

镁同位素地球化学研究新进展及其应用*

柯珊^{1,2} 刘盛遨^{2,3} 李王晔^{2,3} 杨蔚^{2,4} 滕方振^{2*}

KE Shan^{1,2}, LIU ShengAo^{2,3}, LI WangYe^{2,3}, YANG Wei^{2,4} and TENG FangZhen^{2**}

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

2. Isotope Laboratory, Department of Geosciences and Arkansas Center for Space and Planetary Sciences, University of Arkansas, Fayetteville, AR 72701

3. 中国科学院壳-幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球与空间科学学院, 合肥 230026

4. 中国科学院地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Isotope Laboratory, Department of Geosciences and Arkansas Center for Space and Planetary Sciences, University of Arkansas, Fayetteville, AR 72701, USA

3. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

4. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2010-09-01 收稿, 2010-11-20 改回.

Ke S, Liu SA, Li WY, Yang W and Teng FZ. 2011. Advances and application in magnesium isotope geochemistry. *Acta Petrologica Sinica*, 27(2): 383–397

Abstract As new geological tracers, Mg isotopes attract more and more attentions from international geologists. Great achievements have been made in the Mg isotope geochemistry. Recent studies have been focusing on two aspects. First, Mg isotopic compositions of the major terrestrial reservoirs and chondrites have been investigated. Chondrites and the mantle have homogeneous and similar Mg isotopic compositions, with the average $\delta^{26}\text{Mg}$ values of $-0.28 \pm 0.06\%$ and $-0.25 \pm 0.07\%$, respectively. By contrast, the upper continental crust and hydrosphere are highly heterogeneous, with $\delta^{26}\text{Mg}$ values varying from -4.84% to $+0.92\%$ and from -2.93% to $+1.13\%$, respectively. Second, studies on behaviors of Mg isotopes during geological and physicochemical processes suggest that (1) large Mg isotope fractionation occurs during continental weathering with heavy Mg isotopes retained in the weathered products and light Mg isotopes released into the hydrosphere; (2) equilibrium Mg isotope fractionation during magma differentiation is limited; (3) significant kinetic Mg isotope fractionation occurs during chemical and thermal diffusion at high temperatures. Based on these studies, Mg isotopes have been used to trace accretion of the Earth and recycling of crustal materials, and in the near future, may potentially be applied to tracing chemical evolution of the continental crust and be used as geological thermometers.

Key words Mg isotopes; Non-traditional stable isotopes; Isotope fractionation

摘要 作为一种新兴的地质示踪剂, Mg同位素正受到国际地质学界日益广泛的关注。Mg同位素地球化学研究已取得了巨大的进展, 近期研究工作主要包括两个方面。首先, 调查了地球各主要储库和陨石的 Mg同位素组成特征, 结果表明陨石和地球地幔具有均一并且相似的 Mg同位素组成, 平均 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值分别为 $-0.28 \pm 0.06\%$ 和 $-0.25 \pm 0.07\%$; 相反, 上地壳和水圈的 Mg同位素组成很不均一, $\delta^{26}\text{Mg}$ 值变化范围分别为 $-4.84\% \sim +0.92\%$ 和 $-2.93\% \sim +1.13\%$ 。其次, 对一些地质和物理化学过程中 Mg同位素的分馏行为进行研究, 结果表明: (1) 地表风化作用可以造成大的 Mg同位素分馏, 导致重 Mg同位素残留在风化产物中而轻 Mg同位素进入水圈; (2) 岩浆分异过程中 Mg同位素平衡分馏很小; (3) 高温化学扩散和热扩散过程中 Mg

* 本文受国家自然科学基金项目 (40773013)、教育部博士点新教师基金项目 (20070491518)、GPMR 开放基金项目 (GPMR0742)、美国 National Science Foundation (EAR-0838227) 及阿肯色州 Arkansas Space Grant Consortium (SW 19002) 联合资助。

第一作者简介: 柯珊, 女, 1975年, 博士, 讲师, 岩石学专业

** 通讯作者: 滕方振, 男, 1978年生, 博士, 助理教授, 地球化学专业, E-mail: feng@uark.edu

同位素会发生显著的动力学分馏。基于这些研究成果, Mg同位素体系已经被初步应用于示踪早期地球形成和壳内物质再循环等过程, 并有望在不久的将来应用于示踪大陆地壳的化学演化和地质温度计等研究领域。

关键词 Mg同位素; 非传统稳定同位素; 同位素分馏

中图法分类号 P597

1 引言

Mg是主要的造岩元素, 广泛分布在地球各主要储库中(表1)。地球中的Mg绝大多数(>99%)存在于地幔中, 是地幔矿物橄榄石和辉石的主要组成元素。在深部地壳中, Mg主要存在于辉石、角闪石等矿物中; 而在上地壳中, Mg存在于云母、角闪石等矿物中。Mg也是大洋玄武岩的主要组分。水圈中Mg也是主要元素: 河流水的Mg含量变化可以从几十 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 到4847 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Turekian 1976; Villiers *et al.*, 2005; Brenot *et al.*, 2008); 而海水中Mg混合得比较均匀, 其含量约为53000 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tipper *et al.*, 2006a)。

