

## 钾稳定同位素在水文地球化学领域的研究进展与展望

姬韬韬, 蒋小伟

### The progress and prospects of potassium stable isotopes in hydrogeochemistry

Ji Taotao and JIANG Xiaowei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202301006>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于水化学和氢氧同位素的兴隆县地下水演化过程研究

Evolutional processes of groundwater in Xinglong County based on hydrochemistry and hydrogen and oxygen isotopes

杨楠, 苏春利, 曾邯斌, 李志明, 刘文波, 康伟 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 154-162

#### 沉积型和火山型地热流体的同位素水文地球化学对比研究

A comparative study of isotopic hydrogeochemistry of geothermal fluids of sedimentary basin type and volcanic type

马致远, 李嘉祺, 翟美静, 吴敏, 许勇 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 9-18

#### 招远金矿区水体中硫同位素特征及其对污染来源的指示

Characteristics of sulfur isotope in water bodies near the Zhaoyuan gold mine area and its indicative function of pollution sources

贾晓岑, 周建伟, 朱恒华, 余露, 张秋霞, 朱越 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 179-188

#### 玛曲高原区潜水水化学和氢氧同位素特征

Hydrochemical and hydrogen and oxygen isotope characteristics of subsurface water in the Maqu Plateau

王振, 郭华明, 刘海燕, 赵威光, 刘帅, 王娇, 沈萌萌 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 18-26

#### 同位素技术解析安阳河与地下水相互作用

Isotope analyses of the interaction between the Anyang River and groundwater

张敏, 平建华, 禹言, 黄先贵, 朱亚强, 程玉刚 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 31-39

#### 涑源北盆地地下水氢氧同位素特征及北海泉形成模式

Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes in the groundwater and formation mode of the Beihai springs in the northern Laiyuan Basin

王忠亮, 郭春艳, 张彦鹏 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 27-35



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202301006

姬韬韬, 蒋小伟. 钾稳定同位素在水文地球化学领域的研究进展与展望 [J]. 水文地质工程地质, 2023, 50(5): 10-19.  
JI Taotao, JIANG Xiaowei. The progress and prospects of potassium stable isotopes in hydrogeochemistry[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2023, 50(5): 10-19.

## 钾稳定同位素在水文地球化学领域的 研究进展与展望

姬韬韬, 蒋小伟

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

**摘要:** 地表硅酸盐岩矿物风化通常是水体中钙、镁、钠、钾等元素的重要来源, 然而相比于水体中的钙、镁和钠, 目前对钾的水文地球化学行为的认识仍十分有限。表生地球化学领域最新研究证明风化、吸附等多种水岩反应伴随着较大的钾同位素分馏, 表明钾同位素技术可以用于示踪地下水中钾的来源及迁移转化。文章通过系统总结上地壳、水圈和其他地表储库(植物、肥料)的钾同位素组成, 发现水圈普遍比大陆上地壳富集<sup>41</sup>K, 为识别地下水的钾来源提供了基础; 通过总结钾同位素在常见的水岩作用过程(硅酸盐岩矿物溶解、次生黏土形成、吸附作用、离子交换反应)中的分馏行为, 发现硅酸盐岩矿物溶解分馏有限, 次生黏土矿物形成引起水体富集<sup>41</sup>K, 表面吸附和离子交换使水体富集<sup>39</sup>K, 不同水岩反应中 K 同位素行为差异为示踪地下水中钾的迁移转化过程提供了基础; 列举了应用钾同位素示踪硅酸盐岩风化和水体污染的最新研究成果。由于钾同位素是硅酸盐岩风化的良好示踪剂, 可以利用钾同位素揭示 CO<sub>2</sub> 较充足含水层中钾元素释放及迁移转化机理; 由于表面吸附和离子交换控制的钾同位素分馏方向与风化控制的钾同位素分馏方向不同, 可以利用钾同位素识别出地下水循环过程中多种水岩反应对钾迁移转化的共同控制。在此基础上, 对钾同位素在水文地球化学领域的应用进行了展望: (1)开展研究区多端元控制下地下水钾来源贡献的研究; (2)开展地下水漫长循环过程中钾迁移转化的定量研究; (3)联合使用多种同位素示踪碳循环相关的过程。

**关键词:** 钾同位素; 水岩反应; 同位素分馏; 吸附; 化学风化; 污染示踪

中图分类号: P641.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2023)05-0010-10

## The progress and prospects of potassium stable isotopes in hydrogeochemistry

Ji Taotao, Jiang Xiaowei

(School of Water Resource and Environment, China University of Geosciences (Beijing),  
Beijing 100083, China)

**Abstract:** Chemical weathering of silicate minerals is an important source for Ca, Mg, Na and K. However, in comparison with other major elements (e.g., Ca, Mg and Na) in waters, how K behaves during water-rock interaction remains poorly understood. Recent studies have shown that large K isotopic fractionation could occur during various processes of low-temperature water-rock interaction such as chemical weathering and adsorption, making K isotopes gradually become a powerful tracer for the sources, migration and transformation of K cycling

收稿日期: 2023-01-01; 修订日期: 2023-03-13

投稿网址: [www.swdzcgdz.com](http://www.swdzcgdz.com)

基金项目: 国家自然科学基金项目(42172270)

第一作者: 姬韬韬(1994-), 女, 博士, 主要从事金属同位素的水文地球化学应用研究。E-mail: [jitaotao\\_7@cugb.edu.cn](mailto:jitaotao_7@cugb.edu.cn)

通讯作者: 蒋小伟(1982-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事水文地质学的教学和科研工作。E-mail: [jxw@cugb.edu.cn](mailto:jxw@cugb.edu.cn)

in the subsurface. This overview summarizes K isotopic compositions of major reservoirs at the Earth's surface, including upper continental crust, hydrosphere and other reservoirs (plants and fertilizers). We conclude that  $^{41}\text{K}$  is enriched in hydrosphere than upper continental crust, providing an opportunity to identify the K source in groundwater. The magnitudes and mechanisms of K isotope fractionation during common water-rock interaction processes are also summarized (i.e., silicate dissolution, secondary mineral formation, adsorption, cation exchange), demonstrating that limited K isotope fractionation occurs during silicate dissolution, while clay formation results in enrichment of  $^{41}\text{K}$  in waters and adsorption and cation exchange leads to depletion of  $^{41}\text{K}$  occurring in waters. These different behaviors of K during these water-rock interactions provide an opportunity for tracing the migration and transformation process of K in groundwater. This paper presents the latest research that applied K isotopes to trace silicate weathering and water pollution. Since K isotopes are an excellent tracer for silicate weathering, they can be used to reveal the sources, migration and transformation of K cycling in aquifers with abundant  $\text{CO}_2$ . Additionally, the distinguishable behavior of K isotopes during chemical weathering, clay adsorption and cation exchange can be used to identify various water-rock interactions. Future K isotopic studies in the field of hydrogeochemistry should focus on: (1) constraining the contribution of multi-endmember control on sources of potassium in groundwater; (2) quantifying K behavior during long-term groundwater circulation; and (3) using multiple isotopes to trace carbon cycle-related processes.

