

海相碳酸盐硼同位素反演古海水pH值模型及其应用

王瑞^{1,2,3}, 刘春彤^{1,2,3}, 吴松烨^{1,2,3}, 花绘^{1,2,3}

(1. 广西大学海洋学院, 广西南宁 530004; 2. 广西大学珊瑚礁研究中心 广西南宁 530004; 3. 广西南海珊瑚礁研究重点实验室, 广西南宁 530004)

摘要: 硼元素(B)在自然界中广泛分布,其稳定同位素(^{10}B 和 ^{11}B)的分馏特性使其成为古海洋和古气候重建的重要参数。依据硼同位素值($\delta^{11}\text{B}$)与海水pH值之间的敏感关系,科学家们建立了 $\delta^{11}\text{B}$ -古海水pH值模型,利用海相碳酸盐矿物中的硼同位素值来反演古海水的pH值,进而分析大气中 CO_2 浓度的变化,但模型的准确性仍面临挑战。基于海洋中硼循环和硼同位素测定方法分析,研究了 $\delta^{11}\text{B}$ -古海水pH值模型的构建机理及应用潜力。研究结果表明:影响该模型准确性的主要因素是生命效应产生硼偏差,硼同位素间分馏系数不准确,海水中硼同位素在 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 两种存在形式之间的交换过程不清楚,不能完全模拟自然环境中碳酸盐沉淀过程中硼同位素的分馏系数。为提高模型的准确性,应与B/Ca元素含量比值等其他指标结合使用,寻找受生命效应影响较小的碳酸盐样品;同时,要努力提高硼同位素分馏系数的计算精度,建立更科学的生命效应校正经验方法,使硼同位素在古海洋气候重建中的应用更加科学、发挥更大的作用。

关键词: 古环境;古气候;古海水;pH值;硼同位素;海相碳酸盐

中图分类号: TE135 **文献标识码:** A

Proxy of paleo-seawater pH reconstruction based on boron isotopes of marine carbonates and its applications

WANG Rui, LIU Chuntong, WU Songye, HUA Hui

(1. School of Marine Sciences, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China; 2. Coral Reef Research Center of China, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China; 3. Guangxi Laboratory on the Study of Coral Reefs in the South China Sea, Nanning, Guangxi 530004, China)

Abstract: Boron (B) is widely distributed in nature. The fractionation of its stable isotopes ^{10}B and ^{11}B establishes boron as a significant tool for reconstructing paleoceanographic and paleoclimate conditions. The sensitivity of the $\delta^{11}\text{B}$ values to seawater pH makes it possible to establish a $\delta^{11}\text{B}$ -paleo-seawater pH proxy. This proxy enables the inversion of paleo-seawater pH using the boron isotope values of marine carbonate minerals, which in turn facilitates the analysis of the atmospheric CO_2 concentration changes. Although the $\delta^{11}\text{B}$ -paleo-seawater pH proxy has great theoretical potential, its accuracy remains a challenge. By analyzing the boron cycling in the ocean and methods for boron isotope determination, we investigate the underlying mechanisms and application potential of the $\delta^{11}\text{B}$ -paleo-seawater pH proxy. The results indicate that major factors affecting the proxy accuracy include boron deviation caused by biological effects and inaccuracies in the fractionation coefficient between boron isotopes, insufficient understanding of the exchange processes between $\text{B}(\text{OH})_3$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in the seawater, and the inability of lab simulations to fully replicate the fractionation of boron isotopes during carbonate precipitation in the natural environment. To enhance the accuracy of the proxy, it is recommended to incorporate additional proxies such as the B/Ca ratio and to select carbonate samples less affected by biological effects. Furthermore, it is necessary to enhance the precision of boron isotope fractionation coefficient calculations, establishing a more scientific empirical method for correcting the biological effects. These advancements will contribute to more scientific and broader applications of boron isotopes in reconstructing paleoceanographic and

收稿日期:2024-09-29;修回日期:2024-12-26。

第一作者简介:王瑞(1983—),男,博士、副教授,碳酸盐岩沉积学。E-mail: wrzf1@gxu.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(41962010, 42030502, 42090041);广西省自然科学基金项目(2021GXNSFAA220126)。

paleoclimate conditions.

Key words: paleo-environment, paleoclimate, paleo-seawater, pH, boron isotope, marine carbonate

引用格式:王瑞,刘春彤,吴松桦,等. 海相碳酸盐硼同位素反演古海水pH值模型及其应用[J]. 石油与天然气地质,2025,46(3):1006–1018. DOI: 10.11743/ogg20250321.

WANG Rui, LIU Chuntong, WU Songye, et al. Proxy of paleo-seawater pH reconstruction based on boron isotopes of marine carbonates and its applications[J]. Oil & Gas Geology, 2025, 46(3): 1006–1018. DOI: 10.11743/ogg20250321.

古海洋特别是地球早期海水的pH值演化是科学家长期关注的一个重大科学问题。海水pH值在地质历史研究中扮演着至关重要的角色,其数值变化(特别是海洋酸化)直接影响着海洋生物碳酸盐的生长发育,进而影响海洋生态系统的平衡^[1]。目前已知的反演古水体pH值信息的方法主要包括硼同位素^[2–5]、锂同位素^[6–7]、硅藻组合法^[8–9]、brGDGTs(分支甘油二烷基甘油四醚)^[10]和3-羧基脂肪酸法^[11]等。锂同位素值($\delta^7\text{Li}$)与海水pH值间存在负相关性^[6–7],但 $\delta^7\text{Li}$ -pH值关系的研究仍处于起步阶段。硅藻组合法是根据沉积物中保存的硅藻的种类和丰度来重建古水体的pH值,在湖泊研究中有较多成功的应用^[12]。brGDGTs法是基于沉积物中brGDGTs的环化指数或异构化程度重建古水体pH值,而3-羟基脂肪酸法是基于沉积物中3-羟基脂肪酸的支链比反演古水体pH值^[12],但利用这两种方法反演的古海水pH值均存在较大的不确定性。在过去20年中,基于硼同位素与海水pH值之间的敏感关系而建立的硼同位素-海水pH值模型,使得硼同位素成为重建古海水pH值的有力工具,特别是利用钙质生物如珊瑚和有孔虫来推断古海水的pH值^[2–5, 13]。

硼(B)的原子序数为5,在化学元素周期表中属于轻量元素。硼的稳定同位素包括 ^{10}B 和 ^{11}B ,其同位素组分丰度分别为80.1%和19.9%^[14]。硼元素具有出色的溶解性,常见富集各类岩石及水相环境中,在海水中拥有长达约16 Ma的滞留期^[15],这一特性赋予了硼元素较好记录地质时间尺度原始沉积环境信息的能力。硼在水-岩反应过程中往往会发生显著的同位素分馏,从而导致水或岩石中的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 同位素含量比值变化幅度极大^[16–17]。目前记载的数据显示自然界中不同物质的硼同位素值($\delta^{11}\text{B}$)在-70‰~75‰均有分布^[18–19],常见的环境流体及物质赋存的硼同位素值范围见图1。因此,硼同位素的分馏特性可应用于判别沉积环境、反演洋壳构造运动过程、示踪流体来源和还原地球化学过程等,在过去的10余年大量应用于地幔地质学^[20–24]、矿床地质学^[25–28]和古海洋学^[29–33]等领域,引起了学者们的广泛关注。

近年来全球气候变暖,温室效应愈演愈烈,其中关键的大气 CO_2 浓度与海水pH值联系密切。因此,硼同位素反演古海水pH值及大气 CO_2 浓度方面备受关注^[31, 33–38]。对于硼同位素-古海水pH值模型而言,海水中的硼分馏过程、硼同位素分馏系数和硼同位素测定方法等因素均可能影响重建古海水pH值的结果和精确度。此外,鉴于硼同位素代用指标在碳酸盐尤其是生物碳酸盐样品的实际测定中存在生命效应(vital effect)的影响,基于硼同位素重建古海洋古气候的方法仍需进一步探索。因此,本文基于海洋中硼循环和硼同位素测定方法的背景分析,旨在梳理硼同位素-古海水pH值模型的构建机理及应用潜力,为利用硼同位素开展古海学和古气候学研究提供借鉴。

1 硼循环途径与模式

1.1 输入方式

硼的输入与输出对于海洋中硼浓度和同位素比例有重要影响。目前认为海洋中硼的来源主要有3种:河流输入^[40–43]、海底热液活动的释放和俯冲带增生楔的排出液^[44–46](图2)。

地球表面岩石和土壤中的硼元素在自然风化过程中逐渐释放。物理风化如温差引起的岩石破碎,化学风化如溶解作用,共同促使硼溶解进入地表和地下水系统^[47]。地下水与地表水的交互作用进一步促进了硼的迁移,使其以溶解态形式——包括自由离子和与有机物结合的复合物——被河流携带,最终汇入海洋,成为海洋硼循环的关键环节。据统计,陆地每年通过河流输送到海洋中的硼通量为 $38.0 \times 10^{10} \text{ g/a}$, $\delta^{11}\text{B}$ 为10.0‰^[40]。然而,人类活动,特别是含硼洗涤剂的使用,对这一自然循环产生了影响。据估算,含硼洗涤剂产品的使用导致约 $2.5 \times 10^{10} \text{ g/a}$ 的硼排放,占全球自然硼循环通量的近7.0%^[40, 43]。

