

海水蒸发时蒸气相硼的浓度及 硼同位素分馏研究

肖应凯¹, G. H. Swihart², 肖云², R. D. Vocke Jr³

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. Memphis 大学地质科学系, Memphis, TN38152, USA;

3. 美国国家标准与技术研究所无机分析化学室, Gaithersburg, MD 20899, USA)

摘要: 本实验目的是研究在空气流的条件下海水—空气界面硼的行为。将25℃和35℃的干燥空气流以非冒泡或冒泡的方式通过海水表面或通入海水, 采用冰冷凝器和KOH溶液浸泡过的纤维素过滤器收集空气流中的硼, 当无硼空气流在海水面上通过时, 硼会被蒸发而进入空气流中, 温度越高, 硼含量也较高。空气流通过海水的冒泡试验中, 空气流中的硼含量与空气流流量成正比, 在此情况下, 空气流中的硼主要来自雾化的小液点海水。非冒泡试验中收集的硼同位素分馏表明, 较轻的硼同位素¹⁰B富集在空气流中, 表明海水蒸发时, 硼同位素分馏主要由动力因素所引起。

关键词: 硼; 同位素分馏; 蒸发; 海水

中图分类号: O613.81 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2001)04-0015-09

在过去的40年已经进行了海水—大气界面硼挥发性的几个实验。早期的工作由Gast和Thompson^[1]完成, 他们将空气通过聚乙烯瓶中的海水表面并用冷凝器收集蒸气, 冷凝液中获得硼浓度高达65μg/L。因此他们推测大气以及雨雪中大部分硼是海水蒸发的结果。Nishimura和Tanaka^[2]进行了和Gast等相似的实验, 但是所用的海水硼含量是海水正常硼含量的20到60倍。将他们的结果按照正常海水中的硼含量来推测, 通过海水表面的空气流冷凝液的硼含量应该是0.42μg/L, 而与海水平衡的空气流冷凝液的硼含量为1.1μg/L。将这些结果和所测定的海洋上空降雨中4.7±1.1μg/L的硼含量相比, Nishimura和Tanaka^[2]得出了海洋不是大气硼的源泉而很可能是硼的沉积池的结论。最近, Fogg等^[3]使用了一个简单的KOH

浸泡的过滤系统收集大气中的硼, 使用这一系统, 大气硼被分成气态和颗粒两种组分。Fogg和Duce^[4]测得了不同位置的气态硼的浓度范围为1~223ng/m³大气, 后者的文章提供了一个关于降雨、大气中的气态和颗粒态硼的文献评论。

由Spivack等^[5]完成的超临界状态分离过程中的硼同位素分馏实验研究结果表明, 蒸气和卤水间的平衡分馏因数小于0.05%, 它远小于预期的三角形和四面体硼的约0.8%的分馏。这一结果表明, 两相中三角形和四面体两种硼系列的比例是相似的。对电气石和水溶液间硼同位素的平衡分馏研究表明重同位素¹¹B优先掺入蒸汽相, 分馏的大小与温度呈负相关关系^[6], 对高硅熔体的实验也表明含水蒸汽中富集重同位素^[7]。

海水和蒸汽间的硼同位素分馏研究未见报道。少数文献仅提供很少的几个降雨硼同位素数据, 大气的硼同位素数据也很少见报道, 可能是由于采样和低浓度硼的精确测定的困难。本

收稿日期: 2001-08-20

作者简介: 肖应凯(1940-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事分析化学、同位素化学和同位素地球化学研究。

文报道了25℃和35℃时空气流流过海水表面(非冒泡)或通入海水(冒泡)时空气流的硼浓度和硼同位素组成,其结果对大气和降雨的硼的来源研究会有帮助。

1 实验方法

1.1 标准和试剂

使用的所有试剂是分析纯或优级纯。墨西哥湾海水从市场买得。浓度为0.6ng/mL的低硼去离子水由蒸馏水或去离子水通过硼特效树脂柱获得。所有溶液的配制、储存和使用都在塑料容器中进行。

1.2 过滤器的制备

过滤器的制备过程和Fogg等人^[3]描述的大致相同。将37mm的Gelman纤维素过滤器在0.5mol KOH溶液中浸泡5s,然后取出放在一通有过滤空气流的60℃的加热炉中干燥一小时。

