

文章编号: 1000-4734(2014)04-0535-07

# 水溶液 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 间硼同位素平衡分馏参数的理论计算

刘琪<sup>1</sup>, 尹新雅<sup>2</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;  
2. 贵州民族大学, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 采用密度泛函方法计算了水溶液中  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  间硼同位素的平衡分馏参数。在模拟液相环境时, 采用基于分子簇模型的“水滴”法, 分别以 6、12、18、24 和 30 个水分子环绕兴趣分子的方式构建“水滴”。对纯水体系的计算结果显示该分馏参数在 25°C 时为 1.031, 与实验测定值吻合地非常理想。对不同个数水分子所形成的液相构型进行比较, 发现在计算硼同位素的分馏时, 12 个水分子的“水滴”构型是比较经济和准确的建模方式。此外, 我们还讨论了前人对该体系分馏计算中存在的不足, 并提出了将分子簇模型扩展到碳酸盐矿物形成过程中硼同位素分馏研究的可能。

**关键词:** 硼同位素; 平衡分馏参数; 量子化学计算; 水溶液

**中图分类号:** P579; P597

**文献标识码:** A

**作者简介:** 刘琪, 男, 1983 年生, 助理研究员, 博士, 理论及计算地球化学方向. E-mail: liu.qi@ymail.com

Hemming 和 Hanson<sup>[1]</sup>利用  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  间硼同位素分馏的理论计算值 (1.019)<sup>[2]</sup>, 发现碳酸盐矿物的  $\delta^{11}B$  与海水中  $B(OH)_4^-$  的硼同位素信号一致, 从而认为碳酸盐的硼同位素信号即代表了其形成过程古海水  $B(OH)_4^-$  的硼同位素值。由于海洋中硼主要以  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  的形式出现, 且两者的浓度关系具有很好的 pH 依赖性, Hemming 和 Hanson<sup>[1]</sup>在此基础上开创了利用碳酸盐矿物硼同位素信号重建古海洋 pH 值的先河。其中, 海洋 pH 值的计算公式为:

$$pH = pK_b^* - \lg \frac{\delta^{11}B_4^{SW} - \delta^{11}B_{SW}}{\delta^{11}B_{SW} - \alpha_{3-4} \delta^{11}B_4^{SW} - 1000(\alpha_{3-4} - 1)}$$

式中: 下标 SW 代表海水,  $\alpha_{3-4}$  代表海水中  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  的分馏系数。

这一工作引领了许多重建古环境的研究工作。首先, Vengosh 等<sup>[3]</sup>研究有孔虫、珊瑚、腹足纲、翼足类和双壳类等现代生物碳酸盐骨骼硼同位素信息, 认为自生和保存完好的此类数据可以记录不同时期海水硼同位素的特殊变化, 并可以作为海洋古环境的优秀示踪剂。之后, Spivack

等<sup>[4]</sup>研究了深海钻孔中有孔虫的硼同位素组成, 发现从 9 Ma 至今的有孔虫  $\delta^{11}B$  值保持在 16‰ 左右, 而在 22-9 Ma 则升高 6‰, 推测海水 pH 值在 21 Ma 为 7.4 左右, 而在 9 Ma 时转变成 8.2 并持续至今。Sanyal 等<sup>[5]</sup>根据末次冰期和全新世有孔虫样品的  $\delta^{11}B$  估测了末次冰期至全新世时期太平洋和大西洋表层海水和深层海水的 pH 变化, 认为末次冰期的深层海水 pH 值比现代深层海水高出  $0.3 \pm 0.1$ 。Pearson 等<sup>[6]</sup>利用不同深度海水中浮游有孔虫  $\delta^{11}B$  值的变化, 建立了始新世古海水 pH 值的深度变化关系, 等等。

然而, 上述工作却普遍忽视了一个最基础的问题, 即所使用的  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  之间常温下的硼分馏系数是否正确。这个常数一旦错误, 不但直接导致 pH 值计算结果的不同, 更在一定程度上质疑了 Hemming 和 Hanson<sup>[1]</sup>推导公式的重要假设。Pagani 等<sup>[7]</sup>就曾指出硼同位素古 pH 指示剂并不能精确地反映古海洋的 pH 值, 原因之一便是公式中应用的分馏参数并不精确。根据我们的了解, 最早质疑硼同位素分馏参数准确性的是 Zeebe 等<sup>[8]</sup>。随后 Liu 和 Tossell<sup>[9]</sup>以及 Zeebe<sup>[10]</sup>分别采用了量子化学计算的方法以及力常数矩阵和量子化学计算相对比的方法, 同时指出了 Kakahana 和 Kotaka<sup>[2]</sup>的计算结果相对真实值偏