在大洋中脊和其他洋壳活动区域,洋壳中的断裂为富含矿物质的热液流体提供了上升通道。这些流体携带着地幔中的硼,当它们与冷海水接触并混合时,硼

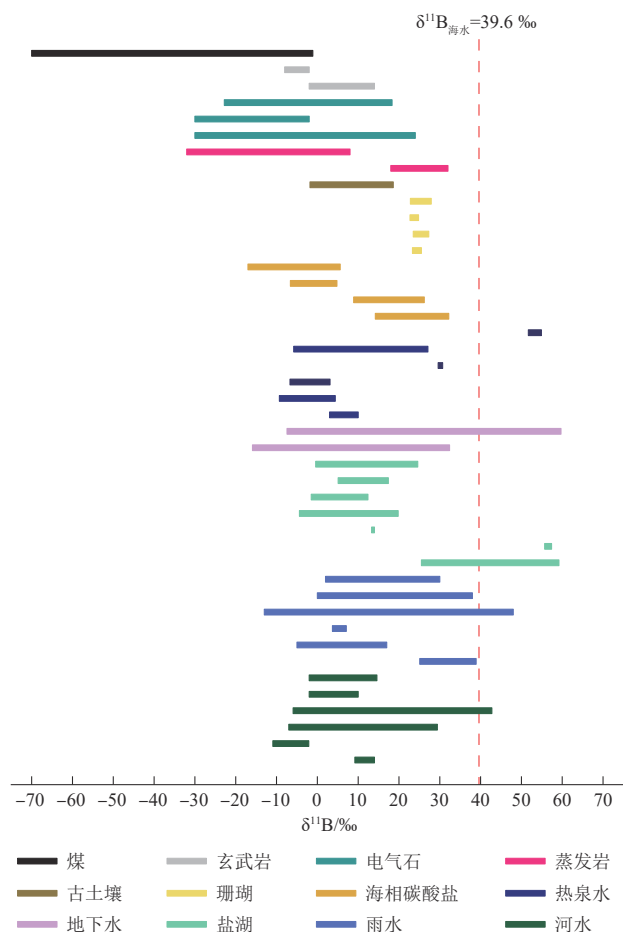


图1 自然界中的硼同位素组成与分布(修改自文献[39])

Fig. 1 Distribution of boron isotopic composition in nature (modified after reference [39])

元素便被释放到海洋环境中。这一过程对海洋硼循环贡献显著,输入硼通量平均为 4.0×10^{10} g/a,而 $\delta^{11}\text{B}$ 则在 $-1.5\text{‰} \sim 14.5\text{‰}$ 之间波动^[48-50],这一通量和同位素值受到3个关键因素的制约:硼从地幔转移到新的洋壳中的速率、洋壳生成速度和洋壳中的硼浓度值^[48-51]。

与海底热液活动不同,增生楔排出液主要发生在板块汇聚带,尤其是俯冲带。在这一地质过程中,海洋板块向大陆板块或另一个海洋板块下方俯冲,进入地幔。随着板块的俯冲,板块表面的沉积物和部分地壳物质在压力和摩擦力共同作用下被加热并部分熔融,形成富含硼和其他化学物质的流体。这些流体通过地壳裂隙上升,最终排入海洋,为海洋硼循环贡献了新的硼源。这个过程输入海洋的平均硼通量和 $\delta^{11}\text{B}$ 分别为 2.0×10^{10} g/a 和 $20.0\text{‰} \sim 30.0\text{‰}$ ^[48, 51-52]。这表明,虽然与河流输入相比,增生楔排出液对海洋硼的贡献较小,但它在海洋硼循环中扮演着独特而重要的角色。

总体而言,河流是硼元素进入海洋的主要输送者,其贡献显著高于海底热液活动和增生楔排出液。尽管

后两者的贡献相对较小,但它们与河流输入共同构成了海洋硼循环的输送机制。

1.2 输出方式

海洋中的硼元素通过多种途径汇聚,包括洋壳低温蚀变^[48, 53]、碎屑沉积物吸附^[44, 54]和碳酸盐共沉淀^[2](图2)。

洋壳低温蚀变是一种在低温条件($< 150\text{℃}$)下发生的海水与洋壳相互作用的化学反应。在洋中脊和洋壳的形成过程中,海水通过裂缝和孔隙渗透到新形成的洋壳中,并与洋壳基岩接触,海水中的溶解硼与洋壳矿物(洋中脊玄武岩、蛇纹石和变质岩等)发生反应,随后被吸收并进入洋壳中^[23, 48, 55]。在此过程中,进入洋壳的平均硼通量和 $\delta^{11}\text{B}$ 分别为 27.0×10^{10} g/a 和 4.0‰ ^[48],其主要受控于洋壳的矿物组成、海水的化学性质、温度和pH值,以及生物活动的影响^[48, 53]。

碎屑沉积物吸附主要是沉积物颗粒通过物理或化学作用吸附硼元素,从而将硼从海水中移除。这些沉积物可能来源于陆地风化产物、海洋生物残骸或洋壳蚀变产物,因此沉积物的类型和粒径、海水中硼的浓度以及水动力学条件等因素均有可能影响沉积物对硼的吸附效率。沉积物吸附的平均硼通量和 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 13.0×10^{10} g/a 和 $14.0\text{‰} \sim 16.0\text{‰}$ ^[44, 54]。

碳酸盐共沉淀是在碳酸盐矿物(如方解石和文石)的形成过程中,硼同位素(^{10}B 和 ^{11}B)与碳酸盐矿物共同沉淀。这一过程沉淀的平均硼通量约为 6.0×10^{10} g/a, $\delta^{11}\text{B}$ 平均值范围为 $15.0\text{‰} \sim 25.0\text{‰}$,主要受海水的碳酸盐饱和度、生物活动、pH值和温度等因素的控制^[2]。

以上3种输出方式存在一定的物理化学条件(温度和pH值等)差异,并主导各自过程中硼的分馏,表现出不同的 $\delta^{11}\text{B}$ 值特征。整体而言,洋壳低温蚀变是硼元素的主要输出方式,但碎屑沉积物吸附和碳酸盐共沉淀对硼同位素分馏的影响更明显。

海洋中硼的输入和输出过程相互交织,共同塑造了海洋硼循环模式和全球硼同位素分布特征。现代海水中的硼浓度约为 4.5×10^{-6} , $\delta^{11}\text{B}$ 平均约为 39.6‰ ,不同海域间的硼浓度和同位素比值差异较小, $\delta^{11}\text{B}$ 分布范围为 $37.7\text{‰} \sim 40.4\text{‰}$ ^[56]。此外,大洋蚀变玄武岩、海底沉积物以及陆壳岩石的 $\delta^{11}\text{B}$ 也与它们对应的流体表现出高度的一致性^[57],并且呈现出一定的规律性差异:大洋蚀变玄武岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 最高,其次是海底沉积岩,而陆壳岩石的 $\delta^{11}\text{B}$ 相对较低^[23, 58-59]。这种差异性反映了不同地质环境和物质来源对硼同位素分馏的影响。

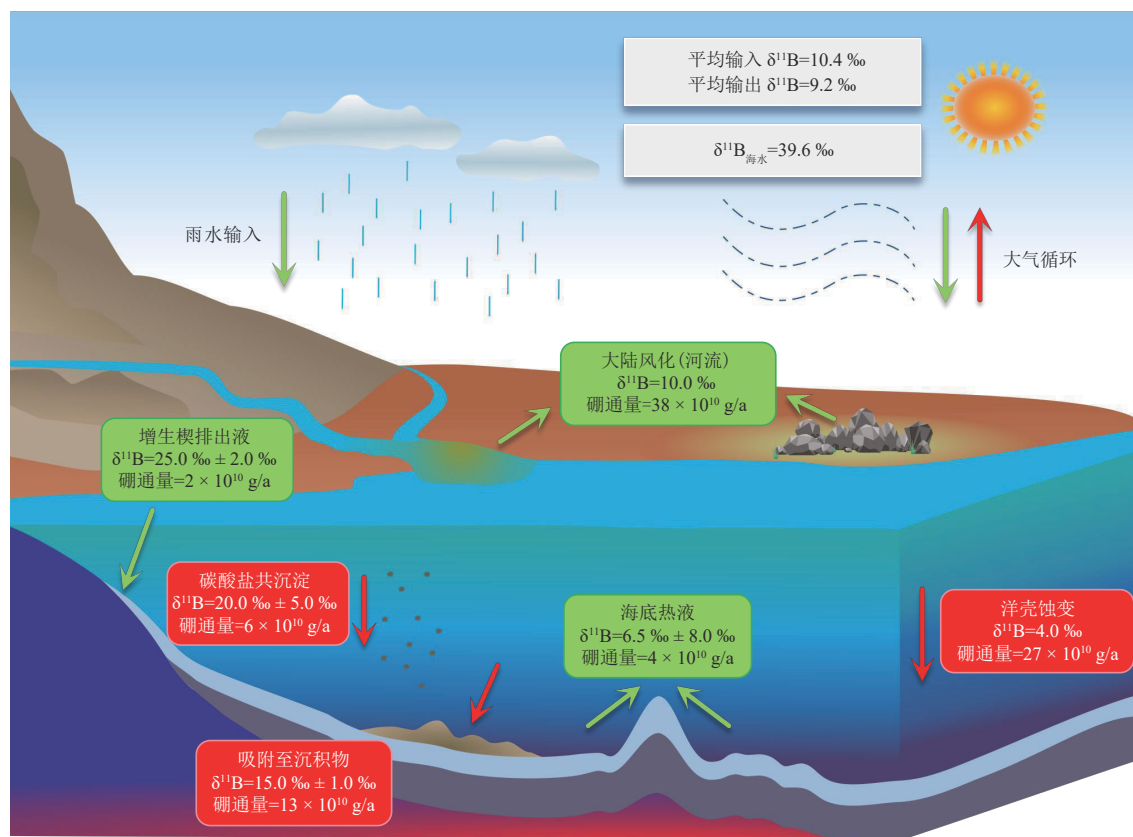


图2 海洋中的硼循环(输入与输出)模式(修改自文献[37, 40])