KOH浸泡的过滤器用来收集蒸汽相中的硼。多孔型的聚碳酸酯膜(直径:37mm,孔径:0.4mm)直接用来分离除去颗粒态硼。本试验只对气态硼进行分离和分析,但是气态硼中可能包含有比膜过滤器孔径小的颗粒态硼。

1.3 海水的蒸发

当海水蒸发时,蒸汽中可能含有海水中的同位素组成不同的少量硼。为了研究这一问题装配了如图1的实验设备,采用实验室内的压缩空气,将这些压缩空气压入实验设备,而不是通过抽真空将空气吸入,这样就保证了设备处于正压而避免了含硼的空气流通过漏缝抽进系统的可能性。压缩空气在进入设备前通过冷凝单元和油过滤器初步净化,再通过低硼水、冰冷凝器,三个KOH浸泡的纤维素过滤器以及一个净碳酸脂膜进一步净化除去硼(图1)。在每次实验以前,整个设备应用低硼水洗涤清洗。

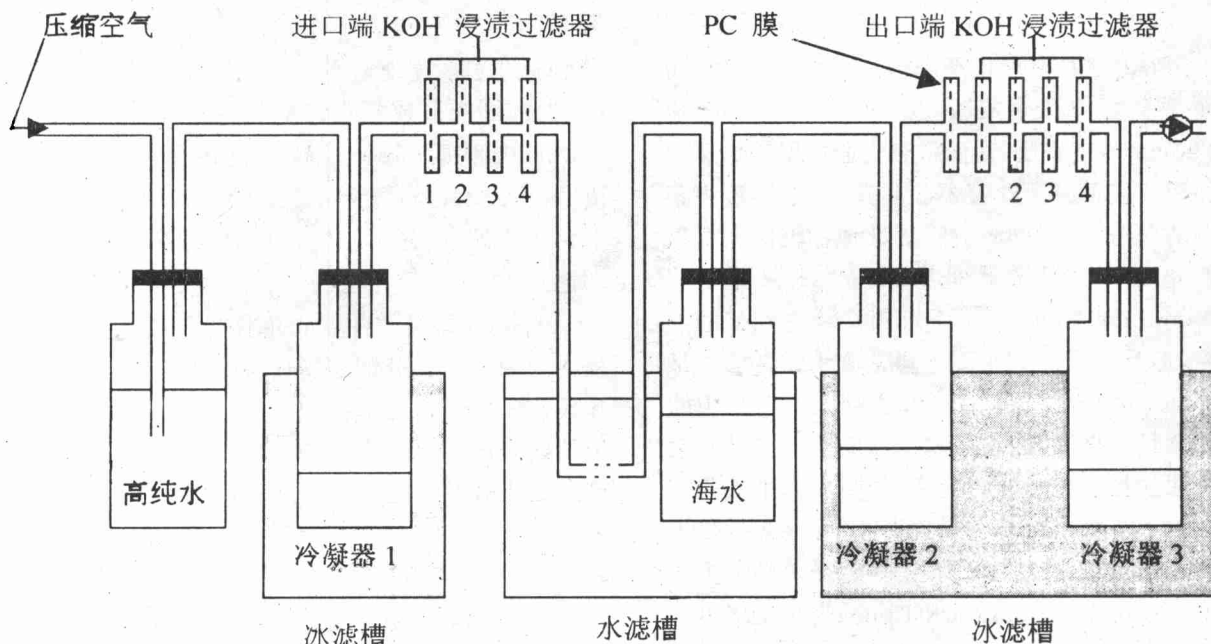


图1 海水蒸发装置示意图

Fig. 1 Seawater evaporation installations sketch map

干燥的低硼空气流以非冒泡或冒泡的方式通过海水样品表面或通入海水,海水和空气流

作用的容器盛满1800mL海水并且放置在恒温的水浴锅内,在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 和 $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的温度

干燥的低硼空气流以非冒泡或冒泡的方式通过海水样品表面或通入海水,海水和空气流

作用的容器盛满1800mL海水并且放置在恒温的水浴锅内,在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 和 $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的温度

下进行蒸发实验。供给的空气流在进入反应容器之前通过一个浸在水浴池里的大螺旋塑料管加热(图1)。由Vengosh等^[8]完成的太阳海水蒸发实验表明,由于¹⁰B优先随盐分共沉淀,¹¹B被富集在残余卤水中。所以本实验中将低硼水间歇地加到海水反应容器中来保证整个实验中海水样品的容积和盐度恒定。