收稿日期: 2014-06-18

基金项目: 中国科学院“西部之光”西部博士资助项目; 贵州民族大学引进人才科研项目; 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字: LKM[2013]08 号)

小。之后, Klochko 等<sup>[11]</sup>利用  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  不同同位素体间 pH 值的差别从实验上验证该分馏系数确被误估, 而真实的分馏系数要比 Hemming 和 Hanson<sup>[1]</sup>所使用的分馏值大的多(海水中的这一常温分馏值为 1.027)。这样一来, 碳酸盐矿物硼同位素的信息就需要被更细致地研究方可作为古环境重建的精确工具。

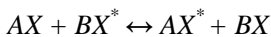
于此同时, Klochko 等<sup>[11]</sup>的实验结果在某些水体中存在着比较大的误差, 比如在中性的纯水中 Klochko 等<sup>[11]</sup>给出的实验结果存在 2% 的误差, 使其实验值的准确性被打上问号。Rustad 等<sup>[12]</sup>曾经通过分子动力学和量子化学相结合的方法计算了自然水体的硼同位素分馏, 但结果与 Klochko 等<sup>[11]</sup>的实验值并不完全吻合。这可能是 Rustad 等<sup>[12]</sup>的计算存在瑕疵, 或 Klochko 等<sup>[11]</sup>的实验准确性尚待提高。所以, 我们在此采用密度泛函理论的量子化学计算重新确定液相体系的硼同位素分馏参数, 以找出 Klochko 等<sup>[11]</sup>和 Rustad 等<sup>[12]</sup>结果不同的原因, 为硼同位素古海洋 pH 重建工作提供理论参考。

## 1 研究方法

### 1.1 理论基础

早在上世纪 30 年代, Urey 和 Rittenberg<sup>[13]</sup>就建立了计算同位素平衡分馏参数的理论基础, 后经 Bigeleisen 和 Mayer<sup>[14]</sup>的进一步简化, 使我们只需得到不同物质在同位素替换前后的振动频率就可以计算它们之间的平衡分馏参数。我们将这种方法称之为 Bigeleisen-Mayer 公式(或 Urey 模型<sup>[15]</sup>)。其理论基础是以配分函数统计分子在平衡反应中出现的概率来计算该反应的平衡常数  $K$ , 进而求得分馏参数。

考虑一个达到同位素交换平衡:



式中:  $X$  和  $X^*$  分别代表一个元素的轻、重同位素。此平衡反应的平衡参数  $K$  可以通过两物质同位素替换前后的配分函数 ( $Q$ ) 的比率来表示:

$$K = \frac{\left( \frac{Q_{\text{tran}}^* \cdot Q_{\text{rot}}^* \cdot Q_{\text{vib}}^* \cdot Q_{\text{elec}}^* \cdots}{Q_{\text{tran}} \cdot Q_{\text{rot}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot Q_{\text{elec}} \cdots} \right)_{AX}}{\left( \frac{Q_{\text{tran}}^* \cdot Q_{\text{rot}}^* \cdot Q_{\text{vib}}^* \cdot Q_{\text{elec}}^* \cdots}{Q_{\text{tran}} \cdot Q_{\text{rot}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot Q_{\text{elec}} \cdots} \right)_{BX}}$$

式中: 下标 trans、rot、vib、elec 分别代表分子的平动、转动、振动和电子能部分。由于两物质间的平衡分馏参数总能通过其同位素交换反应的

反应常数  $K$  来表示, 故分馏参数  $\alpha$  的计算公式可以写成两物质间约化配分函数比率 (RPFR) 的比值, 即:

$$\alpha_{AX-BX} = \frac{\text{RPFR}(AX^*/AX)}{\text{RPFR}(BX^*/BX)}$$

$$\text{RPFR}(AX^*/AX) =$$

$$\prod_i^{3n-6} \frac{u_i(AX^*) \exp[-u_i(AX^*)/2] \{1 - \exp[-u_i(AX)]\}}{u_i(AX) \exp[-u_i(AX)/2] \{1 - \exp[-u_i(AX^*)]\}}$$