Fig. 2 Boron cycling patterns (inputs and outputs) in oceans (modified after references [37, 40])

2 硼同位素测定方法

硼同位素的测定可以追溯到20世纪60年代初期。然而,由于硼在自然中的浓度极低,早期的测定技术精度不足,难以满足高精度测定的需求,这成为了硼同位素研究发展的主要瓶颈。当时,硼含量的技术仅适用于盐湖等硼自然丰度高的环境^[60-62]。随着20余年的技术发展和学者们的不懈努力,硼同位素高精度测量方法逐渐建立并完善,包括样品的消解、分离提纯和质谱分析等环节的改进^[63-71]。这些技术的进步使得硼同位素分析得以广泛应用于地质研究,并催生了不同的科研群体和研究方向(如星云形成过程、壳-幔演化和核工业用富集硼等),为硼元素的广泛应用打下了坚实的基础^[58, 72-73]。目前在国际上硼同位素测定普遍使用美国国家标准技术研究所生产的NIST951($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 的标准值为 4.0469 ± 0.0002)。在实际应用中,较为常见的硼同位素测定方法主要分为两大类:①溶液整体分析法,包括热电离质谱法(TIMS),电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS);②微区原位分析法,包括二次离子

质谱法(SIMS)和激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱法(LA-MC-ICP-MS)^[71, 74]。这些方法的应用,为地质学研究提供了强有力的工具,推动了硼同位素应用的深入发展。

热电离质谱测定(TIMS)分为正热电离质谱(P-TIMS)和负热电离质谱(N-TIMS)。其中,P-TIMS是最早对高精度地质样品进行硼同位素分析的方法^[75],当时检测离子为 Na_2BO_2^+ ,相对质量差大,测定精度不高,误差约为 $\pm 2\text{‰}$ ^[76]。然而现在P-TIMS通常利用 Cs_2BO_2^+ 作为发射离子,其相对质量足够大,可避免因硼同位素在测定过程中产生分馏而影响测定精度,最低可检测10 ng级硼含量的样品^[77],误差为 $\pm(0.1\text{‰} \sim 0.4\text{‰})$,被认为是目前硼同位素分析准确度最高的方法^[74]。与之相比,N-TIMS的测定精度稍低,为 $0.4\text{‰} \sim 0.7\text{‰}$,但此方法的灵敏度极高,可分析硼含量为1 ng甚至到150 pg的样品^[78-81],并且对于海水、高盐卤水、地下水和碳酸盐等物质的前处理要求不高,无需对样品中的硼进行化学分离或浓缩即可进行分析^[3]。但是N-TIMS检测的目标离子是 BO_2^- ,由于不同的硼同位素对于测定离子的质量差较大,在测定过程中会发生分馏效应,由此影响精度^[82],因此其主要适用于量少且

硼同位素分离比例大的样品。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的优点主要为成本低、用时短,但测定得到的数据精度低,难以应用到精确分析研究中。ICP-MS的优点使其具有良好的竞争优势,因此许多学者尝试改进以提高其测定精度,多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)的出现提供了更好的解决办法^[69],该技术已经逐渐成为硼同位素测试的主流方法。然而,硼的记忆效应一直是困扰MC-ICP-MS高精度测定 $\delta^{11}\text{B}$ 的难题^[83-84]。硼的记忆效应是指在仪器测试阶段样品在进样系统存在硼残留的现象,此效应将影响下一个样品的硼数据采集。目前消除硼的记忆效应的较优方法^[85]是采用浓度0.6 mg/g的NaF溶液(浓度1% HNO_3)作为洗液消除上一个样品硼同位素的残留,其优点在于清洗时间短、效率高、对测试结果影响小,同时操作简便、耗材少等,且能够显著提高MC-ICP-MS测定硼同位素的效率、稳定性和准确度。

二次离子质谱法(SIMS)适合直接分析固体样品,具有低前处理需求、高空间分辨率和稳定性,能分析不同位置和深度的同位素分布,目前广泛应用于珊瑚、双壳类、有孔虫和硼酸盐玻璃等硼同位素分析^[86-89]。

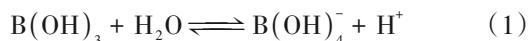
激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱法(LA-MC-ICP-MS)是一种微区原位高精度同位素比值分析测试技术,其不仅具有高空间分辨率、快速、实时、低样品消耗量和较少的水相关质谱干扰等特点,并且受到的记忆效应影响相对较低,被广泛应用于地质、环境科学、生物学、材料科学和考古学等领域^[71]。需要注意的是,由于 ^{10}B 和 ^{11}B 之间存在10%的质量差异,在激光剥蚀、传输和离子化过程中会产生同位素分馏,产生较大的质量歧视效应(mass discrimination)^[90],影响测试结果的准确性,因此需采用样品标样交叉校正法(standard-sample bracketing, SSB)方法校正质量歧视和信号漂移,即在样品前后均插入标准样品进行测试,通过标准样品的质量歧视平均值对结果进行校正,并且需要精确控制仪器参数和校正方法等多种因素以确保数据的精确度和准确度。

3 硼同位素-古海水pH值模型

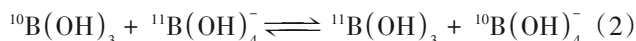
在古海洋古气候研究领域,通过精确测量海洋生物碳酸盐中的硼同位素比例,利用 $\delta^{11}\text{B}$ -古海水pH模型,能够重建古海水的pH值,进而可以推测大气 CO_2 含量和古气候变化。尽管一些研究发现海水硼同位素组成、硼酸电离常数和硼同位素分馏系数等不确定性

因素会对 $\delta^{11}\text{B}$ -古海水pH值模型产生影响^[3, 34, 91-94],但是近年来相关研究显示了该模型在解析古海洋古气候变化中的潜力。

生物碳酸盐类,如有孔虫、珊瑚、腕足类和腹足纲等,构成了海相环境中硼的主要储存库。硼进入这些碳酸盐结构时,海水的pH值对硼的同位素分馏具有显著影响。在自然水体中,硼通常以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 两种溶解态形式存在。从微观角度看, $\text{B}(\text{OH})_3$ 呈平面三角形结构,而 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 呈四面体结构。由于硼的轻质量和强溶解性,自然中的硼通常与氧结合,形成B—O键。四面体 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ 中的B—O键键长为0.137 nm, C—O键的键长0.128 nm。这种相似性使得 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 能够以取代 CO_3^{2-} 的形式进入到碳酸盐晶格中^[63, 95]。流体中的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 通常存在一个动态交换平衡:



硼的两种溶解态之间的转换并未发生价态变化,而发生这个交换反应的动力来源于轻、重同位素之间的分馏:



从反应式(2)中可以看出两种同位素在 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中均有赋存,但两者主要富集的B同位素不同,其主要受 ^{10}B 与 ^{11}B 之间的分馏系数 α_{4-3} 和环境体系中的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 同位素含量比值及反应平衡常数 $^{11}_{10}K$ 的影响:

$$\alpha_{4-3} = \frac{1}{^{11}_{10}K} = \frac{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^-}}{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_3}} = \frac{R_{\text{B}(\text{OH})_4^-}}{R_{\text{B}(\text{OH})_3}} \quad (3)$$

式中: $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^-}$ 及 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_3}$ 分别表示 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中两种同位素的含量比值,无量纲; R 表示硼在某种相态中的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 同位素含量比值,无量纲。

Oi等^[96]通过研究多硼酸盐之间同位素效应,采用分子轨道理论并结合振动分析计算了单硼酸和多硼酸盐之间的同位素交换反应的平衡常数,得到多硼酸盐中硼同位素交换反应[公式(3)]的分馏系数 α_{4-3} 为1.019 4。如果流体体系中两种硼同位素交换反应的平衡常数大于1,说明 ^{11}B 相对富集于 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中,而 ^{10}B 则相对富集于四面体 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中。

在海水流体体系中,海水的pH值主要由碳酸盐系统进行宏观调控,大气中的 CO_2 通过海气交换被吸收到海水中,并且溶解后与水形成碳酸(H_2CO_3)。碳酸极易分解电离成 H^+ , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} ,分离出的 HCO_3^- 仍可继续电离为 CO_3^{2-} 和 H^+ ,也可与海水中的 Ca^{2+} 通过沉淀作用在海水体系统沉积形成碳酸盐矿物(图3)。另外,海洋中生物的光合作用和呼吸作用会利用溶解态的 CO_2 ,形成有机物 CH_2O ,并且通过代谢作用可再次回到海水中。

碳酸盐系统帮助海水pH值维持在一定的范围内(通常在7.9~8.4)^[97],以保持海水酸碱度的平衡(图3)。

在海水-大气向海作用过程中,如果海水中溶解的CO₂增加,电离产生的H⁺随之增加,海水偏酸性,此时反应式(1)的平衡向左移动,海水中硼多以B(OH)₃的形式存在;当溶解CO₂减少,海水pH值较高时,反应式(1)的平衡向右移动,此时硼主要以B(OH)₄⁻的形式赋存于流体体系中(图4)。因此,对于pH值较高的海水(偏碱性),δ¹¹B较低,而对于pH值较低的海水(偏酸性)则存在较高的δ¹¹B。

