

文章编号: 1000-4734(2015)03-0379-05

理论计算阳离子对水体中 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 间 硼同位素平衡分馏的影响

尹新雅¹, 刘琪^{2*}

(1. 贵州民族大学, 贵州 贵阳 550025; 2. 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)

摘要: 采用密度泛函方法模拟了阳离子对水体中 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的影响, 计算海水的硼同位素平衡分馏参数。模拟海水环境时, 选择基于分子簇模型的“水滴”法, 以最多 12 个水分子环绕兴趣分子的方式构建“水滴”。对海水环境的计算结果显示, $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的硼同位素平衡分馏系数在 25 °C 时为 1.031, 与纯水环境下的该分馏值并无明显差别。研究表明前人对 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 间硼同位素平衡分馏参数的实验测定可能存在问题。研究结果为精进硼同位素古环境重建工作和硼同位素平衡分馏测定提供了理论制约。

关键词: 硼同位素; 平衡分馏; 量子化学计算; 阳离子; 海水

中图分类号: P597

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2015.03.015

作者简介: 尹新雅, 女, 1983 年生, 副教授, 博士, 环境地球化学方向. E-mail: x-y.yin@outlook.com

Theoretical Calculation of Boron Isotope Fractionation Between $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$ Affected by Cations in Solution

YIN Xin-ya¹, LIU Qi²

(1. Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Density functional method is used to simulate effects from cations for calculating isotope fractionation factor between $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$ in seawater. “Water-droplet” configuration based on molecular cluster model is chosen for simulating seawater environment, and up to 12 water molecules are used to surround the interested molecules in “water-droplets”. This study shows equilibrium isotope fractionation factor between $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$ is 1.031 in seawater at 25°C, which is similar to the fractionation factor in pure water. Our results show that there may be improprieties in previous experimental observation of boron isotope fractionation in solution, and provide theoretical constrains for better constructing paleo-environments by boron isotope proxy and better measuring equilibrated boron isotope fractionation in solution.

Keywords: boron isotope; equilibrium isotope fractionation; quantum chemical calculation; cations; seawater

海洋中硼的主要以 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 形式存在, 其浓度受海水的 pH 值控制。当海水 pH 值降低时, $B(OH)_3$ 的浓度增加、 $B(OH)_4^-$ 的浓度减少; 当海水 pH 值升高时, $B(OH)_3$ 的浓度减少、 $B(OH)_4^-$

的浓度增加。由于硼在海洋中的滞留时间较长, 其同位素组成在一定时间内被认为是定值, 故当古海水 pH 发生变化后, $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 各自携带的 $\delta^{11}B$ 值就会有所改变。Hemming 和 Hanson^[1]测定了

收稿日期: 2015-01-26

基金项目: 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); 中国科学院“西部之光”西部博士资助项目; 国家自然科学基金项目(批准号: 41203020)

* 通讯作者, E-mail: liu.qi@ymail.com

碳酸盐矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 并认为其反映了碳酸盐形成时古海水 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的硼同位素信号。因此, 只需要测定海相沉积碳酸盐的硼同位素信号, 就可以确定当时古海洋的 pH 值, 以及当时古大气的 $p(\text{CO}_2)$ 。Hemming 和 Hanson 的研究, 催生了一系列针对古海洋 pH 值重建的工作^[2-5]。然而, 关于海洋古环境示踪剂准确与否的争论却一直没有定论^[6]。争论的焦点主要集中在两个方面: 一是碳酸盐矿物中的硼同位素信号是否仅来自海洋中的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$; 另一个则是海水中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 硼同位素平衡分馏参数 ($\alpha_{3,4}$) 的真值是多少。前者关系到硼同位素古海洋 pH 值重建工作的根基, 而后者直接影响 pH 值重建工作的精确性。

Hemming 和 Hanson^[1]使用了 $\alpha_{3,4}=1.019(25^\circ\text{C})$ 的理论计算结果来代表常温海洋环境的硼同位素分馏值^[7]。现在看来, 这一分馏参数低估了 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的硼同位素平衡分馏能力。首先, Liu 和 Tossell^[8]以及 Zeebe^[9]采用理论计算的方法, 证明了此前广为使用的 1.019 的分馏参数并不准确。之后, Klochko 等^[10]通过实验证实, 在 25°C 的海水中, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间的硼同位素平衡分馏参数应为 1.027, 而在同温度的纯水中, 这一参数应为 1.031。