这里,  $u_i = hc\omega_i/kT$ 。其中,  $h$  为普朗克常数,  $c$  为光速,  $\omega_i$  为第  $i$  个振动自由度下分子的简谐频率, 以  $\text{cm}^{-1}$  为单位。  $k$  和  $T$  分别代表波尔兹曼常数和以开尔文为单位的热力学温度。

### 1.2 计算方法

早期同位素分馏参数的计算工作多基于光谱学提供的信息之上<sup>[16]</sup>, 然而随着计算机的发展以及量子化学领域的革新, 我们已然可以通过从头计算 (*ab initio*) 或第一性原理 (*first principles*) 等方法完全从理论层面获得计算同位素分馏所需的振动频率<sup>[17-19]</sup>。这种方法所预测的同位素分馏参数在精度上已经可以和实验测定相媲美<sup>[20]</sup>, 并且正在得到越来越多地关注和使用<sup>[21,22]</sup>。

在本工作中, 我们选取 Gaussian 03 软件<sup>[23]</sup>来完成包括结构优化和频率生产在内的计算工作, 理论水平选择了密度泛函 B3LYP/6-311+G(d,p)<sup>[24-25]</sup>。对于溶液环境的模拟, 我们采用了基于分子簇模型的“水滴”法<sup>[9]</sup>, 即对发生同位素替换的溶质分子外围以数层水分子加以环绕来模拟液相环境。首先, 我们会优化真空环境的兴趣分子, 之后对优化好的构型周围添加第一层水分子(共 6 个)并继续优化构型, 通过“添加、优化, 再添加、再优化”的方式逐步增加兴趣分子周围水分子的个数。由于液相环境的复杂性, 我们共构建了 3 组模型并保证第一层水分子的布局彼此不同。为了比较水分子环绕的效果, 3 组模型中最少用到了 18 个水分子, 最多的一组用到了 30 个水分子。这种“水滴”法的模拟形式可以很好地再现“溶液效应”, 不仅可以处理氢键的作用, 还可以加入不同离子强度的影响<sup>[9]</sup>。对于优化好的构型, 我们分别计算它们的简谐振动频率并带入 Bigeleisen-Mayer 公式, 求出 RPFR 的平均值来最终计算硼同位素的平衡分馏参数。

## 2 计算结果

### 2.1 分子常数

表 1 显示了气相 B(OH)<sub>3</sub> 分子所有振动自由度下的简谐频率与实验观测的振动基频<sup>[26-28]</sup>的对比。由于 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 分子的振动频率在实验测定上存在很大误差, 我们的频率对比仅限 B(OH)<sub>3</sub> 分子。我们将气相 B(OH)<sub>3</sub> 分子的简谐频率和其基频做线性拟合后, 得到了斜率为 1.0408 的拟合曲线, 均方差为 0.9999 (图 1)。需要注意的是, 虽然很多学者通过这样的拟合手段来确定理论计算所需的频率校正因子<sup>[17]</sup>, 但这一做法存在欠妥之处<sup>[29]</sup>。事实上, 简谐频率不同于基频, 前者是建立在简谐势能面的理论假设下计算出的频率, 而后者则可认为是真实势能面的分子振动频率。两者之间的差别源于非谐常数的贡献, 由于非谐常数多为负值, 所以简谐频率应大于基频。

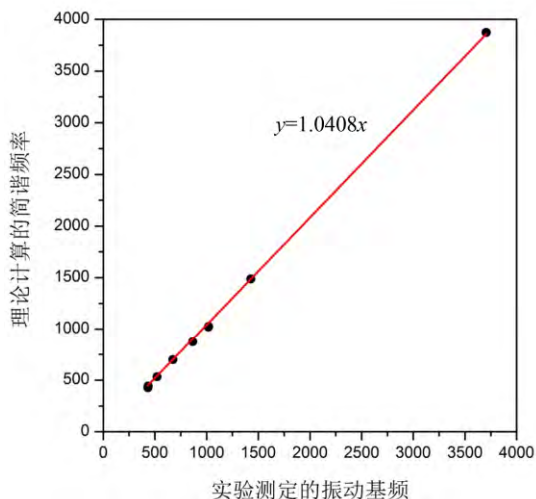


图 1 B(OH)<sub>3</sub> 分子的简谐频率与实验基频的线性拟合

Fig. 1. Linear fitting of harmonic frequencies vs. experimental fundamentals of B(OH)<sub>3</sub>.