Mg有3个稳定同位素, 分别是 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 和 ^{26}Mg 。 ^{24}Mg 是相对丰度最高的同位素, 占78.99%, ^{25}Mg 和 ^{26}Mg 分别占10.00%和11.01%(Rosman and Taylor 1998)。其中 ^{26}Mg 可以由短寿命放射性核素(short-lived radionuclides) ^{26}Al 衰

变而形成, 这部分 ^{26}Mg 被称为放射成因 ^{26}Mg 。由于 ^{26}Al 的半衰期极短(0.73Ma)(Gray and Compston 1974; Lee and Papanastassiou, 1974), 因此放射成因的 ^{26}Mg 只在太阳系早期形成的物质中存在, 如球粒陨石中的富Ca-Al包体(CAI, Ca-Al-rich inclusion)和球粒(chondrule)。因此, ^{26}Al - ^{26}Mg 体系仅被应用于太阳系星云的形成及其早期演化等研究领域(MacPherson *et al.*, 1995)。

Mg同位素之间存在较大的相对质量差, 如 ^{26}Mg 和 ^{24}Mg 间质量差可达8%。这种大的相对质量差使得很多地质过程中Mg同位素能够发生显著的质量相关分馏, 因而Mg同位素是潜在的地球化学“示踪剂”。然而, 由于早期实验技术和分析方法的限制, 以往Mg同位素的测量精度仅为约1%或更差, 因而无法有效识别地质样品中Mg同位素组成的变化, 使得Mg同位素地球化学示踪一直未能得到广泛的应用。近年来, 随着同位素分析技术的发展, 尤其是多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry)的应用, Mg同位素测试精度较以前提高了一个数量级, 普遍可达0.1%(2SD)或更高(Handler *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Bourdon *et al.*, 2010; Liet *et al.*, 2010a; Liu *et al.*, 2010; Teng *et al.*, 2007, 2010a, b)。基于这一分析技术, 近年来学者们开展了大量的Mg同位素研究, 基本查明了地球各主要储库的Mg同位素组成, 并在此基础上就Mg同位素地球化学示踪相关应用进行了初步探讨。已在如下方面取得了重要进展: ①陨石和地球主要储库(地幔、上地壳、海水、河流等)的Mg同位素组成(Norman *et al.*, 2006; Tipper *et al.*, 2006a, b, 2008a; Teng *et al.*, 2007, 2010a, b; Wiechert and Halliday, 2007; Brenot *et al.*, 2008; Pogge von Strandmann *et al.*, 2008; Handler *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Liet *et al.*, 2010a; Liu *et al.*, 2010), ②岩浆分异和地表风化等地质过程中Mg同位素的分馏行为(Galy *et al.*, 2002; Tipper *et al.*, 2006a, b; Teng *et al.*, 2007, 2010a, b; Yang *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010a; Liu *et al.*, 2010), ③Mg同位素再循环(Shen *et al.*, 2009; Liet *et al.*, 2010a; Teng *et al.*, 2010b)及④化学扩散和热扩散过程中Mg同位素分馏的实验研究等(Richter *et al.*, 2003, 2008, 2009a, b; Huang *et al.*, 2009a, 2010)。

作为同位素地球化学研究的一个新领域, 尽管国内已开展的系统性Mg同位素研究工作还较少(王桂琴, 2006; 何学贤等, 2008a; 李世珍等, 2008), 但是Mg同位素已经引起了广泛的关注(朱祥坤等, 2005; 张宏福等, 2007; 葛璐和蒋少涌, 2008; 何学贤等, 2008b)。为进一步推动Mg同位素研究工作在我国的开展, 本文系统回顾了近年来, 尤其是最

表1 地球各圈层Mg含量及Mg同位素组成

Table 1 Mg content and isotopic composition in reservoirs of the Earth

储库	质量 (10^{22}kg)	质量比 (%)	Mg浓度/ MgO (wt%)	$\delta^{26}\text{Mg}$ (‰)
海水			53000 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	-0.83 \pm 0.07
水圈 河流	0.2	0.049	几十 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 4847 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	-2.93~+1.13
上地壳	1.0	0.25	2.48%	-4.84~+0.92
下地壳	1.0	0.25	7.24%	—
洋壳	0.6	0.15	7.73%	-0.25 \pm 0.06
地幔	404.3	99.3	38.00%	-0.25 \pm 0.07