**Keywords:** K isotopes; water-rock interaction; isotope fractionation; adsorption; chemical weathering; pollution tracing

钾元素位于元素周期表第四周期第一主族, 与钠元素同是重要的碱金属元素, 也是一种重要的生命元素, 以单价离子形式存在于自然界<sup>[1]</sup>。钾元素在自然界存在 3 种同位素  $^{39}\text{K}$ 、 $^{40}\text{K}$  和  $^{41}\text{K}$ , 其中  $^{39}\text{K}$  和  $^{41}\text{K}$  是稳定同位素, 2 种稳定同位素分别占总钾元素的 93.258 1% 和 6.730 2%<sup>[2]</sup>。本文主要研究其稳定同位素组成以及分馏机理, 文中的钾同位素指钾稳定同位素。钾的 2 个稳定同位素  $^{39}\text{K}$  和  $^{41}\text{K}$  相对质量差约为 5%, 其同位素组成表达式为:

$$\delta^{41}\text{K} = [(^{41}\text{K}/^{39}\text{K})_{\text{sample}} / (^{41}\text{K}/^{39}\text{K})_{\text{NIST SRM 3141a}} - 1] \times 1000\text{‰}$$

近 5 a, 随着多接收电感耦合等离子质谱仪的推广和使用, 高精度的钾同位素比值测定成为可能。王昆等<sup>[3]</sup>较系统地总结了钾同位素在全球 K 元素循环、地表风化及海水洋壳的反风化等领域的应用。研究近 2 a 的最新成果发现钾同位素在水文地球化学领域中具有较广阔的应用前景, 但目前尚未有地下水钾同位素的系统研究。

在岩石圈, 钠、钾主要富集于硅酸盐岩矿物中, 而在碳酸盐岩矿物中含量较低<sup>[2]</sup>, 两者在地壳中的元素丰度相近<sup>[4-5]</sup>。2 种元素主要通过大陆风化过程进入水体, 是河水及地下水中的主量元素。由于二者的地球化学性质存在差异, 钾在陆生水体中的含量远低于钠, 位于 4 大主量元素 Ca、Na、Mg、K 的末位, 世界大河的钾与钠摩尔比值平均值仅为 0.16<sup>[5]</sup>, 一些地下水

比值甚至可以低至 0.000 1<sup>[6]</sup>。已有的元素地球化学手段无法解释地下水极低的 K/Na 成因。河流等水体中的 K 离子在迁移过程中, 容易吸附在沉积物、黏土表面, 同时也可进入一些黏土如伊利石的层间位置, 因此具备离子交换反应的能力<sup>[2, 7]</sup>, 然而仅根据水体中 K 含量变化难以精确识别这些过程。

硅酸盐岩风化是地下水中多种离子的重要来源, 在径流过程中, 某些离子可能被黏土矿物吸附, 在水中含量降低。目前, 表生地球化学领域已有风化、吸附等过程中 K 同位素分馏行为的报道, 以地下水为对象研究 K 同位素在上述过程中的行为有助于加深对地下水中多种元素释放及迁移转化规律的认识。本文总结近年来国内外报道的各类储库的 K 同位素组成(包括岩石圈、水圈、植物、化肥等), 阐明 K 同位素在多种水岩反应中的分馏机理, 列举 K 同位素在水文地球化学 2 个方面的已有应用, 在此基础上对 K 同位素在水文地球化学领域中的潜在应用进行了展望。

## 1 地球表层主要储库钾同位素组成

钾同位素分析试验全流程包括样品硝解、化学分离和同位素比值测定<sup>[8-9]</sup>。文献 [3] 对钾同位素的化学前处理流程、质谱测试方法进行了详细的总结, 本文不再赘述。值得注意的是, 不同研究在报道钾同位素组成时并未采用统一的相对标准物质。在研究初

期, NIST SRM 985(高纯度 KCl)、海水、全硅酸盐地球都曾用作相对标准物质<sup>[10-12]</sup>, 近期文献中报道的 K 同位素组成通常以 NIST SRM 3141a 作为标准物质, 该标准是 K 含量高达 10 000 mg/kg 的高纯 KNO<sub>3</sub> 溶液, 推荐值为  $\delta^{41}\text{K}=0\text{‰}$ <sup>[2, 8, 13]</sup>。为方便数据对比, 本文所列  $\delta^{41}\text{K}$  值均已统一为以 NIST SRM 3141a 为标准。

## 1.1 上地壳

### 1.1.1 硅酸盐岩

大陆上地壳的 K 含量为 23 244  $\mu\text{g/g}$ <sup>[5]</sup>, 前人对大陆上地壳花岗岩、页岩、黄土、河流沉积物等样品的 K 同位素组成进行了测定。花岗岩  $\delta^{41}\text{K}$  值范围为  $-0.57\text{‰} \sim -0.40\text{‰}$ <sup>[13-18]</sup>, 黄土  $\delta^{41}\text{K}$  值范围为  $-0.47\text{‰} \sim -0.35\text{‰}$ <sup>[16]</sup>, 河流沉积物的  $\delta^{41}\text{K}$  值范围为  $-0.68\text{‰} \sim -0.41\text{‰}$ <sup>[15, 18-19]</sup>。通过对组成大陆上地壳多种固相组分的 K 同位素进行统计, 前人得出大陆上地壳(upper continental crust, UCC)的  $\delta^{41}\text{K}$  平均值为  $-0.44\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ <sup>[16]</sup>, 在很多研究中这一数值被用于对比岩石圈与水圈 K 同位素组成差异, 并在质量守恒模型中用于估算全硅酸盐地球的 K 同位素组成。

### 1.1.2 碳酸盐岩

碳酸盐岩矿物中 K 含量相对较低, 前人对碳酸盐岩矿物中 K 同位素组成的报道还十分有限。灰岩样品的  $\delta^{41}\text{K}$  值较集中, 范围为  $-0.60\text{‰} \sim -0.57\text{‰}$ , 均值为  $-0.58\text{‰}$ <sup>[15, 20]</sup>; 与灰岩相比, 白云岩样品的  $\delta^{41}\text{K}$  范围更大,  $-1.0\text{‰} \sim -0.48\text{‰}$ <sup>[20]</sup>。Li 等<sup>[21]</sup>报道了生物成因的海相碳酸盐岩矿物 K 同位素比值。不同种类钙化生物  $\delta^{41}\text{K}$  值存在差异, 其中 15 个深海珊瑚样品的  $\delta^{41}\text{K}$  值范围为  $-0.72\text{‰} \pm 0.11\text{‰} \sim 0.28\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$ , 而双壳软体动物的  $\delta^{41}\text{K}$  值可以高达  $0.94\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ 。该研究表明海相生物成因的碳酸盐岩矿物  $\delta^{41}\text{K}$  值同时存在高于和低于海水  $\delta^{41}\text{K}$  值的情况, 说明海洋生物对碳酸盐岩矿物 K 同位素的控制作用较为复杂, 海洋生物成因的碳酸盐岩无法简单用于解释古海水的 K 同位素组成。