经验认为, 这个差别在两者频率线性拟合时会产生约为 0.05 的贡献。排除这个影响, 我们对 B(OH)<sub>3</sub> 分子所计算的简谐频率应该非常接近真实情况, 故不会使用任何频率校正因子到我们的计算中。

表 1 B(OH)<sub>3</sub> 分子简谐频率与实验基频的对比

Table 1. Comparison between harmonic frequencies and experimental fundamentals of B(OH)<sub>3</sub>

振动模式	B3LYP/6-311+G(d,p)	
	$\omega_{\text{Theo}}$	$\nu_{\text{Exp}}$
1	3873	3705
2	1027	1020
3	873	866
4	699	675
5	441	436
6	3872	3706
7	3872	3706
8	1488	1429
9	1488	1429
10	1019	1017
11	1019	1017
12	427	432
13	427	432
14	533	520
15	533	520

注:  $\omega_{\text{Theo}}$  为简谐频率,  $\nu_{\text{Exp}}$  为实验基频。

对于气相 B(OH)<sub>3</sub> 和 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 分子, 我们优化的结构中 B-O 键长分别为 0.1370 nm 和 0.1487 nm。由于两分子结构相似, 而重同位素更倾向于富集在键长较短的一方, 所以 B(OH)<sub>3</sub> 会较 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 更富重同位素。随着我们将水分子加入到两分子的周围, 在氢键的作用下, B-O 键的键长会略有增加, 导致液相两者间的同位素分馏参数会较气相体系下略小 (B(OH)<sub>3</sub> 和 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 在 30 个水分子环绕下的结构见图 2)。

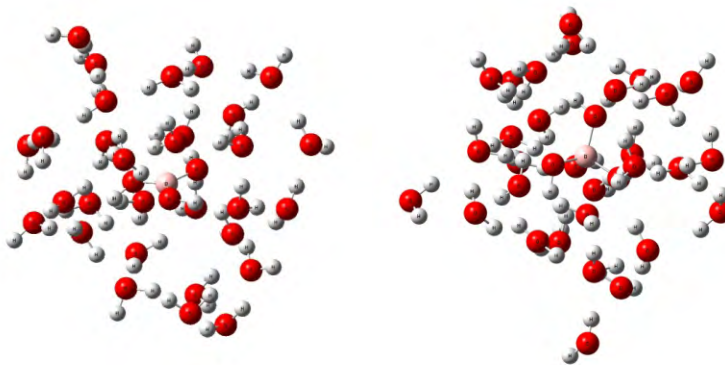


图 2 纯水中 B(OH)<sub>3</sub> 和 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 的理论构型

Fig. 2. Optimized structures of B(OH)<sub>3</sub> and B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> in pure water.

## 2.2 硼同位素分馏参数

表 2 和表 3 分别为 25°C 和 40°C 时  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  在不同水分子环绕下的 RPF<sub>R</sub> 值和它们间的平衡分馏参数 ( $\alpha_{3,4}$ )。其中,  $n$  是水分子个数, 当  $n=0$  时代表  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  处于气相条件。我们发现, 同一兴趣分子在 3 组不同“水滴”构型下的 RPF<sub>R</sub> 值会略有不同, 而随着水分子个数的增加, RPF<sub>R</sub> 也呈现微小的波动。对比不同个数水分子构型对 RPF<sub>R</sub> 的影响, 我们发现硼同位素替换只对距离兴趣分子最近的一圈水分子敏感。当水分子数为 6 时便与实验的测定值非常接近; 当增加到 12 个时, 已经可以满足我们计算所需的精度。当然, 越多的水分子在计算液相同位素分馏时必定会带来更好的计算效果, 但同时也会消耗更多的计算资源。我们的结果显示, 至少对硼同位素在液相的分馏计算而言, 12 个水分子是比较经济的“水滴”构型。根据我们的计算, 25°C 时  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  在纯水中的平衡分馏参数应为 1.031, 而在 40°C 时为 1.030。通过对比不同构型的分馏参数, 我们有信心将计算误差控制在 0.001 之内。我们的结果比 Liu 和 Tossell<sup>[9]</sup>对纯水体系硼同位素的分馏计算值高出约 0.005, 与 Klochko 等<sup>[11]</sup>的实验结果相吻合。在 Liu 和 Tossell<sup>[9]</sup>的工作中, 其纯水体系与海水体系的计算结果基本一致。但理论上, 由于海水

