强酸性阳离子交换树脂(714 树脂),粒径小于 100 目。用 2.0 mol/L HCl 溶液再生。阴离子交换树脂是西德产弱碱性阴离子交换树脂 II(Ion exchanger II),直径 0.4~0.5 mm,用 10% NaHCO<sub>3</sub> 溶液再生。上述两种树脂处理好以后,各取 15 mL,混合均匀,装入特制的石英交换柱中备用,用完后的混合树脂趁湿用 80 目分样筛水洗分离。

硼特效树脂是美国 Rohm & Haas 公司生产的 Amberlite IRA 743。研磨至 80~100 目,用水浸泡后装入内径为 0.4 cm 的聚乙烯交换柱中,树脂高度约 5.5 cm。树脂柱用 10 mL 2.0 mol/L HCl 再生,用 H<sub>2</sub>O 洗至中性,再用 10 mL 3.0 mol/L NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 洗涤,最后用 H<sub>2</sub>O 洗至中性备用。

## 1.3 试剂

优级纯盐酸、氨水、碳酸氢钠、碳酸铯、甘露醇;超纯盐酸、乙醇;光谱纯石墨;硼酸标准溶液;NIST-951、NIST-952;超纯水用普通蒸馏水经亚沸蒸馏后再用硼特效树脂去硼的方法制备。

## 1.4 其他设备

净化恒温烘箱,专用于样品蒸发浓缩,烘箱空气经四级 KOH 滤纸过滤。

本实验全过程所用器皿均为聚四氟乙烯、聚乙烯或石英质,除容量瓶外,全流程不接触玻璃器皿,以避免硼的污染。

## 2 实验过程

### 2.1 溶 样

在洛川黑木沟剖面上部系统采集黄土、古土壤样品(S<sub>0</sub>—S<sub>5</sub>)进行硼同位素地球化学研究。样品在 60 °C 以下烘干或风干,去除肉眼可见的植物根系等有机物以及大的钙结核、砾石,经缩分、研磨(尼龙筛)至 120 目以上,干燥储存待用。

由于我们研究的目的在于探讨黄土、古土壤沉积以后,在风化、淋滤等次生作用过程中,硼的活化、迁移、再沉淀特征及其同位素变化规律,所以,我们只考察吸附相和碳酸盐相中的硼,而不破坏硅酸盐

相,研磨好的样品直接加酸溶解。由于碳酸盐沉淀和粘土矿物吸附对体系硼同位素组成的影响是一致的,即流体相富集 <sup>11</sup>B,而 <sup>10</sup>B 优先进入固相。所以,用 HCl 同时溶解碳酸盐相和吸附相,并不影响结果的讨论。

称取 10.0 g 样品,用 0.5 mol/L HCl 溶解。黄土中的总碳酸盐含量按 10%~16%<sup>[12]</sup>计算,完全溶解 10.0 g 样品中碳酸盐所需 0.5 mol/L HCl 为 40~64 mL。经试验证明 64 mL HCl 尚不能将碳酸盐全部溶完(pH≥7),所以取 80 mL HCl(反应完以后溶液 pH 值在 2~4 之间)。

条件实验证明,溶出的硼量与振荡时间有关,振荡 18 h 所溶出的硼量与 6 h 的相差达 2~20 倍,而振荡 18 h 与振荡 72 h 的效果一样。作者认为每次加入溶剂后振荡 18 h 就可以完全反应。

为了保证酸溶相硼的完全提取,我们分如下步骤溶样:

A. 称取磨好的样品 10.0 g,加入 60 mL 0.5 mol/L HCl,密封振荡 18 h,离心分离取清液。

B. 离心后的沉淀物中加入 40 mL 无硼水,密封振荡 18 h,离心分离取清液。

C. 再加入 20 mL 0.5 mol/L HCl,密封振荡 18 h,离心分离取清液。

D. 再加入 20 mL 无硼水,密封振荡 18 h,离心分离取清液。

E. 重复 C 步。

F. 重复 D 步。

G. 将上述各步所收集的溶液合并,密封储存待处理。

逐步检测 A—F 所溶出的硼量,结果见表 1 和图 1。由表 1、图 1 可以看出,A、B、C 三步就能将酸溶相硼全部溶出,不需要后面的 D、E 和 F。但为了防止淋洗不完全,我们还是采用 A+B+C+D+G 的流程。即酸溶→水溶→酸溶→水溶。

