

黄土风化过程的硼同位素地球化学研究*

赵志琦^{①**} 刘丛强^① 肖应凯^② 郎赟超^①

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, 贵阳 550002;

②中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 采用低硼高杂质离子样品硼同位素分析方法测定了黄土、古土壤样品中酸溶相硼含量及硼同位素组成. 洛川黄土 $S_0 \sim S_2$ 剖面酸溶相硼含量变化范围为 $(0.8 \sim 2.7) \times 10^{-6}$, 其 $\delta^{11}\text{B}$ 值在 $-1.8 \sim +18.6\%$ 之间变化, 多集中在 $0 \sim +10\%$ 之间. 古土壤层的硼含量及 $\delta^{11}\text{B}$ 高于黄土层, 尤以 S_1 表现最显著. 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粘土吸附作用强度的变化. 气候条件变化所引起的风化作用强度的变化可能是酸溶相硼含量及 $\delta^{11}\text{B}$ 值发生变化的原因.

关键词 黄土-古土壤 硼同位素组成 化学风化 吸附作用 古气候

不同类型的沉积岩和岩浆岩的硼同位素组成(表示为 $\delta^{11}\text{B}$)变化很大, 分布在 $-40\% \sim +30\%$ 范围内^[1], 大陆地壳的硼含量约为 10×10^{-6} , 其平均 $\delta^{11}\text{B}$ 值大约为 $(-10 \pm 2)\%$ ^[2]. 与世界范围内海水平均值 $(+39.5\%)$ ^[3] 差异明显. 由于同位素分析技术等因素的限制, 大陆环境的硼同位素地球化学研究相对较少, 而且多集中在盐湖、热泉等高硼地质环境^[4-9]. 硼的地球化学演化过程的一个重要环节——地表风化作用中的硼同位素地球化学研究很少有人涉足, 仅见的报道是美国 Orinoco 盆地发育于花岗岩之上的一个风化壳剖面^[10]. 所以地表风化过程的硼同位素地球化学特征至今仍不清楚.

硼是易溶元素, 因此主要赋存于水圈及上地壳沉积岩中. 主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式存在于各种含水地质流体中. 在岩石、矿物中的存在形式有(1)类质同相; (2) 吸附态; (3) 硼矿物. 表生作用中硼是不稳定元素, 多硼酸盐易溶于冷水中, 另外硼极易被粘土矿物所吸附固定. 风化作用中形成 $\text{B}(\text{OH})_3$ 时易于稳定. 风化时硼的硅酸盐矿物比较稳定, 含硼的造岩矿物(如长石、云母)风化分解后, 硼可以与其他元素一起被带走, 硼在风化壳中的迁移与母岩风化程度及风化壳中粘土矿物含量相关, 风化壳不同带中硼的含量与粘土矿物成正比^[11].

黄土、古土壤沉积是干旱半干旱环境的一种标志沉积物, 含大量的粘土矿物和碳酸盐岩. 就现在的认识, 粘土矿物从溶液中吸附硼的过程中能产生较大的同位素分馏^[12,13]; 碳酸盐的溶解-再沉淀过程也能产生大的硼同位素分馏^[14,15]. 所以黄土、古土壤是开展表生条件下硼同位素地球化学研究的理想对象. 由于黄土沉积的高分辨性使其能够很好地反映干旱环境第四纪以来的古气候变化特征. 研究表明黄土、古土壤中提取的古气候信息可以与深海沉积物氧同位素变化曲线很好地吻合^[16]. 如何从黄土-古土壤序列提取更加可靠的古环境变化信息也一直是关注的热点之一, 经研究发现一些地球化学指标可能提供新的更加可靠的而且关系确切的

2001-10-20 收稿, 2001-12-28 收修改稿

* 国家杰出青年科学家基金资助项目(批准号: 49625304)和中国科学院重要方向研究项目(编号: KZCX2-105)

** E-mail: zwqzz@263.net

证据^[17,18]. 运用硼同位素恢复古海洋 pH 值变化, 重建地质历史上大气中二氧化碳含量变化的研究越来越受到人们的重视^[19-24], 但利用硼同位素示踪其他古环境或气候变化的研究却相当少. 所以, 研究黄土、古土壤剖面风化过程的硼同位素地球化学特征不仅是对硼同位素地球化学体系研究的一个有益补充, 而且有可能揭示黄土古土壤形成的地球化学环境.