### 1.1.3 蒸发岩

在部分地区, 蒸发岩矿物溶解可能是水体中钾的来源之一。Morgan 等<sup>[10]</sup>和 Wang 等<sup>[12]</sup>报道了蒸发岩的 K 同位素组成, 发现不同蒸发岩样品的  $\delta^{41}\text{K}$  值差异较大, 其中 6 个海相蒸发岩的 K 同位素组成为  $-0.12\text{‰} \pm 0.17\text{‰} \sim 0.20\text{‰} \pm 0.17\text{‰}$ , 均值为  $0.01\text{‰}$ ; 1 个湖积蒸发岩  $\delta^{41}\text{K}$  值为  $0.55 \pm 0.1\text{‰}$ , 另外, 前人报道的蒸发岩样品中存在 1 个 K 同位素值极高的样品( $\delta^{41}\text{K}=0.76\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$ ), 前人认为其较高的  $\delta^{41}\text{K}$  值可能已经受到了变质作用的影响。

### 1.1.4 土壤

土壤的钾同位素组成是多种地球化学作用共同影响的结果, 化学风化和植物循环可能使土壤的 K 同位素组成偏轻, 而大气气溶胶的输入和吸附作用可能使土壤的 K 同位素组成偏重<sup>[22]</sup>。研究报道, 夏威夷相对湿润剖面的  $\delta^{41}\text{K}$  范围是  $-0.76\text{‰} \pm 0.08\text{‰} \sim -0.49\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ , 而干燥土壤的  $\delta^{41}\text{K}$  范围是  $-0.39\text{‰} \pm 0.10\text{‰} \sim -0.02\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ <sup>[23-24]</sup>。湿润剖面次生黏土矿物形成为主控过程, 干燥剖面吸附作用为主控过程, 二者分馏方向相异, 导致了干湿剖面  $\delta^{41}\text{K}$  值差异显著。由于化学风化、生物作用、大气输入等多种水文地球化学反应共同控制了土壤 K 同位素组成, 未来对于多过程共存情况下各组分贡献的认识和定量分析有待加强。

## 1.2 水圈

### 1.2.1 海水

根据文献报道的数据, 现代海水的  $\delta^{41}\text{K}$  范围为  $-0.01\text{‰} \pm 0.13\text{‰} \sim 0.19\text{‰} \pm 0.19\text{‰}$ <sup>[13-14, 17, 25-28]</sup>。实际上, 这一较大的变化范围是由于早期部分测试数据精度不高造成的。现在主流观点认为现代海水的 K 同位素组成较为均一。本文统计了误差值小于等于  $0.05\text{‰}$  的 16 个海水样品, 发现  $\delta^{41}\text{K}$  范围为  $0.11\text{‰} \pm 0.05\text{‰} \sim 0.15\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ <sup>[13-14, 17, 26-28]</sup>, 平均值为  $0.14\text{‰}$ , 与 Hille 等<sup>[26]</sup>报道的平均值一致。

### 1.2.2 河水

陆地水的研究主要集中在河流, 文献 [18] 统计了中国 28 条河流的  $\delta^{41}\text{K}$  范围为  $-0.44\text{‰} \sim 0.12\text{‰}$ 。本文整理了近 3 a 的文献<sup>[14, 18-19, 29]</sup>, 发现世界河水的  $\delta^{41}\text{K}$  范围为  $-0.71\text{‰} \sim 0.12\text{‰}$ 。现有文献均仅用风化作用解释了河水的 K 同位素组成。实际上, 河水  $\delta^{41}\text{K}$  的较大变化范围可能是多种水岩作用共同控制的结果, 今后还有待深入研究。

### 1.2.3 地下水

Ramos 等<sup>[30]</sup>报道了海洋孔隙水 K 同位素组成范围,  $\delta^{41}\text{K}$  为  $-1.58\text{‰} \sim 0.41\text{‰}$ , 平均值为  $-0.10\text{‰}$ 。另外, 值得注意的是, 目前关于陆地地下淡水仍无系统性的研究, 仅有的一个地下水 K 同位素数据是泰国某河流傍河浅层地下水,  $\delta^{41}\text{K}$  为  $0.09\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ <sup>[19]</sup>。笔者发现, 与该地下水样品相邻的河水样品  $\delta^{41}\text{K}$  值分别为  $-0.22\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$  和  $-0.13\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ 。地下水的  $\delta^{41}\text{K}$  高于相邻河水, 可能指示了地下水岩反应的特殊性, 其成因还有待通过采集更多的地下水样品开展深入研究。

### 1.2.4 雨水

美国夏威夷地区的 2 个雨水样品的  $\delta^{41}\text{K}$  值分别

为 $-0.21‰ \pm 0.11‰$ 和 $-0.16‰ \pm 0.07‰$ <sup>[23]</sup>, 中国内陆鄂尔多斯盆地的 2 个雨水样品的  $\delta^{41}\text{K}$  值分别为 $-0.20‰ \pm 0.03‰$ 和 $-0.16‰ \pm 0.04‰$ <sup>[31]</sup>。无论内陆还是沿海雨水的 K 同位素组成较为均一且明显低于海水, 这一特征可能指示了大陆来源的物质溶解过程。

### 1.3 其他

#### 1.3.1 植物

钾元素是植物生长过程中的关键营养元素, 不同植物体和同株植物的不同部位 K 同位素组成存在明显差异, 植物的 K 同位素跨度范围是 $-2.65‰ \sim 1.15‰$ <sup>[8, 10, 24, 32-34]</sup>。陆生植物优先富集更轻的 K 同位素<sup>[32-33]</sup>, 常见农作物(大豆、水稻和小麦等)在水培试验中植物与培养液的 K 同位素分馏程度( $\Delta_{\text{Plant-Source}}^{41}$ )最高可达 $-1.67‰$ 。同时, 对于一些作物, 如碳三和碳四植物, 植物叶片钾同位素组成与钾浓度呈现负相关关系, 且碳四植物相比于碳三植物富集更重的钾同位素值<sup>[34]</sup>。而海洋植物如海藻或依赖海盐钾肥的植物可能比海水富集更重的 K 同位素<sup>[10, 33]</sup>, 海藻与海水的 K 同位素分馏程度( $\Delta_{\text{Plant-seawater}}^{41}$ )约为 $0.43‰ \sim 0.97‰$ 。

