

镁同位素示踪大陆风化:进展与挑战

李臣子^{1,2},金章东^{1*}, 苟龙飞^{3,1},徐阳^{1,2},张飞¹ 1.中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室,西安 710061 2.中国科学院大学,北京 100049 3.长安大学 土地工程学院,西安 710068

摘 要:大陆风化制约着地表物质循环及其从陆地向湖泊/海洋的迁移,并通过消耗大气 CO₂ 调节不同 时间尺度的全球碳循环和气候变化,因此如何有效示踪大陆风化是地球表生过程研究的重要科学问题之 一。镁(Mg)无化合价变化,不涉及氧化还原作用,主要赋存于硅酸盐岩和碳酸盐岩中,并且在表生 地质过程中 Mg 同位素通常会发生显著的同位素分馏,这些优势赋予 Mg 同位素体系具备示踪大陆风化 的广阔潜力。随着质谱技术的不断提高,高精度 Mg 同位素分析技术经历了快速且成熟的发展,并在示 踪大陆风化作用研究中得到了广泛的应用。然而,风化体系中 Mg 的来源和同位素分馏的制约要素争议 颇多,尚未达成共识。本文从 Mg 的储库、风化壳、流域体系、室内实验和模型模拟等方面综述了目前 Mg 同位素示踪大陆风化的研究进展与存在的挑战。最后指出,在示踪大陆风化方面,Mg 同位素提供了 独特的视角,建议细化岩石/矿物溶解及形成实验、大小流域相结合、加强多同位素体系联用并相互补充 与验证,以及加强计算模型模拟,以此来约束 Mg 同位素示踪大陆风化的不确定性。 关键词:镁同位素;大陆风化;碳循环;地球化学示踪

Using magnesium isotopes traces continental weathering: progress and challenges

LI Chenzi^{1,2}, JIN Zhangdong^{1*}, GOU Longfei^{3,1}, XU Yang^{1,2}, ZHANG Fei¹

1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

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

3. School of Land Engineering, Chang'an University, Xi'an 710068, China

Abstract: *Background, aim, and scope* Continental weathering governs the surface material cycle and their transportation from the land to the lake/ocean reservoirs, regulating the global carbon cycle and climate change at different time scales by consuming atmospheric CO_2 . How to effectively trace continental weathering is one of the important scientific topics on Earth's surface processes. As one of the most promising tracers of carbonate and silicate weathering, magnesium (Mg) isotopes have long been used to trace and reconstruct continental weathering scenarios. To achieve effective research methods, it is helpful to review the establishment of Mg isotopes as tracers

通信作者:金章东, E-mail:zhdjin@ieecas.cn

收稿日期:2022-06-13;录用日期:2022-07-28;网络出版:2022-08-15

Received Date: 2022-06-13; Accepted Date: 2022-07-28; Online first: 2022-08-15

基金项目:国家自然科学基金项目(41930864,42103055);黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金(SKLLOG2201)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41930864, 42103055); Open Fund of State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology (SKLLOG2201)

Corresponding Author: JIN Zhangdong, E-mail: zhdjin@ieecas.cn

引用格式:李臣子,金章东,苟龙飞,等.2024.镁同位素示踪大陆风化:进展与挑战[J].地球环境学报,15(1):15-29.

Citation: Li C Z, Jin Z D, Gou L F, et al. 2024. Using magnesium isotopes traces continental weathering: progress and challenges [J]. Journal of Earth Environment, 15(1): 15–29.

地球环境学报

of carbonate and silicate weathering. Materials and methods With the improvement of mass spectrometry, highprecision analysis techniques of Mg isotopes have undergone rapid and mature development and have gained wide applications. We reviewed the major developments, issues and challenges in the application of Mg isotopes for tracing weathering, including its major reservoirs, weathered crust, riverine systems, laboratory experiments, and modeling simulation, all of which have been gradually evolved over the last few decades. Results Because of about 8% mass difference between ²⁴Mg and ²⁶Mg, the absence of valence changes and redox reactions, Mg isotopes possess the robust potential to trace carbonate and silicate weathering processes. Nonetheless, the origins and controlling factors on Mg isotopic fractionation during weathering processes remain controversial. Discussion The changes in Mg isotopic compositions from weathered crust to fresh bedrocks are complex, whereas the factors controlling Mg isotopic variations in riverine systems are diverse and controversial, especially in large river systems. In addition, the behaviour of Mg isotopic fractionation in laboratory experiments has not been conclusively established and modeling simulation of Mg isotopic compositions is still in their early stage. More attentions are focused on seasonal variation of riverine Mg isotopic compositions at small, mono-lithological catchments. Conclusions We noted that Mg isotopes system certainly has the potential and distinctiveness to trace continental weathering, both for carbonate and silicate weathering. Recommendations and perspectives For reducing the uncertainty of using Mg isotopes to trace carbonate and silicate weathering processes, it's suggested that carrying out more laboratory experiments of rocks/minerals, combining large catchments with small ones, and facilitating computation simulation as well as multi-isotopes coupling are required in the future. Key words: Mg isotopes; continental weathering; the carbon cycle; geochemical tracing

大陆岩石的化学风化作用主要包括硅酸盐岩 风化和碳酸盐岩风化,通过消耗大气 CO,来调节 不同时间尺度的地表温度,是表生地球化学研究 的重点之一。在长时间尺度上(>1 Ma), 硅酸 盐岩风化被认为是重要的碳汇过程(Walker et al., 1981; Berner et al., 1983; West et al., 2005), 而 在短时间尺度上(<10 ka),碳酸盐岩风化则被 认为可以调节全球碳循环与气候变化(Gaillardet et al., 1999, 2019)。镁(Mg)同位素同时具备示 踪碳酸盐岩和硅酸盐岩风化通量、过程以及地壳物 质循环的潜力,因此 Mg 同位素在示踪岩石/矿物 化学风化、生物地球化学循环方面应用广泛(黄 康俊等, 2022),例如历史时期气候变化(Galy et al., 2002; Immenhauser et al., 2005, 2010; Buhl et al., 2007; Riechelmann et al., 2012a; Pogge von Strandmann et al., 2014; Huang et al., 2016) 及现代化学风化和侵蚀(Tipper et al., 2006a, 2006b, 2008a, 2010, 2012a, 2012b; Ma et al., 2015; Gao et al., 2016; Huang et al., 2016) 等。 在示踪大陆风化方面,不仅碳酸盐岩(-5.57‰— -0.38‰) 和硅酸盐岩(-0.77‰-1.81‰) 具有 截然不同的 Mg 同位素比值,系统差异为0.39‰— 7.38‰ (Bizzarro et al., 2004; Li et al., 2010;

Wombacher et al., 2011; Geske et al., 2012; Liu et al., 2014),而且在原生矿物溶解、次生矿物形成、离子交换吸附等过程中 Mg 同位素分馏显著。由此可见,Mg 同位素同时包含大陆风化端元和风化过程的信息,解读 Mg 同位素的变化将会极大深化对大陆风化的理解。因此,Mg 同位素为研究风化过程和物质循环提供了全新视角,注入了全新的活力。

Mg 是位于元素周期表第 3 周期第 II A 族的 碱土金属元素,原子序数为 12,相对原子质量为 24.3,共有 ²⁴Mg(78.99%)、²⁵Mg(10.00%)和 ²⁶Mg(11.01%)三种稳定同位素,其中 ²⁴Mg和 ²⁶Mg的质量差约为 8%(Young and Galy, 2004)。 如此大的相对质量差使得 Mg 同位素在表生地质 过程(风化、河流搬运、碳酸盐沉淀、水岩反应 等)中可以发生显著的质量分馏(董爱国和朱祥 坤,2016),约为 7‰(Galy et al., 2001; Young et al., 2002; Young and Galy, 2004; An and Huang, 2014; Teng, 2017)。然而,与Li同位 素十分相似(荷龙飞等,2017),随着对 Mg 同 位素示踪大陆风化研究的拓展和深入,风化壳剖 面 Mg 同位素难以类比,以及流域 Mg 同位素分馏 控制机理的复杂性等问题愈加突出。为了更好地 理解如何使用 Mg 同位素示踪大陆风化,本文综述 了 Mg 同位素在风化壳、流域风化、岩石/矿物室 内实验、模型模拟等方面的研究进展及其面临的 挑战,以期促进 Mg 同位素在示踪大陆风化研究的 进一步发展。