黄土古土壤序列是风成粉尘沉积物经历不同程度风化的产物, 即风成沉积——风化序列. 黄土粉尘沉积物经历了不同的化学淋滤和风化成壤作用, 在干冷的冰期条件下形成黄土, 而在温湿的间冰期则发育成土壤^[25,26]. 由于黄土-古土壤序列的硼同位素地球化学特征至今仍不清楚, 我们首先选择酸溶相硼含量和硼同位素组成作为研究对象, 来研究典型陆相条件风化过程硼的地球化学特征, 并为进一步研究地表条件化学风化过程的硼同位素地球化学行为做准备. 本工作对中国黄土高原典型黄土剖面——洛川黑木沟剖面的黄土古土壤样品的酸溶相硼进行了同位素组成分析, 以探讨干旱半干旱环境风化作用过程的硼同位素地球化学行为.

1 采样及分析方法

样品采自洛川黑木沟黄土剖面. 该剖面位于陕西省洛川县城东南, 距县城约 5 km 的坡头村(35° 45' N, 109° 25' E). 区域气候属于暖温带, 年均气温约 10℃, 年降水量 550 ~ 650 mm, 年蒸发量 1600 ~ 2000 mm. 洛川塬面海拔 1135 ~ 1160 m, 沟深约 140 m, 黄土层厚约 130 m. 该剖面作为黄土高原南部的一个典型剖面, 近 40 年以来, 国内外学者分别从地层学、古生物学、土壤学、矿物学、沉积学、地球化学等方面进行了深入的研究, 刘东生等所著的《黄土与环境》^[27], 可以说是上述各方面研究成果的一个集大成. 作者于 1998 年 10 月在该剖面顶部(S₀ ~ S₂)系统采集黄土及古土壤样品, 共计 42 个(黄土样 26 个, 古土壤样 16 个), 采样间隔为 50 cm, 黄土与古土壤交界处加大采样密度至 20 cm(表 1).

样品在 60℃ 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, 研磨至 120 目(尼纶筛)以上, 干燥储存待用.

由于黄土、古土壤酸溶相的硼含量(指用 0.5 mol/L HCl 溶出的硼量在黄土-古土壤序列样品中所占的比例, 即每克样品用 0.5 mol/L HCl 能溶出的硼的微克数)很低, 用常规的纯化方法很难达到理想的效果. 为此, 作者就样品的处理方法进行了专门研究^[28]. 具体说就是用 0.5 mol/L HCl 溶样, 样品溶液先用混合树脂法去除大多数杂质离子, 然后再用硼特效树脂法进一步纯化和浓缩硼溶液. 经过上述两种方法处理的硼溶液, 用 PTIMS 法^[29]测定其同位素组成. 详细处理流程及各步骤的条件实验结果见文献[28], 此处不再赘述. 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:

$$\delta^{11}\text{B} = \{[(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{SA}} - (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{ST}}] / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{ST}}\} \times 1000\text{‰}$$

式中($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$)_{SA} 代表样品的同位素比值, ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$)_{ST} 代表同位素标准物质的同位素比值. 所用的标准是 NIST-951. 美国国家标准局推荐的 NIST-951 的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值为 4.04362 ± 0.00137 .

用 Spivack 等^[30]的方法进行氧同位素校正: $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = [309]/[308] - 0.00078$.

用此方法重复测定 NIST-951 及黄土样品, 得到的精度(2RSR)分别为 0.3‰ 和 0.4‰ ~ 0.6‰. NIST-951 的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值为 4.05302 ^[28], 其精确度和准确度都与前人所得的最高水平相近^[29,30]. 用此方法测定了 41 块黄土和古土壤样品的硼同位素组成. 硼含量用甲亚胺-H 法(精度

优于 10%)^{[31,32]1)}测定. 上述测试均在中国科学院青海盐湖研究所第一研究室 VG354 质谱实验室完成.

