

UWIS, Advanced Geochemistry, Homework 3

Thomas Kuster

26. Februar 2007

1

1.1

Schwere Isotope sind bei Molekülen mit starren Bindungen angereichert. Je kürzer die Bindungen desto steiffer die Bindung. Die Bindungen in Borsäure sind kürzer als die in Borat und somit auch starrer. ^{11}B welches schwerer ist als ^{10}B ist daher in Borsäure angereichert.

1.2

Auf Grund der Aufgabe muss folgendes gelten:

$$\Delta\text{B}(\text{OH})_3 \cdot 0.82 + \Delta\text{B}(\text{OH})_4^- \cdot 0.18 = \Delta\text{B}_{\text{Sample}} \quad (1)$$

(2)

Definitionen der δ -Werte ergibt:

$$\left(\frac{\Delta\text{B}_{\text{Sample}}}{R} - 1 \right) \cdot 1000 = \delta\text{B}_{\text{Sample}} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\Delta\text{B}(\text{OH})_3}{R} - 1 \right) \cdot 1000 = \delta\text{B}(\text{OH})_3 \quad (4)$$

$$R \cdot \left(\frac{\delta\text{B}(\text{OH})_3}{1000} + 1 \right) = \Delta\text{B}(\text{OH})_3 \quad (5)$$

$$R \cdot \left(\frac{\delta\text{B}(\text{OH})_4^-}{1000} + 1 \right) = \Delta\text{B}(\text{OH})_4^- \quad (6)$$

Einsetzen der Gleichungen (5) und (6) in (1) und diese dann in (3) ergibt:

$$\left(\frac{R \left(\frac{\delta\text{B}(\text{OH})_3}{1000} + 1 \right) 0.82 + R \left(\frac{\delta\text{B}(\text{OH})_4^-}{1000} + 1 \right) 0.18}{R} - 1 \right) 1000 = \delta\text{B}_s. \quad (7)$$

$$\left(\frac{\delta\text{B}(\text{OH})_3}{1000} 0.82 + \frac{\delta\text{B}(\text{OH})_4^-}{1000} 0.18 + 1 - 1 \right) 1000 = \delta\text{B}_s. \quad (8)$$

$$\delta\text{B}(\text{OH})_3 \cdot 0.82 + \delta\text{B}(\text{OH})_4^- \cdot 0.18 = \delta\text{B}_s. \quad (9)$$

Aus der Gleichung (9) folgt Gleichung (10):

$$\alpha - 1 = 1.02 - 1 = 20\text{‰} = \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_3 - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \quad (10)$$

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} = 39.6\text{‰} = \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_3 \cdot 0.82 + \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \cdot 0.18 \quad (11)$$

$$\delta^{11}\text{B}(\text{OH})_3 = \frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \cdot 0.18}{0.82} \quad (12)$$

Aus Gleichung (10) und (12) folgt:

$$20\text{‰} = \frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \cdot 0.18}{0.82} - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \quad (13)$$

$$0.82 \cdot 20\text{‰} = \delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \cdot 0.18 - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \cdot 0.82 \quad (14)$$

$$0.82 \cdot 20\text{‰} = \delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \quad (15)$$

$$\delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- = \delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} - 0.82 \cdot 20\text{‰} \quad (16)$$

$$= 39.6\text{‰} - 0.82 \cdot 20\text{‰} \quad (17)$$

$$= 23.2\text{‰} \quad \text{Borat} \quad (18)$$

Gleichung (12) verwenden bzw. „vertauschen“ der Variablen führt zu:

$$\delta^{11}\text{B}(\text{OH})_3 = \delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} + 0.18 \cdot 20\text{‰} \quad (19)$$

$$= 39.6\text{‰} + 0.18 \cdot 20\text{‰} \quad (20)$$

$$= 43.2\text{‰} \quad \text{Bor Säure} \quad (21)$$

2

Je höher der pH desto grösser die Borat ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) Konzentration. ^{11}B hat eine Präferenz für Borsäure ($\text{B}(\text{OH})_3$). Die isotopisch schwereren Borat Moleküle dissoziieren bevorzugt zu Borsäure. Liegen auf Grund eines hohen pH-Wert nur wenige Borsäuremoleküle vor, ist in diesen der Anteil der ^{11}B Atome grösser ($\delta^{11}\text{B}$ ist höher).