体系中的阳离子会对硼同位素分馏产生影响, 导致分馏结果较纯水体系要低。Liu 和 Tossell<sup>[9]</sup>的计算中, 没能区分出两个液相体系的差别, 可能与其选择的 Hartree-Fork 理论方法有关。在实验方面, Klochko 等<sup>[11]</sup>观察到了 2 种体系的差别, 其海水体系的硼同位素分馏值比纯水体系的低了大约 0.004。虽然 Klochko 等<sup>[11]</sup>对纯水体系不同温度下的测定存在 0.0023 和 0.0048 的误差, 但其多次测定的平均值与我们的结果一致。这也从另一方面也佐证了我们采用密度泛函的“水滴”模型以及 Klochko 等<sup>[11]</sup>采用的 pH 值法测定  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  间分馏参数的精确性。但需要指出的是, Klochko 等<sup>[11]</sup>在测定 40°C 纯水体系的硼同位素分馏时存在最大的误差。由于他们的结果在 25°C 与我们的计算结果几乎完全吻合, 如果该 1.031 的分馏值为真实值的话, 那么 Klochko 等<sup>[11]</sup>很可能在 40°C 的测定上低估了 0.001 的分馏。

## 3 讨论

### 3.1 “水滴”法的优势

Rustad 等<sup>[12]</sup>采用多个密度泛函方法计算过纯水体系中  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  间的平衡分馏参数。他们选取的外围水分子个数分别为 8、11 和 32, 然而即使是 32 个水分子的环绕效果也没能

表 2 25 °C 下  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  在纯水溶液的平衡分馏参数

Table 2. Predicted fractionation factor of  $B(OH)_3$  and  $B(OH)_4^-$  at 25 °C

25°C	$n=0$	构型	$n=6$	$n=12$	$n=18$	$n=24$	$n=30$	Exp
$B(OH)_3 + nH_2O$	1.2321	A	1.2283	1.2263	1.2268			
		B	1.2275	1.2268	1.2261	1.2270		
		C	1.2275	1.2278	1.2272	1.2278	1.2278	
$B(OH)_4^- + nH_2O$	1.1884	A	1.1898	1.1894	1.1928			
		B	1.1908	1.1887	1.1905	1.1901		
		C	1.1907	1.1906	1.1912	1.1903	1.1899	
$\alpha_{3,4}$	1.0368		1.0314	1.0314	1.0296	1.0312	1.0318	1.0308±0.0023

表 3 40 °C 下  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  在纯水溶液的平衡分馏参数

Table 3. Predicted fractionation factor of  $B(OH)_3$  and  $B(OH)_4^-$  at 40 °C

40°C	$n=0$	构型	$n=6$	$n=12$	$n=18$	$n=24$	$n=30$	Exp
$B(OH)_3 + nH_2O$	1.21458	A	1.2110	1.2091	1.2096			
		B	1.2102	1.2095	1.2089	1.2098		
		C	1.2102	1.2105	1.2100	1.2105	1.2104	
$B(OH)_4^- + nH_2O$	1.17343	A	1.1747	1.1743	1.1774			
		B	1.1756	1.1736	1.1753	1.1750		
		C	1.1756	1.1754	1.1759	1.1751	1.1747	
$\alpha_{3,4}$	1.03507		1.0299	1.0300	1.0283	1.0298	1.0304	1.0289±0.0048

使其计算结果与实验吻合。例如, 同样采用 B3LYP/6-311+G(d,p), 也同样没有使用频率校正因子, Rustad 等<sup>[12]</sup>预测硼同位素平衡分馏参数在 25°C 时为 1.0324, 高出实验值约 0.0015。事实上, 他们采用密度泛函的所有计算结果均高出实验值至少 0.001, 最大的差别甚至达到了 0.004。与我们建立分子簇模型的方法不同, Rustad 等<sup>[12]</sup>使用从头计算分子动力学的方法模拟兴趣分子在水中的构型, 之后再基于给出的结构计算振动频率, 而我们始终采用量子化学计算的方式生产结构和频率数值。Li 等<sup>[19]</sup>曾指出, 在构建分子簇模型时, 切忌为了节约计算量而先使用低水平的方法优化模型, 因为这样可能会产生出错误的局部构型从而影响分馏参数的计算。根据这一思想, 我们可以判定 Rustad 等<sup>[12]</sup>没有获得正确硼同位素分馏参数的原因在于他们所使用的模型构建方法。从我们的结果可以看出, 硼同位素的分馏计算主要与最内层水分子有关。由于从头计算分子动力学并不能像量子化学计算那样精确地计算电子之间的相互作用, 所以它可能没有完成对分子簇最内层水分子布局的精确再现。尤其在分子簇模型比较大的时候(比如 32 个水分子时), 很可能只有外围的水分子处在合理的位置, 整个分子簇结构还停留在势能面的局域最小点, 从而使计算的分馏参数高于真实值。