采用一冰冷凝器(冷凝器2),四个KOH浸泡的纤维素过滤器和一个最终的冰冷却器(冷凝器3)收集从海水反应容器中提取的蒸气中的硼,海水反应器出口边的第一个冰冷凝器和KOH浸泡的过滤器保证了蒸气中硼近于全部地回收,最后的冰冷凝器用来测定空气流中没有被前面的冷凝器和过滤器收集的硼的量。在实验中,空气流流速的变化通过设备后端的流量计(图1)来检测。一次实验需时8到13天,空气流流量为4.2L/min和5.3L/min,并对这些条件进行了研究。

1.4 硼的分离

被KOH浸泡的过滤器捕获的硼被低硼水淋洗2小时后,加到冷凝器2收集的冷凝液中。在同位素测量的准备工作中,使用离子交换技术从海水和冷凝液中提取硼。将约1mL硼特效树脂Amberlite IRA 743(80~100目)装进直径0.4cm的聚乙烯柱中,树脂床高度为5.5cm。样品溶液以0.5~0.8mL/min的流速通过柱子,被树脂吸附的硼用约10mL 75°C的0.1mol/L HCl淋洗,并加入和硼约等摩尔的甘露醇,最后

淋洗液在通有被四个KOH浸泡的过滤器过滤的实验空气流的60°C的加热炉里部分蒸发浓缩,同位素分析前样品的制备过程的细节参见文献^[9]。

1.5 硼空白

由于本实验中蒸汽中收集的硼量很少,因此硼的空白显得极为重要。进行了两种硼空白的测定,一种是化学过程空白,主要来自以上所述的硼分离过程。采用低硼水代替样品溶液,使用和样品相同的化学过程进行化学过程空白实验,用同位素稀释法测定的这种硼空白为68ng。

另一空白是来源于蒸发容器和硼分离过程的总空白。为了测定总空白值,实验容器先后用2mol/L HCl溶液、高纯低硼水洗涤,将60m³的净化空气流以4.2±0.5L/min的流量通过盛有25°C的1500mL高纯低硼水的容器,测定位于反应容器前的两个KOH浸泡的过滤器(入口过滤器1和2)收集的硼,它代表压缩空气流系统中的硼含量。来自实验仪器贡献的总空白部分硼被收集在位于反应容器后的两个KOH浸泡的过滤器中,每一个或每一对过滤器收集的硼被溶解在水里,并用上面所述分离过程进行提取,最后用同位素稀释法测量。表1的结果表明包括化学过程的总空白几乎与化学过程空白相当,这意味着来自实验反应设备的硼空白是很低的。本实验的总的硼空白为70ngB。

表1 蒸发容器硼的空白*

Table 1 Boron void in evaporation utensils

$t(^{\circ}\text{C})$	时间 (h)	空气流速 (L/min)	V_{air} (m ³)	硼空白		
				进口端过滤器 ₁	进口端过滤器 ₂	出口端过滤器 ₃₊₄
NB [†]	25	240	4.2	60.0	72ng	55ng 70ng

* 包括硼测定中的化学过程中的空白,采用同位素稀释法测定

† NB指非冒泡实验

1.6 分析方法

溶液中硼浓度大部分采用甲亚胺-H酸分

光光度计法测量,少数几个采用如本文所述的同位素稀释法测定。采用稍加改进的由Kiss^[10]建立的分光光度计法测定硼,先后将1mL硼溶

液、2mL缓冲溶液(251g NH_4AC , 15g EDTA和125g冰HAC, 稀释到400mL)和2mL甲亚胺-H酸溶液(0.45g甲亚胺-H和1g抗坏血酸溶于100mL水中)加到1.0cm直径的石英管中,溶液充分混匀后放置30min,然后,使用Turner330分光光度计在420nm处测量B-甲亚胺-H酸络合物的吸收。甲亚胺-H酸法的硼测定外精度(2 σ)为2%。

蒸气中的硼同位素组成采用热电离技术测量,测定仪器为VG-354和NBS设计的质谱计。首先将3 μL 石墨悬浮液涂在整个未除气的Ta带丝上,接着涂1 μL 含约1 μg 硼的样品溶液以及和硼等摩尔的甘露醇,最后涂1 μL 含等摩尔铯的 Cs_2CO_3 溶液。用1.2A电流加热5min,质谱测定方法大致和Xiao^[11]的方法相同。大多数样品和NIST SRM951硼酸的同位素分析的内精度优于0.02%(2 σ)。相对于NIST SRM951标准的样品硼同位素组成以 $\delta^{11}\text{B}(\text{‰})$ 表示:

$$\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{{}^{11}\text{B}}{{}^{10}\text{B}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{{}^{11}\text{B}}{{}^{10}\text{B}} \right)_{\text{SRM951}} - 1 \right] [1000]$$