In die Karbonate wird nur Borat eingebaut. Der $\delta^{11}\text{B}$ entspricht daher dem pH. Um den pH zu bestimmen, kann in der Abbildung 1 unten, der $\delta^{11}\text{B}$ Wert mit der Kurve von Borat ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) geschnitten werden.

3

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} = \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_3 \cdot 0.82 + \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \cdot 0.18 \quad (22)$$

$$\delta^{11}\text{B}(\text{OH})_3 = \frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \cdot 0.18}{0.82} \quad (23)$$

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{Temperatur}} = \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_3 - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \quad (24)$$

$$\stackrel{(23)}{=} \frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \cdot 0.18}{0.82} - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \quad (25)$$

$$= \frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{Sample}} - \delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-}{0.82} \quad (26)$$

$$= \frac{39.6\text{‰} - \begin{cases} 21.5\text{‰} \\ 26.0\text{‰} \end{cases}}{0.82} \quad (27)$$

$$= \begin{cases} 22.07\text{‰} \\ 16.58\text{‰} \end{cases} \quad (28)$$

Nein, da bei 22.07‰ die Temperatur des Ozean unter 0°C wäre und bei 16.58‰ weit über 60°C.

4

Die Werte wurden in Tabelle 1 berechnet. Der Eintrag von Bor ist geringer als die Senken von Bor. Im Gegensatz dazu findet jedoch eine Anreicherung von ^{11}B statt (Fluss $\cdot \delta^{11}\text{B}$ ist positiv). Dies führt zu einer Verarmung von Bor bei gleichzeitiger Erhöhung von $\delta^{11}\text{B}$. Der Ozean befindet sich im Bezug auf Borisotope nicht im Gleichgewicht.

5

Wie in Aufgabe 4 gezeigt wurde hängt der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von den Quellen und Senken von Bor und deren $\delta^{11}\text{B}$ -Werte ab. Vermehrte Verwitterung führt z. B. zu einer Zunahme der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte. Eine Zunahme der Verwitterung kann z. B. durch die Neubildung von Gebirgen verursacht werden.

Das Minimum der Kurve in Abbildung 1 und 2 liegt vor 65 Millionen Jahren. Dies entspricht dem Beginn der Entstehung des Himalaya. Nach Tabelle 1 muss dies auch zu einer Zunahme des $\delta^{11}\text{B}$ -Wert führen (mehr Verwitterung)

Tabelle 1: Senken und Quellen von Bor und deren $\delta^{11}\text{B}$ -Werte

Senken	Bor Fluss [10^{10} g a^{-1}]	$\delta^{11} \text{ [‰]}$	Fluss $\cdot \delta^{11}$ [10^7 g a^{-1}]
	Fehler ± 1		
Änderung der ozeanischen Kruste	-27	4	-108
Absorbtion von Sedimenten	-13	15	-195
Mitfällung in Karbonate	-6	20	-120
Total Senken	-46		-423
Quellen	Fehler ± 1		
Einträge druch Flüsse (Verwitterung)	38	10	380
Hydrothermale Aktivität	4	6.5	26
Fluss von angereicherte Prismen(?)	2	25	50
Total Quellen	44		456
Total	-2		33