#### 1.3.2 肥料

目前报道的农业肥料 K 同位素组成范围是 $-0.16‰ \sim 0.51‰$ <sup>[10, 19, 35]</sup>。其中, 商用氮磷钾复合肥(NPK)的  $\delta^{41}\text{K}$  值范围是 $0.04‰ \sim 0.39‰$ <sup>[10, 19, 35]</sup>; 商用氮钾复合肥(NK)的  $\delta^{41}\text{K}$  值范围是 $0.16‰ \sim 0.23‰$ <sup>[35]</sup>; 高养分复合肥磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )的  $\delta^{41}\text{K}$  值范围是 $0.04‰ \sim 0.19‰$ <sup>[35]</sup>; 硫酸钾复合肥( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )的  $\delta^{41}\text{K}$  范围是 $-0.16‰ \sim 0.51‰$ <sup>[19, 35]</sup>。这些商用钾肥的同位素组成存在差异, 但是不同国家的同种钾肥  $\delta^{41}\text{K}$  差异很小。

地球表层主要储库钾同位素组成见图 1。

## 2 水岩反应中的钾同位素分馏

### 2.1 化学风化

化学风化是控制地表元素循环的关键过程, 也是全球碳循环的重要组成部分。其重要性一方面体现为在  $\text{CO}_2$  的作用下, 围岩被分解, 控制了地球土壤的形成; 另一方面, 化学风化过程消耗  $\text{CO}_2$ , 对控制全球  $\text{CO}_2$  含量调节气候也有重要的意义<sup>[36-39]</sup>。已有大量研究表明, 水体中所含 K、Ca、Mg、Li 等元素在化学风化过程中都伴随较大的同位素分馏<sup>[40-45]</sup>。钾由于离子半径较大, 难以存在于碳酸盐岩矿物晶格中, 而是主要存在于硅酸盐岩矿物之中, 因此 K 元素循环与大陆硅酸盐风化过程联系十分紧密<sup>[2]</sup>。化学风化主要包含 2 个重要的水岩反应过程: 原生矿物的溶解与次生

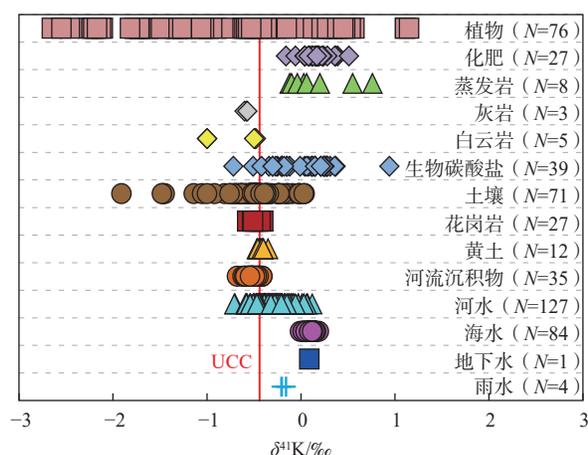


图 1 各类生物样品与地质样品的钾同位素组成

Fig. 1 Potassium isotopic compositions of biological and geological samples

注: 雨水数据来源为文献<sup>[24, 32]</sup>, 地下水文献<sup>[20]</sup>, 海水文献<sup>[14-15, 18, 26-29]</sup>, 河水文献<sup>[15, 19-20, 30]</sup>, 河流沉积物文献<sup>[16, 19-20]</sup>, 黄土文献<sup>[17]</sup>, 花岗岩文献<sup>[14-19]</sup>, 土壤文献<sup>[23-25]</sup>, 生物碳酸盐文献<sup>[22]</sup>, 白云岩文献<sup>[21]</sup>, 灰岩文献<sup>[16, 21]</sup>, 蒸发岩文献<sup>[11, 13]</sup>, 化肥文献<sup>[11, 20, 36]</sup>, 植物文献<sup>[9, 11, 25, 33-35]</sup>, 大陆上地壳(UCC)文献<sup>[17]</sup>, N 指样品个数。

黏土矿物的形成。其中原生矿物的溶解是河流 K 元素的主要来源, 而次生黏土矿物的形成过程中 K 会从液相重新进入固相。这 2 个过程中同位素分馏方向、程度及影响因素是低温 K 同位素地球化学关注的基础问题。

#### 2.1.1 硅酸盐岩矿物溶解

大量研究显示 Ca、Mg、Li 等元素在硅酸盐岩矿物溶解过程中的分馏程度有限, 均可以忽略<sup>[46-47]</sup>。对于 K 同位素在原生矿物溶解过程中的分馏行为, 现有研究还十分有限。Li 等<sup>[48]</sup>对 2 种硅酸盐岩矿物标准物质 BHVO-2 和 GSP-2 进行了硝酸溶解室内试验, 发现尽管在溶解初期(<24 h)溶液优先富集<sup>39</sup>K, 固液相之间分馏程度增加( $\Delta^{41}\text{K}_{\text{liquid-solid}} = -1.01‰ \sim -0.11‰$ ), 但随着时间增长, 这种固液相之间的同位素差值逐步降低, 逐渐趋于 0。总体而言, 考虑到仅在数小时之内同位素平衡即已快速达到, 因此硅酸盐岩矿物溶解引起的 K 同位素分馏是可以忽略的。这一结论与 Ca、Mg、Li 等元素一致。基于以上特点, 前人常利用岩石或岩石沥出液作为研究水化学演化初级阶段的液相端元。

#### 2.1.2 次生黏土矿物形成

海水普遍具有比大陆上地壳和全硅酸盐地球更高的  $\delta^{41}\text{K}$  值, 考虑到河流会携带大量风化产物进入海洋, Wang 等<sup>[12]</sup>推测大陆风化过程中发生的 K 同位素分馏是导致这种固液差异的主要原因。目前普遍认

为钾长石等硅酸盐岩矿物在非全等溶解过程中形成伊利石等次生黏土,  $^{39}\text{K}$  优先进入黏土, 使得残余液相  $\delta^{41}\text{K}$  值升高<sup>[18, 49]</sup>。Zeng 等<sup>[50]</sup> 通过第一性原理计算获得了液相  $\text{K}^+$  与伊利石间常温条件下的同位素分馏值为 0.24‰。近期有学者通过对风化土壤和河水分别开展研究, 也发现黏土矿物形成过程存在较大的同位素分馏。例如, Li 等<sup>[23]</sup> 对夏威夷某风化剖面进行观测, 分析认为黏土形成过程中  $^{39}\text{K}$  优先进入了固相, 液相与固相的钾同位素差值  $\Delta^{41}\text{K}_{\text{liquid-solid}}$  为 0.08‰ ~ 0.4‰。Li 等<sup>[19]</sup> 通过对泰国蒙河 (Mun River) 流域河水的 K 同位素进行测试, 发现河水的  $\delta^{41}\text{K}$  值普遍高于流域内岩浆岩及沉积岩的值, 认为是由于次生黏土矿物形成过程中的同位素分馏造成的。由于研究实例较少, 目前对于该过程的定量研究程度还很低。