2 结果和讨论

2.1 硼的收集和回收

Fogg和Duce^[4]估计颗粒状硼要少于海洋大气总硼的1%。本实验只考虑气态硼,颗粒态硼将由在实验设备入口处的过滤器(>0.4mm)滤掉。Fogg等^[3]研究表明大气中的气态硼能够有效地被KOH浸泡的Whatman NO.41型的过滤器收集,当流速为2~4L/min时,蒸气中的硼酸几乎100%的被第一个KOH浸泡的过滤器所吸附。

本同位素实验中,关键是要将几乎100%的气态硼吸附以避免同位素分馏。为此,特对KOH浸泡的纤维素过滤器和冰冷凝器收集硼的效率重新进行了研究。浸泡的过滤器的吸附效率是由流程上最后的冰冷凝器(图1冷凝器3)的吸附结果来评价,使用三个KOH浸泡的过滤器,在流速为10.2L/min(是正式实验流速的2

倍多)的条件下,冷凝器3中仍可找到可观的硼。(表2)的结果表明未吸附的硼随KOH浸泡的过滤器的数量的增加而减少。

本研究的正式实验中,将冰冷凝器和KOH浸泡的过滤器结合起来,并降低空气流的流速来保证海水释放的气态硼的完全收集。离开海水反应容器的蒸汽中的硼首先遇到一个冰冷凝器(图1,冷凝器2),再遇到四个KOH浸泡的过滤器,最后的冷凝器(图1,冷凝器3)中的硼在两个非冒泡实验中的含量为0.0 μg ,两个冒泡实验中的含量为0.1 μg ,这些不同的实验表明,当使用一个冰冷凝器和四个KOH浸泡的过滤器以及流量为4.2L/min的蒸汽时,在非冒泡实验中(25℃和35℃),硼的吸收效率基本为100%(表3);而两个冒泡实验中,一些硼漏掉进入最后的冷凝器中,漏掉硼的数量为0.1 μg ,它与被冷凝器2和浸泡过滤器(表3)收集的硼量相比是不重要的,不会影响硼同位素的测定。

本实验对采用不同pH值溶液收集吸附在浸泡的过滤器上的硼进行了研究。将已知量的水溶液中的硼沉积在KOH浸泡的过滤器上,过滤器干燥后,用20mL酸性、中性或碱性水溶液浸泡,在时间间隔为10min~24h范围内检测硼的回收,结果(表4)表明低pH值溶液的淋洗效率较高,但当淋洗时间等于或大于90min时,低硼水完全能够回收被KOH浸泡的过滤器吸附的硼;用碱溶液淋洗浸泡的过滤器吸附的硼的效率较低,并且数据不稳定。本实验中,将采用10mL低硼水淋洗KOH浸泡的过滤器吸附的硼,淋洗时间通常大于2h。

2.2 海水蒸气中的硼

表3总结了海水蒸发实验中收集的气态硼的结果。本实验收集了比Gast和Thompson^[1], Nishimura和Tanaka^[2]的实验更多的冷凝液。数据表明:1)非冒泡实验蒸气中的硼浓度比冒泡实验中的硼浓度低得多;2)冷凝液的pH值比海水的pH值低;3)在相同温度下,非冒泡实验的冷凝液的pH值比冒泡实验的pH值低,表明在冒泡实验中,海水直接雾化成细小的液点而进入蒸气中;4)非冒泡实验中,蒸气中的硼浓度随

着海水温度的增加而增大,但在冒泡实验中,硼浓度主要受空气流流量的控制,在高流量的冒泡实验中冷凝液的较高pH值表明大部分的海水小雾点溅射进入蒸气中。

表2 KOH浸渍过滤器对硼的收集效率

Table 2 Boron collection efficiency of KOH impregnated filters

t (°C)	时间 (h)	空气流速 (L/min)	V_{air} (m ³)	过滤器 数量	收集硼(μg)		损失硼 [B/(A+B)](%)	
					过滤器(A)	冷凝器(B)		
NB*	25	120	10	72	2	4.5	0.72	13.7
NB*	25	240	10	144	3	13	0.89	6.6