表 1 溶样条件试验结果

Table 1 Results of the leaching condition test

样品号	溶解的硼量(μg)					
	A	B	C	D	E	F
LH98020	8	3	5	0	0	0
LH98048	8	2	2	0	0	0
LH98041	9	3	3	0	0	0

### 2.2 硼的分离与纯化

为了进行硼的同位素测定,必须将溶液中的硼

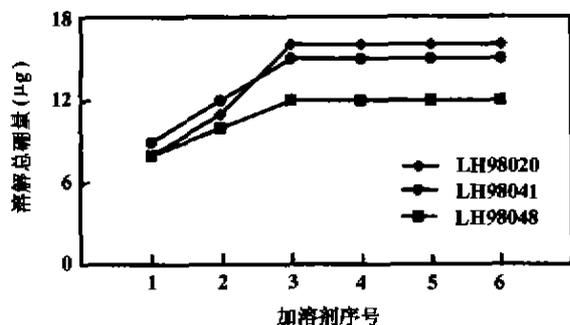


图1 溶样结果对比

Fig. 1 Comparison of leaching results

图中横坐标的1指第一次加入60 mL 0.5 mol/L HCl; 2指40 mL 无硼水; 3指20 mL 0.5 mol/L HCl; 4指20 mL 无硼水; 5指20 mL 0.5 mol/L HCl; 6指20 mL 无硼水。

与其他元素分离开来,并纯化和浓缩,以达到质谱测定的要求。现在运用比较多的是硼酸甲脂蒸馏和离子交换两种方法,两种方法各有其优缺点,这已有专门的文章论述<sup>[11,13-16]</sup>。肖应凯等<sup>[17]</sup>提出的用阴阳离子树脂混合法吸附溶液中除硼以外的杂质离子,从而达到对硼的分离、纯化。该方法已在国内沿用多年,比较成熟。20世纪90年代以来,国外学者更多的是采用硼特效树脂法分离和纯化溶液中的硼,肖应凯等<sup>[18]</sup>也在国内首先建立了该方法并进行了改进。单独使用这两种方法中的任一种处理盐湖卤水和海水都取得了成功。

经验证明,用硼特效树脂(Amberlite IRA 743)直接处理样品溶液,硼的回收率比较低;而且难以将杂质离子去除干净,蒸发浓缩至小体积时略带黄褐色,有时还有沉淀;涂样时石墨表面会形成一层盐壳;由于杂质离子的干扰,质谱测定时,电离温度较高,而且 $\text{Cs}_2\text{BO}_3^-$ 离子流衰减速度非常快,难以进行数据的采集。为了检验方法的实用性,我们同时处理了昆特依盐湖和大柴旦盐湖的湖底沉积物(酸溶相)、芒崖湖湖表卤水、海水以及西宁自来水,均取得了成功,质谱测定时其离子流能持续稳定发射,完全可以满足同位素测定的要求。所以,我们判断并不是硼特效树脂法本身的问题,而是由于酸溶的黄土样品溶液中硼含量太低( $\sim 0.1 \text{ mg/L}$ ),而杂质离子含量相对高,杂质离子/[B]的比例高于海水( $\sim 4.5 \text{ mg/L}$ )、卤水( $n \times 10^2 \sim n \times 10^3 \text{ mg/L}$ )及火山岩( $\sim 10 \mu\text{g/g}$ )等样品的比值。用硼特效树脂法难以将杂质离子去除干净,从而影响了同位素测定。用混合树脂法分离、浓缩后直接测定,发现也存在上述问题。为了达到理想的分离、纯化效果,样品溶液过硼特效树脂之前,先用混合树脂法处理一次。这样,溶

