

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2020.4.13

## 铷同位素分析方法及研究进展

张卓盈<sup>1,2</sup>, 马金龙<sup>1,\*</sup>, 张乐<sup>1</sup>, 曾提<sup>3</sup>, 刘颖<sup>1</sup>, 韦刚健<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国科学院边缘海与大洋地质重点实验室, 广东 广州 510640

ZHANG Zhuoying<sup>1,2</sup>, MA Jinlong<sup>1,\*</sup>, ZHANG Le<sup>1</sup>, ZENG Ti<sup>3</sup>, LIU Ying<sup>1</sup>, WEI Gangjian<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Key Laboratory of Ocean and Marginal Sea Geology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

ZHANG Zhuoying, MA Jinlong, ZHANG Le, et al. Advances in rubidium isotope analysis method and applications in geological studies. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(3): 123-132

**Abstract:** Rubidium (Rb) is an alkali metal element with moderate volatility, fluid activity and high magmatic incompatibility, which is essential for tracing material provenance and providing valuable information on various geological processes. Meanwhile, <sup>87</sup>Rb is a radioactive isotope which can decay to <sup>87</sup>Sr with a long half-life ( $T_{1/2} = 4.976 \times 10^{10}$  a). Therefore, Rb-Sr dating system has been widely used to determine geological age of long-time scale. Traditionally, Rb isotopic composition (<sup>87</sup>Rb/<sup>85</sup>Rb) of geological samples are considered constant for specific geological period. However, with advances in both Rb purification technique and Rb isotopic measurement by mass spectrometry, high-precision Rb isotopic compositions can be precisely determined. And the limited data show that geological samples can have different <sup>87</sup>Rb/<sup>85</sup>Rb ratios due to isotopic fractionation during diverse geological processes. Questions still remain that whether Rb isotopic fractionation can provide additional clues for Rb tracing or affect precision of classical Rb-Sr dating method. To answer these questions, it is important to investigate  $\delta^{87}\text{Rb}$  values of major geological reservoirs, discover Rb isotopic fractionation during various geological processes and explore the relevant mechanism of the fractionation systematically. Research in these areas, however, is extremely scarce to date. In this paper, we reviewed Rb isotope studies in the past 20 years, including analytical methods and fractionation mechanism, and provide our perspectives on relevant applications in the near future. The scope of our work and main findings are as follows: (1) We summarized previous studies regarding Rb chemical purification and instrumental measurement and compared the advantages and disadvantages of these techniques to show that careful chemical pretreatment and robust instrumental determination are the prerequisites for obtaining high-precision Rb isotopic ratios; (2) We compiled data on Rb isotopic compositions of extraterrestrial samples and briefly described Rb isotope application in cosmochemistry, e.g., as a moderate volatile element, Rb isotopes are promising in constraining accretion and evolution of the inner solar system; (3) Rb isotopes show potentials in solving many geological issues, such as improving classical Rb-Sr dating system, understanding differentiation process between crust and mantle, restricting continental chemical weathering processes, and advancing our understanding of Rb

收稿日期:2019-06-28;修回日期:2020-02-27

基金项目:国家自然科学基金项目(41573003);中国科学院广州地球化学研究所 135 项目(135PY201605);同位素地球化学国家重点实验室技术研发基金项目(SKLaBIG-JY-16-2)

作者简介:张卓盈(1992—),女,博士研究生,地球化学专业。E-mail: zhangzhuoying@gig.ac.cn

\* 通信作者简介:马金龙(1976—),男,研究员,博士生导师,主要从事元素和同位素地球化学研究。E-mail:jlma@gig.ac.cn

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘,2020,27(3)

deposit formation.

**Keywords:** Rb stable isotope; Rb chemical separation; MC-ICP-MS; cosmochemical process; promising application

**摘要:** Rb 作为一个具有中度挥发性、流体活动性、在岩浆过程中呈不相容性的碱金属元素,能为各种地质过程和物质源区提供制约;同时, $^{87}\text{Rb}$  是放射性母体,Rb-Sr 定年体系在确定长时间尺度的地质体年龄方面也有广泛的应用。传统研究认为特定地质年代下 Rb 同位素比值( $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ )是一个定值,但随着分离纯化方法的改进和质谱分析精度的提高,高精度 Rb 同位素组成得以测定,其结果显示,不同地质样品存在明显的 Rb 同位素组成的差异,意味着地质过程中存在 Rb 同位素的分馏。Rb 同位素分馏能否为示踪 Rb 的地质过程提供更多有用信息,是否会对传统 Rb-Sr 定年体系产生影响,这些基础性的问题目前仍然没有答案。要回答这些问题,首先需要了解不同地质储库的 Rb 同位素组成,发现不同地质过程中的 Rb 同位素分馏,探讨其发生的控制机制。然而,这方面的研究目前还非常欠缺。文章回顾了近 20 年来国际上地球科学领域中的 Rb 同位素已有的研究,包括技术方法、分馏机理等各个方面,在此基础上对其研究前景进行展望,主要包括:(1)总结了 Rb 同位素组成测定的化学纯化及仪器测量方法,并对其优缺点进行点评,同时指出谨慎的化学前处理方法及质谱测定流程是获得高精度 Rb 同位素组成结果的基本前提;(2)收集了现有的地外样品 Rb 同位素组成数据,简述了 Rb 同位素在宇宙化学中的应用研究成果,指出 Rb 作为一个中度挥发性元素,对太阳系行星的吸积和演化过程具有重要的指示意义;(3)对 Rb 同位素在地质过程中潜在广阔的应用前景进行展望,例如完善经典的 Rb-Sr 定年体系,限定壳幔及地壳内部的分异过程,制约大陆硅酸盐岩风化,以及揭示超大型 Rb 矿的形成机制。

**关键词:** Rb 稳定同位素; Rb 化学分离; MC-ICP-MS; 宇宙化学过程; 潜在应用

**中图分类号:** P597.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2321(2020)03-0123-10

21 世纪以来,多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)及其分析技术的发展使得各种非传统稳定同位素的精确测定成为可能<sup>[1-2]</sup>。近 20 年来,各种非传统稳定同位素的研究被广泛应用到宇宙化学<sup>[3-4]</sup>、地球圈层结构<sup>[5-6]</sup>、矿床成因<sup>[7-8]</sup>、生命活动<sup>[9]</sup>、气候环境演变<sup>[10-11]</sup>等多个领域,已被越来越多的人所关注,成为地球科学领域的研究热点之一。Rb 元素具有强不相容性,中度挥发性,流体活动性<sup>[12]</sup>等特征,这些特征使得它在各个地质过程中都发挥了良好的示踪作用,而目前对于 Rb 同位素体系的研究却还相当薄弱。Rb 同位素组成的研究最早在 2002 年就已经开始<sup>[13]</sup>,但其在化学分离方法和仪器测定两方面均具有较高的挑战性,并长期未能取得重要突破,因而使得 Rb 同位素研究发展非常缓慢,到目前为止人们对 Rb 同位素体系的认知仍然十分有限,远不及 Li、Mg、Ca、Fe、Cu、Mo 等同位素体系成熟<sup>[14]</sup>。