1 Mg 同位素分析测试方法

Mg 同位素的研究起始于 1921 年 (Dempster, 1921),此后的半个世纪里,受困于分析测试方 法的限制, Mg 同位素的研究几乎无人问津。早期 的宇宙化学家重拾 Mg 同位素用以研究 Allende 陨 石,发现了高达3‰的Mg同位素质量分馏(Lee and Papanastassiou, 1974)。随后, 电感耦合等 离子体质谱仪(ICP-MS)的出现标志着 Mg 同位 素分析工作的再度起航(Thompson and Houk, 1987)。然而,由于美国国家标准与技术研究院 (NIST)提供的 SRM980 标准物质在颗粒尺度 上不均匀,加之早期热电离质谱仪(TIMS)的 分析精度较差(Galy et al., 2003; 朱祥坤等, 2013), Mg 同位素的研究在坎坷中前行。1980年 以来,由于质谱技术的快速发展,如热电离质谱仪 (TIMS)、二次离子质谱仪(SIMS),尤其是多 接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的 出现(Galy et al., 2001),高精度 Mg 同位素分 析技术才真正开始蓬勃发展。自从剑桥大学 Galy et al. (2003)提供了均一的标准物质 DSM3 (Dead Sea Magnesium)后,各实验室的数据才可以真正 相互对比。目前,Mg同位素的长期外部分析精度 最高能达到 0.05‰ (2SD) (Galy et al., 2001; Huang et al., 2009; Bizzarro et al., 2011; An and Huang, 2014; An et al., 2014), 但不同实验室之 间对同一标准物质的测试结果仍有约 0.4‰ 的差 别(Teng et al., 2015),这可能是由于不同实验 室采用的前处理方法以及测得的回收率差异造 成的。此外,使用具有不同质量歧视效应的分 析锥也可能会导致测试结果的不一致。Gou et al. (2019)研究表明H锥和Jet锥组合可以获得较 高的灵敏度,从而可以最大程度地减少由于质量 歧视效应带来的不确定性。

Mg 同位素组成的国际表达式为: δ^{*}Mg(‰)= [(^{*}Mg/²⁴Mg)_{样品}/(^{*}Mg/²⁴Mg)_{标准}-1]×1000,式 中: *x*=25 或 26。早期研究者使用 NIST 提供的 SRM980 作为标样,然而 Galy et al.(2003)证明 其在毫克颗粒尺度上不均一。目前广泛使用的 Mg 标准物质是以色列死海镁业有限公司提供的 Mg 配 制的标准物质 DSM3。为方便讨论,本文中所引用 的早期数据全部换算为相对 DSM 值。两者换算公 式为: δ^{s} Mg_{S-B}= δ^{s} Mg_{S-A}+ δ^{s} Mg_{A-B}+0.001× δ^{s} Mg_{S-A}× δ^{s} Mg_{A-B} (Young and Galy, 2004),式中: S、A 和B分别代表样品、标样 SRM980 和标样 DSM3, x=25或26。相对于 DSM3 标准, SRM980 的 δ^{26} Mg 值为-3.405‰, δ^{25} Mg 值为-1.744‰,该公式换 算误差不超过 0.001‰ (Galy et al., 2003)。由 于 SRM980 的颗粒不均一性,早期数据仅供参 考。Mg 同位素在地球上一般遵从质量分馏定律 (Young et al., 2002; Young and Galy, 2004), 即服从 $a_{25/24}=a_{26/24}$ 。自然分馏过程中, β 取值 0.511 和 0.521,分别代表动力学分馏线和平衡分馏线 (Young et al., 2002)。

2 陆壳不同端元 Mg 储库及其同位素组成

2.1 陆壳不同端元的 Mg

Mg 是地球上主要的造岩元素之一,在地球中的元素丰度高,约占整个硅酸盐地球质量的23%(McDonough and Sun,1995)。作为亲石元素,Mg 广泛分布在地球各个储库中,如地幔中MgO 含量约为37.8%(质量分数,下同),地壳中MgO 含量约为4.66%,海水中的Mg 含量约为0.128%(Millero,1974;McDonough and Sun,1995;Rudnick and Gao,2003)。地球上99%以上的Mg 都赋存于地幔中,是地幔橄榄石和辉石的主要组成元素。

陆壳中 MgO 是含量仅次于 SiO₂ 的第二大丰 富化合物,从基性岩到酸性岩,MgO 含量有规律 地降低。例如:MgO 在纯橄榄岩中的含量约为 46.32%,在辉长岩中的含量约为 7.51%,在闪长岩 中的含量约为 4.17%,而花岗岩和花岗闪长岩中的 含量大约在 0.88%—1.91%,表明 Mg 强烈的富集 在岩浆结晶作用的早期(刘英俊等,1984)。Mg 的硅酸盐矿物主要包括橄榄石、辉石、角闪石、 云母、尖晶石、石榴子石等;而 Mg 的碳酸盐矿物 以白云石和菱镁矿最常见,Mg 在纯的方解石中分 布较少(Daughtry et al., 1962)。此外,Mg 的盐 类矿物是许多蒸发盐沉积物中的常见组分,主要有 光卤石(KCl·MgCl₂·6H₂O)、水镁矾(MgSO₄· H₂O)、钾盐镁矾(KMg(SO₄)Cl·3H₂O)等(刘 英俊等,1984)。

水圈中海洋占据了绝大部分(约为97%),

地球环境学报

而 Mg 作为流体活动性元素易在风化过程中以离 子的形式由河流运输至海洋,海水中 Mg 平均含 量约为 53 mmol·L⁻¹;而河水中 Mg 平均含量仅为 4.1 mg·L⁻¹(Tipper et al., 2006a)。每年通过河流 带入海洋中的 Mg²⁺ 约为 5.2×10^{12} mol (Wilkinson and Algeo, 1989),而进入海洋中的 Mg 最终以 沉淀或洋中脊热液交换的方式返回固体地球。

2.2 陆壳不同端元的 Mg 同位素组成

地球各圈层不同储库中 δ^{26} Mg值差异大约 为7‰(-5.6‰-1.8‰)(图1)。前人通过分 析地幔橄榄岩等样品获得地幔 δ^{26} Mg平均值约为 -0.25‰±0.10‰(±SD, *n*=214),且用此来代表 整个硅酸盐岩地球的平均 Mg同位素组成(Teng et al., 2010a)。此外,洋中脊玄武岩、洋岛玄武 岩、大陆玄武岩、安山岩、花岗岩等都具有和地 幔相近的 δ^{26} Mg值,表明高温条件下玄武质岩浆演 化和结晶分异过程中 Mg同位素分馏有限。整体而 言,硅酸盐岩地球与球粒陨石(平均为-0.21‰, *n*=154)以及月球岩石(平均为-0.17‰, *n*=14) 的 Mg同位素组成基本一致,表明地球及各种球 粒陨石可能具有相同的 Mg源(Bourdon et al., 2010)。

大陆地壳主要由不同类型的硅酸盐岩组成, 它们具有不同的 Mg 含量及同位素组成(图1)。 Li et al. (2010) 对上地壳 Mg 同位素开展研究, 并根据上地壳主要岩石单元的比例和平均 MgO 含 量,估算得到上地壳具有高度非均质的 Mg 同位素 组成(δ^{26} Mg=-0.52‰-0.92‰),其 δ^{26} Mg加权 平均值(约-0.22‰)与地幔组成基本一致(图 1, 红色虚线)。与火成岩和陨石等高度均一的 Mg 同位素组成不同, 陆壳不同端元 Mg 同位素组 成差异明显。具体而言,碳酸盐岩相较硅酸盐岩 (玄武岩、安山岩、花岗岩和页岩等)具有较低 的 δ^{26} Mg 值。例如: 生物成因碳酸盐岩的 δ^{26} Mg 值 平均为-2.86‰±1.20‰(±SD, *n*=158),最低为 -5.6‰。白云岩的 δ^{26} Mg值平均为-1.80‰±0.50‰ (±SD, n=215),最低为-4.24‰。灰岩和大理 岩的 δ^{26} Mg 值平均分别为 -3.11‰±1.09‰ (±SD, n=9)和-2.90‰±0.41‰(±SD, n=9)。洞穴堆 积物的 δ^{26} Mg值平均为-4.24‰±0.49‰(±SD, n=59),溶洞滴水的 δ^{26} Mg值均高于洞穴堆积 物,表明碳酸盐岩在沉淀过程中优先利用轻 Mg。 黄土、土壤及风化壳的 δ^{26} Mg值平均为-0.08‰± 0.49‰(±SD, *n*=154),重于土壤孔隙水(平均 为-0.71‰, *n*=125),表明风化过程中土壤优先 富集重 Mg 同位素。