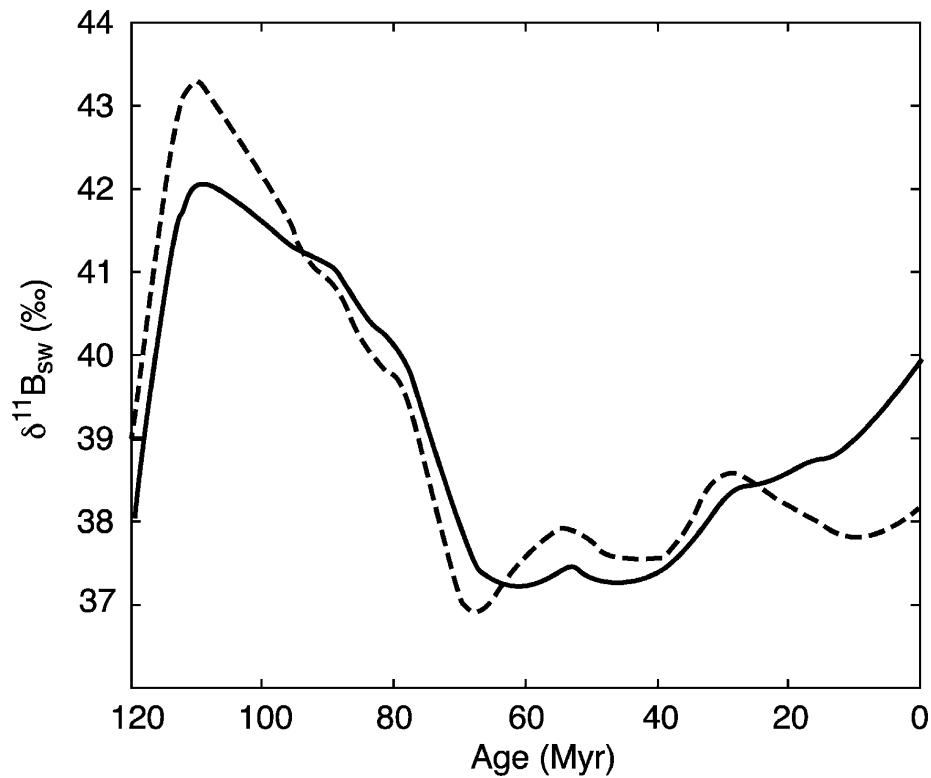


Fig. 7. Comparison of models for boron secular evolution in the oceans. The solid line represents the reference curve with the scenario of constant riverine flux. Dashed line represents the boron isotopes evolution when the boron oceanic cycle is only driven by boron continental discharge and boron uptake during low temperature alteration of the oceanic crust.

Abbildung 1: [Lemarchand u. a. \(2002, Seite 134\)](#)

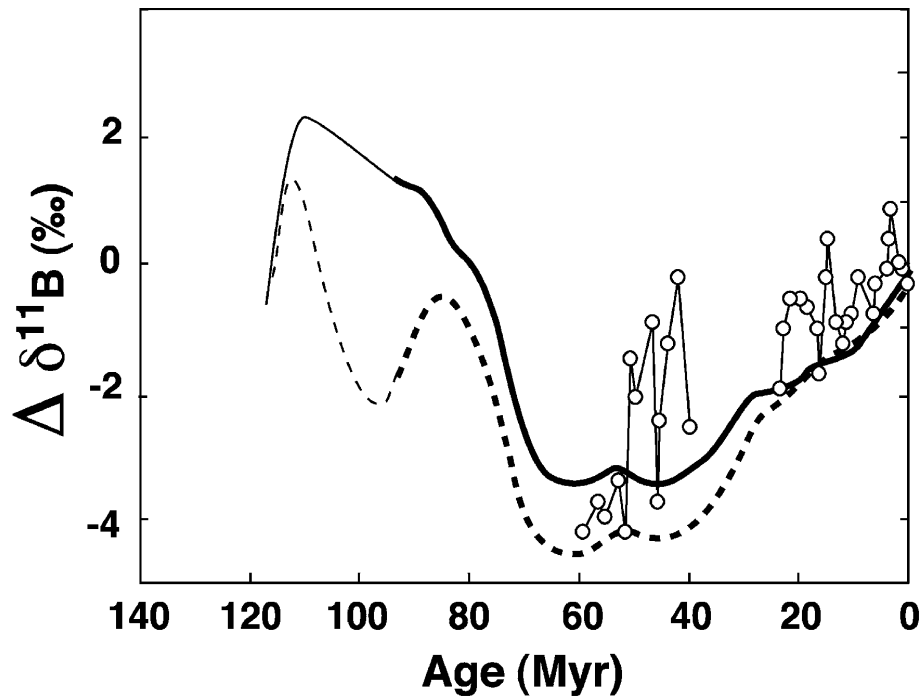


Fig. 9. Comparison between the model presented in this study and data of boron isotopes in carbonates. Data are presented as deviation from the present value. Scenario of constant riverine flux (solid line); scenario of riverine flux following runoff changes (dashed line). Boron isotopes in handpicked foraminifera, plotted circles (Pearson and Palmer, 2000).

Abbildung 2: Lemarchand u. a. (2002, Seite 136)

Literatur

- [Lemarchand u. a. 2002] LEMARCHAND, D. ; GAILLARDET, J. ; LEWIN, E. ; ALLEGRE, C. J.: Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. In: *Journal of the Atmospheric Sciences* 190 (2002), Oktober, Nr. 1, S. 123–140