* NB——指非冒泡实验

表3 海水蒸发实验

Table 3 Experimental of seawater evaporation

No ¹	t (°C)	时间 (h)	空气流速 (L/min)	V_{air} (m ³)	收集冷凝液		[B]		[Cl]	[Cl]/[B]	冷凝器3 摩尔比 (10 ³)	中的硼
					质量 (kg)	pH	B ² (μg)	冷凝液 (μg/kg)	空气 (ng/m ³)	(μg/kg)		
海水						7.94					1.41	
NB25	25	287	4.2	71.8	0.843	6.14	5.24	6.2	72			0
NB35	35	217	4.2	54.2	0.944	5.86	4.15	4.4	76	60.2	0.042	0
B25	25	319	5.3	102	1.088	6.32	43.1	40	420	182000	1.40	0.10
B35	35	189	4.2	47.3	0.953	6.09	16.0	17	340	64100	1.16	0.10

1. NB——非冒泡实验,B——冒泡实验

2. 收集的总硼,包括冷凝器2和KOH浸渍过滤器收集的硼

表4 不同淋洗溶液洗涤KOH浸渍过滤器时硼的回收

Table 4 Boron recovery(%) from KOH impregnated filters as a function of pH of the leaching solution

溶液	最后pH	淋洗时间									
		10min	20min	40min	60min	90min	2h	5h	10h	24h	
HCl	2	88.1	99.1	99.0	99.9	99.0		98.9	97.6	98.4	
H ₂ O	10	83.5	97.3	100.0	96.6	99.1	98.1	100.1	101.2	98.5	
KOH	12	83.8	89.3	94.3	93.4	93.8	98.6	98.8		95.1	

为了证实海水小液点进入蒸气流的事实,用同位素稀释法测量了冷凝液中的氯浓度,氯同位素的测定系采用Xiao和Zhang^[12]的方法。正如表3所示,在冒泡实验中,高流量的空气流冷凝液的Cl/B摩尔比几乎和海水样品的相同,而此比值在低流量的冒泡实验中略低于海水。但是在35°C的非冒泡实验中,此比值和海水样

品的完全不同。很明显,在冒泡实验中,海水小液点可以随蒸汽带出。

在25°C和35°C下,非冒泡实验收集的冷凝液加上KOH过滤器吸附的硼的浓度分别为6.2μg/kg和4.4μg/kg,比Nishimura和Tanaka^[2]测定的1.1μg/L高。但远远低于Gast和Thompson^[1]的测定值60~65μg/L。许多研

究^[2,4,13]报道了降雨中硼的浓度,得到一个从0.3 $\mu\text{g/L}$ 到38 $\mu\text{g/L}$ 较宽的变化范围。Bruevich和Korzh^[14]报道了无海风和有海风时在黑海地区收集的冷凝液的硼的浓度分别为最小值4 $\mu\text{g/L}$ 和最大值32 $\mu\text{g/L}$ 。这些值和我们获得的非冒泡实验条件下的值4.4 $\mu\text{g/kg}$ 和6.2 $\mu\text{g/kg}$ 以及冒泡实验条件下的值17 $\mu\text{g/kg}$ 和40 $\mu\text{g/kg}$ 相符,说明海水的飞溅是海洋上空和海岸地区降雨中硼的主要来源。

2.3 海水蒸发中蒸气的硼同位素的组成

本实验测得的硼的总空白值为70ng,它是蒸气中收集硼量的0.16%~1.7%,此空白对蒸

气中硼同位素组成的任何影响都在同位素测量的外精度范围之内,所以可以忽略。在25 $^{\circ}\text{C}$ 和35 $^{\circ}\text{C}$ 时海水蒸发的蒸气中收集的硼的 $\delta^{11}\text{B}$ 值列于表5。在每次实验中,由于和海水样品中硼的数量相比,迁移进入蒸气中的硼的量很少,海水中硼同位素的组成将保持不变。数据表明海水和蒸气的硼同位素分馏, $\alpha_{(\text{vapor-seawater})} = (\delta^{11}\text{B}_{\text{vapor}} + 1000) / (\delta^{11}\text{B}_{\text{seawater}} + 1000)$,对于非冒泡实验,25 $^{\circ}\text{C}$ 时为0.9902;35 $^{\circ}\text{C}$ 时为0.9845。对于冒泡实验,25 $^{\circ}\text{C}$ 时为0.9983,35 $^{\circ}\text{C}$ 时为0.9986。非冒泡实验的分馏程度比冒泡实验的大,在所有实验中轻同位素 ^{10}B 富集在蒸气中。