海洋、河流、地下水等水体的 Mg 同位素组成 存在较为明显的差异(图1)。地下水的 δ^{26} Mg 值 在碳酸盐岩和硅酸盐岩之间;河水的 δ^{26} Mg 值具 有较大的变化范围,介于-2.52‰-0.64‰,平均 值为-1.09‰±0.38‰(±SD, *n*=500),与 Tipper et al.(2006b)报道的世界主要河流的平均 δ^{26} Mg 值(-1.09‰±0.05‰)较为一致。河流悬浮物的 δ^{26} Mg 值在河水变化范围内,但整体比河水略重。 相较于河水不均一的 δ^{26} Mg 值,现代海水具有均 一的 δ^{26} Mg 值,平均值为-0.83‰±0.25‰(±SD, *n*=182)(图1,蓝色虚线),且 δ^{26} Mg 值不随深 度和地理位置而变化,这是由于 Mg 在海水中滞 留时间(约13 Ma)明显长于海水混合时间(约 2 ka)(Foster et al., 2010; Higgins and Schrag, 2010)。

生物的生命活动也会导致 Mg 同位素的分馏 (图1),且在生物成因碳酸盐岩中观察到了最大 的 δ^{26} Mg 值变化(-5.6‰—-1.1‰)。例如:浮游 有孔虫具有最轻的 δ^{26} Mg 值,低至-5.6‰(Chang et al., 2004;朱祥坤等,2013)。植物的 Mg 同 位素组成受到不同种属、部位、器官(例如根、 茎及叶)的影响具有较大的变化范围,但整体上, 植物的叶子比根更富集轻 Mg 同位素,且植物的 种子相对于其他器官更富集重 Mg 同位素(Black et al., 2008; Bolou-Bi et al., 2010; 2012)。

陆壳不同端元 Mg 同位素组成存在如此大的差 异,原因可能主要有以下两个方面:一方面,不 同岩性差异所致;另一方面,低温生物地球化学 循环和风化过程中发生了 Mg 同位素分馏。通过探 究不同端元的 Mg 同位素组成及大陆风化过程中的 Mg 同位素分馏行为,是利用 Mg 同位素示踪大陆 风化的基础,也对深入认识 Mg 同位素地球化学循 环具有重要意义。

3 Mg 同位素示踪大陆风化的研究现状

为了认识大陆风化过程中 Mg 同位素行为及影响分馏的因素,前人通过对风化壳剖面和不同尺度流域体系进行分析,并开展了室内实验和计算模拟。然而,目前所获得的结论不尽相同,导致在运用 Mg 同位素示踪大陆风化方面还存在诸多争议和不确定性。







3.1 风化壳中的 Mg 同位素组成变化复杂

风化壳是地表岩石/矿物经长时间物理、化 学、生物作用的产物(Pistiner and Henderson, 2003; Ryu et al., 2014), 是观测和研究风化作 用最直接的场所。通过对风化壳剖面中的 Mg 同 位素变化进行研究,有助于认识不同矿物组成和 风化条件下 Mg 同位素的分馏行为,其分馏主要 与原生矿物溶解、次生矿物形成、吸附-解吸附 过程以及外源输入有关。例如:花岗岩风化剖 面较其他岩石风化剖面表现出较小程度的分馏 (-0.17% - 0.55%) (Brewer et al., 2018), 而在辉绿岩和玄武岩上发育的风化壳剖面则表现 出较大的分馏(-0.24‰—1.81‰)(Liu et al., 2014)。此外,在硅酸盐岩风化早期阶段,原生 矿物的溶解会优先释放²⁴Mg进入流体相,导致风 化残余中 Mg 同位素组成偏高(Wimpenny et al.,

2010)。高庭(2016)测定花岗闪长岩风化剖面 风化产物发现:随着风化作用的增强, Mg 同位素 组成逐渐变重(图2a),可能是由于角闪石矿物 的优先溶解以及富 Mg 矿物溶解时²⁴Mg 优先丢失 导致。而在风化晚期阶段,由于次生矿物的形成 以及其吸附 - 解吸附作用导致 Mg 同位素行为表现 不一,主要包括以下情形:

(1)次生矿物形成控制的风化剖面 Mg 同位 素组成。Teng et al. (2010b) 对美国南卡罗莱纳州 南部地区的辉绿岩风化剖面研究发现, Mg 同位 素分馏遵循简单的瑞利分馏,并受次生矿物形成 的控制。具体表现为:其 δ^{26} Mg值从未风化辉绿 岩中的-0.22‰增加到地表风化最强烈腐泥岩中 的 0.65‰;风化程度越高,次生黏土矿物越多, δ^{26} Mg 值越高,表明风化剖面 Mg 同位素组成受到 次生矿物形成的影响(图 2b)。类似地, Brewer

数据来源

et al. (2018)通过研究科罗拉多州的四个花岗岩风 化剖面发现,从基岩至地表近2m处,风化产物的 δ^{26} Mg 值逐渐增高,也是次生矿物(伊利石)的形成促使风化产物富集重 Mg 同位素的直接结果。



a:花岗闪长岩剖面,数据引自高庭(2016);b:辉绿岩风化剖面,数据引自 Teng et al. (2010b);c:玄武岩风化剖面,数据引自 Huang et al. (2012)。

a: a granodiorite weathering profile, data from Gao T (2016); b: a diabase weathering profile, data from Teng et al. (2010b); c: a basalt weathering profile, data from Huang et al. (2012).



(2)次生矿物吸附-解吸附作用控制的 Mg 同位素组成。Huang et al. (2012)对海南拉斑玄 武岩风化剖面的研究发现,吸附-解吸附作用共同 制约着风化剖面中黏土矿物的 Mg 同位素行为,且 与高岭土矿物含量有关(图 2c)。在剖面下部, ²⁶Mg优先被吸附到高岭土矿物表面发生同位素分 馏,且高岭土矿物的含量越高,风化产物 δ^{26} Mg 值越高;而在剖面上部, Mg²⁺ 通过与水合能较低 的阳离子(Sr²⁺、Cs²⁺等)发生交换作用,即解 吸附作用使²⁶Mg优先从高岭土矿物表面除去,使 得风化产物的 δ^{26} Mg值降低。同样地, Liu et al. (2014)通过研究哥伦比亚河玄武岩岩心样品发 现,在矾土风化剖面中次生矿物三水铝石丰度越 高其 δ²⁶Mg 值越高,可能是由于三水铝石优先吸 附了重的 Mg 同位素。与上述研究观测到的结果 相反, Ma et al. (2015) 对页岩风化剖面研究却发 现,随着风化强度的增加,土壤的 Mg 同位素组 成却呈现轻微但系统性的下降趋势,表明次生黏 土矿物(蛭石)可能优先吸附了²⁴Mg。类似地, Opfergelt et al. (2014) 对冰岛玄武岩风化土壤 的研究也发现,土壤相对原岩具有较低的 δ^{26} Mg 值, 被认为是土壤可交换复合物持续吸附-解吸附 过程中²⁶Mg 丢失的结果。

(3)与其他风化剖面相比,具有均匀和稳定 组成的黄土可能是开展 Mg 同位素示踪大陆风化过 程的理想对象。Wimpenny et al.(2014b)对洛川 黄土 - 古土壤序列中的 Mg 同位素研究发现,古土 壤层 δ²⁶Mg 值略高于黄土层,因为间冰期较强的 风化作用导致黄土中碳酸盐矿物的优先溶解,致 使古土壤层中的 Mg 同位素组成偏重,表明风化过 程中碳酸盐溶解是控制黄土剖面中 Mg 同位素组成 的主要因素。最近,Ma et al.(2019)利用黄土中 间冰期轻 Mg 同位素优先迁移的机制建立了 δ²⁶Mg 值可以作为重建季风降水量变化的指标。此外, 风尘搬运过程中,由于矿物分选作用导致具有高 δ²⁶Mg 值的黏土矿物细颗粒优先搬运,会造成黄土 具有较高的 δ²⁶Mg 值(黄康俊,2013)。