海水pH值对于两种溶解态硼相对含量的控制,主要是基于反应式(1)中的电离平衡,其中转换反应的反应平衡常数pK_B^{*}随海水pH值变化而变化[公式(4)]。根据 Hershy 等^[98]的计算,当温度为25℃时,pK_B^{*}=8.830,随着温度升高,pK_B^{*}增加,同时B(OH)₄⁻相对于B(OH)₃的比例下降,此时流体中溶解的B(OH)₃逐渐成为体系中硼的主导赋存形式。

$$\text{pH} = \text{pK}_B^* - \lg \frac{\text{B(OH)}_3}{\text{B(OH)}_4^-} \quad (4)$$

在已有研究中,关于利用硼同位素还原古海水pH值的理论关系式^[3]如下:

$$\text{pH} = \text{pK}_B^* - \lg \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{海水}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{样品}}}{\alpha^{-1}\delta^{11}\text{B}_{\text{样品}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{海水}} + 10^3(\alpha^{-1} - 1)} \right] \quad (5)$$

式中:δ¹¹B_{海水}为海水中的B(OH)₃和B(OH)₄⁻相对于国际标准NIST951的硼同位素值,δ¹¹B_{样品}为两相溶解态

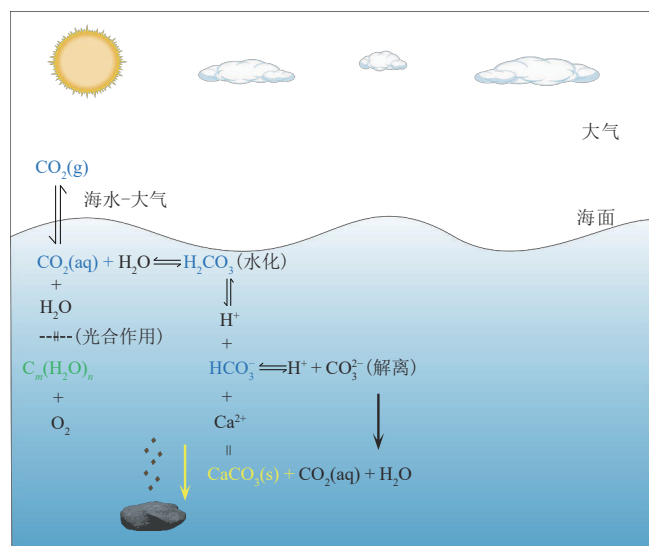


图3 碳酸盐系统调控海水pH值示意图

Fig. 3 Schematic diagram showing the regulation of seawater pH by the carbonate system
g. 气态; aq. 水溶液; s. 固态

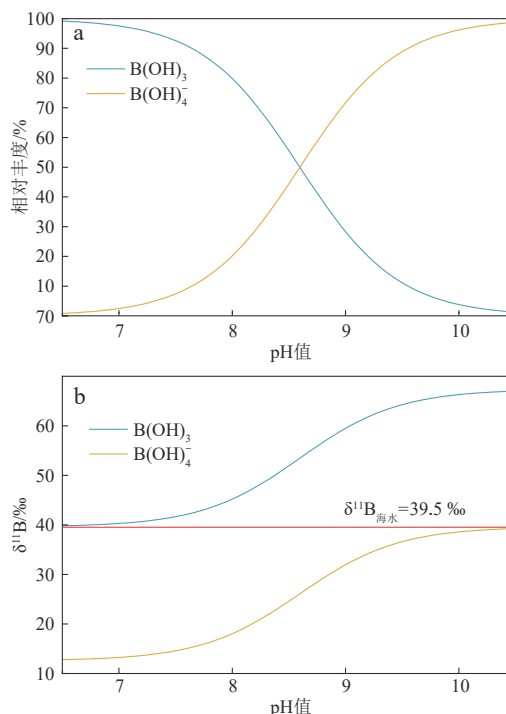


图4 硼在海水中的存在形式和同位素组成与海水pH值的关系

Fig. 4 Relationships of boron occurrence forms and isotopic composition with seawater pH

a. 海水中硼的2种存在形式的相对丰度与pH值的关系; b. 硼的2种主导形式在不同pH值溶液中对应的δ¹¹B^[3]

[计算使用反应平衡常数pK_B^{*}=8.597; 分馏系数α₄₋₃=0.974₀]

硼共存的海水中B(OH)₄⁻相对于NIST951的值。但此模型关系式成立的前提是基于如下假设:硼主要以B(OH)₄⁻形式进入生物碳酸盐矿物,且几乎不发生同位素分馏^[2, 3, 99]。此时,海相生物碳酸盐中的硼同位素值δ¹¹B_c即为共存海水中B(OH)₄⁻相对于国际标准NIST951的硼同位素值。在δ¹¹B-古海水pH值模型研究的起步阶段,有实验通过调制pH=8(与现代海水pH值相近)的溶液合成碳酸盐矿物(文石和方解石),对其进行硼同位素测定发现,合成得到的碳酸盐矿物的δ¹¹B_c几乎相同,并且与δ¹¹B_{B(OH)4}⁻的计算曲线吻合,据此将原理论式[公式(5)]中的δ¹¹B_{样品}替换成了δ¹¹B_{B(OH)4}⁻:

$$\text{pH} = \text{pK}_B^* - \lg \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{海水}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{B(OH)}_4^-}}{\alpha^{-1}\delta^{11}\text{B}_{\text{B(OH)}_4^-} - \delta^{11}\text{B}_{\text{海水}} + 10^3(\alpha^{-1} - 1)} \right] \quad (6)$$

从公式(5)中不难看出,分馏系数α₄₋₃,δ¹¹B_{海水}和pK_B^{*}这3个数值的可靠性对于pH理论计算值的精确程度有较大影响。其中,精确确定分馏系数α₄₋₃对于利用硼同位素值反演古海水pH值至关重要。

Kakihana等^[100]在1977年首次利用配分函数和光

谱数据进行计算,得到 α_{4-3} 为0.981,这一结果在随后的一段时间内被广泛接受并应用。随着研究的深入,Kakihana的计算被再次验算,虽然得到的数值不变,但该方法被指出其计算结果对于实验所设定的 $B(OH)_3$ 及 $B(OH)_4^-$ 的分子振动频率和分子间作用力的理论计算值存在极高的敏感性,无法模拟自然环境中的分子行为,结果缺乏可靠性^[101]。许多学者使用其他的计算测定方法(如分子轨道理论、同位素交换平衡理论等)得到 α_{4-3} 范围主要为0.972~0.975^[102-104],均低于此前广泛使用的0.981(表1)。刘羿等^[103]对前人的方法(气相分子法和自洽反应场法)进行了全面对比与评价。其中,气相分子法假设 $B(OH)_3$ 或 $B(OH)_4^-$ 孤立于气相环境,忽略了实际环境(如溶剂或其他环境因素)对于分子振动的影响,难以准确反映实际溶液中的分子行为。自洽反应场法(self-consistent reaction field,简称SCRf)是指假设一个极性溶质分子位于极性溶剂中,极性溶剂会产生电场,这个电场则被称之为反应场;这个方法虽然考虑了溶液环境,但是该方法假设的极性溶剂拥有均匀的介电常数,可能无法充分考虑到溶剂分子与溶质分子之间的复杂相互作用,尤其是水溶液中重要的氢键效应。刘羿等最终选择了可能更贴近实际环境的“水滴法”(water-droplet method),即假设大量水分子环绕着 $B(OH)_4^-$ 或 $B(OH)_3$ 的排列模型,水分子之间形成氢键,这与真实水滴环状结构及氢键网络结构十分相似,可更为准确地模拟分子在自然环境流体中的行为。在计算过程中,他们发现之前关于 $B(OH)_4^-$ 与硼酸盐中的 BO_4 键相同的假设有误。实际上,硼酸盐中的四面配位体比 $B(OH)_4^-$ 轻,导致硼酸盐中的B同位素值显著较小;在这个模型中, α_{4-3} 和 pK_B^* 对于曲线的预测有显著影响。基于这一发现,他们计算出新的分馏系数为0.974,并建立了基于 $B(OH)_4^-$ 的pH值与 $\delta^{11}B$ 的新理论曲线。肖军等^[39]通过对北海涠洲岛、海南三亚和灯楼3个区域的活体珊瑚进行研究,计算得到 α_{4-3} 平均值为0.978 8。该值刚好落在 $B(OH)_4^-$ 和 $B(OH)_3$ 两者的计算曲线之间,表明在 $B(OH)_4^-$ 为优先掺入形式的情况下,硼以 $B(OH)_4^-$ 和 $B(OH)_3$ 两种形式同时进入了珊瑚碳酸盐骨骼。由于活

体样品的引入,使得该数值更适用于生物碳酸盐样品pH值的重建应用。

pK_B^* 作为硼同位素重建古海水pH值理论式中的关键因子之一,已有大量相关研究对其进行实验并计算数值^[105]。Hershey等^[98]研究25℃时不同溶液介质中的 $B(OH)_3$,得到 $B(OH)_3$ 的平衡常数 pK_B^* 为8.830,这一数值得到了Hemming和Hanson的引用^[3]。随后,Dickson在不同的温度和盐度条件下开展了计算实验^[106],得到了 pK_B^* 为8.597,并指出 pK_B^* 的大小随温度、盐度增高而减少。Roy等^[107]在35‰盐度条件下对0~55℃的海水进行 $B(OH)_3$ 的平衡常数研究,其结果与Dickson的结果具有高度的一致性。因此,截止目前,领域内普遍认可并广泛使用的 pK_B^* 为8.597^[3]。

综上,目前大量研究通过各种方法对模型的相关参数(pK_B^* 和 α_{4-3} 等)展开了广泛的讨论,但不同参数数值在实例应用上仍存在一定的争议,主要原因在于不同参数数值在部分研究对象的具体应用过程中仍存在一定的偏差,例如生物碳酸盐的生命效应使其体内硼同位素值与环境值间存在差异,对模型重建结果的准确度和可靠性带来了挑战。因此,未来关于 $\delta^{11}B$ 重建古海水pH值的模型系数仍需要根据特定的物种建立经验公式对结果进行校正。