表 1 洛川剖面样品酸溶相硼含量及 $\delta^{11}\text{B}$

样号	层位	深度/m	B/ 10^{-6} a)	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$\delta^{11}\text{B}/\text{‰}$	误差($\pm 2\sigma$)
S ₀ -2	S ₀	0.35	2.3			
LH98001	S ₀	0.55	1.3	4.0790	8.8	0.2
LH98004	S ₀	0.85	1.2	4.0809	9.2	0.1
LH98007	L ₁	1.25	1.1	4.0573	3.4	0.2
LH98011	L ₁	1.65	1.5	4.0717	6.9	0.3
LH98015	L ₁	2.05	1.6	4.0728	7.2	1.2
LH98020	L ₁	2.55	1.7	4.0645	5.2	0.1
LH98024	L ₁	3.05	1.9	4.0421	-0.4	0.8
LH98025	L ₁	3.55	1.7	4.0441	0.1	0.9
LH98026	L ₁	4.05	1.6	4.0459	0.6	0.2
LH98027	L ₁	4.55	1.5	4.0496	1.5	0.7
LH98028	L ₁	5.05	1.7	4.0507	1.8	0.1
LH98029	L ₁	5.55	2.5	4.0501	1.6	0.9
LH98030	L ₁	6.05	1.7	4.0688	6.2	0.4
LH98031	L ₁	6.55	1.7	4.0501	1.6	0.6
LH98032	L ₁	7.05	1.8	4.0682	6.1	0.5
LH98033	L ₁	7.55	1.9	4.0456	0.5	0.2
LH98034	L ₁	7.90	2.2	4.0563	3.1	0.01
LH98035	S ₁	8.10	2.2	4.0977	13.4	0.4
LH98037	S ₁	8.50	2.4	4.0976	13.4	1.9
LH98038	S ₁	8.70	2.4	4.0599	4.0	0.3
LH98039	S ₁	8.90	2.7	4.1155	17.8	0.4
LH98041	S ₁	9.45	1.5	4.1188	18.6	0.5
LH98042	S ₁	9.95	1.5	4.1005	14.1	0.6
LH98043	S ₁	10.45	1.9	4.1176	18.3	0.05
LH98044	S ₁	10.95	1.1	4.0685	6.2	0.05
LH98045	L ₂	11.33	1.2	4.0707	6.7	0.04
LH98047	L ₂	11.95	1.5	4.0475	1.0	0.6
LH98048	L ₂	12.45	1.1	4.0585	3.7	0.6
LH98049	L ₂	12.95	1.4	4.0470	0.8	0.5
LH98050	L ₂	13.45	1.4	4.0838	9.9	0.8
LH98051	L ₂	13.95	1.5	4.0362	-1.8	0.2
LH98052	L ₂	14.45	1.6	4.0469	0.8	0.07
LH98053	L ₂	14.95	1.5	4.0351	-2.1	0.08
LH98054	L ₂	15.45	1.7	4.0459	0.6	0.4
LH98055	L ₂	15.95	1.7	4.0417	-0.5	0.9
LH98056	L ₂	16.30	1.3	4.0373	-1.6	0.9
LH98057	S ₂	16.50	1.2	4.0357	-2.0	1.7
LH98058	S ₂	16.70	1.4	4.0496	1.5	0.2
LH98059	S ₂	17.05	1.5	4.0453	0.4	0.1
LH98060	S ₂	17.40	1.4	4.0563	3.1	0.2
LH98061	S ₂	17.60	1.1	4.0441	0.1	0.1

a) 测量误差<10%

1) 王 岚. pH 和温度对盐湖卤水及其与粘土矿物间硼同位素分馏效应的影响. 中国科学院青海盐湖研究所硕士学位论文. 1998

2 结果与讨论

2.1 剖面上酸溶相硼含量及 $\delta^{11}\text{B}$ 的分布特点

由表 1、图 1 可以看出所测剖面范围内酸溶相硼的含量变化范围为 $(0.8\sim 2.7)\times 10^{-6}$ ，其 $\delta^{11}\text{B}$

值在 $-1.8\sim +18.6\text{‰}$ 之间变化,多集中在 $0\sim +10\text{‰}$ 之间. 古土壤的硼含量略高于黄土. 分布在 $(1.4\sim 2.7)\times 10^{-6}$ 之间,黄土除个别样外,均落在 $(0.8\sim 1.9)\times 10^{-6}$ 范围内. 古土壤的 $\delta^{11}\text{B}$ 值高于黄土, 尤以 S_1 层表现最明显, 该层样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值多大于 $+10\text{‰}$, 显著高于其他土壤和黄土层. 显示出该层土壤发育时与别的层位不同的环境特征.