在理想情况下, 硅酸盐岩风化过程中 Mg 同位 素行为应该遵循瑞利分馏过程, 即风化产物富集重 Mg 同位素而相应流体富集轻 Mg 同位素。然而, 实际观察结果显示, 风化产物的 Mg 同位素组成 变化范围很大(-1.56‰-1.81‰), 且分馏方向 不一致(Teng et al., 2010b; Huang et al., 2012, 2013; Opfergelt et al., 2012; Liu et al., 2014; Ma et al., 2015)。这些观察表明风化产物的 Mg 同位 素组成不但与原岩有关,而且受风化过程控制。 由此可见,风化壳剖面中的 Mg 同位素组成变化比 较复杂,对控制因素的机理解释还存在争议。在 未来的剖面研究中,还需要更加精细化的观测手 段,严格控制变量,以更好地探讨 Mg 同位素组成 的变化机制。

3.2 现代流域体系 Mg 同位素的控制要素颇具争议

河流扮演着物质交换和运输的重要角色,其 地球化学组成特征记录着源区和风化过程的相关 信息,是大陆风化研究的重要载体,因此探究河 水 Mg 同位素组成的控制要素是目前运用 Mg 同 位素示踪大陆风化的关注焦点之一。已有研究发 现,河水中 Mg 的含量较低且有变化较大的 δ^{26} Mg 值(-2.52‰-0.64‰)(Tipper et al., 2006b; Pogge von Strandmann et al., 2008a; 董爱国和韩贵 琳, 2017; Xu et al., 2022)。这是由于不同尺度 的河流水体 Mg 同位素组成的受控因素各不相同, 相关研究进展主要有以下几方面:

(1) 空间尺度河水 Mg 同位素组成研究。整 体上,流经硅酸盐岩的河流比流经碳酸盐岩的河流 具有更重的 Mg 同位素组成,表明原岩对小流域河 水的 Mg 同位素组成具有重要影响(Tipper et al., 2006b)。对于小型流域而言,流经碳酸盐岩的河 流具有接近原岩但相对较低的 δ^{26} Mg值,而流经 硅酸岩的河流显示出轻于原岩但相对较高的 δ^{26} Mg 值。Brenot et al. (2008)研究法国摩泽尔流域发 现,下游流经碳酸盐岩和蒸发盐岩的河水 δ^{26} Mg值 较低,全年较恒定且在围岩范围内,河水的 Mg 同 位素组成可以通过原岩的保守混合来解释。此外, Zhao et al. (2022)研究中国西江喀斯特碳酸盐岩 流域发现,原岩是河水 Mg 同位素组成的主要控 制因素。然而,小型河流 Mg 同位素组成除了受 到原岩风化的控制,也受搬运过程中不同水体环 境下分馏作用的影响。例如:摩泽尔流域上游流 经硅酸盐岩的河水 δ^{26} Mg 值 (-1.2‰—-0.7‰) 较流域内的闪长岩(约-0.5‰)低,可能是由于 矿物风化过程中轻 Mg 同位素优先释放到水体中 导致(Brenot et al., 2008)。类似地, Pogge von Strandmann et al. (2008a) 对冰岛岩性主要为玄武 岩的流域进行研究发现,河流 Mg 同位素组成与不 同 pH下的分馏过程有关, 表现为在高 pH 时河水 具有较低的 Mg 浓度和较高的 δ^{26} Mg 值,反之则 反;这可能是次生硅酸盐岩矿物分别在高 pH 和低

pH下的形成和溶解所致。

相比小型流域,大型流域的主干流水体由于支 流的均匀混合通常有着较为均一的河水 Mg 同位素 组成,且受到分馏作用影响有限,更多地反映原 岩溶解的信号。例如:位于西伯利亚冻土区的叶 尼塞河流域河水 Mg 同位素主要受地下深部的碳酸 盐岩溶解控制,分馏过程则较为有限(Mavromatis et al., 2016)。流经黄土高原的黄河流域河水 Mg 同位素组成则受到蒸发盐和碳酸盐的快速溶解主 导;虽然部分支流的δ²⁶Mg值受到次生矿物沉淀 过程分馏的影响,但整体上黄河流域河水 Mg 同 位素组成主要反映了岩石风化特征(Fan et al., 2016)。与黄河类似, Xu et al. (2022)发现长江 干流和主要支流河水 δ^{26} Mg值受控于碳酸盐岩风化 作用,可以很好地反映碳酸盐岩风化强度的变化。 在此基础上,他们将长江流域的发现进一步拓展 到全球大河流域,提出大河河水 δ^{26} Mg值可以作 为有效示踪流域碳酸盐岩风化强度的替代性指标 (Xu et al., 2022)。此外, Zhao et al. (2019) 发现长江源头段河水 δ^{26} Mg值可能受到二次碳酸盐 矿物的沉淀作用分馏,但其 Mg 通量对整个流域影 响较为有限。

总之,不同流域尺度下河水 Mg 同位素组成的 控制因素无论是岩性还是过程分馏,都需要考虑 相应的溶解 Mg 通量来评估其影响程度。未来还需 要开展更多不同地质背景与气候下的流域 Mg 同位 素研究,来更好地限制大陆风化入海 Mg 同位素特 征及其对全球 Mg 循环的影响。

(2)时间序列河水 Mg 同位素组成研究。对 于区域地质背景相对稳定、岩性变化较小的流域, 气候和水文条件的季节性变化可能会影响河水的 Mg 同位素组成,这与河水 Mg 的来源和流域植被 等季节性变化有关。开展河水 Mg 同位素季节性 变化研究还有助于探讨化学风化对水文过程和极 端事件的响应机制。例如:Tipper et al.(2012b) 通过对流域岩性主要为花岗岩的冰川流域研究发 现,在汇入干流之前的两个支流河水 δ²⁶Mg 值存 在明显的年际变化,分别为 0.73‰ 和 0.66‰,而 在汇入干流后其 δ²⁶Mg 值的变化仅为 0.14‰,且 均相对于花岗岩富集轻 Mg 同位素。整体而言,河 水 δ²⁶Mg 值和 Mg²⁺浓度呈负相关关系,即在高径 流量的融水季节,河水 δ²⁶Mg 值系统性增高指示原 生矿物溶解占主导,而低径流量的春秋季可能与 地球环境学报

次生矿物(黏土、非晶态相或氧化物)的形成有 关。Brenot et al. (2008)通过对摩泽尔下游河水 全年的研究发现, δ^{26} Mg 值与 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值之间为季 节性协变,即高径流量季节河水具有高的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值 (0.7102 — 0.7119) 和 δ^{26} Mg值 (-1.4‰ — -0.8‰),表明不同季节下的岩石风化对河水 Mg 同位素组成存在不同贡献。然而, Hindshaw et al. (2019)指出叶尼塞河干流河水 Mg 同位素季节 变化可以忽略不计,因为其年际变化小(仅为 0.17‰), 且稍高于分析不确定度(2SD=0.11‰), 认为 δ^{6} Mg值的变化受岩性的影响较小,可能是由 于冻土的变化导致。此外, Cai et al. (2022)研 究森林系统覆盖的流域表明,小溪流中 Mg 同位 素组成也没有明显的季节性变化,可能是因为其 受到了风化层中交换态 Mg 的缓冲作用。与此类 似, Tipper et al. (2006b)指出在全球范围内气候 变化不是河流 Mg 同位素组成的一级控制因素,气 候和水文条件的季节性变化似乎对河水 Mg 同位素 组成的影响较小,但其控制机理仍需要进一步的 解释。

(3)风尘沉积、地下水、大气降水、植物及 冰川作用等也可能会影响小型流域河水 Mg 同位素 组成。例如:粉尘和地下水输入的 Mg 可以直接 影响河水组成,特别是对低 Mg²⁺含量的流域水体 有重要的影响 (Jacobson et al., 2010; Lee et al., 2014),而大气降水对河水 Mg 同位素的影响则 在一些热带和冰川河流较为显著,可能是由于热 带流域有着较高的降雨量,而冰川河流主要受到 冰雪融化补给影响(Pogge von Strandmann et al., 2012; Lara et al., 2014)。此外, 植物通过吸收 河水中的 Mg (Black et al., 2006, 2008; Bolou-Bi et al., 2010),或者以落叶的形式进入土壤而影响 小型流域的水体 Mg 同位素组成(Bolou-Bi et al., 2012)。对于大型流域而言,河流 Mg 同位素组 成不受植被覆盖类型的影响,其贡献可以忽略 不计(Tipper et al., 2008a)。冰川流域由于次 生矿物形成和植物的影响较小,具有低 δ^{26} Mg值 (-1.1‰--5.2‰)的碳酸盐矿物优先溶解会导 致河水继承基岩的 Mg 同位素组成(Wimpenny et al., 2011; Li et al., 2020).