我们的计算与 Rustad 等<sup>[12]</sup>的对比, 显示了“水滴”法对于计算液相体系同位素分馏上的优越性。无论是从头计算分子动力学模拟亦或是 PCM 模型, 都无法在计算精度上比“水滴”法做的更好<sup>[19]</sup>。由于“水滴”法所基于的分子簇模型理念可以轻易接受量子化学方面的多项进展(比如非谐势能面的计算等等), 我们因此推荐使用此方法处理液相乃至固相的同位素分馏计算。

### 3.2 硼同位素古海洋 pH 指示剂

在自然水体中, 硼的赋存形式主要为  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$ 。其中,  $B(OH)_4^-$  是  $B(OH)_3$  水合反应的

产物。两者浓度受 pH 值影响, 呈现低 pH 值时  $B(OH)_3$  占主导, 高 pH 值时  $B(OH)_4^-$  含量高的状态。由于海洋的硼同位素信号可以长期保持稳定, 因而了解  $B(OH)_3$  或  $B(OH)_4^-$  在古时海洋中的硼同位素信号就可以判定当时海洋的 pH 值, 进而计算出当时大气二氧化碳的分压。 $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  间的硼同位素平衡分馏参数无疑是计算 pH 值最重要的参数之一。在 Klochko 等<sup>[11]</sup>的实验结果出现之前, 学者多使用 1.019 的分馏值。因为对无机碳酸盐矿物和珊瑚等的生长实验显示, 采用 1.0194 的 pH 值曲线在形态上更接近观测结果<sup>[30]</sup>。但从最新的研究成果上看, 曲线的不同更有可能是三配位硼与四配位硼一同进入到碳酸盐矿物的结果<sup>[31]</sup>。所以, 了解硼同位素是如何进入碳酸盐矿物以及在此过程中产生的同位素分馏, 对精确测定古海洋 pH 值意义重大。我们的工作展现了分子簇模型应对精确计算液相体系硼同位素分馏的可行性, 更可以被引入到固相矿物体系以及矿物表面的研究中去。一方面, 我们从理论上证明了 Klochko 等<sup>[11]</sup>所给出硼同位素平衡分馏参数的准确性, 为优化古海洋 pH 值重建工作提供了理论参考。另一方面, 也为今后进一步研究硼同位素在碳酸盐矿物的分布奠定了基础。

## 4 结论

我们采用密度泛函方法计算了纯水环境下  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  间的硼同位素平衡分馏参数, 计算结果与此前的实验测定结果彼此吻合。在模拟液相环境时, 我们选择了“水滴”法来构建模型, 并发现这种方法是目前计算液相同位素分馏最理想的方法之一。通过与前人的研究对比, 指出了从头计算分子动力学在处理液相同位素分馏计算时可能存在的不足, 讨论了我们的工作对利用碳酸盐矿物中的硼同位素重建古海洋 pH 值的意义。