## 1 铷元素及其同位素

铷(Rb)位于元素周期表第一主族,是一个典型的亲石分散稀有碱金属元素,在自然界中只能以+1价存在<sup>[12]</sup>。Rb 也是一个强不相容元素,在地幔中丰度仅为  $0.6 \mu\text{g}/\text{g}$ <sup>[15]</sup>,而地壳平均丰度约为  $49 \mu\text{g}/\text{g}$ ,赋存了地球上约 32.7% 的 Rb 元素。从下地壳、中地壳到上地壳,Rb 的丰度依次从  $11 \mu\text{g}/\text{g}$ ,  $65 \mu\text{g}/\text{g}$

上升到  $84 \mu\text{g}/\text{g}$ <sup>[16]</sup>,使其具有良好的示踪潜力。Rb 半凝结温度为  $800 \text{K}$ <sup>[17]</sup>,中度挥发性特征可以帮助我们理解相关的行星演化过程。在表生地质过程中,Rb 极易溶解迁移,但又非常容易被次生黏土矿物吸附<sup>[18]</sup>,化学风化过程的研究可以帮助我们了解表生 Rb 循环。此外,作为一种具有较高正电性和最大光电效应的元素,Rb 具有较高的经济价值,无论是电子器件、催化剂、特种材料、生物化学及医药等传统应用领域,还是磁流体发电、热离子转换发电、离子推进发动机、激光能转换电能装置等新应用领域,Rb 元素都显示出强劲的生命力<sup>[19]</sup>。

目前全世界对于 Rb 同位素的研究尚处于起步阶段。Rb 有 $^{85}\text{Rb}$ 和 $^{87}\text{Rb}$ 2个天然同位素,其相对丰度分别为 72.17%和 27.83%<sup>[14]</sup>。其中, $^{87}\text{Rb}$ 具有放射性,可以通过 $\beta$ 衰变形成子体 $^{87}\text{Sr}$ 。由于 $^{87}\text{Rb}$ 的半衰期很长( $T_{1/2} = 4.976 \times 10^{10} \text{a}$ )<sup>[20]</sup>,且两个同位素的丰度均较高,因此我们也可将其视为稳定同位素体系。Rb 稳定同位素的表达如下:

$$\delta^{87}\text{Rb}/\text{‰} = \left( \frac{{}^{87}\text{Rb}/{}^{85}\text{Rb}_{\text{sample}}}{{}^{87}\text{Rb}/{}^{85}\text{Rb}_{\text{SRM984}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

式(1)中 sample 代表样品的测试值,SRM 984 代表标准的测试值。参考标准采用国际上通用的标准物质 NIST SRM 984<sup>[21]</sup>。作为一个相对高质量数元素,经典的研究中通常假定 Rb 在各种地质过程中不发生分馏,地球各个地质端元 Rb 同位素比值是

一个恒定值( $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}=2.593$ )。理论上,同位素的质量分馏受控于相对质量差, $^{87}\text{Rb}$ 与 $^{85}\text{Rb}$ 的相对质量差为0.023。其相对质量差和 $^{88}\text{Sr}$ 与 $^{86}\text{Sr}$ (0.023)相近,并远高于相对质量差更小的 $^{146}\text{Nd}$ 与 $^{144}\text{Nd}$ (0.014),而后两个同位素体系在一些地质过程中都被证实存在明显的分馏<sup>[22-25]</sup>,那么自然界中的Rb同位素也应该存在一定的分馏,即其同位素比值并不是恒定值。最新的研究证明了Rb的同位素组成( $\delta^{87}\text{Rb}$ )在不同的地质样品中确实存在明显差异<sup>[26-28]</sup>,这就要求我们对Rb同位素组成存在的差异及其发生分馏的机理进行探讨,修正传统认知中存在的不足。同时,对Rb同位素的组成进行研究还有助于提高Rb-Sr定年精度,示踪Rb的来源及其在地质过程中的演化,为相关科学研究提供更多强有力的手段。

## 2 铷同位素分析方法进展

相对高的质量数和同位素间较小的相对质量差使Rb同位素分馏程度远远不及H、O、Li等轻质量数元素,所以要获得能分辨地质样品中Rb同位素组成微小变化的高精度数据,就必须建立严格的化学前处理方法并提高质谱分析精度。

### 2.1 化学前处理

地质样品的化学前处理是高精度同位素分析的前提,Rb只有两个同位素,因此不能像其他同位素比如 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在测试过程中通过监控稳定同位素比值 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 来校正仪器与化学处理过程中的质量分馏。考虑到基体元素如Na、Ca、K的存在会影响Rb同位素的测定精度,而离子交换纯化过程中回收率不足会造成显著的Rb同位素分馏<sup>[28]</sup>。因此,在开展高精度Rb同位素的测试前,要求我们在充分分离基体元素的同时保证Rb回收率接近100%,以避免基体元素的干扰和化学纯化过程Rb同位素分馏带来的影响。然而在常规的阳离子交换树脂上Rb的分配系数与其他的基体元素(如Na、Ca、K)非常接近<sup>[29-30]</sup>,尤其是具有相似地球化学性质的K元素,很难直接用一根离子交换树脂完全分离Rb元素与基体元素,因此以往的分馏方法都是结合多种离子交换柱进行Rb的分离纯化。

2002年,Waight等<sup>[12]</sup>采用AG50W-X8阳离子交换树脂与Sr-Spec树脂联用分离Rb元素。先采用AG50W-X8树脂,利用2.5 mol/L HCl分离大部分基体元素如Ti、Na、Mg、Ca、Fe和Al等,而将Rb