注: 各储库的质量及质量比引自 Yoder(1995); 海水Mg的浓度引自 Tipper *et al.*, 2006a; 河流Mg的浓度据 Turekian (1976); Villiers *et al.* (2005)和 Brenot *et al.* (2008); 上地壳和下地壳MgO(wt%)引自 Rudnick and Gao (2003); 洋壳MgO(wt%)引自 Taylor and McLennan (1985); 地幔MgO(wt%)引自 McDonough and Sun (1995); 海水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的均值据 Young and Galy (2004)、Tipper *et al.* (2006a, 2008a, 2010)、Yang *et al.* (2009)、Liet *et al.* (2010a)和 Teng *et al.* (2010a, b); 河流 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的范围据 Young and Galy (2004)、Pearson *et al.* (2006)、Tipper *et al.* (2006a, b, 2008a, 2010)、Brenot *et al.* (2008)和 Pogge von Strandmann (2008); 上地壳 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的范围据 Young and Galy (2004)、Tipper *et al.* (2006a)、Brenot *et al.* (2008)、Higgins and Shrago (2010)、Liet *et al.* (2010a); 洋壳和地幔 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的均值引自 Teng *et al.* (2010a)。

近三、四年以来, Mg同位素研究在地球化学领域所取得的重要进展, 供感兴趣的专家、学者参考和借鉴。本文首先介绍陨石和地球各主要储库的 Mg同位素组成, 然后讨论相关地质过程中的 Mg同位素分馏行为及其机制, 最后对潜在的 Mg同位素地质应用提出了展望。放射成因 Mg同位素以及生物过程中 Mg同位素分馏将不在此讨论。

2 Mg同位素测试方法

2.1 Mg同位素质谱分析技术

早期分析 Mg同位素组成使用的是热电离质谱 (TMS, thermal ionization mass spectrometry Gray and Compston, 1974; Lee and Papanastassiou, 1974), 该方法不仅过程复杂, 耗时长, 而且质谱分析过程中伴随的显著同位素分馏导致分析精度低, 约为 1‰或更差。这一精度与地质样品 Mg同位素组成的变化相当, 因而无法有效识别地球各种储库间可能存在的 Mg同位素组成变化和地质过程中可能发生的 Mg同位素分馏, 制约了 Mg同位素研究工作的开展。

Galy *et al.* (2001) 首次使用 MC-ICPMS分析 Mg同位素组成。该分析技术不仅大大缩短了测试时间, 而且大幅度提高了测试精度。例如溶液法 MC-ICPMS分析 ^{26}Mg 的精度普遍可达 0.1‰ (2SD), 较 TMS分析技术提高了一个数量级。目前, 在美国阿肯色大学地质系同位素实验室, Mg同位素分析的外部精度已提高到 0.07‰ (2SD; Li *et al.*, 2010a; Liu *et al.*, 2010; Teng *et al.*, 2010a, b)。同其它质谱仪一样, MC-ICPMS分析样品 Mg同位素组成的过程中也存在仪器引起的分馏效应, 从而影响分析结果的准确性。实践中通常采用“样品-标样交叉技术 (standard-sample bracketing technique)”进行校正, 使获得的样品分析数值更接近其真值。该方法是在分析每一个未知样品的前后分别分析一次已知 Mg同位素组成的标准, 并尽可能地保证样品溶液与所分析的标准中 Mg的浓度和介质酸的浓度一致。假定分析周期内仪器引起的分馏效应的大小程度不随时间变化, 用标样实测值与理论值 (或推荐值) 之间的差异来校正仪器引起的分馏效应, 对样品的实测值进行相应的校正就可以获得其准确的 Mg同位素组成。这一方法已被广泛应用于非传统稳定同位素研究中 (Albarede and Beaud, 2004)。

Young *et al.* (2002, 2009)、Norman *et al.* (2006) 和 Pearson *et al.* (2006) 利用激光剥蚀结合多接收等离子体质谱 (LA-MC-ICPMS) 分析天体和地幔中橄榄石、辉石、石榴子石等矿物的 Mg同位素组成。相较于溶液法, 虽然该方法具有进行矿物颗粒尺度原位分析的优势, 但其精度较低, $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 的测量精度最好仅能达到 0.2‰ (2SD), 并且其准确度尚无法保证 (详见 4.2 节)。