表5 海水蒸发蒸气的硼同位素组成

Table 5 Isotopic composition of boron in vapor evaporated from seawater

样 品	测定的 $\delta^{11}\text{B}(\text{‰})$	平均 $\delta^{11}\text{B}(2\sigma)$	α^1
海水(实验前)	38.8, 38.9	38.8	
海水(实验后)	39.1, 38.9, 38.6, 38.8	38.8(4)	
NB25	28.6, 28.7, 28.7	28.7(1)	0.9902
NB35	22.9, 22.6	22.7	0.9845
B25	37.4, 36.9	37.1	0.9983
B35	36.8, 37.8	37.3	0.9986

1. α 是同位素分馏因素, 计算如下: $\alpha = (\delta^{11}\text{B}_{\text{vapor}} + 1000) / (\delta^{11}\text{B}_{\text{seawater}} + 1000)$

海水和蒸气之间冒泡实验的表现同位素分馏比非冒泡实验的要小, 结合上面所述的pH值和Cl/B比值数据, 这一结果也表明, 在冒泡实验中, 海水中的某些无分馏的硼被带进蒸气中。在冒泡实验中, 蒸气硼(B_v)和海水小液点携带的硼(B_d)由下列关系式确定:

$$(\delta^{11}\text{B}_{\text{mixed}} + 1000) = a(\delta^{11}\text{B}_v + 1000) + b(\delta^{11}\text{B}_d + 1000)$$

其中a和b分别为蒸气硼和小液点硼的分数, $\delta^{11}\text{B}_{\text{mixed}}$, $\delta^{11}\text{B}_v$ 和 $\delta^{11}\text{B}_d$ 为冒泡实验、非冒泡实验和海水测量的硼同位素组成, 分别等于: 25 $^{\circ}\text{C}$ 时为37.1, 28.7和38.8 ‰ ; 35 $^{\circ}\text{C}$ 时为37.3, 22.7和38.8 ‰ 。因此, 25 $^{\circ}\text{C}$ 时a和b的计算值分别为0.168和0.832; 35 $^{\circ}\text{C}$ 时为0.093和0.907。这证

明冒泡实验中收集的硼主要来源于进入蒸气流中的海水小液点。

非冒泡实验的同位素测量结果必须考虑化学和动力学的分馏影响。在海水中硼以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在, 25 $^{\circ}\text{C}$ 盐度为36.47 ‰ 的海水中酸性硼酸盐的表现离解常数由Byrne和Kester^[15]测得为8.73。 $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的比值与海水的pH值有关。根据Byrne和Kester^[15]的离解常数, 对于本研究, 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, pH值为7.94的海水中大约有86%的溶解硼以三配位的形式存在。

Kakihana等^[16]测得, 25 $^{\circ}\text{C}$ 的稀水溶液中, 三角形和四面体型间硼同位素分馏因数为1.0194, 如果假定硼仅以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的形式从海水

中逃逸,并且溶液中和蒸气中的 $B(OH)_3$ 之间没有分馏,来自具有 $\delta^{11}B$ 为38.8‰的海水的蒸气其 $\delta^{11}B$ 值计算为41.6‰。这将得出同位素分馏因数 $\alpha_v=1.0027$,意味 ^{11}B 相对于海水富集在蒸气中。但是在非冒泡实验中,分馏因数 α_v 小于1,表明 ^{10}B 富集在蒸气中(图2)。在海水蒸发时,应该考虑动力学分馏因素,轻同位素物种 $^{10}B(OH)_3$ 比重同位素物种 $^{11}B(OH)_3$ 要更快地逃逸海水表面,同位素分馏正比于两物种质量

比的平方根,对于气态硼,分馏因数为0.9919, $\delta^{11}B$ 值为30.4‰,如果将动力因素和化学因素同时加以考虑,计算的蒸气硼的 $\delta^{11}B$ 值为33.2‰。25°C时测定的 $\delta^{11}B$ 值为28.7‰,它与只考虑动力因素计算的 $\delta^{11}B$ 值30.4‰相近,所以海水蒸发时同位素分馏主要应由蒸发时的动力因素所引起。35°C时的测定 $\delta^{11}B$ 值为22.7‰(图2),与30.4‰相差较大,这种偏离可能来自具有比海水的 $\delta^{11}B$ 值低的微量硼的空白。