液体积有所增加,但其离子强度大大降低,而且硼的回收率比单用硼特效树脂处理高(将配制的含硼量为 $21.70 \mu\text{g}$ 的NIST-951溶液通过全流程处理后测其硼含量为 $21.55 \sim 21.92 \mu\text{g}$ ,回收率为 $99.3\% \sim 101.0\%$ ,这在分光光度法测试精度范围内。所以,我们认为硼回收率的不同是由于单用硼特效树脂法处理时硼的丢失所造成的,而不是增加处理环节所增加的硼空白);淋洗液浓缩时也清澈透明,没有沉淀;质谱测定时硼的离子流稳定,可以进行数据的采集。所以,我们用这两种方法叠加来分离和纯化样品溶液中的硼。

具体处理过程:将溶样过程中所收集的全部样品溶液混合,测其pH值,若其pH值 $> 2.0$ ,加入适量盐酸,调至pH值 $\leq 2.0$ 。然后,分四次倾入下端密封的混合树脂交换柱中,立即不停地振荡 $7 \sim 15 \text{ min}$ ,以使产生的 $\text{CO}_2$ 气体及时逸出。反应完全以后,打开下端密封口收集溶液,第一次加入的样品溶液过完以后,不洗涤树脂床,而是再密封下端出口,加入剩下的样品溶液,并用无硼水洗涤盛样容器倾入交换柱中,所有样品溶液全过完以后,用无硼水以 $1.0 \sim 1.5 \text{ mL/min}$ 的流速洗涤树脂床,单独收集洗涤液,每个柱子洗至 $30 \text{ mL}$ 。

Amberlite IRA 743树脂具大的交换容量( $10.9 \text{ mg/g}$ ),只吸附 $\text{B}(\text{HO})_4^-$ 离子,因此交换溶液必须呈碱性。但不同作者所采用的pH值却不同,如Leeman *et al.*<sup>[14]</sup>将溶液pH值调至 $8.0$ ,Davidson<sup>[19]</sup>建议溶液的pH值为 $5.0$ ,而Aggarwal<sup>[11]</sup>则指出溶液的pH值至少为 $10$ 。肖应凯等<sup>[18]</sup>详细研究了pH值对Amberlite IRA 743树脂交换吸附硼的影响,并改进了硼的淋洗方法。我们就用该方法进一步纯化样品溶液。

盐酸洗脱下来的硼溶液中含有大量 $\text{Cl}^-$ 离子,对质谱测定有明显的影响,所以必须去除。国内外学者正在致力于解决这一问题,现在沿用的比较成熟的方法是加甘露醇蒸干法。淋洗液冷却至室温后用甲亚胺-H法<sup>[20,21]</sup>测其硼浓度,并精确求得其总硼量。按比例加入甘露醇溶液(B:甘露醇=1:1,摩尔比),在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下的净化烘箱中蒸干。淋洗液蒸干后,再加少许水( $3 \sim 5 \text{ mL}$ ),浸取杯壁的硼,按B:Cs=2:1(摩尔比)加入 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 溶液。蒸至 $100 \mu\text{L}$ 左右测pH值,我们发现pH均在2以下。继续浓缩直接涂样测定时,虽然也可以采集数据,但离子流不稳定,测试内精度明显降低。而第二次蒸干再加水浓缩至 $100 \mu\text{L}$ 左右时,pH值能达到 $4 \sim 5$ ,测试时离

子流稳定,测试精度能保持在较高水平。所以我们全部样品都经两次蒸干后再加水、浓缩至硼浓度达  $1 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ ,密封保存待用。

用同位素稀释法测得全流程空白为  $62 \text{ ng}$ ,而我们的样品总硼量多在  $10 \sim 20 \mu\text{g}$  之间,所以实验空白对测试结果的影响可以忽略。