元素与部分K元素一起回收。将上述含Rb的溶液蒸干后重新提取上样于Sr-Spec树脂上,用3 mol/L HNO<sub>3</sub>分离样品中残留的Sr元素,从而获得不受同位素 $^{87}\text{Sr}$ 干扰的Rb纯化溶液,此方法Rb的回收率约为98%。Nebel等<sup>[20-21,26]</sup>在2005年和2011年的研究中基本沿用这个方法,然而阳离子交换树脂很难完全将基体元素与Rb分离,Rb溶液中残留的Mg、Ca和K可能会对Rb同位素测定结果产生一定的影响<sup>[28]</sup>,尤其是大量K的残留。

2017年,Pringle和Moynier<sup>[27]</sup>对Rb的化学纯化方法进行改进,采用DGA特效树脂与3根阳离子交换树脂联用来分离Rb与其他基体元素。首先利用DGA树脂去除样品中90%的Ca,接着用两根装有不同体积的AG50-X12树脂进一步去除基体元素,最后在AG50-X8树脂上实现Rb与K及其他基体元素的有效分离,此方法可以将K/Rb比大大降低( $<2$ ),从而获得高纯的Rb溶液,但整个流程需要耗费大量的树脂和淋洗酸,冗长的实验流程也可能引入额外的污染。

此外,Pin和Gannoun<sup>[31]</sup>采用Cs-Rb树脂分离样品中的Rb元素。在0.5~4 mol/L HNO<sub>3</sub>介质下Rb和Cs在Cs-Rb树脂上有较高的分配系数,在此酸度下可将Rb和Cs与其他元素分离,但是研究者并未给出明确的Rb的回收率以及基体元素残留量的多少,因此无法验证此方法在Rb同位素测定方面的可行性。

2018年张卓盈等<sup>[28]</sup>采用一根Sr-Spec树脂实现了Rb元素的纯化分离。基于Sr-Spec树脂在不同酸度下Rb与K、Ba、Sr及其他元素的分配系数有明显差异<sup>[32-34]</sup>,采用较大体积的树脂量(图1),以3 mol/L HNO<sub>3</sub>为淋洗介质,可将主要的基体元素如Na、Ca、Mg、Fe和Al等优先洗脱,然后在同一酸度下完成Rb和K的依次分离,再转换成8 mol/L HNO<sub>3</sub>接收Ba元素,最后用Milli-Q超纯水洗脱Sr元素。通过以上方法可以在一根柱上实现Rb、K、Ba和Sr与基体元素的分离,获得这四种元素接近100%的回收,可满足MC-ICP-MS对其同位素组成的测定(图2)。采用Sr-Spec树脂分离Rb的方法在节约淋洗酸体积、分离干扰元素、缩短分离周期等方面都优于传统的阳离子交换树脂方法,但是Sr-Spec树脂具有较强的记忆效应<sup>[32]</sup>,实验发现重复利用3次以上就需要更换新的树脂。

以上分析流程的详细信息见表1。

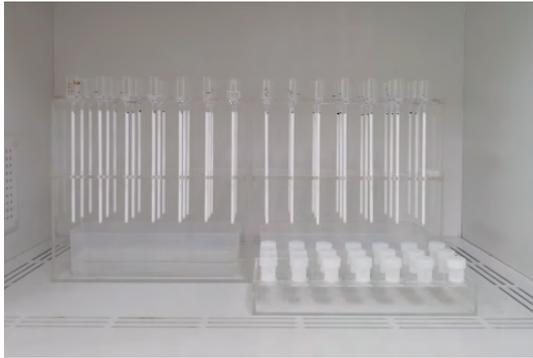


图1 Sr-Spec 树脂的离子交换柱示意图  
Fig.1 Schematic diagram of ion exchange column packed with Sr-Spec resin

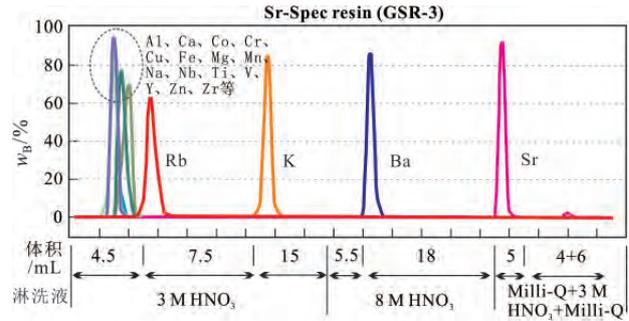


图2 以 GSR-3 为例的岩石样品在 Sr-Spec 树脂上的淋洗曲线  
Fig.2 The elution curves of rock sample GSR-3 on Sr-Spec resin

表 1 Rb 纯化流程对比

Table 1 Comparison of published Rb separation procedures

流程	树脂类型及体积	淋洗酸类型	实验流程及用量	最终残留元素	回收率	参考文献
1	AG50W-X8(8 mL)	2.5 mol/L HCl	9 mL 淋洗 3 mL 接取 Rb	Na、K、Mg、Ca 等基体元素	约 98%	[13,21,26]
	Sr-Spec 树脂 (200 μL)	3 mol/L HNO <sub>3</sub>	蒸干上步接取溶液, 提取至 1 mL 上样, 1 mL 接取 Rb			
2	DGA (1.8 mL)	1 mol/L HNO <sub>3</sub>	1 mL 上样 5 mL 接取 Rb	K/Rb<2	约 100%	[27]
	AG50-X12 (20 mL)	3 mol/L HCl	蒸干上步接取溶液, 提取至 1 mL 上样 69 mL 淋洗 50 mL 接取 Rb			
	AG50-X12 (10 mL)	3 mol/L HCl	蒸干上步接取溶液, 提取至 1 mL 上样 34 mL 淋洗 15 mL 接取 Rb			
3	AG50-X8 (1 mL)	0.5 mol/L HCl	蒸干上步接取溶液, 提取至 0.25 mL 上样 26.75 mL 淋洗 40 接取 Rb	未明	未明	[31]
	Sr-Spec 树脂 (200 μL)	2 mol/L HNO <sub>3</sub> + 0.07 mol/L HF 以及不同浓度 HNO <sub>3</sub>	收集分离 Ba、Sr、Pb 过程中含 Rb 及其他基体元素的混合液			
	Cs-Rb 树脂 (50 μL)	2 mol/L HNO <sub>3</sub> + 0.07 mol/L HF 1 mol/L HNO <sub>3</sub> 6 mol/L HNO <sub>3</sub>	取 100 μL 混合液上样 150 μL 淋洗 600 μL 淋洗 1.5 mL 接取 Rb			
4	Sr-Spec 树脂 (1.5 g)	3 mol/L HNO <sub>3</sub>	100 μL 上样 4.4 mL 淋洗 7.5 mL 接取 Rb	Na/Rb<2、Ca/Rb<4	约 100%	[28]