综上所述,不同时空尺度河水 Mg 同位素组成 复杂且受控因素较多。为了确定全球不同流域河 水 Mg 的来源及其同位素组成的制约要素,需要对 不同来源的输入端元进行 Mg 同位素特征的限制, 并与其他同位素体系(如 Li、Ca、Sr 等)联用进 行系统研究。其中,重点开展单一岩性流域内高 分辨率季节性河水 Mg 同位素变化研究,可能是解 决河水 Mg 同位素变化控制要素争议的有效途径。

3.3 室内实验 Mg 同位素分馏行为尚未有定论

由于风化作用过程的受控因素较多,目前针 对地表风化过程的室内实验多以对不同类型岩石 淋溶和矿物形成的模拟实验来支持和论证野外观 察到的元素和同位素地球化学行为。Mg同位素分 馏的室内实验主要包括原生矿物溶解、次生矿物 形成、离子交换吸附/解吸等实验,但尚未获得一 致认识。

对于原生矿物溶解过程中 Mg 同位素的分馏 包括: (1)碳酸盐矿物溶解。由于碳酸盐矿物溶 解是快速一致性的过程,因此不会产生 Mg 同位 素分馏,只是增加了 Mg²⁺ 端元的汇入(Jacobson et al., 2010; Lee et al., 2014)。例如: Pearce et al. (2012) 在菱镁矿溶解实验中指出菱镁矿溶解 释放 Mg 的过程没有发生同位素分馏,液相中 的 Mg 同位素组成偏重可能是伴随溶解过程同时 ²⁴Mg优先结合进入固相导致。(2)硅酸盐矿物 溶解。由于硅酸盐矿物溶解是不一致性溶解, 因此轻的 Mg 同位素优先被淋溶进入液相,从而 导致残余固相中的 Mg 同位素较重, 但是尚有争 论。例如: Wimpenny et al. (2010) 对玄武岩的 淋滤实验证实, 在远离平衡且没有次生矿物生 成的条件下,淋洗液的 δ^{26} Mg值变低,说明原生 硅酸盐矿物在溶解时优先释放轻 Mg 同位素;而 在接近平衡(有次生矿物生成)的条件下,溶 液的 δ^{26} Mg 值变高,可能是轻 Mg 同位素优先被 淋滤, 重 Mg 同位素较后被淋滤, 使 Mg 同位素 在固、液两相之间发生分馏。然而, Ryu et al. (2011)对花岗闪长岩溶解实验的研究却发现, 岩石溶解过程中是不同δ²⁶Mg值矿物的保守混合而 非分馏作用控制,取决于矿物溶解的先后顺序。 例如: 绿泥石 (δ^{26} Mg=-1.82‰) 相比黑云母 $(\delta^{26}Mg = -0.29\%)$ 和角闪石 $(\delta^{26}Mg = -0.32\%)$ 具有较低的 Mg 同位素组成,其优先溶解会导致初 期溶液具有较低 δ^{26} Mg值(-1.59‰),而中后期 溶液中 δ^{26} Mg值的显著升高,则可能反映了黑云母 等矿物的溶解。

次生矿物形成对 Mg 同位素的分馏也包括次

生碳酸盐和硅酸盐矿物形成的影响。对于碳酸 盐矿物(方解石、菱镁矿、白云石、文石)沉 淀,均会产生不同程度的 Mg 同位素分馏,但形 成的碳酸盐矿物均相对于水体富集轻 Mg 同位素 (Galy et al., 2002; Higgins and Schrag, 2010; Pearce et al., 2012; Mavromatis et al., 2013; Saenger and Wang, 2014)。一些黏土矿物形成时 也会优先结合²⁴Mg, 例如:上述 Wimpenny et al. (2010)的淋溶实验发现,在近平衡(有次生矿 物生成)条件下,溶液的 δ^{26} Mg值变高的另一种 可能是次生矿物温石棉形成时优先结合了²⁴Mg导 致。然而, Ryu et al. (2016) 在受控条件下进 行黏土合成实验,发现层状硅酸盐矿物利蛇纹石 (TO型)和蜡蛇纹石(TOT型)形成过程中都 显著富集²⁶Mg。由此可见,目前次生硅酸盐矿物 形成时Mg同位素的分馏方向还存在争议。此外, 以水镁石矿物为例, Li et al. (2014)在合成实验 中发现²⁴Mg优先进入水镁石中,认为由于 Mg²⁺ 在水镁石和水合离子之间均以八面体配位且前者 的键长大于后者, 故拥有较低键能的水镁石会优 先利用²⁴Mg。然而, Wimpenny et al. (2014a) 在水镁石的合成实验中却发现²⁶Mg优先进入黏土 矿物。二者不同的分馏方向可能是由于合成方法 (环境温度、合成试剂)的不同导致反应物和产 物中 Mg 形态的不一致(Hindshaw et al., 2020)。 值得注意的是, Mg 在硅酸盐矿物和水合离子八 面体配位中的 Mg-O 键长的相似性及其微小变 化均会导致不同的分馏方向(Hindshaw et al., 2020),表明黏土矿物的形成环境对 Mg 同位素分 馏方向具有重要影响。

矿物表面或层间的离子交换吸附/解吸也会产生 Mg 同位素分馏。例如:Wimpenny et al.(2014a) 通过对黏土矿物(伊利石、蒙脱石、高岭石)的 醋酸和氯化铵溶液淋洗实验发现,淋洗液具有较 低的 δ²⁶Mg 值,表明矿物表面或层间吸附的 Mg 具 有较轻的 Mg 同位素组成。类似地,Chang et al. (2003)在使用离子交换树脂提纯 Mg 时,对淋 洗液中的 Mg 同位素组成进行测试分析发现,²⁶Mg 相对于 ²⁴Mg 优先被淋洗,表明离子交换过程中可 能吸附了 ²⁴Mg。然而,也有一些研究发现,风 化剖面中的次生矿物(如高岭石、三水铝石)会 优先吸附 ²⁶Mg 到矿物的表面或层间,导致 Mg 同 位素分馏的发生(Huang et al., 2012;Liu et al., 2014) $_{\circ}$

理论上, Mg 同位素分馏的矿物学机制可能与 Mg一O 键的结合强度有关, 重 Mg 同位素倾向于 富集在配位数较小、键长较短、键能较高的化合 物中,反之则反。但次生矿物形成时,晶体结构 差异、不同矿物种类和溶液条件等均会导致 Mg 同 位素分馏大小和方向的改变,具体的分馏机制还 有待深入研究。

3.4 Mg 同位素的模型模拟尚处于摸索阶段

目前已经建立的 Mg 同位素地球化学模型主要针对碳酸盐岩的形成过程,特别是白云石化过程及 Mg²⁺来源进行半定量 - 定量研究,主要有扩散 - 对流 - 反应(DAR)、对流 - 反应(AF)和瑞利分馏等模型(夏攀等,2021)。其中,DAR 模型和 AF 模型分别用于模拟海水和流动水体白云石化过程的 Mg 同位素地球化学特征(Huang et al., 2015; Peng et al., 2016);而瑞利分馏模型用于模拟封闭体系中发生的同沉积白云石化过程(Ning et al., 2020)。

以上模型主要针对白云石化过程而并不直接 适用于风化过程研究,值得注意的是,模型模拟拓 展了 Mg 同位素示踪大陆风化的研究手段和渠道, 其对示踪大陆风化作用的启示是:可以运用模型模 拟来半定量-定量大陆风化过程中矿物的溶解-再 沉淀过程。例如: Gao et al. (2016)研究中国湖北 白云岩风化剖面发现,白云岩风化导致的较大 Mg 同位素分馏主要受控于碳酸盐矿物的溶解和再沉 淀过程,且通过模拟计算定量评估了弱风化带 Mg 同位素的分馏过程。此外, Jacobson et al. (2010) 在研究美国南达科他州麦迪逊含水层时,利用稳 态一维反应运移模型表明白云石重结晶的分馏因 子为0‰(α =1.0000),地下水的 δ^{26} Mg值变化 归因于 Mg-Na 离子交换过程中对 ²⁴Mg 的优先吸 收,且固液相之间离子交换的分馏因子为-0.60‰ (α=0.9994)。总体而言, Mg 同位素的模型模拟 尚处于探索阶段,由于目前室内实验及野外数据 的限制,仍需开展更多的研究来减少 Mg 同位素体 系示踪大陆风化作用的不确定性。