### 2.3 涂样及质谱测定

涂样时采用肖应凯等<sup>[22]</sup>首创的石墨涂样技术,先在去气的钽带上涂  $2.5 \mu\text{L}$  石墨悬浊液,石墨在带上尽量均匀铺开。趁石墨未干之前涂上已加过  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  的样品溶液,用  $1.0 \text{ A}$  电流烘干  $3 \text{ min}$ ,装源。每带所涂的硼量不低于  $4 \mu\text{g}$  (一般  $2 \sim 3 \mu\text{g}$  硼也可以扫到 308、309 的峰,但是离子流衰减较快,而且其持续发射时间较短)。仪器真空达到  $(266.644 \sim 666.610) \times 10^{-7} \text{ Pa}$  时开始测定,加速电压为  $5.5 \text{ kV}$ ,检测离子为  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^+$ 。用峰跳扫描法检测,单法拉第杯接收。分别测定质量数为 309 ( $^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$ ) 和 308 ( $^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$ ) 的离子流强度,获得  $[309]/[308]$  比值。每个质量峰的积分时间为  $5 \text{ s}$ ,  $[309]/[308]$  比值稳定后开始采集数据,每个 Block 采集 10 个数据,共测 10 个 Block,仪器自动求出其平均值。测试过程中  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^+$  离子流强度虽然不能达到 NIST-951 的水平  $[(3 \sim 7) \times 10^{-12} \text{ A}]$ ,但能保持在  $(2.5 \sim 3.0) \times 10^{-12} \text{ A}$  稳定发射  $2 \sim 3 \text{ h}$ ,可以满足同位素测定的要求。

同位素测定结果表示为  $\delta^{11}\text{B}$  或  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  形式,  $\delta^{11}\text{B}$  的计算公式如下:

$$\delta^{11}\text{B} = \left\{ \left[ \frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{样}} - (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{标}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{标}}} \right] \times 1000\% \right\}$$

式中  $(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{样}}$  代表样品的同位素比值,  $(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{标}}$  代表同位素标准物质的同位素比值。我们所采用的标准是目前国际上公认的 NBS SRM951 (NIST-951) 硼酸。美国国家标准局推荐的 NIST-951 的  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  比值为  $4.04362 \pm 0.00137$ 。

## 3 结 果

用  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^+$  热离子质谱技术测硼同位素组成时仪器给出的只是  $[309]/[308]$  (以下以  $R_{309/308}$  表示) 比值,质量数为 308 的离子只有  $^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$  一种,而质量数为 309 的则包括  $^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$  和  $^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$  两种离子,因此,309 的离子流强度中有部分是  $^{17}\text{O}$  的贡献,须经过  $^{17}\text{O}$  校正才能将 309/

308 的比值转化为实际的  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  (以下以  $R_{11/10}$  来表示) 比值或相应的  $\delta^{11}\text{B}$  值。现阶段引用比较多的是 Spivack<sup>[23]</sup> 的校正公式:

$$R_{11/10} = R_{309/308} - 0.00078$$

为了检验仪器测试的精确度和准确度,我们在测定样品的同时,同步测定 NIST-951,结果见表 2。

表 2 NIST-951 测定结果

Table 2 Measured 309/308 ratios of NIST-951

序号	测定时间	309/308	$2\sigma(\%)$
1	1999-03-15	4.05608	0.010
2	1999-03-20	4.04920	0.003
3	1999-03-22	4.05611	0.003
4	1999-03-24	4.05305	0.006
5	1999-03-24	4.05363	0.003
6	1999-03-27	4.05582	0.003
7	1999-03-30	4.05423	0.007
8	1999-04-01	4.05289	0.020
9	1999-04-05	4.05609	0.003
10	1999-04-07	4.05441	0.005
11	1999-04-12	4.05747	0.002
12	1999-04-16	4.05151	0.003
13	1999-04-19	4.05320	0.004
14	1999-04-23	4.05409	0.016
15	1999-04-25	4.05398	0.006
16	1999-04-27	4.04898	0.013
17	1999-04-29	4.05358	0.005
18	1999-05-07	4.05400	0.010
平均		$4.05380 \pm 0.00106(2\sigma)$	