2.2 质谱分析

Rb 同位素组成的测定最早在热电离质谱(TIMS)上进行。相对于多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)而言,TIMS 样品分析时间间隔长,随着实验时间的推移 Rb 同位素比值会发生偏移。研究者

对 TIMS 连续两天的分析结果对比发现仪器的外部重现性较差(>1.3%, 2 SD)<sup>[12]</sup>, 这样的分析精度显然无法区分地质过程中存在的微小 Rb 同位素组成的差异。而 MC-ICP-MS 极大地提高了 Rb 同位素的分析精度(>0.06‰), 目前已成为高精度 Rb 同位

素组成测定的主要手段。

因为 Rb 只有两个同位素,而双稀释剂法只适用于含有 4 个及以上同位素的体系<sup>[35-36]</sup>。所以目前对 Rb 同位素测定过程中仪器质量歧视效应进行校正的方法主要有以下两种。

(1) 外标元素加入法。因为 Rb 与 Zr 的相对原子质量相近,前人在测定 Rb 同位素比值时定量加入已知比值的 Zr 标准溶液,同步检测 Zr 元素各个质量数的信号,利用 Zr 同位素比值校正 Rb 同位素在质谱测量过程中的质量歧视效应<sup>[12,21,26]</sup>。2005 年,Neubel 等<sup>[21,26]</sup> 对比采用<sup>91</sup>Zr/<sup>90</sup>Zr、<sup>92</sup>Zr/<sup>90</sup>Zr 和<sup>94</sup>Zr/<sup>90</sup>Zr 进行质量歧视校正的结果,发现采用<sup>92</sup>Zr/<sup>90</sup>Zr 校正 Rb 同位素组成的外部重现性相对较好,但即使采用<sup>92</sup>Zr/<sup>90</sup>Zr 对 Rb 同位素组成进行校正,仪器的外部重现性也仅有 0.2‰~0.5‰,这可能是由于 Rb 和 Zr 的离子半径、电荷、电离能力等不同所引起的<sup>[12]</sup>,此外 Zr 的加入也是一种潜在的基体干扰,还会在仪器中产生记忆效应,对 Rb 同位素组成的高精度测定而言,标准 Zr 溶液的加入可能不是目前最理想的方法。

(2) 使用标准-样品-标准分析模式 (SSB)。SSB 模式是假定在 MC-ICP-MS 进行同位素比值测试期间所选择的标准溶液与待测样品溶液的质量歧视效应等同,从而利用标准溶液的测试结果来校正样品测试过程中的质量歧视效应。为了尽可能达到以上理想的条件,SSB 法不但要求样品的化学前处理过程中能有效地分离 Rb 与基体元素,而且要求 Rb 的回收率接近 100% 从而避免化学处理过程中带来的同位素分馏,此外也要求我们在仪器测试过程中尽可能保持标准溶液与样品溶液测试条件的一致性,比如测试时离子强度、溶液酸度、基体元素的匹配以及清洗时间的恒定等等<sup>[23,37]</sup>。在上述条件中,基体元素的影响最难控制,主要是由于不同地质样品基体复杂,纯化分离后的 Rb 溶液中的残留基体元素也各有不同,不同的基体元素可能对 Rb 同位素的准确测定产生较大影响,如实验发现当 Rb 溶液中 Na 或 Ca 或 K 过多时,即 Na/Rb、Ca/Rb 和 K/Rb 分别大于 2、4 和 25 时,Rb 同位素的测定结果明显超过了分析误差<sup>[28]</sup>。Pringle 和 Moynier<sup>[27]</sup> 以及张卓盈等<sup>[28]</sup> 均采用 SSB 法,获得的地质样品的 Rb 同位素组成测定的外部重现性均可达到 0.06‰,这一分析精度远高于 Zr 标准溶液加入法,或将成为测定 Rb 同位素组成过程中校正仪器质量歧视效应

的主要方法。

质谱测定 Rb 同位素方法的详细信息见表 2。

表 2 质谱测定 Rb 同位素方法对比  
Table 2 Method comparison for Rb isotope measurement by mass spectrometry

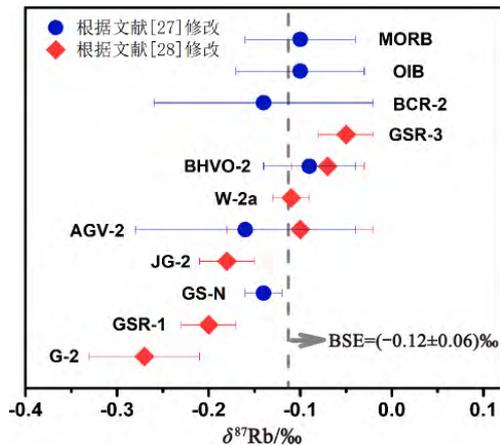
仪器	仪器分馏校正方法	精度(2 SD)	参考文献
VG Sector 54 TIMS		1.3%	[13]
VG Axiom MC-ICP-MS	外标元素加入法	0.5%	[13]
Micromass IsoProbe MC-ICP-MS	外标元素加入法	0.5‰~0.2‰	[21,26]
Neptune Plus MC-ICP-MS	SSB	0.25‰~0.06‰	[27-28]

### 3 地质样品及地外样品的铷同位素组成

#### 3.1 地质样品

2005 年,Neubel 等<sup>[21]</sup> 选取一系列天然地质样品(钾长石、岛弧玄武岩、花岗岩、白云母、硬砂岩)进行分析,认为 Rb 同位素在地球样品中基本不存在分馏,但这一认识受限于当时的分析精度和所分析的样品数量。2017 年,Pringle 和 Moynier<sup>[27]</sup> 认为地质样品 Rb 同位素组成仅在很窄的范围内变化,即使是 Rb 含量相差 2 个数量级的花岗岩(GS-N)和大洋中脊玄武岩(MORB),Rb 同位素组成也没有明显的差异,分别是 $(-0.14 \pm 0.02)\%$ 和 $(-0.10 \pm 0.06)\%$ 。所以他们根据几个标样的 $\delta^{87}\text{Rb}$  平均值估算了硅酸盐地球的 $\delta^{87}\text{Rb}_{\text{BSE}} = (-0.12 \pm 0.06)\%$  (2 SD)。2018 年,张卓盈等<sup>[28]</sup> 发现地质样品 Rb 同位素组成的差异比 Pringle 和 Moynier<sup>[27]</sup> 认为的 $-0.14\%$ 到 $-0.09\%$ 大得多,7 个地质样品的 Rb 同位素组成从 $-0.27\%$ 变化到 $-0.05\%$ ,其中玄武岩(BHVO-2 和 GSR-3) $\delta^{87}\text{Rb}$  平均值为 $-0.06\%$ ,安山岩(AGV-2)和辉绿岩(W-2a)的 $\delta^{87}\text{Rb}$  分别为 $(-0.10 \pm 0.06)\%$ 和 $(-0.11 \pm 0.02)\%$ ,3 个花岗岩(G-2、JG-2、GSR-1)的 $\delta^{87}\text{Rb}$  平均值为 $-0.22\%$ 。这些样品的 $\delta^{87}\text{Rb}$  值从基性岩到酸性岩呈现弱的偏轻趋势,说明地球样品的 Rb 同位素组成并不是完全均一的(图 3),而控制 Rb 同位素组成变化的因素