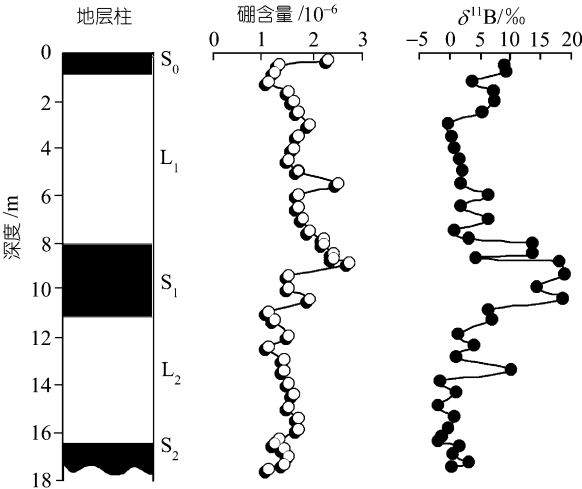


图 1 洛川黄土-古土壤序列 $S_0\sim S_2$ 段酸溶相硼含量与 $\delta^{11}\text{B}$ 变化曲线

2.2 酸溶相硼含量及 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化的原因

图 2 表示洛川剖面样品酸溶相硼含量与 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化关系. 图中数据点的分布可以大致用三端员组分混合来加以描述. 第 1 端员以 L_2 和 S_2 交界处的一组样品为代表, 硼含量低(1.2×10^{-6} 左右), 其 $\delta^{11}\text{B}$ 值均小于 0. 第 2 端员硼含量不是很高但

$\delta^{11}\text{B}$ 值达到最高, 以 S_1 层的 LH98041 为代表, 其硼含量为 1.5×10^{-6} , $\delta^{11}\text{B}$ 值达 $+18.6\text{‰}$. 另外一个端员的硼含量很高而 $\delta^{11}\text{B}$ 值较低, 如 L_1 层的 LH98029, 硼含量为 2.5×10^{-6} , $\delta^{11}\text{B}$ 值只有 1.6‰ .

酸溶相的硼主要包括粘土吸附相和碳酸盐相^[33]. 就其来源而言又是一致的, 都有 3 种来源, 即来自硅酸盐的硼、碳酸盐的硼和雨水的硼.

来自硅酸盐的硼可以用全球平均硅酸盐的值代表, 这是因为黄土颗粒物在风化、搬运过程中经过了高度的均一化, 其物质成分可以代表上地壳的平均组成^[34,35]. 硼在硅酸盐中可能的赋存形式主要有硼矿物以及以类质同相形式存在于其他矿物, 如长石、云母类矿物中. 黄土、古土壤中重矿物总含量约为 $4\%\sim 7\%$, 其中电气石矿物约占 1.8% . 黄土古土壤中硼总含量大约 64×10^{-6} ^[25]. 所以来自电气石等矿物的硼是硅酸盐相硼的最主要成分, 也是黄土古土壤硼的主要来源. Ishikawa 等曾经测过一个中国黄土样品的酸不溶相硼同位素组成, 其 $\delta^{11}\text{B}$ 值落在地壳平均值范围内(-12.7‰)^[36].