然而, Liu 和 Tossell^[8]的理论研究显示, 海水和纯水环境下的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 硼同位素平衡分馏参数并无差别。而在 Klochko 等^[10]的工作中, 两种液相环境的分馏参数却有 4‰ 的差别。导致两项研究彼此矛盾的原因, 可能是 Liu 和 Tossell^[8]所基于的 Hartree-Fork 计算有误差, 或是实验测定分馏参数时存在问题。此前, 我们计算了纯水环境 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间的硼同位素平衡分馏值^[11], 发现理论计算结果和 Klochko 等^[10]的实验结果一致。在本次工作中, 我们通过模拟阳离子对 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间硼同位素平衡分馏的影响以计算海水环境下的这一重要参数, 为优化硼同位素古海洋 pH 指示剂提供理论基础。

1 研究方法

基于同位素交换反应达到平衡时反应常数 K 的计算方法, 两物质间的平衡分馏参数 α 可以表示成彼此约化配分函数比率 (RPFR) 的比值^[12-14]:

$$\alpha_{A-B} = \frac{\text{RPFR}(A^*/A)}{\text{RPFR}(B^*/B)}$$

$$\text{RPFR}(A^*/A) = \prod_i \frac{u_i(A^*) \exp[-u_i(A^*)/2] \{1 - \exp[-u_i(A)]\}}{u_i(A) \exp[-u_i(A)/2] \{1 - \exp[-u_i(A^*)]\}}$$

其中, A 和 B 表示两个不同的物质, “*”代表具有重

同位素。 $u_i = hc\omega_i/kT$, h 为普朗克常数, c 为光速, ω_i 为第 i 个振动自由度下的分子简谐频率。 k 和 T 分别代表波尔兹曼常数和绝对温度。上式 (Bigeleisen-Mayer 公式^[13]) 中唯一的变量即为不同物质所有振动自由度下的简谐频率。只要知道不同物质的简谐振动频率, 我们就可以计算出它们处于同位素平衡状态时的分馏参数。在计算机技术和计算化学手段尚未蓬勃发展前, 同位素分馏参数的计算工作多基于光谱学提供的信息^[15]。如今, 学者更倾向于通过从头计算 (*ab initio*) 或第一性原理 (first principles) 等理论方法计算出不同物质在同位素替换前后的振动频率^[16-18], 进而求出不同物质间的分馏参数。这种方法不但可以方便地给出不同温度区间的分馏信号, 更在研究精度上达到了实验测定的精度水平^[19]。

在本工作中, 我们使用 Gaussian 03 软件^[20]计算了 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 在受阳离子影响下的分子结构和振动频率, 理论水平选取了密度泛函 B3LYP/6-311+G(d,p)^[21,22]。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^[8], 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。同时, 还对比了使用溶剂化模型 (PCM)^[23]所得到的结果。PCM 模型通过将溶质分子放入溶剂分子的空穴来模拟液相环境, 是计算溶剂效应的便捷方法。我们此前的研究显示, 在构建分子簇模型时, 使用 12 个水分子已经可以满足现有的研究精度需要^[11]。因此, 在优化气相环境的兴趣分子后, 我们分 2 次 (每次 6 个) 在优化好的构型周围添加水分子并继续优化, 从而得到稳定的液相结构。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。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

表 1 显示了 25°C 的气相环境下, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 在不同阳离子影响下的硼同位素平衡分馏参数。同是处于气相条件, 在无离子作用的时候, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 于 25°C 的硼同位素分馏参数为 1.0368^[11]。在受到阳离子的作用后, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 B-O 键分别发生了不同程度的变化, 由于不同离子的离子强度不同, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 RPFR 值所受的影响也略有差别。从对 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间硼同位素分馏影响的角度来讲, $\text{Na}^+ >$

$K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ 。可以定性地认为, 阳离子电价数越小, 对 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 间的硼同位素分馏影响越大; 当阳离子电价数相同, 原子序数越小, 对 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的分馏影响就越大。

表1 25 °C 下 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 在阳离子作用下的平衡分馏参数

Table 1. Predicted fractionation factor between $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$ that bond to cations at 25 °C

	B3LYP/6-311+G(d,p)				
	无离子 ^[11]	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
$B(OH)_3$	1.2321	1.2287	1.2176	1.2296	1.2216
$B(OH)_4^-$	1.1884	1.1937	1.1805	1.1926	1.1843
α_{3-4}	1.0368	1.0293	1.0314	1.0310	1.0315