## 2.2 吸附作用

吸附作用是一种常见的水岩反应, 水体中的悬浮物、土壤或围岩中存在的黏土矿物如伊利石、蒙脱石以及氧化物等都具备一定的吸附能力, 控制着水体 K 元素含量<sup>[1]</sup>。前人发现 Ca、Mg、Li、Ni、Zn 等元素被吸附时会发生显著的同位素分馏<sup>[51-56]</sup>。目前仅有北卡罗来纳大学 Liu Xiaoming 教授团队基于室内试验和野外观测对吸附引起的 K 同位素分馏开展了研究。Li 等<sup>[49]</sup> 利用蒙脱石和高岭土 2 种黏土矿物在实验室对一定浓度的 K 溶液进行吸附试验, 发现在吸附过程中  $^{41}\text{K}$  更易优先被吸附, 从而引起水体  $\delta^{41}\text{K}$  值降低, 计算认为平衡分馏模式的分馏系数为 1.000 75; 试验还表明, K 的吸附去除率随 pH 值增高而增大, 对应溶液的  $\delta^{41}\text{K}$  随 pH 值增高逐渐降低。在室内试验的基础上, Li 等<sup>[23]</sup> 发现夏威夷某风化剖面随着 K 的淋失, 风化产物存在  $\delta^{41}\text{K}$  值显著升高的现象; 由于土壤中可交换态的 K 占 K 总量的 35%, 因此吸附作用对该剖面 K 同位素组成有重要控制作用。吸附作用和次生黏土形成过程中钾均进入固相, 然而对于二者的比例及定量关系还需要深入研究。

## 2.3 离子交换反应

离子交换反应(阳离子交替吸附作用)是一种常见的含水介质与水体间的水岩反应, 广泛存在于地下水、河水与海水中<sup>[1-2, 30, 57-58]</sup>。钾存在于伊利石、云母等矿物层间位置, 水溶液中的  $\text{K}^+$  可以通过离子交换的形式进入黏土层间位置而被去除<sup>[57]</sup>, 而低水合能的离子如  $\text{NH}_4^+$  也可以将  $\text{K}^+$  从矿物层间通过离子交换反应置换出来, 引起水溶液中  $\text{K}^+$  浓度增大<sup>[59-60]</sup>。前人对这

2 个过程中 K 同位素的行为分别开展了研究。Taylor 等<sup>[61]</sup> 以沸石 (zeolite) 作为试验材料, 通过室内试验证明了 K 可以参与离子交换反应, 并发现该过程伴随明显的同位素分馏,  $^{41}\text{K}$  更易进入固相, 使得残余水体变轻。Kawada 等<sup>[62]</sup> 利用阳离子交换树脂, 证实了该分馏方向, 认为更重的同位素  $^{41}\text{K}$  优先进入树脂相。除了室内试验, 离子交换反应导致的 K 同位素分馏现象也在野外观测中得到验证。Ramos 等<sup>[30]</sup> 报道了 4 个大洋钻孔剖面的深海孔隙水 K 同位素组成, 发现有机物降解释放的  $\text{NH}_4^+$  间的离子交换反应是深海孔隙水的 K 来源之一, 同时伴随着显著的 K 同位素分馏。该研究通过模型拟合, 发现离子交换反应会优先释放较轻的  $^{39}\text{K}$  进入水体。目前离子交换反应引起的 K 同位素分馏程度尚无相关报道, 定量工作还有待加强。

## 3 钾同位素在水文地球化学中的应用

### 3.1 示踪硅酸盐岩风化

化学风化通过世界大河源源不断地向海洋输送各种物质, 是元素循环的重要组成部分, 同时硅酸盐岩矿物风化消耗  $\text{CO}_2$ , 在较长的时间尺度里控制着全球气候变化, 对全球碳循环有着重要的意义, 因此如何有效示踪硅酸盐岩风化, 讨论大陆风化的影响因素是研究者普遍关注的热点问题<sup>[2, 63]</sup>。近年来, 许多研究论证了钾同位素在示踪硅酸盐岩风化中具有极大优势。Li 等<sup>[18]</sup> 采集了中国大河及对应的河流沉积物样品, 发现可溶性组分明显比沉积物具有更重的  $\delta^{41}\text{K}$  值。Wang 等<sup>[29]</sup> 调查了 24 条世界大河, 发现河水样品  $\delta^{41}\text{K}$  均值为  $-0.38\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ , 24 条河流中有 17 条河流的  $\delta^{41}\text{K}$  值高于大陆上地壳 (UCC,  $-0.44\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ ), 这些河流的  $\delta^{41}\text{K}$  值差异可能并非仅仅是各流域内部岩性差异引起的, 这种同位素差异可能与化学风化中同位素分馏有关。Teng 等<sup>[14]</sup> 通过观测美国南卡罗来纳州的辉绿岩风化剖面和中国广东的花岗岩风化剖面, 发现遭受强风化的硅酸盐岩剖面的固相 K 同位素组成明显低于未风化的硅酸盐岩矿物, 同时观测到附近的河水  $\delta^{41}\text{K}$  值都相对较高。该研究通过测试残积物和液相之间的 K 同位素, 发现液-固两相间的同位素分馏程度介于 0.08‰ ~ 0.4‰, 指示了化学风化确实伴随明显的 K 同位素分馏。在最新的研究中, Li 等<sup>[19]</sup> 在泰国蒙河流域开展研究, 发现即使流域内有蒸发岩存在时, 流域的  $\delta^{41}\text{K}$  值仍然主要受到硅酸盐岩风化的控制, 进一步论证了钾同位素在岩性复杂地区示

踪硅酸盐岩风化问题中的巨大潜力。

在识别出硅酸盐岩风化的基础上,前人还发现 K 同位素与风化指标化学蚀变指数(chemical index of alteration, CIA)、风化指数(weathering index, WI)间均存在明显的相关关系。硅酸盐岩风化在研究全球碳循环及气候调控方面都有着非常重要的意义,然而现有同位素指标如 Ca、Mg、Sr、Li 等在示踪硅酸盐岩风化强度方面都具有局限性,要加深化学风化的定量研究首先需要更有力的风化示踪指标。已有研究表明,风化剖面的 K 同位素值与 CIA 呈现负相关关系, CIA 值越大,黏土占比越高,样品的  $\delta^{41}\text{K}$  值越低<sup>[14]</sup>(图 2)。Li 等<sup>[18]</sup>通过对中国主要大河进行 K 同位素测试,认为几个 CI 含量较高的样品明显受到了蒸发岩溶解的影响,除这些样品外,其余多数河水样品的  $\delta^{41}\text{K}$  值与 CIA 和 WI 之间均存在负相关关系(图 3),并指出低风化强度下  $^{39}\text{K}$  参与形成富 K 的次生黏土矿物如伊利石可能