## 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: 537-543.
- [2] Kakihana H, Kotaka M. Equilibrium constants for boron isotope-exchange reactions [J]. *Bulletin of the Research Laboratory for Nuclear Reactors*, 1977, 2: 1-12.
- [3] Vengosh A, Kolodny A, Starinsky A. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 2901-2910.
- [4] Spivack S D, Shinozaki T, Albertini J A. Synthesis of 3-arylmucanolactones using biphenyl metabolism aspergillus [J]. *Nature*, 1993, 49: A344-A344.
- [5] Sanyal A, Hemming N G, Hanson G N. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera [J]. *Nature*, 2001, 373: 234-236.
- [6] Pearson P N, Palmer M R. Middle Eocene seawater pH and atmospheric carbon dioxide concentrations [J]. *Science*, 1999, 284: 1834-1836.
- [7] Pagani M, Lemarchand 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: 953-961.
- [8] Zeebe R E, Sanyal A, Ortiz J D. A theoretical study of the kinetics of the boric acid-borate equilibrium in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2001, 73: 113-124.
- [9] Liu Y, Tossell J A. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 3995-4006.
- [10] Zeebe R E. Stable boron isotope fractionation between dissolved  $B(OH)_3$  and  $B(OH)_4^-$  [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 2753-2766.
- [11] Klochko K, Kaufman A J, Yao W S, et al. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 248: 276-285.
- [12] Rustad J R, Bylaska E J, Jackson V E, et al. Calculation of boron-isotope fractionation between  $B(OH)_3(aq)$  and  $B(OH)_4^-(aq)$  [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 2843-2850.
- [13] Urey H C, Rittenberg D. Some thermodynamic properties of the  $H^1H^2$ ,  $H^2H^2$  molecules and compounds containing the  $H^2$  atom [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1933, 1: 137-143.
- [14] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1947, 15: 261-267.
- [15] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *Journal of the Chemical Society of London*, 1947: 562-581.
- [16] Wolfsberg M. Theoretical evaluation of experimentally observed isotope effects [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1972, 5: 225-233.
- [17] Schauble E A, Ghosh P, Eiler J M. Preferential formation of  $^{13}C$ - $^{18}O$  bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 2510-2529.
- [18] Rustad J R, Zarzycki P. Calculation of site-specific carbon-isotope fractionation in pedogenic oxide minerals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105: 10297-10301.
- [19] Li X, Zhao H, Tang M, et al. Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors and geological implications [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 287: 1-11.
- [20] Liu Q, Tossell J A, Liu Y. On the proper use of the Bigeleisen-Mayer equation and corrections to it in the calculation of isotopic fractionation equilibrium constants [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 6965-6983.
- [21] Schauble E A. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 2170-2189.
- [22] Huang F, Chen L J, Wu Z Q, et al. First-principles calculations of equilibrium Mg isotope fractionations between garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine: Implications for Mg isotope thermometry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 367: 61-70.
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03 (Revision E.01)* [M]. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2004.
- [24] Lee C T, Yang W T, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37: 785-789.
- [25] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98: 5648-5652.
- [26] Ogden J S, Young N A. The characterization of molecular boric-acid by mass-spectrometry and matrix-isolation infrared-spectroscopy [J]. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1988, 6: 1645-1652.
- [27] Gilson T R. Characterization of ortho-boric and meta-boric acids in the vapor-phase [J]. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1991, 9: 2463-2466.
- [28] Andrews L, Burkholder T R. Infrared-spectra of molecular  $B(OH)_3$  and HOBO in solid argon [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1992, 97: 7203-7210.

- [29] 刘琪, 唐茂, 李雪芳, 等. 稳定同位素分馏计算的一个普遍错误[J]. 矿物学报, 2009, 2: 175-182.
- [30] Hönisch B, Bickert T, Hemming N G. Modern and Pleistocene boron isotope composition of the benthic foraminifer *cibicides wuellerstorfi* [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 272: 309-318.
- [31] Klochko K, Cody G D, Tossell J A, et al. Re-evaluating boron speciation in biogenic calcite and aragonite using  $^{11}B$  MAS NMR [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 1890-1900.

## Theoretical Calculation of Boron Isotope Fractionation Between $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$ in Aqueous Solution

LIU Qi<sup>1</sup>, YIN Xin-ya<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Density functional calculation is used to estimate isotope fractionation factor between  $B(OH)_3$  and  $B(OH)_4^-$  in aqueous solution. A “Water-droplet” configuration based on molecular cluster model was chosen for simulating the aqueous environment where every “water-droplet” contains  $n$ - $H_2O$  molecules ( $n=6, 12, 18, 24, 30$ ) surrounding the molecule of interest. Our theoretical results show equilibrium isotope fractionation of boron isotope exchange between  $B(OH)_3$  and  $B(OH)_4^-$  is equal to 1.031 in pure water at 25°C, which is in good agreement with experimental observation. Comparison of several configurations containing different number of  $H_2O$  molecules shows that the 12-molecule water cluster is an economic and accurate model for predicting boron isotope fractionation. Moreover, we discuss a defect in previous study of calculation of the boron isotope fractionation factor and suggest a possibility of using the cluster model in future investigation of boron isotope fractionation during carbonate formations.

**Key words:** boron isotope; equilibrium isotope fractionation; quantum chemical calculation; aqueous solution