4 存在问题与研究展望

综上所述, Mg 同位素示踪大陆风化的研究在 风化壳剖面、水系流域、室内实验及模型模拟等 方面均取得了重要进展,利用 Mg 同位素示踪大陆 风化以及表生环境地球化学循环也取得了大量研 究成果。然而, Mg 同位素体系也面临着如何定量 化地评估各影响因素进而有效示踪大陆岩石风化 的问题。Mg 同位素体系能否更有效地示踪大陆风 化,需要面对以下三大挑战:

(1)如何扣除外源补给的影响。除了化学风 化过程之外,粉尘沉降、地下水输入、大气降雨 等会对风化剖面或流域体系的 Mg 同位素组成的 造成一定的影响(Tipper et al., 2008a; Jacobson et al., 2010; Li et al., 2010; Lee et al., 2014)。 如何扣除这些外源的影响直接关系着 Mg 同位素示 踪流域大陆风化的可靠性。

(2)如何评估生态系统中植物成长过程产生的 Mg 同位素分馏。植被在大陆风化过程中的作用以及植物对河流溶解负荷贡献的研究还不够彻底。虽然目前认为植物产生的 Mg 同位素分馏对土壤剖面和河水产生的影响较小,但在特定环境下植物分馏产生的影响不容忽视(Tipper et al., 2008a; Bolou-Bi et al., 2012),值得引起更多的重视并开展相应研究。

(3)如何量化风化过程中 Mg 同位素分馏的 各个制约要素。目前已经认识到的制约 Mg 同位素 分馏的要素包括原生矿物溶解、次生矿物形成、吸 附 - 解吸附作用等(Wimpenny et al., 2010; Huang et al., 2012; Liu et al., 2014; Ma et al., 2015; Fan et al., 2016; Zhao et al., 2019)。然而,这些因 素对 δ^{26} Mg 值的贡献大小还不能有效量化,特别 是在风化过程中难以完全分开。

上述问题影响着大陆风化过程中 Mg 同位素地 球化学循环模型的建立以及 Mg 同位素体系在示踪 大陆风化中的广泛使用,为了使其能够更有效地 示踪大陆风化作用,亟需开展的研究工作包括:

(1)细化室内淋溶实验:针对不同岩石/矿物,通过控制变量开展不同实验条件的室内实验,进一步明确原生矿物溶解、次生矿物形成以及吸附-解吸附等过程中的Mg同位素分馏行为。

(2)大小流域相互结合:分析研究岩性较为 单一、气候条件差异较小、少有人类影响的小流 域内的 Mg 同位素行为,并与大流域进行对比,将 进一步完善不同来源以及过程分馏对 Mg 同位素行 为的制约。

(3)多同位素体系联用:通过 Mg 与 Li、 Ca、Sr 等其他非传统稳定同位素联用来相互补充 验证,可以更全面地认识大陆风化过程及其控制 因素。

(4)加强理论模型研究:通过结合室内实验和野外 Mg 同位素的分馏行为,设计实验进行模拟 验证,为 Mg 同位素示踪大陆风化的定量研究提供 相应参考。

致谢:感谢中国科学院地球环境研究所肖军研究 员、贺茂勇研究员、汪进研究员与西北大学黄康 俊教授在论文写作中的有益讨论。感谢两位审稿 专家对本文提出的宝贵意见及建议。

参考文献

- 董爱国,韩贵琳.2017.镁同位素体系在河流中的研究进展 [J]. *地球科学进展*, 32(8): 800-809. [Dong A G, Han G L. 2017. A review of magnesium isotope system in rivers [J]. *Advances in Earth Science*, 32(8): 800-809.]
- 董爱国,朱祥坤.2016. 表生环境中镁同位素的地球化学 循环 [J]. *地球科学进展*, 31(1): 43-58. [Dong A G, Zhu X K. 2016. Mg isotope geochemical cycle in supergene environment [J]. *Advances in Earth Science*, 31(1): 43-58.]
- 高 庭. 2016. Mg 同位素的高精度测定及其在大陆风化过程中的地球化学行为 [D]. 北京:中国地质大学(北京).
 [Gao T. 2016. High-precision measurement of Mg isotopes and their geochemical behaviors during continental weathering [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing).]
- 苟龙飞,金章东,贺茂勇.2017. 锂同位素示踪大陆风化: 进展与挑战 [J]. *地球环境学报*,8(2):89-102. [Gou L F, Jin Z D, He M Y. 2017. Using lithium isotopes traces continental weathering: progresses and challenges [J]. *Journal of Earth Environment*, 8(2): 89-102.]
- 黄康俊,滕方振,沈 冰,等.2022. 镁同位素示踪表生 地质过程的原理及应用 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 41(2):213-234,201. [Huang K J, Teng F Z, Shen B, et al. 2022. Tracing surficial processes by magnesium isotopes: principles and applications [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 41(2):213-234,201.]
- 黄康俊. 2013. 低温水 岩相互作用过程中镁同位素行为 研究 [D]. 武汉:中国地质大学. [Huang K J. 2013. The behavior of Mg isotopes during low-temperature waterrock interactions processes [D]. Wuhan: China University of Geosciences.]
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,等.1984. 元素地球化学 [M]. 北京:科学出版社.[Liu Y J, Cao L M, Li Z L, et al. 1984.

Elemental geochemistry [M]. Beijing: Science Press.]

- 夏 攀,甯 濛,文华国,等. 2021. 镁同位素示踪碳酸盐 岩沉积-成岩过程——对恢复深时海水镁同位素组成 的启示 [J]. *沉积学报*, 39(6): 1546–1564. [Xia P, Ning M, Wen H G, et al. 2021. Tracing carbonate depositiondiagenesis process using magnesium isotopes: implications for reconstructing deep-time seawater magnesium isotopic composition [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 39(6): 1546–1564.]
- 朱祥坤,王 跃,闫 斌,等.2013.非传统稳定同位素 地球化学的创建与发展 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 32(6):651-688. [Zhu X K, Wang Y, Yan B, et al. 2013. Developments of non-traditional stable isotope geochemistry [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 32(6):651-688.]
- An Y J, Huang F. 2014. A review of Mg isotope analytical methods by MC-ICP-MS [J]. *Journal of Earth Science*, 25(5): 822–840.
- An Y J, Wu F, Xiang Y X, et al. 2014. High-precision Mg isotope analyses of low-Mg rocks by MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 390: 9–21.
- Azmy K, Lavoie D, Wang Z R, et al. 2013. Magnesium-isotope and REE compositions of Lower Ordovician carbonates from eastern Laurentia: implications for the origin of dolomites and limestones [J]. *Chemical Geology*, 356: 64–75.
- Baker J, Bizzarro M, Wittig N, et al. 2005. Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites [J]. *Nature*, 436(7054): 1127–1131.
- Berner R A, Lasaga A C, Garrels R M. 1983. The carbonatesilicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years [J]. *American Journal of Science*, 283(7): 641–683.
- Bizzarro M, Baker J A, Haack H. 2004. Mg isotope evidence for contemporaneous formation of chondrules and refractory inclusions [J]. *Nature*, 431(7006): 275–278.
- Bizzarro M, Paton C, Larsen K, et al. 2011. High-precision Mgisotope measurements of terrestrial and extraterrestrial material by HR-MC-ICPMS — implications for the relative and absolute Mg-isotope composition of the bulk silicate Earth [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26(3): 565–577.
- Black J R, Epstein E, Rains W D, et al. 2008. Magnesiumisotope fractionation during plant growth [J]. Environmental Science & Technology, 42(21): 7831–7836.

Black J R, Yin Q Z, Casey W H. 2006. An experimental study

of magnesium-isotope fractionation in chlorophyll-a photosynthesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16): 4072–4079.

- Bolou-Bi E B, Poszwa A, Leyval C, et al. 2010. Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9): 2523–2537.
- Bolou-Bi E B, Vigier N, Poszwa A, et al. 2012. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 87: 341–355.
- Bourdon B, Tipper E T, Fitoussi C, et al. 2010. Chondritic Mg isotope composition of the Earth [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(17): 5069-5083.
- Brenot A, Cloquet C, Vigier N, et al. 2008. Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle River Basin, France [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(20): 5070–5089.
- Brewer A, Teng F Z, Dethier D. 2018. Magnesium isotope fractionation during granite weathering [J]. Chemical Geology, 501: 95-103.
- Buhl D, Immenhauser A, Smeulders G, et al. 2007. Time series δ^{26} Mg analysis in speleothem calcite: kinetic versus equilibrium fractionation, comparison with other proxies and implications for palaeoclimate research [J]. *Chemical Geology*, 244(3/4): 715–729.
- Cai D, Henehan M J, Uhlig D, et al. 2022. Mg isotope composition of runoff is buffered by the regolith exchangeable pool [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 321: 99–114.
- Chang V T C, Makishima A, Belshaw N S, et al. 2003. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(4): 296–301.
- Chang V T C, Williams R J P, Makishima A, et al. 2004. Mg and Ca isotope fractionation during CaCO₃ biomineralisation [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 323(1): 79–85.
- Daughtry A C, Perry D, Williams M. 1962. Magnesium isotopic distribution in dolomite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26(8): 857–866.
- Dempster A J. 1921. Positive ray analysis of lithium and magnesium [J]. *Physical Review*, 18(6): 415–422.
- Fan B L, Zhao Z Q, Tao F X, et al. 2016. The geochemical behavior of Mg isotopes in the Huanghe Basin, China [J].