为了检验实验的稳定性,我们对黄土-古土壤样进行了从溶样到质谱测定的全流程重复测定,结果见表 3。

将我们所得 NIST-951 的  $R_{11/10}$  比值与其推荐值  $4.04362$  相比,求得系统误差校正系数  $K = 4.04362 / (4.05380 - 0.00078) = 0.99768$ 。这与肖应凯等<sup>[22]</sup> ( $0.99833$ )、Ishikawa *et al.*<sup>[15]</sup> ( $0.99810$ )、Ramakumar *et al.*<sup>[24]</sup> ( $0.99728 \sim 1.00027$ ) 及 Spivack *et al.*<sup>[25]</sup> ( $0.99951$ ) 等的校正系数基本吻合。我们的相对标准偏差 (2RSD)  $0.00106 / 4.05380 = 0.3\%$  与前人所得的  $0.1\% \sim 0.4\%$ <sup>[22,23]</sup> 一致,优于  $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  法 ( $0.5\%$ )<sup>[26]</sup> 和  $\text{BO}_2^+$  法 ( $0.5\% \sim 0.7\%$ )<sup>[27]</sup> 的最高精度,而且与 NBS 的推荐值  $0.3\%$  相近。这说明我们的测试条件是可靠的。从表 3 可以看出用该方法处理黄土-古土壤样品无论是硼含量还是  $[309]/[308]$  比值均显示出很好的重复性。多次处理同一样品,其硼含

表 3 样品可重复性检验结果

Table 3 Reproducibility of analyses for loess-paleosol samples

样号	序号	溶样时间	制样时间	B( $\mu\text{g/g}$ )	测试时间	$R_{309/308}$	$R_{309/308}$ 平均 (2RSD)
LH98035	1	1999-03-21	1999-03-26	2.0	1999-03-30	4.094 58 $\pm$ 0.000 11	4.098 52 $\pm$ 0.001 71 <sup>(1)</sup> (0.4%)
					1999-03-30	4.101 07 $\pm$ 0.000 09	
	2	1999-03-21	1999-03-26	2.1	1999-05-07	4.099 14 $\pm$ 0.000 14	
					1999-05-07	4.096 09 $\pm$ 0.000 16	
					1999-05-07	4.098 45 $\pm$ 0.000 08	
	3	1999-03-21	1999-03-26	2.5	1999-03-30	4.101 89 $\pm$ 0.000 11	
1999-05-07					4.099 28 $\pm$ 0.000 21		
LH98041	1	1999-03-21	1999-03-25	1.4	1999-05-07	4.097 62 $\pm$ 0.000 06	4.119 61 $\pm$ 0.001 99 <sup>(1)</sup> (0.5%)
					1999-03-27	4.120 08 $\pm$ 0.000 06	
	2	1999-03-21	1999-03-25	1.4	1999-03-30	4.119 92 $\pm$ 0.000 20	
					1999-03-30	4.120 91 $\pm$ 0.000 04	
					1999-05-07	4.120 60 $\pm$ 0.000 07	
	3	1999-03-21	1999-03-25	1.6	1999-05-07	4.114 35 $\pm$ 0.000 24	
1999-03-27					4.118 64 $\pm$ 0.000 17		
LH98039	1	1999-03-21	1999-03-24	2.6	1999-05-07	4.123 36 $\pm$ 0.000 63	4.116 27 $\pm$ 0.001 66 <sup>(1)</sup> (0.4%)
					1999-03-27	4.114 87 $\pm$ 0.000 11	
	2	1999-04-06	1999-04-10	2.0	1999-03-27	4.115 34 $\pm$ 0.000 04	
					1999-04-27	4.116 28 $\pm$ 0.000 07	
					1999-04-27	4.118 60 $\pm$ 0.000 19	
	LH98048	1	1999-01-26	1999-03-12	1.1	1999-03-15	
1999-03-15						4.056 08 $\pm$ 0.000 10	
2		1999-03-15	1999-03-17	1.1	1999-03-20	4.059 01 $\pm$ 0.000 05	
					1999-03-20	4.063 17 $\pm$ 0.000 03	
					1999-03-22	4.059 87 $\pm$ 0.000 06	

注: (1)为 95% 置信度(2 $\sigma$ ); (2)LH98048 与其他几个样品比值的差异反映的是不同的地球化学信息,而不是实验误差。因为其产状不同,代表的是不同的沉积单元。

