

Stabile Bor-Isotope

Bor in der Umwelt

Bor ist ein leicht flüchtiges Halbmetall, das in der 13. Gruppe des Periodensystems angesiedelt ist und in der Natur vor allem in Oxiden und Hydroxiden vorkommt. In hohen Konzentrationen ist Bor in Flüssigkeiten als Borsäure oder als Salz eben dieser (Borate) in einigen Mineralen wie z.B. Colemanit oder Borax zu finden. Mit einer auf die silikatische Erde bezogenen relativ geringen Konzentration von ~0,3 ppm ist Bor dazu im Vergleich in der oberen Erdkruste mit ~15ppm stärker konzentriert. Durch Verwitterungsprozesse gelangt das Bor in die Ozeane, wo es mit einer Konzentration von ~4,5 ppm vorzufinden ist.

Borate werden vom Menschen industriell in der Glas- und Keramikindustrie sowie zur Herstellung von Fluss- und Lötlutten eingesetzt. In der Waschmittelindustrie kommen Perborate als Bleichmittel zum Einsatz. Aufgrund der Fähigkeit der Borate in natürlicher Umgebung lösliche Verbindungen zu bilden, können diese mobil werden und so über Sickerwässer von Deponien oder Altlasten in das Grundwasser gelangen. Außerdem treten Borate angereichert in Klärschlämmen und landwirtschaftlichen Düngern auf. Somit können sie zum einen als nicht-fäkale Abwasserindikatoren bei Abfallablagerungen, zum anderen als Indikatoren für landwirtschaftliche Belastung dienen.

Grundwasser aus Deutschland weist zumeist Konzentrationen zwischen 0,01-0,1 mg/l Bor auf. Diese liegen deutlich niedriger als der von der Trinkwasserverordnung vorgegebene Grenzwert von 1 mg/l Bor.

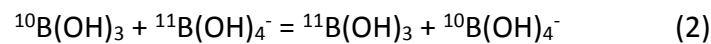
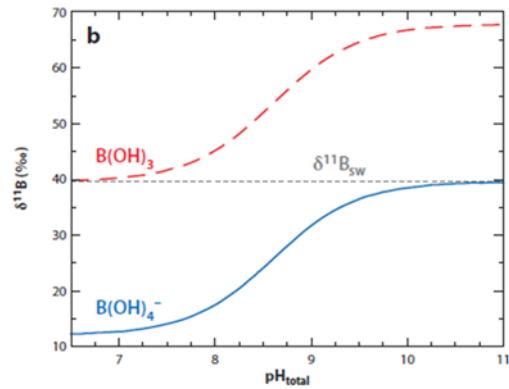
Bor Isotope

Bor besitzt eine atomare Masse von 10,81 u und hat zwei stabile Isotope: Das leichtere ^{10}B mit einem Gesamtanteil von 20 % und das schwerere ^{11}B mit einem Gesamtanteil von 80 %.

Stabile Isotope werden immer als Verhältnis von zwei Isotopen eines Elements gemessen. Die Veränderung der Borisotopie, die durch Fraktionierung der Boratome nach einer chemischen Reaktion oder einem physikalischen Übergang auftritt, wird bezüglich eines Standards wie folgt als δ -Notation (1) angegeben:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{‰}) = \left(\left(\frac{{}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}_{\text{sample}}}{{}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}_{\text{standard}}} \right) - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

Die natürliche Fraktionierung des Bors im Ozean ist auf die Verteilung der zwei Isotope zwischen den Komplexen $B(OH)_4^-$ (Boration) und $B(OH)_3$ (Borsäure) zurückzuführen. Das schwerere ^{11}B wird bevorzugt in das trigonale $B(OH)_3$ eingebaut (Abb. 1). Experimentell wurde für diese Gleichgewichtsreaktion (2) ein Fraktionierungsfaktor von $\alpha=1,0272$ berechnet. Es wird heutzutage angenommen, dass der Ozean aufgrund der langen Verweildauer von Bor (10-20 Mio. Jahre) über große geologische Zeiträume einen kontinuierlichen $\delta^{11}B$ Wert von 39,61 ‰ besitzt.

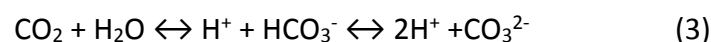
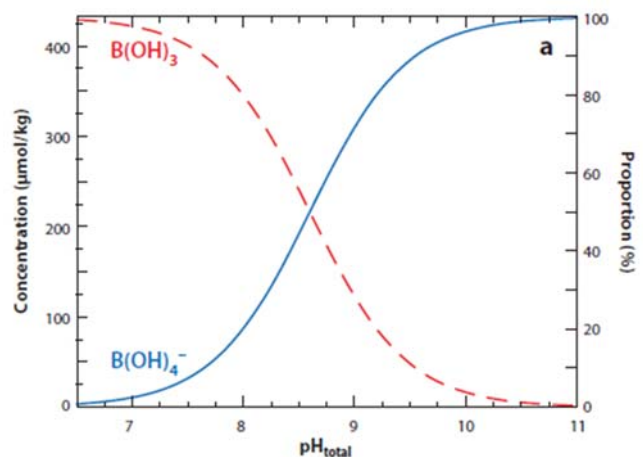


Aufgrund von verschiedenen Eigenschaften der Isotope, wie z.B. einem hohen relativen Massenunterschied zwischen ebendiesen (~10 %) besitzen die Isotopenverhältnisse eine große, natürliche Spannweite von -30 ‰ bis +50 ‰. Daher kann die Borisotopie ein wichtiger Parameter bei geochemischen Prozessen sein.