目前还并不十分清楚, 尚需加以更多的探讨。



误差棒反映的是仪器的长期重现性(2 SD)。

图3 地球样品的  $\delta^{87}\text{Rb}$  值

Fig.3 The  $\delta^{87}\text{Rb}$  values of terrestrial reference materials

### 3.2 地外样品

太阳系内部挥发性元素的丰度变化对类地行星的吸积和演化过程具有重要的指示意义, 但太阳系内部物质挥发性元素变化的原因尚存在争议<sup>[38]</sup>。而 Rb 是解决上述问题的理想元素之一。首先, Rb 是一个中度挥发性元素, 在 800 K 的温度条件下会发生 50% 的亏损<sup>[17]</sup>, 而行星演化过程中往往伴随着显著的温度变化, 理论上在蒸发或冷凝过程中 Rb 能产生显著的同位素分馏。其次,  $^{87}\text{Rb}$  属于长时间尺度的放射性衰变同位素, Rb-Sr 体系可以对地球和其他行星各储库的演化提供制约。同时, Rb 和 Sr 具有相似的不相容性, 但 Sr 比 Rb 更难挥发 ( $T_c = 1455\text{ K}$ ), Rb/Sr 比值可以作为衡量元素挥发性亏损程度的有力指标<sup>[39]</sup>。基于以上特征, 2005 年 Nebel 等<sup>[21]</sup> 分析了撞击熔体、玻陨石等经历过高温过程的样品, 在 Rb 同位素分析精度只有  $\pm 0.5\%$  的情况下, 没有发现明显的同位素分馏。

2011 年, Nebel 等<sup>[26]</sup> 又选取包括碳质球粒陨石、普通球粒陨石、顽火辉石质球粒陨石以及 Rumuruti 球粒陨石在内的 17 个球粒陨石的 Rb 同位素组成进行测试。尽管 Rb 同位素分析精度有所提高 ( $0.2\%$ ), 但研究者将分析结果与地球样品的 Rb 同位素组成 ( $\delta^{87}\text{Rb} = 0$ )<sup>[21, 26]</sup> 进行对比发现大部分陨石 Rb 同位素组成和硅酸盐地球的 Rb 同位素组成几乎一致。根据原始碳质球粒陨石的难熔元素丰度估算 BSE 的 Rb 大约挥发了 90%, 然而理论计算显示, 在开放体系中 Rb 元素挥发或者冷凝 90% 时残留组分和挥发组分之间的 Rb 同位素差异可高

达  $10\% \sim 30\%$ <sup>[40]</sup>, 而实际在陨石中测得的 Rb 同位素比值的变化比理论计算至少小了一个数量级。研究者认为陨石和 BSE 的 Rb 同位素组成之间没有显著差异说明在 BSE 中“缺失”的 Rb 及与 Rb 类似的挥发性元素, 经历的并不是简单的地球不完全蒸发/冷凝过程<sup>[26]</sup>。一种解释是挥发性元素高度亏损的早期地球不断吸积未发生挥发性亏损物质, 使 Rb 同位素不断发生混合, 使现今 BSE 与陨石的 Rb 同位素组成比较接近。研究者利用具有相似冷凝温度的 Rb 和 Pb 来制约地球发生挥发性亏损的时间, 其中 Pb 在 BSE 中的亏损程度可高达 98%。Rb 和 Pb 的丰度以及 U-Pb、Rb-Sr 同位素定年数据显示地球挥发性物质的增加和地球核-幔最后达到平衡的时间比较接近, 由此认为硅酸盐地球第二次 Pb 亏损与核-幔最后达到平衡有关。第二次 Pb 亏损的时间大约为太阳系形成以后的 110 Ma, 这个模型支持大撞击事件将大部分挥发性元素 (Rb, Pb) 运送到地球, Pb 进入地核被储存起来, 而 Rb 元素却被不断吸进 BSE, 并参与 BSE 的 Rb 同位素组成改造。

2017 年, Pringle 和 Moynier<sup>[27]</sup> 对 Rb 纯化方法进行了改进, 实现了 Rb 与主要基体元素的分离, 尤其是 K 元素。基于上述的 Rb 化学纯化方法, 研究者获得了更高精度 ( $0.06\%$ ) 的 Rb 同位素组成结果, 并分析了更多的样品, 除了地球火成岩 (玄武岩、安山岩、花岗岩) 和球粒陨石 (碳质球粒陨石、普通球粒陨石、顽火辉石质球粒陨石) 以外, 还分析了无球粒陨石 (钙长辉长无球粒陨石、钛辉无球粒陨石)、和阿波罗月球样本 (月海玄武岩、碱性岩套)。分析结果显示不同类型的样品 Rb 同位素组成有较为明显的差异并给予了可能的解释: (1) 地球样品 Rb 同位素组成相对均一, 估算硅酸盐地球 Rb 同位素组成 ( $\delta^{87}\text{Rb}_{\text{BSE}}$ ) 为  $(-0.12 \pm 0.06)\%$  (2 SD)。 (2) 碳质球粒陨石的  $\delta^{87}\text{Rb}$  与 Rb/Sr 之间存在正相关关系。如果 Rb 同位素与元素含量的变化主要由蒸发或者冷凝过程造成, 则可以用瑞利分馏原理来给予理论解释。在瑞利分馏条件下碳质球粒陨石本该产生  $^{87}\text{Rb}$  的富集, 并伴随 Rb 元素损失的情况, 但在实际的样品中却显示了随着 Rb/Sr 比值的降低, 碳质球粒陨石的  $\delta^{87}\text{Rb}$  值偏轻的趋势, 这与由蒸发引起的挥发性元素丰度变化的预期效果相反。类似地, Zn 同位素体系也呈现出这样的趋势<sup>[41-42]</sup>。Rb 和 Zn 同位素异常性的耦合说明碳质球粒陨石中挥发性元素的丰度及同位素变化并不是由蒸发或者冷凝造成