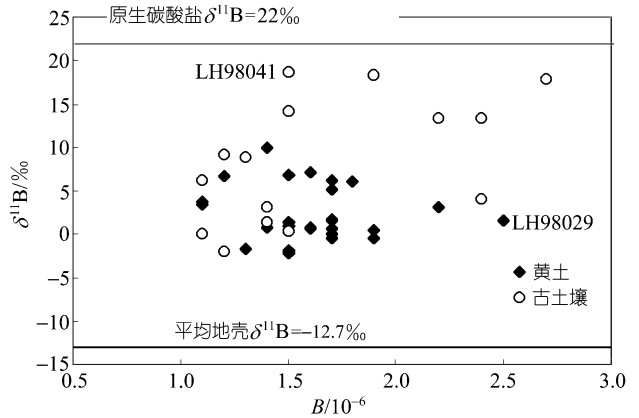


图 2 洛川黄土-古土壤剖面 $S_0\sim S_2$ 段酸溶相硼含量与 $\delta^{11}\text{B}$ 关系图

地表风化作用过程中电气石相对比较稳定^[11], 所以其中的硼不可能全部释放出来. 但长石及云母类矿物的风化、溶蚀也可能对体系总硼有一定的贡献. 由于我们用 0.5 mol/L HCl 溶样, 不能破坏硅酸盐相, 所以我们可以认为原生的硅酸盐相硼对本研究不产生影响. 地表环境硅酸盐矿物风化过程的硼同位素分馏机制及分馏程度尚不清楚. 根据对海洋玄武岩蚀变过程研究发现蚀变玄武岩与海水之间分馏系数($\alpha = (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{蚀变玄武岩}}/(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{海水}}$)的经验值在 0.965~0.971 之间^[3]. Orinoco 盆地风化壳剖面上风化产物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值($\sim -0.9\text{‰}$)比基岩($\sim +1.6\text{‰}$)低 2.5‰^[10]. 上述研究表明流体/岩石(矿物)作用过程使得固体相(岩石或矿物)亏损 ^{11}B , 与其作用的流体相富集 ^{11}B . 因而风化程度越强, 流体相的 $\delta^{11}\text{B}$ 值越高.

由于黄土中碳酸盐的硼含量及硼同位素组成尚无数据可查, 据作者了解现阶段碳酸盐中硼含量及硼同位素组成的研究也不够系统和全面, 只有海相碳酸盐的值比较一致. 所以我们暂且以海洋碳酸盐平均值代替黄土中碳酸盐相的值, 其 $\delta^{11}\text{B}$ 值大约($+22 \pm 3\text{‰}$)^[15]. 黄土风化过程中, 粉尘从源区带来的碳酸盐沉降后大多数都已经历过溶蚀、淋滤和再沉淀, 形成次生碳酸盐. 已有的研究^[37,38]证明黄土风化为去除易溶碱性元素的过程, 不能生成新的难溶矿物, 所以来自碳酸盐的硼应该全部记录在酸溶相中.

来自雨水的硼, 其同位素组成尚无定论, 但总的特点是雨水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值高于地壳岩石平均值而低于海水值, Xiao 等测得的柴达木盆地雨水 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $+16.69\text{‰}$ ^[5], 而 Rose 等给出的喜马拉雅河流域雨水的 $\delta^{11}\text{B}$ 平均值为 $+5.4\text{‰}$ ^[39]. 雨水硼含量虽然很低(大约 0.09~1.39 $\mu\text{mol/L}$), 但由于粘土矿物的吸附作用, 使得雨水中的硼有一个累积效应.

这 3 种不同来源的硼反映在图 2 中就以三端员组分图的 3 个端员来代表. 即硼含量和 $\delta^{11}\text{B}$ 均很低的第 1 端员代表来自硅酸盐矿物风化的硼; 以 L_1 层 LH98029 为代表的硼含量低而 $\delta^{11}\text{B}$ 值高的第 2 端员则代表来自碳酸盐的硼; 以 S_1 层 LH98041 为代表的硼含量中等而 $\delta^{11}\text{B}$ 值最高的第 3 端员则反映的是来自雨水的硼.

上述 3 种不同来源的硼进入水/岩作用体系的流体相中再经过各种地球化学作用的重新分布和分配, 记录在酸溶相中就是我们现在观察到的变化特点.

黄土风化成壤过程中发生的与体系硼含量以及硼同位素组成变化有关的地球化学作用主要有碳酸盐的溶解沉淀、硅酸盐矿物的风化淋滤以及粘土矿物与流体间的吸附-解吸. 硅酸盐风化作用对酸溶相的影响是使得硼源发生了一定的变化; 从前面讨论可知碳酸盐相中的信息全部记录在了酸溶相中, 而且从剖面上硼含量的变化特点(图 1)来看, 碳酸盐相的影响也不占主导地位, 所以剖面上酸溶相硼含量及硼同位素组成变化的主要受控因素是粘土矿物与流体间的吸附-解吸作用. 由于大量的粘土矿物存在于黄土、古土壤中, 当流体相含有硼时就会发生吸附作用.