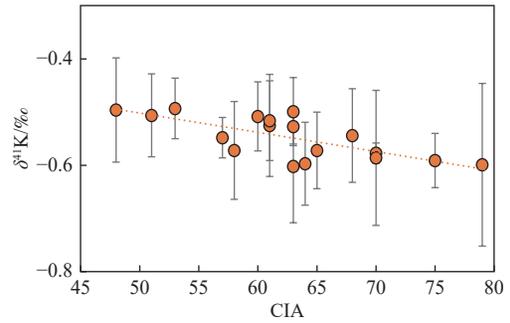


图 2 花岗岩剖面  $\delta^{41}\text{K}$  与 CIA 关系  
Fig. 2 Relationship between  $\delta^{41}\text{K}$  and CIA for weathered granites.

注:数据来自文献[15]。

是造成河水  $\delta^{41}\text{K}$  值与风化强度呈负相关关系的原因。基于以上研究, K 同位素有望成为表征硅酸盐岩风化的有力工具,为研究全球 K 元素循环及化学风化创造了条件。

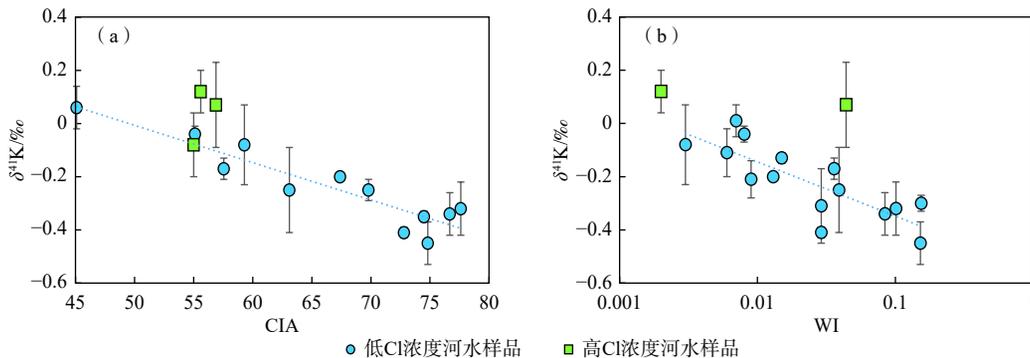


图 3 河流  $\delta^{41}\text{K}$  与 CIA 及 WI 关系图

Fig. 3 Cross-plots of  $\delta^{41}\text{K}$  in riverine dissolved loads versus

注:数据来自文献[19]。

### 3.2 示踪水体污染

人类生产生活中污染物排放可能影响天然水体水化学组分,污染溯源是水质监测、水污染治理的重要环节。农业用肥 Cl/Na 摩尔比通常为  $5\pm 1$ ,  $\text{NO}_3/\text{Na}$  摩尔比为  $7\pm 3$ ,  $\text{NO}_3/\text{K}$  摩尔比约为 4,前人常将水体的离子含量及比值与典型污染物进行对比,示踪污染源、查明污染贡献比例<sup>[64-65]</sup>。然而,在一些地区,在多种地球化学反应控制下,水体上述指标与污染物特征值差异较大,对污染溯源产生干扰,在这些地区,离子浓度及比值无法帮助识别污染源,需要更加有利的工具对水体污染进行示踪。

K 是维系植物生长的关键营养元素,为保障作物生长,农业肥料中常添加钾元素。与土壤、植物与河水相比,钾肥通常钾浓度较高,因此人类生产活动中

农业污染可能会影响水体的钾含量及其同位素组成。Li 等<sup>[18]</sup>调查了中国大河的 K 同位素组成,但是由于河流  $\text{NO}_3/\text{K}$  与河水  $\delta^{41}\text{K}$  值并未呈现明显的相关关系,因此该研究认为人类活动引入的钾对该研究中的河水钾同位素组成的影响是有限的。在近期有研究者<sup>[19]</sup>对泰国蒙河干流及其支流及附近生活污水进行调查,发现污水样品的  $\delta^{15}\text{N}$  值较高,同时  $\delta^{41}\text{K}$  值极低,可低至  $-0.74\text{‰}$ ; Mun 河主要支流 Takhong 河的低  $\delta^{41}\text{K}$  值表明其明显受到了当地生活污水排放的影响,说明河流中的 K 同位素有示踪水体污染的潜力。在近期的一项研究中,Qu 等<sup>[35]</sup>通过详细测定几种类型的钾肥的 K 同位素组成,发现不同类型的钾肥的  $\delta^{41}\text{K}$  值存在差异,钾肥中的钾同位素组成仅与钾肥类型有关。由于肥料中钾盐的主要来源为海洋沉积,与土壤和自

然水体相比,钾肥中钾含量及钾同位素值均较高,在示踪人类活动、查明农业化肥对自然水体中的影响方面潜力巨大<sup>[35]</sup>。

#### 4 结论与展望

(1)钾同位素是硅酸盐岩风化的良好示踪剂,硅酸盐岩风化过程中的同位素分馏是导致地表水与岩石圈 K 同位素差异的重要原因。基于地表水体建立的硅酸盐岩风化强度与钾同位素之间的负相关关系指示了钾同位素具有反映碳循环相关过程强度的潜力。钾是地下水主量元素,钾同位素有望用于识别地下水蕴含的风化信息,揭示 CO<sub>2</sub> 较充足的含水层中钾元素的释放及迁移转化机理。

(2)表面吸附和离子交换也会导致钾同位素分馏,然而地表水系统通常 CO<sub>2</sub> 较为充足,现有基于钾同位素的地表水研究均认为 K 元素循环主要受硅酸盐岩矿物风化控制,尚未有研究识别出多种水岩反应对 K 去除的共同控制。

目前 K 同位素在水文地球化学领域的应用还很有限,针对未来 K 同位素在水文地球化学领域的应用提出以下几点展望:

(1)雨水、含钾矿物和典型污染源是陆生水体钾同位素的控制端元,全面认识这些端元的 K 同位素组成可以服务于风化示踪和水污染溯源。在开展天然水体研究时,应该对研究区上述端元的钾同位素组成及对水体化学组分的贡献有更加全面的认识。

(2)地下水循环过程中,随着 CO<sub>2</sub> 的逐步消耗,形成次生黏土的可能性逐步下降,而不依赖于 CO<sub>2</sub> 含量的吸附作用可以持续发生。利用地下水补径排过程中的 K 同位素变化,有望定量刻画地下水漫长循环过程中多种水岩反应过程对 K 迁移转化的控制。

(3)地下水 K 元素主要来源于硅酸盐岩风化,而大多数流域通常硅酸盐岩与碳酸盐岩共存,为了全面认识流域碳循环相关过程,可考虑将钾同位素与第二主族元素钙、镁、锶等同位素联合使用,从而加深对地下水中蕴含的硅酸盐岩风化、碳酸盐岩风化、碳酸盐岩沉淀等碳循环过程的认识。

**致谢:**感谢韩贵琳教授及李晓强博士后对文章的宝贵建议!

#### 参考文献 (References) :

- [ 1 ] BERNER E K, BERNER R A. Global environment: Water, air, and geochemical cycles[M]. Princeton: Princeton University Press, 2012.