的,可能是包含了难熔元素的前体物质与富含挥发性组分混合的产物。(3)普通球粒陨石是所有陨石中具有最轻  $\delta^{87}\text{Rb}$  值的样品,与 2011 年 Nebel 等<sup>[26]</sup>的结果一致,Pringle 和 Moynier<sup>[27]</sup>认为可能是由变质作用或者形成普通球粒陨石的储库差异造成的。(4)无球粒陨石相对于球粒陨石而言强烈富集重 Rb 同位素,表明挥发分亏损的过程可能会使 Rb 同位素组成偏重。而其中一个在地球上发现的无球粒陨石 SAH 99555 的  $\delta^{87}\text{Rb}$  为 0.12‰,这个样品的 Rb-Sr 体系和其他高度亲铁的元素已受到干扰<sup>[43-44]</sup>,所以这个样品的 Rb 同位素比值可能受到了风化作用的影响,原来的同位素信息被地质作用所覆盖。此外,实验发现将陨石样品加热到约 900 °C 发生热变质作用后<sup>[45-46]</sup>,其  $\delta^{87}\text{Rb}$  值可以偏重到千分之几,再一次印证挥发分亏损会使残留样品 Rb 同位素比值偏重。(5)月球样品比 BSE 的 Rb 同位素组成略重, $\delta^{87}\text{Rb}_{\text{Moon-BSE}} = (0.17 \pm 0.13)\text{‰}$  (2 SD)。月岩样品的 Rb/Sr 比值与  $\delta^{87}\text{Rb}$  的数据显示,随着 Rb/Sr 比值的降低, $\delta^{87}\text{Rb}$  值逐渐偏重,暗示了月岩 Rb 同位素组成偏重可能是受到挥发性亏损的影响。但是无论是大碰撞还是岩浆海阶段都足以达到 Rb 发生挥发性亏损的温度,从而导致较大的同位素分馏。实际未发现明显分馏的可能解释是 Rb 和其他挥发性元素(如 K 元素)在大撞击过程中或者在忒伊亚吸积早期被蒸发,随后原始月球开始吸积地球产生的挥发性组分,这一过程将导致同位素组成的变化<sup>[20,47]</sup>。

#### 4 Rb 同位素应用展望

目前 Rb 同位素的研究主要集中在太阳系行星挥发性元素的丰度变化以及行星的吸积和演化等方面,针对地球上 Rb 同位素组成变化及相应分馏机理的研究尚未开展。与 Rb 同族的 Li 和 K 等碱金属元素在海水<sup>[48-49]</sup>、火成岩<sup>[49-52]</sup>等不同的地质储库表现出明显的不均一性。测定 Rb 在地球主要储库的同位素组成,探究对应的分馏机理,是利用 Rb 同位素进行示踪和解析物质来源的重要前提。

Rb-Sr 定年体系作为地质年代学中最经典的体系之一<sup>[53-54]</sup>,广泛使用于地质年龄测定、地球岩浆冷却速率、变质和热液事件乃至早期太阳系演化等方面的研究。Rb-Sr 定年的精度受 Rb 衰变常数精度影响,而衰变常数  $\lambda$  的确定依赖于高精度 Rb 同位素组成的测定。Rb 同位素测定精度的提高将帮助我们修

正经典 Rb-Sr 定年体系。Nebel 等<sup>[20]</sup>在 2011 年重新测定 Rb 的衰变常数为  $\lambda^{87}\text{Rb} = 1.393 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ ,修正 Rb-Sr 定年半衰期为  $T_{1/2} = 4.976 \times 10^{10} \text{ a}$ ,使许多使用早期推荐值  $\lambda^{87}\text{Rb} = 1.42 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ <sup>[53]</sup>的定年结果偏年轻了约 2%。随着 Rb 同位素分析精度的提高,Rb-Sr 定年体系也将进一步被完善,这将为各种地质过程的示踪提供更精准的制约。

由于 Rb 的强不相容性,在内生地质过程中,如壳幔分异及地壳内部的分异,可能导致 Rb 同位素发生分馏。根据目前已报道的地质样品 Rb 同位素组成的变化推测<sup>[27-28]</sup>,地球样品的 Rb 同位素组成并不是完全均一的。此外,对地壳、地幔等不同端员的 Rb 同位素组成进行研究可以更好地为岩浆过程中可能发生的同化混染、岩浆混合等作用提供限定。

表生地球化学过程是同位素发生分馏的重要场所,化学风化、土壤形成、搬运沉积、大气过程都可能产生比内生地质过程更大的分馏。Rb、K 和 Li 是位于同一主族的碱金属元素,而 Li 同位素已被广泛应用到表生风化和环境演变中<sup>[10,55-58]</sup>,K 同位素在揭示硅酸盐岩风化强度方面也展现出广阔的前景<sup>[59]</sup>。由于  $^6\text{Li}$  与  $^7\text{Li}$  之间存在较大扩散速率的差异, $\delta^7\text{Li}$  的变化常常受到动力学控制,同时地壳物质的 Li 同位素组成也存在一个较大的变化区间,应用  $\delta^7\text{Li}$  作为示踪指标时需要慎重考虑动力学因素和研究区地质环境<sup>[60-62]</sup>。就当前的研究而言,Rb 和 K 的大陆硅酸盐岩同位素组成的变化范围小<sup>[27,63]</sup>,在指示全球大范围的硅酸盐岩风化时可以忽略局部地质环境的干扰。此外,Rb 作为一种微量元素,相对于 K 而言可能对化学风化过程更为敏感,综合以上情况,Rb 作为一个价态单一、主要赋存在硅酸盐岩矿物中的元素,有望成为示踪低温地球化学过程的有力指标,补充 K 和 Li 同位素体系,共同制约大陆硅酸盐岩风化过程。

此外,随着新兴产业和先进工业的发展,Rb 在新能源、新材料、新医药、环境保护和国防军工等方面发挥着越来越重要的作用,已成为我国非常重要的战略资源<sup>[19,64-65]</sup>,亟待对其进行更深入地探测。近年来相继探明的新疆和田县白龙山超大型 Li-Rb 矿床<sup>[66]</sup>,广东河源天堂山超大型独立铷矿床<sup>[67]</sup>极大地丰富了我国的 Rb 资源。目前我们对 Rb 矿中 Rb 的来源、不同来源的贡献、Rb 矿的富集机制等问题的理解都只停留在定性阶段,而 Rb 同位素组成研究是解决 Rb 矿资源中 Rb 的来源和富集机制的