在现今的海水中, Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Ca^{2+} 是四种含量最高的阳离子, 它们的摩尔浓度比约等于 47:5:1:1。其中, 钠离子的含量最高, 每公斤海水约含钠离子 10.77 g。由于 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Ca^{2+} 在海水中的含量相对较小, 故海水中 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 间硼同位素分馏参数主要受 H_2O 和 Na^+ 的影响。因此, 我们分别对 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 周围加入钠离子和水分子的环绕, 优化后构成了海水中主要的理论构型 (见图 1)。

表 2 为 25 °C 时 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 在钠离子和不同个数水分子环绕下的 RPFR 值和硼同位素平衡分馏参数 (α_{3-4})。这里, n 代表水分子个数, 当 $n=0$ 时即为 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 处在气相条件。当第一层水分子 ($n=6$) 环绕完成后, $B(OH)_3 + Na^+$ 的 RPFR 值略有增加, 而 $B(OH)_4^- + Na^+$ 的 RPFR 值却略有减小。由于 H_2O 在环绕 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 后会与兴趣分子形成氢键, 参考 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 在气相无离子影响下的 RPFR 值, 我们认为水分子的加入中和了阳离子对兴趣分子 RPFR 值的影响。随着第二层

水分子 ($n=12$) 的加入, $B(OH)_3 + Na^+$ 和 $B(OH)_4^- + Na^+$ 的 RPFR 值均较第一层水分子加入时要小, 说明第二层水分子的加入已经让 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的 RPFR 值同趋向性变化。如果再加入更多的水分子, 虽然对 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的 RPFR 值会造成一定的影响, 但是对 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 间的分馏大小却不会产生明显的影响。这在另一个侧面也佐证了 12 个水分子的“水滴”构型已经可以满足我们的研究需要。根据我们的理论计算结果, $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 在 25 °C 海水中的硼同位素分馏参数应约为 31‰。此外, 我们还对比了采用溶剂化模型 (PCM) 的计算结果, 发现仅采用 PCM 模型研究溶液效应并不能得到精确的同位素平衡分馏参数。

3 讨论

3.1 海水与纯水

Klochko 等^[11] 的实验显示 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 间硼同位素平衡分馏参数在海水和纯水环境中存在差异。在 25 °C 的海水中, $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 间的平衡分馏参数约为 27‰, 在 25 °C 的纯水中则约为 31‰, 两者相差约 4‰。然而, 根据我们的分馏计算, H_2O 和 Na^+ 同时作用到 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的周

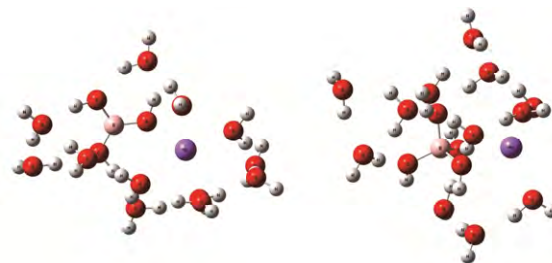


图1 海水中 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的主要理论构型
Fig. 1. Optimized structures of $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$ in seawater water.

表2 25 °C 下 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 在海水中的平衡分馏参数

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

25 °C	B3LYP/6-311+G(d,p)					Exp.
	$n=0$	PCM	构型	$n=6$	$n=12$	
$B(OH)_3 + Na^+ + nH_2O$	1.2287	1.2200	A	1.2298	1.2275	
			B	1.2291	1.2281	
			C	1.2293	1.2286	
$B(OH)_4^- + Na^+ + nH_2O$	1.1937	1.1787	A	1.1920	1.1905	
			B	1.1913	1.1896	
			C	1.1939	1.1915	
α_{3-4}	1.0293	1.0350		1.0310	1.0315	1.0272

围时,与只有 H_2O 作用时的结果并无明显差别。这一结论与 Liu 和 Tossell^[8]此前的计算结果一致(虽然在具体分馏值的计算上,我们的结果与其并不相同)。根据我们的计算,无论是海水环境还是纯水环境, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间硼同位素平衡分馏参数都应该在 31‰ 左右,不应该有明显的不同。事实上,阳离子在海水中的含量相对于水分子而言微乎其微,所以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间硼同位素平衡分馏参数受水分子的影响应占主导。我们的理论计算很好地揭示了这一点,即在加入水分子后,模型受 Na^+ 的影响就迅速减弱,整体显示出氢键影响的重要性。