Heutzutage werden Borisotope mit der Thermionen Massenspektrometrie (TIMS) gemessen und analysiert. Dabei werden die Proben verdampft, thermisch ionisiert, beschleunigt, in einem magnetischen Sektorfeld nach den Ionen getrennt und auf sogenannten Faraday-Cups registriert.

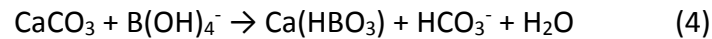
Bor als Proxy für den CO₂-Gehalt der Atmosphäre

Das Borsäure/Borat Verhältnis im Ozean ist pH-abhängig (Abb.2). Wenn der pH-Wert des Ozeans niedriger ist, also mehr CO₂ gelöst ist und das Kohlensäuregleichgewicht weiter in Richtung der Edukte der Reaktionsgleichung verschoben wird (3), dominiert die Borsäure im Ozean. Die Reaktion wird von Druck, Temperatur und Salinität beeinflusst.



Bei niedrigeren CO₂-Konzentrationen im Ozean verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Boration.

Da nach neuestem wissenschaftlichen Stand davon ausgegangen wird, dass nur das Boration im CaCO_3 der kalzitbildenden Foraminiferen durch Substitution eingebaut werden kann (4), ist es möglich mit dem Wissen, dass das leichtere ^{10}B bevorzugt im Boration vorliegt, eine Aussage über den pH-Wert des Ozeans zu treffen.



Zusammenfassend kann also über den $\delta^{11}\text{B}$ -Wert der genommenen Proben aus Foraminiferen der pH-Wert des Bildungsmediums bestimmt werden und somit die Konzentration der Borsäure und die Konzentration des CO_2 abgeleitet werden. Daraus folgt rückführend eine quantitative Aussage über die CO_2 -Konzentrationen in der Atmosphäre. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse von weiteren Parametern, wie Vitaleffekten von Foraminiferen oder dem erhöhten Boreintrag an Flussmündungen beeinflusst werden. Außerdem müssen für die Berechnungen immer die Parameter Druck, Temperatur und Salinität berücksichtigt werden.

Relevanz für die Forschung an Borisotopen ist die mit dem Klimawandel einhergehende ansteigende CO_2 -Konzentrationen der Atmosphäre und die damit stattfindende Versauerung der Ozeane, welche Auswirkungen auf sowohl marine, als auch terrestrische Ökosysteme hat.

Bor als Tracer für anthropogene Grundwasserbelastung

Da Bor ein allgegenwärtiger Begleiter des Nitrats ist und über anthropogene Belastung in das Grundwasser gelangen kann, kann es hilfreich sein, die Borisotopie zu messen, um so Aufschluss über anthropogene Belastungsquellen zu bekommen. Hierfür macht man sich zunutze, dass sich die Verhältnisse der Borisotope in natürlicher Umgebung nur in großen, für die Messungen vernachlässigbaren Zeiträumen verändern, so dass diese die gleichen bzw. ähnliche $\delta^{11}\text{B}$ -Werte aufweisen wie die Belastungsquelle. Dadurch ist es möglich anthropogene von geogenen Borquellen zu unterscheiden. Durch die weite natürliche Spannweite der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte ist es teilweise möglich, natürliche Dünger von Mineräldüngern oder auch von Abwassereinträgen zu unterscheiden.

<https://www.umwelt.niedersachsen.de/themen/wasser/grundwasser/grundwasserbericht/grundwasserbeschaffenheit/gueteparameter/ergaenzungsprogramm/bor/bor-137645.html>

(15.01.2019, 13:30)

<https://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/massenspektrometrie/10060>

(22.01.2019, 12:57)

FOSTER, G., L., RAE, J., W., B., (2016). Reconstructing Ocean pH with Boron Isotopes in Foraminifera, S. 207-217

Vengosh, A., Barth, S., Heumann, K. G. and Eisenhut, S. (1999). "Boron isotopic composition of freshwater lakes from central Europe and possible contamination sources." Acta Hydrochim

Hydrobiol **27**(6): 416-421.

Bronders, J., Tirez, K., Desmet, L., Widory, D., Petelet-Giraud, E., Bregnot, A., Boeckx, P. (2012). Use of Compound-Specific Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$), Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$), and Bulk Boron ($\delta^{11}\text{B}$) Isotope Ratios to Identify Sources of Nitrate-Contaminated Waters: A Guideline to Identify Polluters :35-36