4 利用硼同位素反演古海水pH值

目前,利用硼同位素值反演古海水pH值的研究对象主要集中于生物碳酸盐,尤其是珊瑚和有孔虫。珊瑚(文石质)作为硼同位素分析样品,其重建结果具有高时间分辨率的特点,可提供短时间内的海水pH变化信息;而有孔虫(方解石质)载体则适用于构建较长时间序列的海水pH信息。

利用珊瑚反演古海水pH值主要集中于全新世时期(图5)。Wei等^[29]和Pelejero等^[108]利用澳大利亚大堡礁附近的珊瑚骨骼 $\delta^{11}B$,重建了近300年的海水pH值演变过程,揭示了18世纪以来海洋酸化的趋势,特别是 $\delta^{11}B$ 与碳同位素值($\delta^{13}C$)之间的正相关性以及二者的共同下降趋势,表明燃烧化石燃料等人类活动可能导致

表1 计算硼同位素分馏系数的几种方法

Table 1 Summary of methods for calculating the boron isotope fractionation coefficient

方法	分馏系数(α_{4-3})	特点	参考文献
分子轨道理论法	0.965 0~0.980 0	从微观角度深入理解,精确度高,但计算量大,成本高,对于参数的选择依赖性强	[96]
水滴法	0.974 0	可准确模拟分子的不同溶液环境下的实际情况,但计算成本高,且可能不适用于复杂环境体系	[103]
分光光度法	0.972 0	可直接测量,适合实际水样的分析计算,但对实验条件精确度要求高	[104]
活体珊瑚测定法	0.978 8	对自然样品的硼同位素理解深入,但成本高,样品需求量大,且易受样品的选择和处理过程影响	[39]

大气CO₂浓度急剧上升,氧同位素值($\delta^{18}\text{O}$)略微下降以及Mg/Ca元素含量比值(作为温度敏感性指标)稳步上升,进一步展示了与全球变暖趋势的一致性。他们的计算过程均选用了 $\text{pK}_\text{B}^* = 8.60$;对于分馏系数,Pelejero选用 $\alpha_{4-3} = 0.981$,而Wei则对比使用了3个不同系数值($\alpha_{4-3} = 0.974, 0.981$ 和 0.980),前两者的反演结果与现代海水的平均pH值范围不符,因此Wei选用了 $\alpha_{4-3} = 0.980$,该结果更符合现代海水的酸碱情况,但Wei也指出,尽管选用了该系数,计算结果中仍存在异常低值。

柯婷等^[31]采集了47个来自南海北部三亚湾的活体滨珊瑚骨骼,并开展约为月分辨率的硼同位素研究,重建了2016—2019年的海水pH值变化范围在7.77~8.37,且呈季节性波动特征,与采样地点长期实测的海水pH值记录相符,为 $\delta^{11}\text{B}$ -古海水pH值模型的可靠性提供了有力证据。柯婷等的计算过程选用了 $\text{pK}_\text{B}^* = 8.597$, $\alpha_{4-3} = 0.974$,并且考虑到生命效应的影响使用滨珊瑚种的经验公式 $\text{pH}_{\text{海水}} = (\text{pH}_{\text{ECF}} - 5.95)/0.32$,对pH值重建结果进行了校正(ECF: extracytoplasmic calcifying fluid, 细胞质外钙化液)。她们分析后发现虽然滨珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 受温度影响不明显(与 $\delta^{18}\text{O}$ 变化不同步),然而 $\delta^{11}\text{B}$ 重建的pH值与 $\delta^{18}\text{O}$ 却存在弱相关性,并从季节时间尺度上总结了海水pH的变化规律,即低温季节时海水倾向于偏碱性。这表明三亚湾珊瑚礁附近海水pH值的短时间变化可能受控于生物活动,而非海水CO₂的溶解度。另外,有研究测定南海多个岛礁珊瑚硼同位素特征并重建海水pH值(选用 $\alpha_{4-3} = 0.981$)发现,低 $\delta^{11}\text{B}$ 恰与6000年前的极地冰雪消融-海平面升高事件对应,推测当时低碱度($\text{pH} = 5.7 \sim 6.2$)^[109]的雪融水汇入导致海水pH值降低,响应了中国南海的海平面变化的关键时期^[110]。

以珊瑚作为研究对象并应用 $\delta^{11}\text{B}$ -古海水pH值模

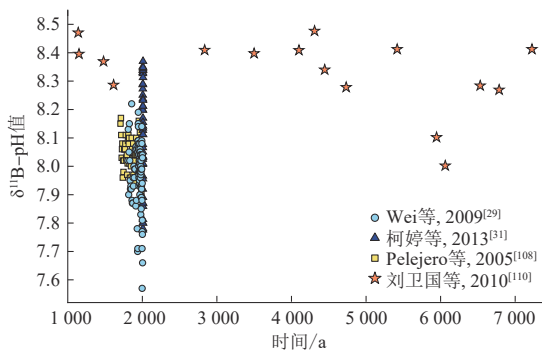


图5 利用珊瑚重建的古海水pH值时间轴^[29, 31, 108, 110]

Fig. 5 Timeline of paleo-seawater pH reconstructed from corals^[29, 31, 108, 110]

型开展的研究通常会选用大型的块状珊瑚,以重建长时间(数百年)且连续的海水pH值序列。但珊瑚是复杂的多细胞生物,拥有调控自身钙化流体pH值的生命效应,且珊瑚生长过程中生物因素(光照、温度和营养盐浓度等)影响,可能存在个体差异^[111],因此珊瑚骨骼记录的pH信息可能与真实海水的存在偏差^[3, 112],为硼同位素代用指标的准确性和可靠性带来一定影响。未来解决珊瑚代用指标的局限性可能需要研究者针对选用的珊瑚属种建立更多物种经验公式,校正生命效应产生的pH值升高,尽可能消除生命效应的影响。

利用有孔虫反演古海水pH值可以追溯到新生代(60 Ma)(图6)。Pearson和Palmer^[93]分析了来自热带太平洋的35个有孔虫样本的硼同位素值,剔除了3个可能因为生命效应影响而发生强烈硼分馏的异常 $\delta^{11}\text{B}$ 低值后,重建了自新生代(60 Ma)以来海洋表面pH值(选取 $\text{pK}_\text{B}^* = 8.60$, $\delta^{11}\text{B}_{\text{海水}} = 39.5\text{‰}$, $\alpha_{4-3} = 0.981$),发现早始新世—晚古新世(60~52 Ma)大气CO₂浓度基本平稳于 500×10^{-6} 左右,最大值甚至超过 2000×10^{-6} ,而在55~40 Ma期间出现了大气CO₂的不稳定下降,推测是由于洋中脊、火山和变质带排放的CO₂减少和碳埋藏的增加所导致。Spivack等^[113]利用有孔虫硼同位素对21 Ma的太平洋海水pH值重建的结果显示pH值为7.4,远低于现代海水($\text{pH} = 8.2 \pm 0.2$),并以此推测当时的大气CO₂浓度相比现代处于较高水平。此外,Sosdian等^[114]分析来自不同地理位置的68个有孔虫样本的碳酸钙壳中的 $\delta^{11}\text{B}$,考虑到有孔虫样品可能存在体内物种特异性硼偏移,对其使用校正公式: $\delta^{11}\text{B}_{\text{borate}} = (\delta^{11}\text{B}_{\text{T. trilobus}} - 2.69)/0.833$ ($\delta^{11}\text{B}_{\text{borate}}$ 为进入该种有孔虫骨骼中的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{11}\text{B}_{\text{T. trilobus}}$ 为有孔虫种*Trilobatus trilobus*的 $\delta^{11}\text{B}$),并选用 $\alpha_{4-3} = 0.974$ 计算,重建了过去22 Ma的表层海水pH值及大气CO₂浓度,发现在中

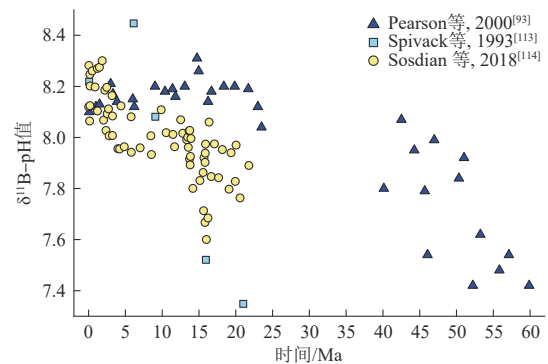


图6 利用有孔虫重建的古海水pH值时间轴^[93, 113, 114]

Fig. 6 Timeline of paleo-seawater pH reconstructed from foraminifer^[93, 113, 114]

新世气候适宜期(middle miocene climate optimum, MMCO),地球表面曾出现过大约 7.6 ± 0.1 的 pH 值最低值,这一时期的 CO_2 浓度达到 $(470 \sim 630) \times 10^{-6}$ 。在全新世时期,位于东大西洋塞拉利昂高地的 ODP-668B 钻井中的有孔虫的硼同位素测定,建立了更新世中期(140 ~ 0 ka 和 420 ~ 300 ka)以来的表层海水 pH 值的演变规律,结果表明冰期的海水表面 pH 值高于间冰期,其差值达到 0.18 ± 0.03 ;也以此重建了该时间尺度内的大气 CO_2 变化,其结果与冰芯研究结果吻合,为有孔虫硼同位素在全新世古气候的应用提供有效支持^[115];随后,Zeebe 等^[116]利用该研究重建的海水表面 pH 值序列,展开冰期—间冰期的气候震荡时期的追踪分析,发现硼同位素重建的数个冰期旋回 pH 值序列与 $\delta^{18}\text{O}$ 呈现一致的波动趋势,且与 Vostok 冰芯^[117]记录中推断的 pCO_2 变化一致。