Chemical Geology, 426: 19–27.

- Foster G L, Pogge von Strandmann P A E, Rae J W B. 2010. Boron and magnesium isotopic composition of seawater [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 11(8): Q08015. DOI: 10.1029/2010GC003201.
- Fries D M, James R H, Dessert C, et al. 2019. The response of Li and Mg isotopes to rain events in a highly-weathered catchment [J]. *Chemical Geology*, 519: 68–82.
- Gaillardet J, Calmels D, Romero-Mujalli G, et al. 2019. Global climate control on carbonate weathering intensity [J]. *Chemical Geology*, 527: 118762. DOI: 10.1016/j.chemgeo. 2018.05.009.
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. *Chemical Geology*, 159(1/2/3/4): 3–30.
- Galy A, Bar-Matthews M, Halicz L, et al. 2002. Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 201(1): 105-115.
- Galy A, Belshaw N S, Halicz L, et al. 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 208(1/2/3): 89-98.
- Galy A, Yoffe O, Janney P E, et al. 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotoperatio measurements [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 18(11): 1352-1356.
- Gao T, Ke S, Teng F Z, et al. 2016. Magnesium isotope fractionation during dolostone weathering [J]. Chemical Geology, 445: 14-23.
- Geske A, Goldstein R H, Mavromatis V, et al. 2015. The magnesium isotope (δ^{26} Mg) signature of dolomites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 149: 131–151.
- Geske A, Zorlu J, Richter D K, et al. 2012. Impact of diagenesis and low grade metamorphosis on isotope (δ^{26} Mg, δ^{13} C, δ^{18} O and 87 Sr/ 86 Sr) and elemental (Ca, Mg, Mn, Fe and Sr) signatures of Triassic sabkha dolomites [J]. *Chemical Geology*, 332/333: 45–64.
- Gou L F, Jin Z D, Galy A, et al. 2019. Effects of cone combinations on accurate and precise Mg-isotopic determination using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33(4): 351–360.

- Higgins J A, Schrag D P. 2010. Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(17): 5039–5053.
- Hindshaw R S, Teisserenc R, Le Dantec T, et al. 2019. Seasonal change of geochemical sources and processes in the Yenisei River: a Sr, Mg and Li isotope study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 255: 222–236.
- Hindshaw R S, Tosca R, Tosca N J, et al. 2020. Experimental constraints on Mg isotope fractionation during clay formation: implications for the global biogeochemical cycle of Mg [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 531: 115980. DOI: 10.1016/j.epsl.2019.115980.
- Huang F, Glessner J, Ianno A, et al. 2009. Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 268(1/2): 15–23.
- Huang K J, Shen B, Lang X G, et al. 2015. Magnesium isotopic compositions of the Mesoproterozoic dolostones: implications for Mg isotopic systematics of marine carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 333-351.
- Huang K J, Teng F Z, Elsenouy A, et al. 2013. Magnesium isotopic variations in loess: origins and implications [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 374: 60–70.
- Huang K J, Teng F Z, Plank T, et al. 2018. Magnesium isotopic composition of altered oceanic crust and the global Mg cycle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 357–373.
- Huang K J, Teng F Z, Shen B, et al. 2016. Episode of intense chemical weathering during the termination of the 635 Ma Marinoan glaciation [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 113(52): 14904–14909.
- Huang K J, Teng F Z, Wei G J, et al. 2012. Adsorption- and desorption-controlled magnesium isotope fractionation during extreme weathering of basalt in Hainan Island, China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 359/360: 73–83.
- Immenhauser A, Buhl D, Richter D, et al. 2010. Magnesiumisotope fractionation during low-Mg calcite precipitation in a limestone cave— field study and experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15): 4346–4364.
- Immenhauser A, Nägler T F, Steuber T, et al. 2005. A critical assessment of mollusk ¹⁸O/¹⁶O, Mg/Ca, and ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca ratios as proxies for Cretaceous seawater temperature seasonality [J]. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, 215(3/4): 221–237.

- Jacobson A D, Zhang Z F, Lundstrom C, et al. 2010. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota [J]. *Earth and Planetary Science*
- Lara M C, Buss H L, Pogge von Strandmann P A E, et al. 2014. Controls on the Mg cycle in the tropics: insights from a case study at the Luquillo Critical Zone observatory [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10: 200–203.

Letters, 297(3/4): 446-452.

- Lee S W, Ryu J S, Lee K S. 2014. Magnesium isotope geochemistry in the Han River, South Korea [J]. *Chemical Geology*, 364: 9–19.
- Lee T, Papanastassiou D A. 1974. Mg isotopic anomalies in the Allende Meteorite and correlation with O and Sr effects [J]. *Geophysical Research Letters*, 1(6): 225–228.
- Li L B, Zhang F, Jin Z D, et al. 2020. Riverine Mg isotopes response to glacial weathering within the Muztag Catchment of the eastern Pamir Plateau [J]. *Applied Geochemistry*, 118: 104626. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104626.
- Li W Q, Beard B L, Li C X, et al. 2014. Magnesium isotope fractionation between brucite [Mg(OH)₂] and Mg aqueous species: implications for silicate weathering and biogeochemical processes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 394: 82–93.
- Li W Y, Teng F Z, Ke S, et al. 2010. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23): 6867–6884.
- Ling M X, Sedaghatpour F, Teng F Z, et al. 2011. Homogeneous magnesium isotopic composition of seawater: an excellent geostandard for Mg isotope analysis [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(19): 2828–2836.
- Liu S A, Teng F Z, He Y S, et al. 2010. Investigation of magnesium isotope fractionation during granite differentiation: implication for Mg isotopic composition of the continental crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(3/4): 646– 654.
- Liu X M, Teng F Z, Rudnick R L, et al. 2014. Massive magnesium depletion and isotope fractionation in weathered basalts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135: 336-349.
- Ma L, Sun Y B, Jin Z D, et al. 2019. Tracing changes in monsoonal precipitation using Mg isotopes in Chinese loess deposits [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 259: 1–16.
- Ma L, Teng F, Jin L X, et al. 2015. Magnesium isotope fractionation during shale weathering in the Shale Hills

Critical Zone Observatory: accumulation of light Mg isotopes in soils by clay mineral transformation [J]. *Chemical Geology*, 397: 37–50.

- Martin J E, Vance D, Balter V. 2014. Natural variation of magnesium isotopes in mammal bones and teeth from two South African trophic chains [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 130: 12–20.
- Martin J E, Vance D, Balter V. 2015. Magnesium stable isotope ecology using mammal tooth enamel [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112(2): 430–435.
- Mavromatis V, Gautier Q, Bosc O, et al. 2013. Kinetics of Mg partition and Mg stable isotope fractionation during its incorporation in calcite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114: 188–203.
- Mavromatis V, Prokushkin A S, Korets M A, et al. 2020. Weak impact of landscape parameters and rock lithology on Mg isotope composition of the Yenisey River and its tributaries [J]. *Chemical Geology*, 540: 119547. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119547.
- Mavromatis V, Rinder T, Prokushkin A S, et al. 2016. The effect of permafrost, vegetation, and lithology on Mg and Si isotope composition of the Yenisey River and its tributaries at the end of the spring flood [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191: 32–46.
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth [J]. *Chemical Geology*, 120(3/4): 223-253.
- Millero F J. 1974. The physical chemistry of seawater [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2: 101–150.
- Ning M, Lang X G, Huang K J, et al. 2020. Towards understanding the origin of massive dolostones [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 545: 116403. DOI: 10.1016/j.epsl.2020.116403.
- Opfergelt S, Burton K W, Georg R B, et al. 2014. Magnesium retention on the soil exchange complex controlling Mg isotope variations in soils, soil solutions and vegetation in volcanic soils, Iceland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 110–130.
- Opfergelt S, Georg R B, Delvaux B, et al. 2012. Mechanisms of magnesium isotope fractionation in volcanic soil weathering sequences, Guadeloupe [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 341/342/343/344: 176–185.
- Pearce C R, Saldi G D, Schott J, et al. 2012. Isotopic fractionation during congruent dissolution, precipitation and at equilibrium: evidence from Mg isotopes [J].