量相差基本都在 10% 以内,而 [309]/[308] 比值的重复测试精度为 0.4%~0.6%,与标样水平接近,证明样品处理方法可以满足同位素测试的要求。我们用此方法首次成功地测定了洛川黄土-古土壤剖面酸溶相硼同位素组成。

#### 4 问题与思考

通过上述实验研究,笔者认为黄土-古土壤酸溶相硼同位素测试技术方面还有以下问题值得进一步探讨。

(1) 由于实验条件所限,没将粘土吸附相和碳酸盐相分别处理。如果条件允许,如采用 NTIMS 法,还应逐步提取不同相态的硼,这样才能更深入地

解不同因素造成的硼同位素变化。

(2) 混合树脂法和硼特效树脂法虽然都是成熟的方法,但单独用来处理酸溶相黄土-古土壤样品并不成功。所以对于低硼高杂质离子含量的样品溶液的处理方法还需进一步研究。

(3) 去  $\text{Cl}^-$  离子时,一次蒸干不能达到理想的效果,蒸干两次才能将  $\text{Cl}^-$  离子去净。

(4) 质谱测定时,相对较低的离子流强度 [(2.5~3.0)  $\times 10^{-12}$  A] 也能得到较高的测试精度,所以只要离子流稳定,没必要一味追求高离子流强度。

测试工作在中国科学院青海盐湖研究所 VG354 实验室完成,实验中得到王蕴慧高级工程

师、刘卫国副研究员和魏海珍、王刚等同志的指导和帮助,在此表示衷心的感谢。

### 参考文献:

- [1] Palmer M R, Swihart G H. Boron isotope geochemistry: An overview[A]. Grew E S, Anovitz L M. Rev Mineral, Vol. 33. Boron Mineralogy, Petrology, and Geochemistry[C]. Washington D C: Mineral Soc Am, 1996. 709 ~ 744.
- [2] 陈峻, 王洪涛, 鹿化煤. 陕西洛川黄土沉积物中稀土元素及其它微量元素的化学淋滤研究[J]. 地质学报, 1996, 70(1): 61 ~ 72.
- [3] Palmer M R, Spivack A J, Edmond J M. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 51: 2 319 ~ 2 323.
- [4] Spivack A J, Palmer M R, Edmond J M. The sedimentary cycle of the boron isotopes [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 51: 1 939 ~ 1 949.
- [5] Hemming N G, Reeder R J, Hanson G N. Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59(2): 371 ~ 379.
- [6] Hemming N G, Hanson G N. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 537 ~ 543.
- [7] Vengosh A, Kolodny Y, Starinsky A, et al. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 2 901 ~ 2 910.
- [8] Ishikawa T, Nakamura E. Boron isotope systematics of marine sediment[J]. Earth Planet Sci Lett, 1993, 117: 567 ~ 580.
- [9] Gregoire D C. Determination of boron isotope ratios in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Anal Chem, 1987, 59: 2 479 ~ 2 484.
- [10] Hervig R L. Analyses of geological materials for boron by Secondary Ion Mass Spectrometry[A]. Grew E S, Anovitz L M. Rev Mineral. Vol. 33. Boron Mineralogy, Petrology, and Geochemistry [C]. Washington D C: Mineral Soc Am, 1996. 789 ~ 803.
- [11] Aggarwal J K, Palmer M R. Boron isotope analysis: A review[J]. Analyst, 1995, 120: 1 301 ~ 1 307.
- [12] 刘东生. 黄土的物质成分与结构 [M]. 北京: 科学出版社. 1966. 59 ~ 68.
- [13] Vengosh A, Chivas A R, Mcculloch M T. Direct determination of boron and chlorine isotopes in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry[J]. Chem Geol, 1989, 79: 333 ~ 343.
- [14] Leeman W P, Voelke R D, Beary E S, et al. Precise boron isotopic analysis of aqueous samples: Ion exchange extraction and mass spectrometry[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 3 901 ~ 3 907.
- [15] Ishikawa T, Nakamura E. Suppression of boron volatilization from a hydrofluoric acid solution using a boron-Mannitol complex[J]. Anal Chem, 1990, 62: 2 612 ~ 2 616.
- [16] Kakihana H, Kotaka M, Satoh S, et al. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes [J]. Bull Chem Soc Jap, 1977, 15(1): 158 ~ 163.
- [17] 肖应凯, 王蕴慧, 曹海霞. 离子交换法分离硼——用于盐湖水中硼同位素丰度比值的质谱法测定 [J]. 分析化学, 1983, 11: 1 359 ~ 1 359.
- [18] 肖应凯, 肖云, Swihart G H, 等. 硼特效树脂离子交换法分离 B 的研究[J]. 地球学报, 1997, 18(增刊): 286 ~ 289.
- [19] Davidson G R, Bassett R L. Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27: 172 ~ 176.
- [20] Kiss E. Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials[J]. Anal Chem Acta, 1988, 211: 243 ~ 256.
- [21] 王岚. pH 和温度对盐湖卤水及其粘土矿物间硼同位素分馏效应的影响[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 1998.
- [22] Xiao Y K, Beary E S, Fassett J D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization masses spectrometry [J]. Int'l J Mass Spect and Ion Proc, 1988, 85: 203 ~ 213.
- [23] Spivack A J, Edmond J M. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation [J]. Anal Chem, 1986, 58: 31 ~ 35.
- [24] Ramakumar K L, Parab A R, Khodade P S. Determination of isotopic composition of boron[J]. J Radioanal Nucl Chem Lett, 1985, 94: 53 ~ 62.
- [25] Spivack A J, Edmond J M. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 51: 1 033 ~ 1 043.
- [26] Oi T, Nomura M, Musashi M, et al. Boron isotopic compositions of some boron minerals [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53: 3 189 ~ 3 195.
- [27] Barth S. Boron isotopic analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. Chem Geol, 1997, 143(3 ~ 4): 255 ~ 261.