- [ 2 ] WANG Kun, LI Weiqiang, LI Shilei, et al. Geochemistry and cosmochemistry of potassium stable isotopes[J]. *Geochemistry*, 2021, 81(3): 125786.
- [ 3 ] 王昆, 李伟强, 李石磊. 钾稳定同位素研究综述[J]. *地学前缘*, 2020, 27(3): 104 - 122. [ WANG Kun, LI Weiqiang, LI Shilei. Stable potassium isotope geochemistry and cosmochemistry[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(3): 104 - 122. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 4 ] WHITE A F, SCHULZ M S, LOWENSTERN J B, et al. The ubiquitous nature of accessory calcite in granitoid rocks: Implications for weathering, solute evolution, and petrogenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(6): 1455 - 1471.
- [ 5 ] HOLLAND H D, TUREKIAN K K. Treatise on Geochemistry[M]. Elsevier, 2014.
- [ 6 ] HUFF G, WOODS L, MOKTAN H, et al. Geochemistry of groundwater and springwater in the Paskapoo formation and overlying glacial drift, south - central Alberta [R]. Energy Resources Conservation Board, ERCB/Alberta Geological Survey Open-File Report, 2012.
- [ 7 ] SPARKS D L. Environmental soil chemistry[M]. Elsevier, 2003.
- [ 8 ] LI Weiqiang, BEARD B L, LI Shilei. Precise measurement of stable potassium isotope ratios using a single focusing collision cell multi-collector ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(4): 1023 - 1029.
- [ 9 ] LI Xiaoqiang, HAN Guilin, ZHANG Qian, et al. An optimal separation method for high-precision K isotope analysis by using MC-ICP-MS with a dummy bucket[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(7): 1330 - 1339.
- [ 10 ] MORGAN L E, RAMOS D P S, DAVIDHEISER-KROLL B, et al. High-precision <sup>41</sup>K/<sup>39</sup>K measurements by MC-ICP-MS indicate terrestrial variability of δ<sup>41</sup>K[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(2): 175 - 186.
- [ 11 ] GARNER E L, MURPHY T J, GRAMLICH J W, et al. Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of potassium[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Physics Chemistry*, 1975, 79A(6): 713 - 725.
- [ 12 ] WANG Kun, JACOBSEN S B. An estimate of the bulk silicate earth potassium isotopic composition based on MC-ICPMS measurements of basalts[J]. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta*, 2016, 178: 223 – 232.
- [13] HU Yan, CHEN Xinyang, XU Yingkui, et al. High-precision analysis of potassium isotopes by HR-MC-ICPMS[J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 100 – 108.
- [14] TENG Fangzhen, HU Yan, MA Jinlong, et al. Potassium isotope fractionation during continental weathering and implications for global K isotopic balance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 278: 261 – 271.
- [15] CHEN Heng, TIAN Zhen, TULLER-ROSS B, et al. High-precision potassium isotopic analysis by MC-ICP-MS: An inter-laboratory comparison and refined K atomic weight[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(1): 160 – 171.
- [16] HUANG Tianyi, TENG Fangzhen, RUDNICK R L, et al. Heterogeneous potassium isotopic composition of the upper continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 278: 122 – 136.
- [17] MOYNIER F, HU Yan, WANG Kun, et al. Potassium isotopic composition of various samples using a dual-path collision cell-capable multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer, Nu instruments Sapphire[J]. *Chemical Geology*, 2021, 571: 120144.
- [18] LI Shilei, LI Weiqiang, BEARD B L, et al. K isotopes as a tracer for continental weathering and geological K cycling[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(18): 8740 – 8745.
- [19] LI Xiaoqiang, HAN Guilin, LIU Man, et al. Potassium and its isotope behaviour during chemical weathering in a tropical catchment affected by evaporite dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 316: 105 – 121.
- [20] WANG Xikai, LIU Xiaoming, CHEN Heng. An efficient method for high-precision potassium isotope analysis in carbonate materials[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(11): 2410 – 2419.
- [21] LI Wenshuai, LIU Xiaoming, WANG Kun, et al. Potassium phases and isotopic composition in modern marine biogenic carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 304: 364 – 380.
- [22] LI Wenshuai, LIU Xiaoming, WANG Kun, et al. Soil potassium isotope composition during four million years of ecosystem development in Hawai‘i[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 332: 57 – 77.
- [23] LI Wenshuai, LIU Xiaoming, HU Yan, et al. Potassium isotope fractionation during chemical weathering in humid and arid Hawaiian regoliths[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 333: 39 – 55.
- [24] LI Wenshuai, LIU Xiaoming, HU Yan, et al. Potassium isotopic fractionation in a humid and an arid soil-plant system in Hawai‘i[J]. *Geoderma*, 2021, 400: 115219.
- [25] SUN Yang, TENG Fangzhen, HU Yan, et al. Tracing subducted oceanic slabs in the mantle by using potassium isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 278: 353 – 360.
- [26] HILLE M, HU Yan, HUANG Tianyi, et al. Homogeneous and heavy potassium isotopic composition of global oceans[J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(23): 1740 – 1742.
- [27] WANG Kun, CLOSE H G, TULLER ROSS B, et al. Global average potassium isotope composition of modern seawater[J]. *ACS Earth Space Chemistry*, 2020, 4(7): 1010 – 1017.
- [28] ZHENG Xinyuan, CHEN Xinyang, DING Weiming, et al. High precision analysis of stable potassium (K) isotopes by the collision cell MC-ICP-MS “Sapphire” and a correction method for concentration mismatch[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37: 1273 – 1287.
- [29] WANG Kun, PEUCKER EHRENBRINK B, CHEN Heng, et al. Dissolved potassium isotopic composition of major world rivers[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 294: 145 – 159.
- [30] RAMOS D P S, MORGAN L E, LLOYD N S, et al. Reverse weathering in marine sediments and the geochemical cycle of potassium in seawater: Insights from the K isotopic composition ( $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ ) of deep-sea pore-fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 236: 99 – 120.
- [31] 姬韬韬. 砂岩含水层中锂钾元素循环与同位素变化规律——以鄂尔多斯盆地为例[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2022. [JI Taotao. Elemental cycling and isotopic variations of lithium and potassium in sandstone aquifers: A case study in the Ordos Basin[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2022. (in Chinese with English Abstract) ]
- [32] CHRISTENSEN J N, QIN Liping, BROWN S T, et al. Potassium and calcium isotopic fractionation by plants (soybean [*Glycine max*], rice [*Oryza sativa*], and wheat [*Triticum aestivum*])[J]. *ACS Earth Space Chemistry*, 2018, 2(7): 745 – 752.
- [33] LI Weiqiang. Vital effects of K isotope fractionation in organisms: Observations and a hypothesis[J]. *Acta Geochimica*, 2017, 36(3): 374 – 378.
- [34] QU Rui, HAN Guilin. Potassium isotopes in herbaceous