最佳研究手段,有望为 Rb 矿资源中 Rb 的来源提供强有力的制约,为 Rb 矿床形成机制的深入认识提供依据。

## 5 结语

Rb 同位素是较新的同位素体系,早期因受到分析方法和仪器分析精度的制约,发展程度远远不及其他同位素体系(如 Li 和 K),但 Rb 元素的地球化学性质使它在各种地质过程中都有独特的价值。随着分析精度的提高,区别地球和地外样品的 Rb 同位素组成成为可能,使 Rb 同位素组成具有良好的应用前景。为弥补对 Rb 同位素体系认知的空白,需要开展更多的工作来提高 Rb-Sr 定年的精度,测定各种储库的同位素组成,掌握相应的分馏机制,将 Rb 同位素组成应用到行星演化、表生地质过程、矿床形成等重要的地质问题中去。

感谢涂湘林高级工程师对本文流程标定和仪器测试工作的支持;感谢审稿专家对本文提出的宝贵意见,为进一步提高稿件质量提供了帮助。

## 参考文献

- [1] HALLIDAY A N, LEE D C, CHRISTENSEN J N, et al. Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1995, 146/147: 21-33.
- [2] REHKÄMPER M, SCHÖNBÄCHLER M, STIRLING C H. Multiple collector ICP-MS: introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities [J]. Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis, 2001, 25: 23-40.
- [3] ELARDO S M, SHAHAR A. Non-chondritic iron isotope ratios in planetary mantles as a result of core formation[J]. Nature Geoscience, 2017, 10: 317-321.
- [4] GERBER S, BURKHARDT C, BUDDE G, et al. Mixing and transport of dust in the early solar nebula as inferred from titanium isotope variations among chondrules[J]. The Astrophysical Journal Letters, 2017, 841(L17): 1-7.
- [5] ZHU X K, GUO Y, WILLIAMS R J P, et al. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 200(1/2): 47-62.
- [6] LI S G, YANG W, KE S, et al. Deep carbon cycles constrained by a large-scale mantle Mg isotope anomaly in eastern China[J]. National Science Review, 2017, 4(1): 111-120.
- [7] LARSON P B, MAHER K, RAMOS F C, et al. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments[J]. Chemical Geology, 2003, 201(3/4): 337-350.
- [8] MARKL G, BLANCKENBURG F V, WAGNER T. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(12): 3011-3030.
- [9] STYLO M, NEUBERT N, WANG Y H, et al. Uranium isotopes fingerprint biotic reduction[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(18): 5619-5624.
- [10] SUN H, XIAO Y L, GAO Y J, et al. Rapid enhancement of chemical weathering recorded by extremely light seawater lithium isotopes at the Permian-Triassic boundary[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 115: 3782-3787.
- [11] LYONS T W, REINHARD C T, PLANAVSKY N J. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. Nature, 2014, 506: 307-315.
- [12] White W M, Casey W H, Marty B, et al. Encyclopedia of geochemistry: a comprehensive reference source on the chemistry of the Earth[M]. Cham, Switzerland: Springer International Publishing AG, Part of Springer Nature, 2018: 1316-1318.
- [13] WAIGHT T, BAKER J, WILLIGERS B. Rb isotope dilution analyses by MC-ICPMS using Zr to correct for mass fractionation: towards improved Rb-Sr geochronology? [J]. Chemical Geology, 2002, 186(1/2): 99-116.
- [14] TENG F Z, DAUPHAS N, WATKINS J M. Non-traditional stable isotopes: retrospective and prospective[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2017, 82: 1-26.
- [15] MCDONOUGH W F. Treatise on geochemistry: compositional model for the Earth's core[M]. Amsterdam: Elsevier, 2014: 559-577.
- [16] RUDNICK R L, GAO S. Treatise on geochemistry: composition of the continental crust[M]. Amsterdam: Elsevier, 2014: 1-51.
- [17] LODDERS K. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements[J]. The Astrophysical Journal, 2003, 591: 1220-1247.
- [18] NESAITT H W, MARKOVICS G, PRICE R C. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44: 1659-1666.
- [19] 张霜华. 浅谈拓宽我国铷铯的应用领域[J]. 新疆有色金属, 1998, 2: 43-47.
- [20] NEBEL O, SCHERER E E, MEZGER K. Evaluation of the <sup>87</sup>Rb decay constant by age comparison against the U-Pb system[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 301(1/2): 1-8.
- [21] NEBEL O, MEZGER K, SCHERER E E, et al. High preci-