## Separation and isotopic determination of boron in the acid-soluble fraction of loess and paleosol

ZHAO Zhi-qi<sup>1</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, XIAO Ying-kai<sup>2</sup>

(1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Qinghai Institute of Saline Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

**Abstract:** A procedure was established for determination of boron isotopic composition in acid-soluble fraction of loess and paleosol. Samples were leached by 0.5 mol/L HCl. Most of the impurities in the leaching solution were removed by a mixture of strongly acidic cation-exchange resin in hydrogen form and weakly basic anion-exchange resin (Ion-Exchange II) in bicarbonate form. Then the boron was separated by boron specific ion exchange resin (Amberlite IRA 743), eluted with 0.1 mol/L HCl. Boron isotopic ratios were determined by PTIMS technique. The relative standard deviation (2RSD) of samples was 0.4‰ ~ 0.6‰, which is similar to the reproducibility, obtained from a large number of analyses of the NIST-951 standard, 0.3‰. This precision is consistent with that reported by others, e. g. Spivack and Edmond (1986) of 0.4 and Xiao *et al.* (1988) of 0.1‰, and higher than the sodium tetraborate technique of 0.5‰ (Oi *et al.*, 1989) and NTIMS technique of 0.5‰ to 0.7‰ (Barth, 1997). The average measured absolute, oxygen-corrected <sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B of NIST SRM 951 was 4.053 80 ± 0.001 06, which is similar to the certified value of 4.043 62. Using IDMS method, a total procedural blank of about 62 ng was determined. Concentrations of total dissolved boron of our samples were 10 ~ 20 μg, determined by spectrophotometric method using the reagent azomethine-H. Hence, the contribution of blank boron to the isotopic composition of boron in samples could be neglected. According to our experiment, it is concluded that our proposed procedure is a suitable method for determining the boron isotopic composition of low-boron-concentration and high-ion-strength samples. Using the procedure described in this paper, the boron isotopic compositions of acid-soluble fraction of loess and paleosol from the Luochuan Section, in central China are successively measured.

**Key words:** loess-paleosol; acid-soluble fraction; boron isotope; ion exchange; B-specific ion exchange resin method; PTIMS method