- plants: A potential new tool for C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> plant research [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2022, 127 (11): e2021JG006682.
- [35] QU Rui, HAN Guilin. Potassium isotopes of fertilizers as potential markers of anthropogenic input in ecosystems [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022; 1 – 5.
- [36] WALKER J C, HAYS P, KASTING J F. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1981, 86(C10): 9776 – 9782.
- [37] GAILLARDET J, DUPRÉ B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1 – 4): 3 – 30.
- [38] SOULET G, HILTON R G, GARNETT M H, et al. Temperature control on CO<sub>2</sub> emissions from the weathering of sedimentary rocks[J]. *Nature Geoscience*, 2021, 14(9): 665 – 671.
- [39] REGNIER P, RESPLANDY L, NAJJAR R G, et al. The land-to-ocean loops of the global carbon cycle[J]. *Nature*, 2022, 603(7901): 401 – 410.
- [40] TENG Fangzhen, LI Wangye, RUDNICK R L, et al. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300(1/2): 63 – 71.
- [41] TIPPER E T, LEMARCHAND E, HINDSHAW R S, et al. Seasonal sensitivity of weathering processes: Hints from magnesium isotopes in a glacial stream[J]. *Chemical Geology*, 2012, 312: 80 – 92.
- [42] POGGE VON STRANDMANN P A E, PORCELLI D, JAMES R H, et al. Chemical weathering processes in the Great Artesian Basin: Evidence from lithium and silicon isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 406: 24 – 36.
- [43] CHEN Beibei, LI Siliang, POGGE VON STRANDMANN P A E, et al. Calcium isotopes tracing secondary mineral formation in the high-relief Yalong River Basin, Southeast Tibetan Plateau[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 827: 154315.
- [44] DELLINGER M, GAILLARDET J, BOUCHEZ J, et al. Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 71 – 93.
- [45] JACOBSON A D, ANDREWS M G, LEHN G O, et al. Silicate versus carbonate weathering in Iceland: New insights from Ca isotopes[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 2015, 416: 132 – 142.
- [46] POGGE VON STRANDMANN P A E, BURTON K W, JAMES R H, et al. Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain[J]. *Chemical Geology*, 2010, 270(1/4): 227 – 239.
- [47] RYU J S, JACOBSON A D, HOLMDEN C, et al. The major ion,  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{44/42}\text{Ca}$ , and  $\delta^{26/24}\text{Mg}$  geochemistry of granite weathering at pH=1 and  $T=25^\circ\text{C}$ : Power-law processes and the relative reactivity of minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(20): 6004 – 6026.
- [48] LI Wenshuai, LIU Xiaoming, WANG Kun, et al. Lithium and potassium isotope fractionation during silicate rock dissolution: An experimental approach[J]. *Chemical Geology*, 2021, 568: 120142.
- [49] LI Wenshuai, LIU Xiaoming, HU Yan, et al. Potassium isotopic fractionation during clay adsorption[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 304: 160 – 177.
- [50] ZENG Hao, ROZSA V F, NIE N X, et al. Ab initio calculation of equilibrium isotopic fractionations of potassium and rubidium in minerals and water[J]. *ACS Earth Space Chemistry*, 2019, 3(11): 2601 – 2612.
- [51] POKROVSKY O S, VIERS J, FREYDIER R. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2005, 291(1): 291.
- [52] BRYAN A L, DONG Shuofei, WILKES E B, et al. Zinc isotope fractionation during adsorption onto Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 157: 182 – 197.
- [53] WASYLENKI L E, SWIHART J W, ROMANIELLO S J. Cadmium isotope fractionation during adsorption to Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 212 – 226.
- [54] LI Wenshuai, LIU Xiaoming. Experimental investigation of lithium isotope fractionation during kaolinite adsorption: Implications for chemical weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 284: 156 – 172.
- [55] SPIVAK BIRNDORF L J, WANG Shuijiong, BISH D L, et al. Nickel isotope fractionation during continental weathering[J]. *Chemical Geology*, 2018, 476: 316 – 326.
- [56] HUANG Kangjun, TENG Fangzhen, WEI Gangjian, et al. Adsorption-and desorption-controlled magnesium isotope fractionation during extreme weathering of basalt in Hainan Island, China[J]. *Earth Planetary Science Letters*,

- 2012, 359: 73 – 83.
- [57] GRIFFOEN J. Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater[J]. *Journal of Hydrology*, 2001, 254(1/4): 244 – 254.
- [58] CEAZAN M L, THURMAN E M, SMITH R L. Retardation of ammonium and potassium transport through a contaminated sand and gravel aquifer: The role of cation exchange[J]. *Environmental Science Technology*, 1989, 23(11): 1402 – 1408.
- [59] TEPPEN B J, MILLER D M. Hydration energy determines isoivalent cation exchange selectivity by clay minerals[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(1): 31 – 40.
- [60] RUIZ P L, KOLLURI K, HEAD GORDON T, et al. Direct exchange mechanism for interlayer ions in non-swelling clays[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 393 – 400.
- [61] TAYLOR T I, UREY H C. Fractionation of the lithium and potassium isotopes by chemical exchange with zeolites[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1938, 6(8): 429 – 438.
- [62] KAWADA K, OI T, HOSOE M, et al. Fractionation of potassium isotopes in cation-exchange chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1991, 538(2): 355 – 364.
- [63] 苟龙飞, 金章东, 贺茂勇. 锂同位素示踪大陆风化: 进展与挑战 [J]. *地球环境学报*, 2017, 8(2): 89 – 102. [GOU Longfei, Jin Zhangdong, He Maoyong. Using lithium isotopes traces continental weathering: Progresses and challenges[J]. *Journal of Earth Environment*, 2017, 8(2): 89 – 102. (in Chinese with English abstract) ]
- [64] CHETELAT B, LIU Congqiang, ZHAO Zhiqi, et al. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(17): 4254 – 4277.
- [65] ROY S, GAILLARDET J, ALLEGRE C. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(9): 1277 – 1292.

编辑: 张若琳