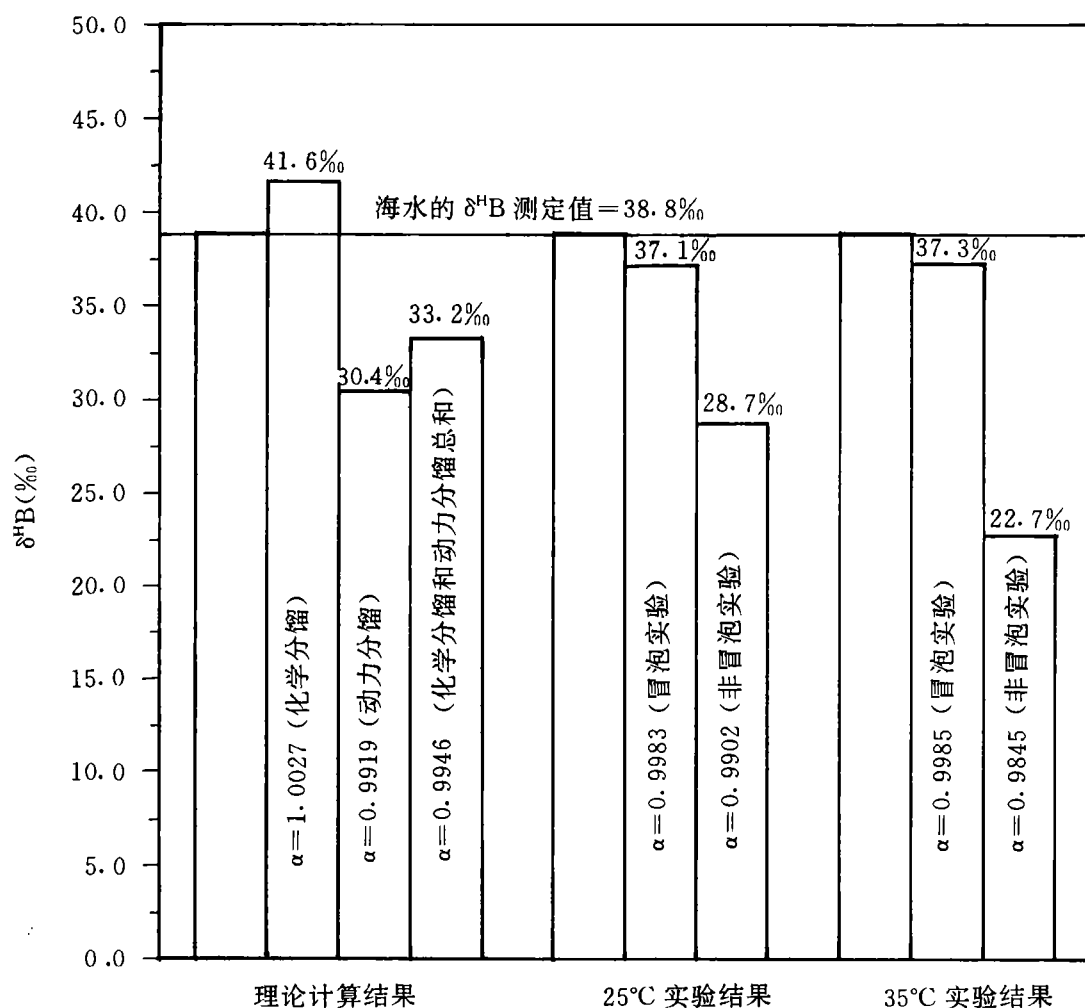


图2 海水和海水蒸气间测定的硼同位素分馏因素

Fig. 2 The measured fractionation factors of the boron isotopes between seawater and vapor

3 结论

本实验中,空气流在海水面上通过或通入海水后硼浓度的测定范围($72\sim 420\text{ng}/\text{m}^3$)与Fogg和Duce^[4]所报道的大气中气态硼的测量值($1\sim 223\text{ng}/\text{m}^3$)相似。在空气流的条件下(25°C 和 35°C),海水蒸发时蒸气所收集的硼的同位素组成明显地轻于海水的,这表明,海水蒸发时动力因素对硼同位素分馏起着重要作用。十分清楚,为了进一步研究在大气—海水界面硼的行为,一种非流动条件的蒸发实验和在海洋上空收集真实蒸汽的实验是必要的,但是本实验是在空气流的条件下所进行的海水—蒸汽界面的硼同位素行为的第一次实验,其结果对大气中硼来源的研究是有益的。