利用有孔虫还原古海水 pH 值时,也可能会受到生命效应的影响。由于生物生长需求可能会调节体内的 pH 值,导致其与真实海水 pH 值存在偏差,且如果发生调控下偏碱性的体内环境,可能会促进 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形成,不利于保持原始硼记录^[3, 112]。因此,需要通过实验建立经验模型,以校正生命效应带来的偏差^[34, 118]。此外,有研究^[119]指出浮游有孔虫的钙化过程可能会受到海水温度的影响,在这个阶段有孔虫的壳体内及周围会形成一个“微环境”,海水温度升高时,“微环境”的 pH 值和 CO_3^{2-} 浓度可能会被提高,促进钙化生长进程。

因此, $\delta^{11}\text{B}$ -古海水 pH 值技术仍面临挑战和不确定性;目前对于海水中的硼同位素分馏及两种存在形式之间的交换过程的了解尚不充分,且受生命效应等因素的影响,模型中的关键参数 α_{4-3} 并不能完全消除生物碳酸盐中的硼同位素值偏差,未来仍需进一步探索。

5 结论与展望

基于硼同位素在海洋中的循环机制及其测定方法的分析,本文探讨了 $\delta^{11}\text{B}$ -古海水 pH 值模型在反演古海水 pH 值中的机制及应用。为了提高该模型的准确性,需要设计接近自然海水环境的模拟实验优化模型参数(α_{4-3}),采用多尺度模拟方法,整合微观模型与宏观模型,全面理解海水中硼同位素的分馏行为;针对不同碳酸盐生物物种(如珊瑚和有孔虫),建立全面的 pH 值校正公式库,减少生命效应对硼同位素值偏差的影响,并探索使用单一物种作为更可靠的碳酸盐样品,以降低种间差异和光合作用等生命活动对体内 pH 值的影响。目前, $\delta^{11}\text{B}$ 反演古海水 pH 值的研究主要集中于

珊瑚和有孔虫,分别主要提供了全新世和新生代的海水 pH 值信息。尽管存在生命效应和硼同位素分馏等挑战,但该模型仍在揭示古海洋酸化和大气 CO_2 浓度变化方面显示出潜力。未来的研究应进一步优化模型系数,完善 pH 值校正公式,并扩展研究实例,以提高模型的准确性和可靠性。

同时,生物碳酸盐的硼/钙元素含量比值(B/Ca)和锂同位素值($\delta^7\text{Li}$)等指标也是反演古海水 pH 值的潜在有效指标。B/Ca 用于计算海水 pH 值的原理是基于海水中硼与碳酸钙的相对含量,通过分析碳酸盐中的 B/Ca 比值,计算和重建海水的 pH 值^[33, 63, 111]。另一方面, $\delta^7\text{Li}$ 重建指标的依据是锂水合离子在进入碳酸盐晶格之前,其脱水过程的去溶能与 pH 值密切相关,且 $\delta^7\text{Li}$ 与海水 pH 值之间存在显著的负相关性^[6-7]。通过结合这些指标,可以验证硼 $\delta^{11}\text{B}$ -古海水 pH 值模型反演古海水 pH 值的数据,进而增强对古海洋环境变化的理解。

参 考 文 献

- [1] HALEVY I, BACHAN A. The geologic history of seawater pH [J]. *Science*, 2017, 355(6329): 1069–1071.
- [2] VENGOSH A, KOLODNY Y, STARINSKY A, et al. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(10): 2901–2910.
- [3] HEMMING N G, HANSON G N. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(1): 537–543.
- [4] ISHIKAWA T, NAKAMURA E. Boron isotope systematics of marine sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 117(3/4): 567–580.
- [5] SANYAL A, HEMMING N G, HANSON G N, et al. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera [J]. *Nature*, 1995, 373(6511): 234–236.
- [6] ROBERTS J, KACZMAREK K, LANGER G, et al. Lithium isotopic composition of benthic foraminifera: A new proxy for paleo-pH reconstruction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 236: 336–350.
- [7] VIGIER N, ROLLION-BARD C, LEVENSON Y, et al. Lithium isotopes in foraminifera shells as a novel proxy for the ocean dissolved inorganic carbon (DIC) [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2015, 347(1): 43–51.
- [8] BIRKS H J B, BRAAK C J F T, LINE J M, et al. Diatoms and pH reconstruction [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, 1990, 327(1240): 263–278.
- [9] GINN B K, STEWART L J, CUMMING B F, et al. Surface-water acidification and reproducibility of sediment cores from Kejimikujik Lake, Nova Scotia, Canada [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007, 183(1): 15–24.
- [10] XIAO Wenjie, WANG Yinghui, ZHOU Shangzhe, et al. Ubiquitous production of branched glycerol dialkyl glycerol

- tetraethers (brGDGTs) in global marine environments: A new source indicator for brGDGTs [J]. *Biogeosciences*, 2016, 13 (20): 5883–5894.
- [11] WANG Canfa, BENDLE J, YANG Yi, et al. Impacts of pH and temperature on soil bacterial 3-hydroxy fatty acids: Development of novel terrestrial proxies [J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 94: 21–31.
- [12] 石鑫, 宋金明, 李学刚, 等. 海洋古pH重建的技术方法 [J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(6): 954–962.
SHI Xin, SONG Jinming, LI Xuegang, et al. Methods for reconstruction of oceanic paleo-pH [J]. *Marine Environmental Science*, 2019, 38(6): 954–962.
- [13] WANG Yijing, WEI Haizhen, JIANG Shaoyong, et al. Mechanism of boron incorporation into calcites and associated isotope fractionation in a steady-state carbonate-seawater system [J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 98: 221–236.
- [14] ZHANG Shuang, HENEHAN M J, HULL P M, et al. Investigating controls on boron isotope ratios in shallow marine carbonates [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 458: 380–393.
- [15] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The continental crust: Its composition and evolution [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985.
- [16] GAILLARDET J, LEMARCHAND D. Boron in the weathering environment [M]//MARSCHALL H, FOSTER G. Boron Isotopes. Cham: Springer International Publishing, 2018: 163–188.
- [17] DEYHLE A, KOPF A. Deep fluids and ancient pore waters at the backstop: Stable isotope systematics (B, C, O) of mud-volcano deposits on the Mediterranean Ridge accretionary wedge [J]. *Geology*, 2001, 29(11): 1031–1034.
- [18] WILLIAMS L B, HERVIG R L. Boron isotope composition of coals: A potential tracer of organic contaminated fluids [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(10): 1625–1636.
- [19] HOGAN J F, BLUM J D. Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: A study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18 (4): 615–627.
- [20] RYAN J G, LEEMAN W P, MORRIS J D, et al. The boron systematics of intraplate lavas: Implications for crust and mantle evolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(3): 415–422.
- [21] 蒋少涌, 于际民, 凌洪飞, 等. 壳-幔演化和板块俯冲作用过程中的硼同位素示踪 [J]. *地学前缘*, 2000, 7(2): 391–399.
JIANG Shaoyong, YU Jimin, LING Hongfei, et al. Boron isotope as a tracer in the study of crust-mantle evolution and subduction processes [J]. *Earth Science Frontiers*, 2000, 7(2): 391–399.
- [22] PALMER M R. Boron cycling in subduction zones [J]. *Elements*, 2017, 13(4): 237–242.
- [23] GUO Shun, ZHAO Kuidong, JOHN T, et al. Metasomatic flow of metacarbonate-derived fluids carrying isotopically heavy boron in continental subduction zones: Insights from tourmaline-bearing ultra-high pressure eclogites and veins (Dabie terrane, eastern China) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 253: 159–200.
- [24] LI Yinchuan, WEI Haizhen, PALMER M R, et al. Equilibrium boron isotope fractionation during serpentinization and applications in understanding subduction zone processes [J]. *Chemical Geology*, 2022, 609: 121047.
- [25] PALMER M R, SLACK J F. Boron isotopic composition of tourmaline from massive sulfide deposits and tourmalinites [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1989, 103 (4): 434–451.
- [26] SU Zhikun, ZHAO Xinfu, LI Xiaochun, et al. Using elemental and boron isotopic compositions of tourmaline to trace fluid evolutions of IOCG systems: The worldclass Dahongshan FeCu deposit in SW China [J]. *Chemical Geology*, 2016, 441: 265–279.
- [27] CODEÇO M S, WEIS P, TRUMBULL R B, et al. Chemical and boron isotopic composition of hydrothermal tourmaline from the Panasqueira W-Sn-Cu deposit, Portugal [J]. *Chemical Geology*, 2017, 468: 1–16.
- [28] YANG Shuiyuan, JIANG Shaoyong, PALMER M R. Chemical and boron isotopic compositions of tourmaline from the Nyalam leucogranites, South Tibetan Himalaya: Implication for their formation from B-rich melt to hydrothermal fluids [J]. *Chemical Geology*, 2015, 419: 102–113.
- [29] WEI Gangjian, MCCULLOCH M T, MORTIMER G, et al. Evidence for ocean acidification in the Great Barrier Reef of Australia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(8): 2332–2346.
- [30] XIAO Jun, XIAO Yingkai, JIN Zhangdong, et al. Boron isotopic compositions in growing corals from the South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 62: 561–567.
- [31] 柯婷, 韦刚健, 刘颖, 等. 南海北部珊瑚高分辨率硼同位素组成及其对珊瑚礁海水pH变化的指示意义 [J]. *地球化学*, 2015, 44(1): 1–8.
KE Ting, WEI Gangjian, LIU Ying, et al. High resolution boron isotopic compositions of a coral from the northern South China Sea and their implications for reconstruction of seawater pH [J]. *Geochimica*, 2015, 44(1): 1–8.
- [32] 裴健翔, 郭潇潇, 薛海涛, 等. 莺歌海盆地中新统海相烃源岩形成环境及控制因素 [J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(4): 937–945.
PEI Jianxiang, GUO Xiaoxiao, XUE Haitao, et al. Environment and controlling factors of the Miocene marine source rocks in the Yinggehai Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44 (4): 937–945.
- [33] WEI Haizhen, ZHAO Yao, LIU Xi, et al. Evolution of paleoclimate and seawater pH from the Late Permian to postindustrial periods recorded by boron isotopes and B/Ca in biogenic carbonates [J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, 215: 103546.
- [34] XIAO J, JIN Z D, XIAO Y K, et al. Controlling factors of the $\delta^{11}\text{B}$ -pH proxy and its research direction [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(4): 1641–1650.
- [35] FARMER J R, HÖNISCH B, ROBINSON L F, et al. Effects of seawater-pH and biomineralization on the boron isotopic composition of deep-sea bamboo corals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 155: 86–106.
- [36] NIR O, VENGOSH A, HARKNESS J S, et al. Direct measurement of the boron isotope fractionation factor: Reducing the uncertainty in reconstructing ocean paleo-pH [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 414: 1–5.