更重要的是,我们的研究揭示了 Klochko 等^[11]的实验很有可能在测定微小 pH 变化时,或利用公式计算分馏参数时存在问题。此外,我们的研究显示海水环境的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间硼同位素平衡分馏参数很可能比 Klochko 等^[11]测定的结果还要大,说明前人一系列利用 B 同位素反演古海水 pH 值的工作可能存在很大的误差。

3.2 对古海洋 pH 重建的制约

可以通过测定碳酸盐矿物中 B 同位素信号,作为碳酸盐形成时的古海洋中 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 B 同位素值来反演古海洋的 pH 值,进而计算当时古大气的二氧化碳分压。然而,越来越多的证据表明现实情况并非假设般理想。首先,不同类型的碳酸盐矿物生长实验显示,在相同的液相环境里,珊瑚、有孔虫和无机碳酸盐等具有的 B 同位素信号彼此存在差别^[24-26]。其次,最新的核磁共振数据显示碳

酸盐矿物中不仅有四配位硼,还有一定比例的三配位硼^[27]。虽然,还不能确定三配位硼是否一定来自于 $\text{B}(\text{OH})_3$,但很可能是碳酸盐矿物中的 B 同位素信号并非全部继承于 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 。我们的计算结果也从另一个侧面证明了碳酸盐矿物中不可能只保留 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的同位素信号,因为碳酸盐矿物的 B 同位素信号较理论计算的海水 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 $\delta^{11}\text{B}$ 值大。

作为 B 同位素古海洋 pH 指示剂中最重要的参数之一, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的硼同位素平衡分馏大小直接决定了古海洋重建工作的准确与否。此前, Klochko 等^[10]通过实验测定的分馏参数已经被部分学者接受。我们的工作再次质疑了这一实验结果,根据我们的计算, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 在海水和纯水中的分馏参数没有明显的差异,这可以作为判定分馏测定实验准确性的重要参考。

4 结 论

采用密度泛函方法计算了海水环境中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的硼同位素平衡分馏参数。在 25 °C 时,平衡分馏参数约为 31‰,与纯水环境类似。本研究发现,相对于水分子对于 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间硼同位素平衡分馏的影响而言,阳离子的影响较小,基本可以忽略,表明前人对此分馏参数的实验测定可能有缺陷,需要改进。我们的研究结果从侧面证实了三配位硼进入碳酸盐矿物的可能性,并可作为实验测定 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 硼同位素平衡分馏参数的重要理论参考。

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] 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.
- [3] Spivack S D, Shinozaki T, Albertini J A. Synthesis of 3-arylmucopolactones using biphenyl metabolism aspergillus [J]. *Nature*, 1993, 49: A344-A344.
- [4] 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.
- [5] Pearson P N, Palmer M R. Middle Eocene seawater pH and atmospheric carbon dioxide concentrations [J]. *Science*, 1999, 284: 1834-1836.
- [6] 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.
- [7] Kakihana H, Kotaka M. Equilibrium constants for boron isotope-exchange reactions [J]. *Bulletin of the Research Laboratory for Nuclear Reactors*, 1977, 2: 1-12.
- [8] 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.
- [9] Zeebe R E. Stable boron isotope fractionation between dissolved $\text{B}(\text{OH})_3$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 2753-2766.
- [10] 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.

- [11] 刘琪, 尹新雅. 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[J]. 矿物学报, 2014, 34: 535-541.
- [12] 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.
- [13] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1947, 15: 261-267.
- [14] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *Journal of the Chemical Society of London*, 1947: 562-581.
- [15] Wolfsberg M. Theoretical evaluation of experimentally observed isotope effects [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1972, 5: 225-233.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03 (Revision E.01) [M]. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2004.
- [21] 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.
- [22] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98: 5648-5652.
- [23] Mennucci B, Tomasi J. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106: 5151-5158.
- [24] Sanyal A, Hemming N G, Broecker W S, et al. Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: evidence from culture experiments [J]. *Paleoceanography*, 1996, 11: 513-517.
- [25] Sanyal A, Nugent M, Reeder R J, et al. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 1551-1555.
- [26] Sanyal A, Bijma J, Spero H J, et al., Empirical relationship between pH and the boron isotopic composition of *G. sacculifer* implications for the boron isotope paleo-pH proxy [J]. *Paleoceanography*, 2001, 16: 515-519.
- [27] 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.