Geochimica et Cosmochimica Acta, 92: 170–183.

- Peng Y, Shen B, Lang X G, et al. 2016. Constraining dolomitization by Mg isotopes: a case study from partially dolomitized limestones of the middle Cambrian Xuzhuang Formation, North China [J]. *Geochemistry*, *Geophysics*, *Geosystems*, 17(3): 1109–1129.
- Pistiner J S, Henderson G M. 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1/2): 327–339.
- Pogge von Strandmann P A E, Burton K W, James R H, et al. 2008a. The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 276(1/2): 187–197.
- Pogge von Strandmann P A E, Forshaw J, Schmidt D N. 2014. Modern and Cenozoic records of seawater magnesium from foraminiferal Mg isotopes [J]. *Biogeosciences*, 11(18): 5155-5168.
- Pogge von Strandmann P A E, James R H, van Calsteren P, et al. 2008b. Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands [J]. *Earth* and Planetary Science Letters, 274(3/4): 462–471.
- Pogge von Strandmann P A E, Opfergelt S, Lai Y J, et al. 2012. Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in Iceland [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 339/340: 11–23.
- Pogge von Strandmann P A P, Elliott T, Marschall H R, et al. 2011. Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(18): 5247–5268.
- Pokrovsky B G, Mavromatis V, Pokrovsky O S. 2011. Covariation of Mg and C isotopes in late Precambrian carbonates of the Siberian Platform: a new tool for tracing the change in weathering regime? [J]. *Chemical Geology*, 290(1/2): 67–74.
- Riechelmann S, Buhl D, Schröder-Ritzrau A, et al. 2012a. The magnesium isotope record of cave carbonate archives [J]. *Climate of the Past*, 8(6): 1849–1867.
- Riechelmann S, Buhl D, Schröder-Ritzrau A, et al. 2012b. Hydrogeochemistry and fractionation pathways of Mg isotopes in a continental weathering system: lessons from field experiments [J]. *Chemical Geology*, 300/301: 109–122.
- Rudnick R L, Gao S. 2003. Composition of the continental crust [J]. *Treatise on Geochemistry*, 3: 1–64.

Ryu J S, Jacobson A D, Holmden C, et al. 2011. The major

ion, $\delta^{44/40}$ Ca, $\delta^{44/42}$ Ca, and $\delta^{26/24}$ Mg geochemistry of granite weathering at pH=1 and T=25 °C : power-law processes and the relative reactivity of minerals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20): 6004–6026.

- Ryu J S, Vigier N, Decarreau A, et al. 2016. Experimental investigation of Mg isotope fractionation during mineral dissolution and clay formation [J]. *Chemical Geology*, 445: 135–145.
- Ryu J S, Vigier N, Lee S W, et al. 2014. Variation of lithium isotope geochemistry during basalt weathering and secondary mineral transformations in Hawaii [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145: 103–115.
- Saenger C, Wang Z R. 2014. Magnesium isotope fractionation in biogenic and abiogenic carbonates: implications for paleoenvironmental proxies [J]. *Quaternary Science Reviews*, 90: 1–21.
- Teng F Z, Li W Y, Ke S, et al. 2010a. Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14): 4150–4166.
- Teng F Z, Li W Y, Rudnick R L, et al. 2010b. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 300(1/2): 63–71.
- Teng F Z, Wadhwa M, Helz R T. 2007. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(1/2): 84–92.
- Teng F Z, Yin Q Z, Ullmann C V, et al. 2015. Interlaboratory comparison of magnesium isotopic compositions of 12 felsic to ultramafic igneous rock standards analyzed by MC-ICPMS [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(9): 3197–3209.
- Teng F Z. 2017. Magnesium isotope geochemistry [J]. *Reviews* in Mineralogy and Geochemistry, 82(1): 219–287.
- Thompson J J, Houk R S. 1987. A study of internal standardization in inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Applied Spectroscopy*, 41(5): 801–806.
- Tipper E T, Calmels D, Gaillardet J, et al. 2012a. Positive correlation between Li and Mg isotope ratios in the river waters of the Mackenzie Basin challenges the interpretation of apparent isotopic fractionation during weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 333/334: 35–45.
- Tipper E T, Gaillardet J, Louvat P, et al. 2010. Mg isotope constraints on soil pore-fluid chemistry: evidence from Santa Cruz, California [J]. *Geochimica et Cosmochimica*

Acta, 74(14): 3883-3896.

- Tipper E T, Galy A, Bickle M J. 2006a. Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: implications for the oceanic Ca cycle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 247(3/4): 267–279.
- Tipper E T, Galy A, Bickle M J. 2008a. Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region: lithological or fractionation control? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4): 1057–1075.
- Tipper E T, Galy A, Gaillardet J, et al. 2006b. The magnesium isotope budget of the modern ocean: constraints from riverine magnesium isotope ratios [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 250(1/2): 241–253.
- Tipper E T, Lemarchand E, Hindshaw R S, et al. 2012b. Seasonal sensitivity of weathering processes: hints from magnesium isotopes in a glacial stream [J]. *Chemical Geology*, 312/313: 80–92.
- Tipper E T, Louvat P, Capmas F, et al. 2008b. Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method [J]. *Chemical Geology*, 257(1/2): 65–75.
- Walker J C G, Hays P B, Kasting J F. 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 86(C10): 9776–9782.
- West A, Galy A, Bickle M. 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1/2): 211–228.
- Wiechert U, Halliday A N. 2007. Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 256(3/4): 360–371.
- Wilkinson B H, Algeo T J. 1989. Sedimentary carbonate record of calcium-magnesium cycling [J]. American Journal of Science, 289(10): 1158–1194.
- Wimpenny J, Burton K W, James R H, et al. 2011. The behaviour of magnesium and its isotopes during glacial weathering in an ancient shield terrain in West Greenland [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 304(1/2): 260–269.
- Wimpenny J, Colla C A, Yin Q Z, et al. 2014a. Investigating the behaviour of Mg isotopes during the formation of clay minerals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128: 178–194.
- Wimpenny J, Gíslason S R, James R H, et al. 2010. The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase

dissolution and secondary mineral formation in basalt [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(18): 5259–5279.

- Wimpenny J, Yin Q Z, Tollstrup D, et al. 2014b. Using Mg isotope ratios to trace Cenozoic weathering changes: a case study from the Chinese Loess Plateau [J]. *Chemical Geology*, 376: 31–43.
- Wombacher F, Eisenhauer A, Böhm F, et al. 2011. Magnesium stable isotope fractionation in marine biogenic calcite and aragonite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(19): 5797–5818.
- Xu Y, Jin Z D, Gou L F, et al. 2022. Carbonate weathering dominates magnesium isotopes in large rivers: clues from the Yangtze River [J]. *Chemical Geology*, 588: 120677. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120677.
- Yang W, Teng F Z, Zhang H F. 2009. Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: a case study of peridotite xenoliths from the North China Craton [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(3/4): 475–482.
- Young E D, Galy A, Nagahara H. 2002. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6): 1095–1104
- Young E D, Galy A. 2004. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 197–230.
- Zhang H, Jiang X W, Wan L, et al. 2018. Fractionation of Mg isotopes by clay formation and calcite precipitation in groundwater with long residence times in a sandstone aquifer, Ordos Basin, China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 237: 261–274.
- Zhang P, Huang K J, Luo M, et al. 2022. Constraining the terminal Ediacaran seawater chemistry by Mg isotopes in dolostones from the Yangtze Platform, South China [J]. *Precambrian Research*, 377: 106700. DOI: 10.1016/j.precamres.2022. 106700.
- Zhao T, Liu W J, Li Y C, et al. 2022. Magnesium isotopic composition of rivers draining karst-dominated regions in Southwest China [J]. *Chemical Geology*, 606: 121002. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2022.121002.
- Zhao T, Liu W J, Xu Z F, et al. 2019. The influence of carbonate precipitation on riverine magnesium isotope signals: new constrains from Jinsha River Basin, Southeast Tibetan Plateau [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 248: 172–184.