- [37] GREENOP R, HAIN M P, SOSDIAN S M, et al. A record of Neogene seawater $\delta^{11}\text{B}$ reconstructed from paired $\delta^{11}\text{B}$ analyses on benthic and planktic foraminifera[J]. *Climate of the Past*, 2017, 13(2): 149–170.
- [38] 刘羿, 张春雷. 南海北部滨珊瑚硼同位素气候环境指示意义再研究[J]. *第四纪研究*, 2017, 37(5): 1055–1063.
LIU Yi, ZHANG Chunlei. Revisiting paleoceanographic application of $\delta^{11}\text{B}$ in coral Porites from the northern South China Sea [J]. *Quaternary Sciences*, 2017, 37(5): 1055–1063.
- [39] 肖军, 肖应凯, 金章东, 等. 活体珊瑚微量元素对硼同位素组成影响及硼掺入珊瑚的形式[J]. *地球化学*, 2012, 41(5): 401–410.
XIAO Jun, XIAO Yingkai, JIN Zhangdong, et al. The influence of trace elements on boron isotopic composition of living corals and the incorporation species of boron into corals [J]. *Geochimica*, 2012, 41(5): 401–410.
- [40] LEMARCHAND D, GAILLARDET J, LEWIN E, et al. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH [J]. *Nature*, 2000, 408 (6815): 951–954.
- [41] LEMARCHAND D, GAILLARDET J, LEWIN É, et al. Boron isotope systematics in large rivers: Implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic [J]. *Chemical Geology*, 2002, 190(1/4): 123–140.
- [42] ROSE E F, CHAUSSIDON M, FRANCE-LANORD C. Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(3): 397–408.
- [43] CHETELAT B, GAILLARDET J. Boron isotopes in the Seine River, France: A probe of anthropogenic contamination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(8): 2486–2493.
- [44] SPIVACK A J, PALMER M R, EDMOND J M. The sedimentary cycle of the boron isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(7): 1939–1949.
- [45] KOPF A, DEYHLE A. Back to the roots: Boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling [J]. *Chemical Geology*, 2002, 192 (3/4): 195–210.
- [46] PALMER M R, SPIVACK A J, EDMOND J M. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51 (9): 2319–2323.
- [47] MEYBECK M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads [J]. *American Journal of Science*, 1987, 287(5): 401–428.
- [48] SMITH H J, SPIVACK A J, STAUDIGEL H, et al. The boron isotopic composition of altered oceanic crust [J]. *Chemical Geology*, 1995, 126(2): 119–135.
- [49] HART S R, STAUDIGEL H. The control of alkalis and uranium in seawater by ocean crust alteration [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1982, 58(2): 202–212.
- [50] YOU Chenfeng, SPIVACK A J, SMITH J H, et al. Mobilization of boron in convergent margins: Implications for the boron geochemical cycle [J]. *Geology*, 1993, 21(3): 207–210.
- [51] MARSCHALL H R. Boron isotopes in the ocean floor realm and the mantle [M]//MARSCHALL H, FOSTER G. *Boron Isotopes*. Cham: Springer International Publishing, 2018: 189–215.
- [52] YOU Cf, SPIVACK A J, GIESKES J M, et al. Experimental study of boron geochemistry: Implications for fluid processes in subduction zones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(12): 2435–2442.
- [53] SPIVACK A J, EDMOND J M. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(5): 1033–1043.
- [54] SCHWARCZ H P, AGYEI E K, MCMULLEN C C. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1969, 6(1): 1–5.
- [55] MARSCHALL H R, WANLESS V D, SHIMIZU N, et al. The boron and lithium isotopic composition of mid-ocean ridge basalts and the mantle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 207: 102–138.
- [56] FOSTER G L, POGGE VON STRANDMANN P A E, RAE J W B. Boron and magnesium isotopic composition of seawater [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(8): Q08015.
- [57] JIANG Wanjun, SHENG Yizhi, WANG Guangcai, et al. Cl, Br, B, Li, and noble gases isotopes to study the origin and evolution of deep groundwater in sedimentary basins: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(2): 1497–1528.
- [58] DE HOOG J C M, SAVOV I P. Boron isotopes as a tracer of subduction zone processes [M]//MARSCHALL H, FOSTER G. *Boron Isotopes*. Cham: Springer International Publishing, 2018: 217–247.
- [59] COOPER G F, MACPHERSON C G, BLUNDY J D, et al. Variable water input controls evolution of the Lesser Antilles volcanic arc [J]. *Nature*, 2020, 582(7813): 525–529.
- [60] FURST M J. Boron in siliceous materials as a paleosalinity indicator [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(1): 1–13.
- [61] HARDER H. Boron content of sediments as a tool in facies analysis [J]. *Sedimentary Geology*, 1970, 4(1/2): 153–175.
- [62] LERMAN A. Boron in clays and estimation of paleosalinities [J]. *Sedimentology*, 1966, 6(4): 267–286.
- [63] RAE J W B, FOSTER G L, SCHMIDT D N, et al. Boron isotopes and B/Ca in benthic foraminifera: Proxies for the deep ocean carbonate system [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 302(3/4): 403–413.
- [64] HEMMING N G, HANSON G N. A procedure for the isotopic analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1994, 114(1/2): 147–156.
- [65] AL-AMMAR A, REITZNEROVÁ E, BARNES R M. Improving boron isotope ratio measurement precision with quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2000, 55(12): 1861–1867.
- [66] LEMARCHAND D, GAILLARDET J, GÖPEL C, et al. An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(2/4): 323–334.
- [67] AGGARWAL J K, MEZGER K, PERNICKA E, et al. The effect of instrumental mass bias on $\delta^{11}\text{B}$ measurements: A comparison between thermal ionisation mass spectrometry and multiple-collector ICP-MS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 232(3): 259–263.