- sion determinations of  $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$  in geologic materials by MC-ICP-MS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 246(1/2/3): 10-18.
- [22] MOYNIER F, AGRANIER A, HEZEL D C, et al. Sr stable isotope composition of Earth, the Moon, Mars, Vesta and meteorites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300(3/4): 359-366.
- [23] MA J L, WEI G J, LIU Y, et al. Precise measurement of stable neodymium isotopes of geological materials by using MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(12): 1926-1931.
- [24] LIU H C, YOU C F, ZHOU H Y, et al. Effect of calcite precipitation on stable strontium isotopic compositions: Insights from riverine and pool waters in a karst cave[J]. *Chemical Geology*, 2017, 456: 85-97.
- [25] SHALEV N, GAVRIELI I, HALICZ L, et al. Enrichment of  $^{88}\text{Sr}$  in continental waters due to calcium carbonate precipitation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 459: 381-393.
- [26] NEBEL O, MEZGER K, WESTRENNEN V W. Rubidium isotopes in primitive chondrites: constraints on Earth's volatile element depletion and lead isotope evolution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 305(3/4): 309-316.
- [27] PRINGLE E A, MOYNIER F. Rubidium isotopic composition of the Earth, meteorites, and the Moon: evidence for the origin of volatile loss during planetary accretion[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 473: 62-70.
- [28] ZHANG Z Y, MA J L, ZHANG L, et al. Rubidium purification via a single chemical column and its isotope measurement on geological standard materials by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(2): 322-328.
- [29] STRELOW F W E. An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients[J]. *Analytical Chemistry*, 1960, 32: 1185-1188.
- [30] STRELOW F W E, RETHEMEYER R, BOTHMA C J C. Ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin[J]. *Analytical Chemistry*, 1965, 37: 106-111.
- [31] PIN C, GANNOUN A. Integrated extraction chromatographic separation of the lithophile elements involved in long-lived radiogenic isotope systems (Rb-Sr, U-Th-Pb, Sm-Nd, La-Ce, and Lu-Hf) useful in geochemical and environmental sciences[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(4): 2411-2417.
- [32] PIN C, BASSIN C. Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials[J]. *Analitica Chimica Acta*, 1992, 269: 249-255.
- [33] JAKOPIĆ R, BENEDIK L. Tracer studies on Sr resin and determination of  $^{90}\text{Sr}$  in environmental samples[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2005, 52: 297-302.
- [34] YOBREGAT E, FITOUSSI C, BOURDON B. A new method for TIMS high precision analysis of Ba and Sr isotopes for cosmochemical studies[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(7): 1388-1399.
- [35] DODSON M H. A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique: Part I. General first-order algebraic solutions[J]. *Journal of Scientific Instruments*, 1963, 40: 289-295.
- [36] SIEBERT C, NÄGLER T F, KRAMERS J D. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2001, 2: 1032-1047.
- [37] FIETZKE J, EISENHAEUER A. Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(8): 1-6.
- [38] PALME H, LODDERS K, JONES A. Treatise on geochemistry: cosmochemical estimates of mantle composition[M]. Amsterdam: Elsevier, 2003: 1-38.
- [39] HALLIDAY A N, PORCELLI D. In search of lost planets—the paleocosmochemistry of the inner solar system[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 192: 545-559.
- [40] CASSEN P. Models for the fractionation of moderately volatile elements in the solar nebula[J]. *Meteoritics and Planetary Science*, 1996, 31: 793-806.
- [41] LUCK J M, OTHMAN D B, ALBARÈDE F. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: early solar nebula reservoirs and parent-body processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22): 5351-5363.
- [42] PRINGLE E A, MOYNIER F, BECK P, et al. The origin of volatile element depletion in early solar system material: clues from Zn isotopes in chondrules[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 468: 62-71.
- [43] RICHES A J V, DAY J M D, WALKER R J, et al. Rhenium-osmium isotope and highly-siderophile-element abundance systematics of angrite meteorites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 353-354: 208-218.
- [44] HANS U, KLEINE T, BOURDON B. Rb-Sr chronology of volatile depletion in differentiated protoplanets: BABI, ADOR and ALL revisited[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 374: 204-214.
- [45] BECK P, GARENNE A, QUIRICO E, et al. Transmission infrared spectra (2-25  $\mu\text{m}$ ) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV-CK, CR, C2 ungrouped): mineralogy, water, and asteroidal processes[J]. *Icarus*, 2014, 229: 263-277.

- [46] NAKATO A, BREARLEY A J, NAKAMURA T, et al. PCA 02012: a unique thermally metamorphosed carbonaceous chondrite[C]//Proceedings of the 44th Lunar and Planetary Science Conference. Houston, America, 2013; A2078.
- [47] WANG K, JACOBSON S B. Potassium isotopic evidence for a high-energy giant impact origin of the Moon[J]. *Nature*, 2016, 538: 487-491.
- [48] MILLOT R, PETELET-GIRAUD E, GUERROT C, et al. Multi-isotopic composition ( $\delta^7\text{Li}$ - $\delta^{11}\text{B}$ - $\delta\text{D}$ - $\delta^{18}\text{O}$ ) of rainwaters in France: origin and spatio-temporal characterization [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(10): 1510-1524.
- [49] HU Y, CHEN X Y, XU Y K, et al. High-precision analysis of potassium isotopes by HR-MC-ICPMS[J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 100-108.
- [50] ELLIOTT T, JEFFCOATE A, BOUMAN C. The terrestrial Li isotope cycle: light-weight constraints on mantle convection[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 220(3/4): 231-245.
- [51] TENG F Z, RUDNICK R L, MCDONOUGH W F, et al. Lithium isotopic systematics of A-type granites and their mafic enclaves: further constraints on the Li isotopic composition of the continental crust [J]. *Chemical Geology*, 2009, 262(3/4): 370-379.
- [52] WANG K, 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.
- [53] STELGER R H, JÄGER E. Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1977, 36: 359-362.
- [54] MCCULLOCH M T, WASSERBURG G J. Sm-Nd and Rb-Sr chronology of continental crust formation[J]. *Science*, 1978, 200: 1003-1011.
- [55] CLERGUE C, DELLINGER M, BUSS H L, et al. Influence of atmospheric deposits and secondary minerals on Li isotopes budget in a highly weathered catchment, Guadeloupe (Lesser Antilles)[J]. *Chemical Geology*, 2015, 414: 28-41.
- [56] DELLINGER M, GAILLARDET J, BOUCHEZ J, et al. Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 401: 359-372.
- [57] HUH Y, CHAN L H, CHADWICK O A. Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2004, 5(9): 1-22.
- [58] TENG F Z, LI W Y, 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.
- [59] LI S L, LI W Q, 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: 8740-8745.
- [60] DELLINGER M, BOUCHEZ J, GAILLARDET J, et al. Tracing weathering regimes using the lithium isotope composition of detrital sediments[J]. *Geology*, 2017, 45(5): 411-414.
- [61] JEFFCOATE A B, ELLIOTT T, KASEMANN S A, et al. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(1): 202-218.
- [62] LUNDSTROM C C, CHAUSSIDON M, HSUI A T, et al. Observations of Li isotopic variations in the Trinity Ophiolite: evidence for isotopic fractionation by diffusion during mantle melting [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(3): 735-751.
- [63] MORGAN L E, RAMOS D P S, DAVIDHEISER-KROLL B, et al. High-precision  $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$  measurements by MC-ICP-MS indicate terrestrial variability of  $\delta^{41}\text{K}$ [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(2): 175-186.
- [64] 李静萍, 许世红. 长眼睛的金属铯和铷[J]. *化学世界*, 2005, 2: 85-107.
- [65] 洪丽芳, 付利波, 苏帆, 等. 生长素对烟株中钾的分配和积累的影响[J]. *作物学报*, 2003, 29(3): 457-461.
- [66] 王核, 李沛, 马华东, 等. 新疆和田县白龙山超大型伟晶岩型锂铷多金属矿床的发现及其意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2017, 41(6): 1053-1062.
- [67] 贾宏翔. 广东省龙川县天堂山锡多金属矿床地质地球化学特征和成因[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016: 1-86.