吸附分馏主要受 pH 值、溶液化学组成、离子强度、溶液初始硼浓度、粘土矿物种类等条件控制. 尤以 pH 的控制最为明显, 在 5~40℃ 范围内温度变化对吸附分馏的影响可以忽略^[5]. 在其他条件不变的前提下 pH 值越高, 吸附量越大; 流体相-吸附相之间的分馏越小, 其总的趋势是吸附作用使得流体相中更富集硼的重同位素 ^{11}B , 而 ^{10}B 优先进入粘土矿物吸附相中. 根据文启忠^[40]的资料, 洛川剖面上黄土古土壤的 pH 值变化不大, 黄土(平均 8.42)略高于古土壤(平均 8.26). 由 Palmer^[5]的实验结果可知在这一 pH 范围内, 粘土矿物从流体相吸附硼的过程中, 硼在两相间的分配系数 K_d 变化很小(大约由 3.1 增至 3.3), 所以我们认为黄土层与古土壤层之

间硼含量的变化并不是由于 pH 变化而导致的吸附作用程度变化的结果,而是可供吸附的硼量变化所致.粘土矿物-流体相之间的同位素分馏系数 α 值变化也很小(不足 ± 0.001),因此黄土与古土壤之间的硼同位素组成变化也不是吸附分馏差异的结果,而是因为硼源发生了变化.

气候由干冷变为温湿(表现为由黄土层转向古土壤层)时,最显著的变化是降雨量增加,水/岩比增大,温度升高,使得化学风化或低温矿物蚀变作用更强.对粘土吸附的影响之一是可供吸附的硼量增加,这可能与斜长石、微斜长石、黑云母等矿物的风化程度有关^[10].同时粘土矿物的含量也升高,造成古土壤中酸溶相硼含量比黄土中高.

同时,由于气候变化,硅酸盐矿物化学风化加速,风化产物也不同,如粘土矿物含量增加,使得流体-粘粒作用体系的硼的物质来源发生了变化,进而导致酸溶相 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化,即土壤层高于黄土层.这可能反映的是黄土粘粒源区的变化,也可能是粘粒沉降后发生的后生变化.同是土壤层, S_0 和 S_2 层 $\delta^{11}\text{B}$ 值的升高不如 S_1 层明显,可能反映的是不同的风化成壤环境.要想详细了解黄土风化过程的硼同位素分馏机理,有必要开展更深入细致的研究工作,如将碳酸盐相、粘土吸附相及矿物相分相提取同时研究,并与其他地球化学指标相结合,同时开展一些实验研究.

3 结论

洛川黄土剖面 S_0 - S_2 段酸(0.5 mol/L HCl)溶相硼含量变化范围为 $(0.8 \sim 2.7) \times 10^{-6}$,其 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化幅度较大,达到 $(-1.8 \sim +18.6)\%$.尤其是 S_1 层,其 $\delta^{11}\text{B}$ 明显高于其他土壤和黄土层.

黄土、古土壤酸溶相硼主要是来自粘土吸附相,碳酸盐相的贡献较小.而吸附相的硼含量及 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化主要反映的是硼源的变化.引起黄土、古土壤酸溶相硼含量与 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化的原因,主要可能是受气候环境条件控制的风化成壤作用强度的变化.气候越温湿,风化作用越强,酸溶相硼含量越高.剖面上酸溶相 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化初步显示出一定的规律性,可能与气候环境的变化有关.但其变化的机理还需要我们进一步的研究.

致谢 野外工作得到了中国科学院西安黄土与第四纪国家重点实验室鹿化煜博士和有色金属总公司西安地质研究所郑厚义工程师的大力帮助,测试过程得到中国科学院青海盐湖研究所王蕴慧高级实验师、魏海珍助理研究员、王刚博士以及中国科学院西安黄土与第四纪地质国家重点实验室刘卫国副研究员的指导和帮助,在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Palmer M R, Swihart G H. Boron isotope geochemistry: An overview. In: Grew E S, Anovitz L M, Rev. Mineral 33. Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Washington D C: Mineral Soc Am, 1996. 709~744
- 2 Chaussidon M, Albarède F. Secular boron isotope variations in the continental crust: An ion microprobe study. Earth Planet Sci Lett, 1992, 108: 229~241
- 3 Spivack A J, Edmond J M. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 51: 1033~1043
- 4 Vengosh A, Chivas A R, Mcculloch M T, et al. Boron isotope geochemistry of Australian salt lakes. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 2591~2606
- 5 Xiao Y K, Sun D P, Wang Y H, et al. Boron isotopic compositions of brine, sediments and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 1561~1568
- 6 McMullen C C, Cragg C B, Thode H G. Absolute ratios of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ in Searles Lake borax. Geochim Cosmochim Acta, 1961, 23: 147~150
- 7 Palmer M R, Sturchio N C. The boron isotope systematics of the Yellowstone National Park (Wyoming) Hydrothermal system:

- A reconnaissance. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 2811~2815
- 8 Arndsson S, Andr sd ttir A. Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 4125~4146
- 9 Aggarwal J K, Palmer M R, Bullen T D, et al. The boron isotope systematics of Iceland geothermal waters: 1. Meteoric water charged systems. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 579~585
- 10 Spivack A J, Palmer M R, Edmond J M. The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 1939~1949
- 11 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984. 422~428
- 12 Schwarcz H P, Agyei E K, McMullen C C. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water. *Earth Planet Sci Lett*, 1969, 6: 1~5
- 13 Palmer M R, Spivack A J, Edmond J M. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 2319~2323
- 14 Vengosh A, Kolodny Y, Starinsky A, et al. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 2901~2910
- 15 Hemming N G, Hanson G N. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 537~543
- 16 Porter S C, An Zhisheng. Correlation between climate events in the North Atlantic and China during the last glaciation. *Nature* 1995, 375: 305~308
- 17 Guo Z T, Liu T S, Guiot J, et al. High frequency pulses of east Asian monsoon climate in the last two glaciations: link with the North Atlantic. *Climate Dynamics*, 1996, 12: 701~709
- 18 陈 骏, 安芷生, 汪永进, 等. 最近 800 ka 洛川黄土剖面 Rb/Sr 分布和古季风变迁. *中国科学, D 辑*, 1998, 28(6): 498~504
- 19 Lemarchand D, Gaillardet J, Lewin E, et al. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature*, 2000, 408: 951~954
- 20 Spivack A J, You C F, Smith H J. Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr. *Nature*, 1993, 363: 149~151
- 21 Sanayal A, Hemming N G. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifer. *Nature*, 1995, 373: 234~236
- 22 Palmer M R, Pearson P N, Cobb S J. Reconstructing past ocean pH-depth profiles. *Science*, 1998, 282: 1468~1471
- 23 Pearson P N, Palmer M R. Middle Eocene seawater pH and atmospheric carbon dioxide concentrations. *Science*, 1999, 284: 1824~1826
- 24 Pearson P N, Palmer M R. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature*, 2000, 406: 695~699
- 25 刘东生. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985. 191~302
- 26 顾兆炎, Lal D, 郭正堂, 等. 黄土高原黄土和红粘土 ^{10}Be 地球化学特征. *第四纪研究*, 2000, 20(5): 409~423
- 27 刘东生. 黄土与环境. 北京: 科学出版社. 1985. 1~481
- 28 赵志琦, 刘丛强, 肖应凯. 黄土古土壤沉积物中酸溶相硼的分离及其同位素测定. *地球化学*, 2000, 29(4): 351~357
- 29 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. *Int'l J Mass Spect and Ion Proc*, 1988, 85: 203~213
- 30 Spivack A J, Edmond J M. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metabolate cation. *Anal Chem*, 1986, 58: 31~35
- 31 Kiss E. Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials. *Anal Chem Acta*, 1988, 211: 243~256
- 32 刘东生. 黄土与环境. 北京: 科学出版社. 1985. 44~106
- 33 刘丛强, 赵志琦, 肖应凯. 黄土中硼的同位素组成变化及其气候示踪意义. *第四纪研究*, 2000, 20(4): 394
- 34 Taylor S R, McLennan S M, Mcculloch M T. Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model age. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 1897~1905
- 35 Liu C Q, Masuda A, Okada A, et al. A geochemical study of loess and desert sand in northern China: Implications for continental crust weathering and composition. *Chemical Geology*, 1996, 106: 359~374
- 36 Ishikawa T, Nakamura E. Boron isotope systematics of marine sediment. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 117: 567~580
- 37 陈 骏, 季峻峰, 仇 纲, 等. 陕西洛川黄土化学风化程度的地球化学研究. *中国科学, D 辑*, 1997, 27(5): 531~536
- 38 Gu Z Y, Lal D, Liu T S, et al. Weathering histories of Chinese loess deposits based on uranium and thorium series nuclides and cosmogenic ^{10}Be . *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 5221~5231
- 39 Rose E F, Chaussidon M, Christian F-L. Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 397~408
- 40 文启忠. 中国黄土地球化学. 北京: 科学出版社, 1989. 12~20