- [68] FOSTER G L. Seawater pH, $p\text{CO}_2$ and $[\text{CO}_3^{2-}]$ variations in the Caribbean Sea over the last 130 kyr: A boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 271(1/4): 254–266.
- [69] GUERROT C, MILLOT R, ROBERT M, et al. Accurate and high-precision determination of boron isotopic ratios at low concentration by MC-ICP-MS (Neptune) [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35(2): 275–284.
- [70] MCCULLOCH M T, HOLCOMB M, RANKENBURG K, et al. Rapid, high-precision measurements of boron isotopic compositions in marine carbonates [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2014, 28(24): 2704–2712.
- [71] AGGARWAL S K, YOU Chenfeng. A review on the determination of isotope ratios of boron with mass spectrometry [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2017, 36(4): 499–519.
- [72] CHAUSSIDON M, ROBERT F. Nucleosynthesis of ^{11}B -rich boron in the pre-solar cloud recorded in meteoritic chondrules [J]. *Nature*, 1995, 374(6520): 337–339.
- [73] 苏喜平, 杜爱兵, 韩晓辉, 等. 快堆控制棒组件用高富集度碳化硼芯块的热物理性能研究[J]. *山东陶瓷*, 2015, 38(4): 3–5.
- SU Xiping, DU Aibing, HAN Xiaohui, et al. Study on thermophysical properties of B_4C pellets used as control material in fast reactor[J]. *Shandong Ceramics*, 2015, 38(4): 3–5.
- [74] 冯林秀, 李正辉, 曹秋香, 等. 硼同位素分析测试技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(1): 16–38.
- FENG Linxiu, LI Zhenghui, CAO Qiuxiang, et al. A review on the development of boron isotope analytical techniques [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 16–38.
- [75] RAMAKUMAR K L, PARAB A R, KHODADE P S, et al. Determination of isotopic composition of boron [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1985, 94(1): 53–61.
- [76] SWIHART G H. Instrumental techniques for boron isotope analysis [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1996, 33(1): 845–862.
- [77] ISHIKAWA T, NAGAISHI K. High-precision isotopic analysis of boron by positive thermal ionization mass spectrometry with sample preheating [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(2): 359–365.
- [78] KASEMANN S, MEIXNER A, ROCHOLL A, et al. Boron and oxygen isotope composition of certified reference materials NIST SRM 610/612 and reference materials JB-2 and JR-2 [J]. *Geostandards Newsletter*, 2001, 25(2/3): 405–416.
- [79] YOU Chenfeng. Chapter 7-Thermal ionization mass spectrometry techniques for boron isotopic analysis: A review [M]//DE GROOT P A. *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*. Amsterdam: Elsevier, 2004: 142–152.
- [80] CLARKSON M O, KASEMANN S A, WOOD R A, et al. Ocean acidification and the Permo-Triassic mass extinction [J]. *Science*, 2015, 348(6231): 229–232.
- [81] FARMER J R, HÖNISCH B, UCHIKAWA J. Single laboratory comparison of MC-ICP-MS and N-TIMS Boron isotope analyses in marine carbonates [J]. *Chemical Geology*, 2016, 447: 173–182.
- [82] AGGARWAL S K, WANG B S, YOU Chenfeng, et al. Fractionation correction methodology for precise and accurate isotopic analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry based on BO_2^- ions and using the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio from ReO_4^- for internal normalization [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(17): 7420–7427.
- [83] AGGARWAL J K, SHEPPARD D, MEZGER K, et al. Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: Origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand [J]. *Chemical Geology*, 2003, 199(3/4): 331–342.
- [84] VANDERPOOL R A, HOFF D, JOHNSON P E. Use of inductively coupled plasma-mass spectrometry in boron-10 stable isotope experiments with plants, rats, and humans [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1994, 102(S7): 13–20.
- [85] 贺茂勇, 邓丽, 逯海, 等. NaF消除硼记忆效应的快速、高精度MC-ICP-MS硼同位素测定方法[C]//中国矿物岩石地球化学学会第17届学术年会论文摘要集. 贵阳: 中国矿物岩石地球化学学会, 2019: 1018.
- HE Maoyong, DENG Li, LU Hai, et al. Rapid and high-precision MC-ICP-MS boron isotope determination method for eliminating boron memory effect using NaF [C]//Abstract Collection of Papers from the 17th Annual Conference of the Chinese Society of Mineral, Rock and Geochemistry. Guiyang: Chinese Society for Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2019: 1018.
- [86] ROLLION-BARD C, CHAUSSIDON M, FRANCE-LANORD C. pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 215(1/2): 275–288.
- [87] BLAMART D, ROLLION-BARD C, MEIBOM A, et al. Correlation of boron isotopic composition with ultrastructure in the deep-sea coral *Lophelia pertusa*: Implications for biomineralization and paleo-pH [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2007, 8(12): Q12001.
- [88] KASEMANN S A, SCHMIDT D N, BIJMA J, et al. *In situ* boron isotope analysis in marine carbonates and its application for foraminifera and palaeo-pH [J]. *Chemical Geology*, 2009, 260(1/2): 138–147.
- [89] MARSCHALL H R, MONTELEONE B D. Boron isotope analysis of silicate glass with very low boron concentrations by secondary ion mass spectrometry [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, 39(1): 31–46.
- [90] JACKSON S E, GÜNTHER D. The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(3): 205–212.
- [91] 刘羿, 彭子成, 刘卫国, 等. 古海水pH值代用指标——海洋碳酸盐硼同位素研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2007, 22(12): 1240–1250.
- LIU Yi, PENG Zicheng, LIU Weiguo, et al. Advances in paleo-seawater pH proxy: Boron isotope in marine carbonates [J]. *Advances in Earth Science*, 2007, 22(12): 1240–1250.
- [92] 肖军, 肖应凯, 刘丛强, 等. 海洋生物碳酸盐 $\delta^{11}\text{B}$ -pH技术影响因素 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2010, 30(4): 215–222.
- XIAO Jun, XIAO Yingkai, LIU Congqiang, et al. Study of influence factors on $\delta^{11}\text{B}$ -PH technique for marine bio-carbonate deposits [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2010, 30(4): 215–222.
- [93] PEARSON P N, PALMER M R. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years [J]. *Nature*, 2000, 406(6797): 695–699.

- [94] 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(4): 953–961.
- [95] BRANSON O, KACZMAREK K, REDFERN S A T, et al. The coordination and distribution of B in foraminiferal calcite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 416: 67–72.
- [96] OI T. Ab initio molecular orbital calculations of reduced partition function ratios of polyboric acids and polyborate anions [J]. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 2000, 55(6/7): 623–628.
- [97] 陈敏. 化学海洋学[M]. 北京: 海洋出版社, 2009.
CHEN Min. Chemical oceanography [M]. Beijing: China Ocean Press, 2009.
- [98] HERSHEY J P, FERNANDEZ M, MILNE P J, et al. The ionization of boric acid in NaCl, Na-Ca-Cl and Na-Mg-Cl solutions at 25°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(1): 143–148.
- [99] SANYAL A, BIJMA J, SPERO H, et al. Empirical relationship between pH and the boron isotopic composition of *Globigerinoides sacculifer*: Implications for the boron isotope paleo-pH proxy [J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2001, 16(5): 515–519.
- [100] KAKIHANA H, KOTAKA M, SATOH S, et al. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1977, 50(1): 158–163.
- [101] ZEEBE R E. Stable boron isotope fractionation between dissolved $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2753–2766.
- [102] 周进高, 徐哲航, 黄世伟, 等. 碳酸盐岩沉积储层研究前沿与未来发展方向[J]. *石油与天然气地质*, 2024, 45(4): 929–953.
ZHOU Jingao, XU Zhehang, HUAN Shiwei, et al. Frontiers and trends in the research on carbonate sedimentology and reservoir geology [J]. *Oil & Gas Geology*, 2024, 45(4): 929–953.
- [103] LIU Yun, TOSSELL J A. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(16): 3995–4006.
- [104] BYRNE R H, YAO Wensheng, KLOCHKO K, et al. Experimental evaluation of the isotopic exchange equilibrium $^{10}B(OH)_3 + ^{11}B(OH)_4^- = ^{11}B(OH)_3 + ^{10}B(OH)_4^-$ in aqueous solution [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2006, 53(4): 684–688.
- [105] 吴双, 王峻, 张春光, 等. 普光地区下三叠统富锂钾卤水成因与分布规律[J]. *断块油气田*, 2024, 31(1): 96–105.
WU Shuang, WANG Jun, ZHANG Chunguang, et al. Genesis and distribution law of rich lithium-potassium brine in the Lower Triassic of Puguang area [J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 2024, 31(1): 96–105.
- [106] DICKSON A G. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K [J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1990, 37(5): 755–766.
- [107] ROY R N, ROY L N, LAWSON M, et al. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in seawater at S = 35 from 0 to 55°C [J]. *Marine Chemistry*, 1993, 44(2/4): 243–248.
- [108] PELEJERO C, CALVO E, MCCULLOCH M T, et al. Preindustrial to modern interdecadal variability in coral reef pH [J]. *Science*, 2005, 309(5744): 2204–2207.
- [109] 秦大河. 南极冰盖表层雪内的现代环境气候记录研究(英) [J]. *冰川冻土*, 1998, 20(4): 413–424.
QIN Dahe. A study of present climatic and environmental records in the surface snow of the Antarctic ice sheet [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1998, 20(4): 413–424.
- [110] 刘卫国, 肖军, HEMMING N G, 等. 冰雪融化导致海水 pH 值和海平面变化的硼同位素证据[J]. *地球环境学报*, 2010, 1(1): 43–47.
LIU Weiguo, XIAO Jun, HEMMING N G, et al. Boron isotopic evidence for contribution of melting ice to ocean pH value and sea level during global warming [J]. *Journal of Earth Environment*, 2010, 1(1): 43–47.
- [111] CHEN Xuefei, DENG Wenfeng, KANG Huiling, et al. A replication study on coral $\delta^{11}B$ and B/Ca and their variation in modern and fossil *Porites*: Implications for coral calcifying fluid chemistry and seawater pH changes over the last millennium [J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2021, 36(10): e2021PA004319.
- [112] TROTTER J, MONTAGNA P, MCCULLOCH M, et al. Quantifying the pH ‘vital effect’ in the temperate zooxanthellate coral *Cladocora caespitosa*: Validation of the boron seawater pH proxy [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 303(3/4): 163–173.
- [113] SPIVACK A J, YOU Chenfeng, SMITH H J. Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr [J]. *Nature*, 1993, 363(6425): 149–151.
- [114] SOSDIAN S M, GREENOP R, HAIN M P, et al. Constraining the evolution of Neogene ocean carbonate chemistry using the boron isotope pH proxy [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 498: 362–376.
- [115] HÖNISCH B, HEMMING N G. Surface ocean pH response to variations in pCO_2 through two full glacial cycles [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 236(1/2): 305–314.
- [116] ZEEBE R E, BIJMA J, HÖNISCH B, et al. Vital effects and beyond: A modelling perspective on developing palaeoceanographical proxy relationships in foraminifera [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2008, 303(1): 45–58.
- [117] PETIT J R, JOUZEL J, RAYNAUD D, et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica [J]. *Nature*, 1999, 399(6735): 429–436.
- [118] KRIEF S, HENDY E J, FINE M, et al. Physiological and isotopic responses of scleractinian corals to ocean acidification [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(17): 4988–5001.
- [119] 宋茜薇, 秦秉斌, 唐正, 等. 南大洋南极带现代浮游有孔虫 *Neoglobobulimina pachyderma* (sinistral) 钙化作用受控于海水温度而非海洋酸化[J]. *中国科学: 地球科学*, 2022, 52(11): 2152–2165.
SONG Qianwei, QIN Bingbin, TANG Zheng, et al. Calcification of planktonic foraminifer *Neoglobobulimina pachyderma* (sinistral) controlled by seawater temperature rather than ocean acidification in the Antarctic Zone of modern Southern Ocean [J]. *Science China Earth Sciences*, 2022, 52(11): 2152–2165.