致谢

周引民(中国科学院青海盐湖研究所)进行了氯含量的测定,特表谢意。本实验是在美国Memphis大学(TN38152,USA)完成的。

参考文献:

- [1] Gast. J. A., Thompson T. G. Evaporation of boric acid from seawater[J]. Tellus, 1959, 6: 344-347.
- [2] Nishimura M., Tanaka K. Seawater may not be a source of boron in the atmosphere[J]. J. Geoph. Res, 1972, 77: 5239-5242.
- [3] Fogg T. R., Duce R. A. and Fasching J. L. Sampling and determination of boron in the atmosphere[J]. Anal. Chem, 1983, 55: 2179-2184.
- [4] Fogg T. R. and Duce R. A. Boron in the troposphere; Distribution and fluxes[J]. J. Geoph. Res, 1985, 90: 3781-3796.
- [5] Spivack A. J., Berndt M. and Seyfried W. E. Boron isotope fractionation during supercritical phase separation[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54: 2337-2339.
- [6] 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 vapor: A temperature and pressure-dependent isotopic system[J]. Chem. Geol, 1992, 101: 123-129.
- [7] Hervig R. L., London D., Morgan G. B. et al. Large boron isotope fractionation between hydrous vapor and silicate melt at igneous temperatures[A]. Seventh Annual V. M. Goldschmidt Conf[C]. Houston: LPI Contribution No. 921, Lunar and Planetary Institute, 1997: 93-94.
- [8] Vengosh A., Starinsky A., Kolodny Y., et al. Boron isotope variations during fractional evaporation of seawater: New constraints on the marine vs. nonmarine debate[J]. Geology, 1992, 20: 799-802.
- [9] 肖应凯, 肖云, Swihart G. H., 刘卫国. 硼特效树脂离子交换法分离硼[J]. 地球学报, 1997, 18: 286-289.
- [10] Kiss E. Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials[J]. Anal. Chim. Acta, 1988, 211: 243-256.
- [11] Xiao Y. K., Beary E. and Fassett J. D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry[J]. Int. J. Mass Spectrom. Ion proc, 1988, 85: 203-213.
- [12] Xiao Y. K. and Zhang C. G. High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry of the Cs_2Cl^+ ion[J]. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc, 1992, 116: 183-192.
- [13] Martens C. and Harriss R. Boron in coastal North Florida rainfall[J]. J. Geoph. Res, 1976, 81: 6371-6375.
- [14] Bruyevich S. and Korzh V. D. Boron exchanges between the sea and the atmosphere[J]. Oceanology, 1971, 11: 345-351.
- [15] Byrne R. and Kester D. R. Inorganic speciation of boron in seawater[J]. J. Mar. Res, 1974, 32: 119-127.
- [16] Kakihana H., Kotaka M., Satoh S., et al. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes[J]. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, 50: 158-163.

A Preliminary Study of the Boron Concentration in Vapor and the Isotopic Fractionation of Boron During Evaporation of Seawater

XIAO Ying-kai¹, G. H. Swihart², XIAO Yun², R. D. Vocke Jr³

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

2. *Department of Geological Sciences, The University of Memphis, Memphis, TN 38152, USA;*

3. *Inorganic Analytical Chemistry Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA)*

Abstract: A laboratory experiment was undertaken to investigate the behaviour of boron at the sea-water-air interface under air flow conditions. Dried air at 25°C and 35°C was passed over or bubbled through seawater at the same temperature. A combination of ice-chilled condensers and KOH impregnated cellulose fibre filters was used to collect boron from the reacted air. When air stripped of boron was passed over the seawater, boron was found in the reacted air, and its concentration was higher in the higher temperature test. In the tests where air was bubbled through seawater the concentration of boron in the reacted air was directly proportional to the air flow rate. In this situation the boron in the reacted air was mainly introduced as a spray of microdroplets. Isotopic analysis of the collected boron in the non-bubbled tests yields fractionation factors which demonstrate that the lighter isotope, ^{10}B , is enriched in the reacted air. This indicates that the isotopic fractionation of boron during evaporation of seawater is mainly caused by a kinetic effect.

Key words: Boron Isotope; Isotopic fractionation; Evaporation of seawater