2.2 Mg的化学分离

由于 Mg的原子量较小, 在 MC-ICPMS测试过程中易受

到基质效应 (matrix effect) 的影响。基质元素 (如 Na, Ca, Al, Fe等) 的存在会降低 Mg离子化的效率并导致质量分馏, 从而影响 Mg同位素比值的测量结果, 并且不同元素的影响程度不一 (Galy *et al.*, 2001; Chang *et al.*, 2003; 何学贤等, 2008a; Huang *et al.*, 2009; Teng *et al.*, 2010a)。所以在 MC-ICPMS分析过程中, 除了来自空气、载气和硝酸等杂质的影响 (Galy *et al.*, 2001; 何学贤等, 2008a) 难以避免外, 在前期化学分离和纯化过程中, 要求样品溶液中 Mg的纯度尽可能的接近 100%, 从而最大程度降低基质元素的影响。Mg分离纯化的过程是通过阳离子交换色谱实现的。不同的实验室样品处理和 Mg分离提纯的具体方法有所不同, 如使用的树脂有 AG50-X12 (200~400目) (Galy *et al.*, 2003; 何学贤等, 2008a; Bobu-Bi *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009; Young *et al.*, 2009) 和 AG50-X8 (200~400目) (Teng *et al.*, 2007, 2010a; Yang *et al.*, 2009; Dauphas *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010a; Liu *et al.*, 2010); 淋洗液有 HCl (如 Chang *et al.*, 2003; 何学贤等, 2008a; Bobu-Bi *et al.*, 2009) 和 HNO_3 (如 Teng *et al.*, 2007, 2010a; b; Yang *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009; Dauphas *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010a; Liu *et al.*, 2010)。此外, 由于利用离子交换柱分离纯化 Mg的过程中也会产生显著的 Mg同位素分馏 (Chang *et al.*, 2003; Teng *et al.*, 2007), 因此分离纯化过程要求 Mg的回收率接近 100%。

2.3 Mg同位素的表示方法及标样

与其它稳定同位素的表示方法类似, Mg同位素也是用 $\delta^{26}\text{Mg}$ 表示样品与标样之间的同位素差异:

$$\delta^{26}\text{Mg} = [({}^{26}\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg})_{\text{样品}} / ({}^{26}\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg})_{\text{标样}} - 1] \times 1000$$

其中 x 为 25 或 26 单位是 ‰, 标样为美国国家标准技术研究院 (NIST, the National Institute of Standards and Technology) 的 SRM 980 (金属 Mg) 或以色列死海镁业公司 (Dead Sea Magnesium Ltd.) 的 DSM3 (纯 Mg Galy *et al.*, 2003)。两相 A、B 之间 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的差用 $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{A-B}}$ 表示, 在平衡条件下它是两相之间 Mg同位素分馏值 (1000 ln α) 的近似。

研究发现标样 SRM 980 的 Mg同位素组成很不均一, 如不同时间配制的 SRM 980 标准溶液, Mg同位素组成明显不同 (朱祥坤等, 2005), 尤其是当金属颗粒小于 10 μm 时, 颗粒越小, 不均一性越明显 (Galy *et al.*, 2003)。由此, Galy *et al.* (2003) 采用和推荐了新的国际标样 DSM3。它是将 10g 纯 Mg 金属溶解在 1L 0.3N HNO_3 中, 制备成 1% Mg 溶液后分发到世界各地实验室, 因此防止了 Mg同位素不均一性的发生。尽管 SRM 980 同位素组成不均一, 所幸以前报道的大多数数据所使用的 SRM 980 标样均是由牛津大学地球科学系同一批制备的, 称为 SRM 980_0。SRM 980_0 与 DSM3 标准的换算关系如下:

$$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}^{\text{Sample}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{SRM980}_0}^{\text{Sample}} + \delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}^{\text{SRM980}_0} + 0.001 \delta^{26}\text{Mg}_{\text{SRM980}_0}^{\text{Sample}} \delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}^{\text{SRM980}_0}$$

其中 x 为 25 或 26 $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}}^{\text{SRM980}_0} = -1.744 \delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}^{\text{SRM980}_0}$

= -3.405, 从 SRM 980_O 转换到 DSM 3 时, $\delta^{26}\text{Mg}$ 值有 0.001‰ 的误差 (Galy *et al.*, 2003)。

3 陨石的 Mg 同位素组成

不同类型的陨石代表了太阳系形成和早期演化不同阶段的产物。其中, 球粒陨石形成于太阳星云的冷凝吸积过程, 没有经历后期的熔融分异作用。因此研究它们可以了解早期太阳系的形成和演化 (Scott and Krot 2003)。例如, 球粒陨石的氧同位素研究对于人们认识太阳星云的形成和演化起到了极其重要的作用 (Clayton 2003)。

Mg 是中等挥发性元素, Mg 同位素在球粒陨石中的球粒和 CAI 中变化非常大 (例如 Clayton *et al.*, 1988; Richter *et al.*, 2002), 表明在太阳星云冷凝吸积 (condensation) 和蒸发 (evaporation) 过程中可产生非常大的同位素分馏。而不同类型的球粒陨石中球粒和 CAI 的相对含量变化非常大 (Hutchison 2004), 因此, 理论上不同类型的球粒陨石可能具有显著不同的 Mg 同位素组成。

前人已经对各种类型的球粒陨石开展了大量的研究 (Young and Galy 2004; Baker *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2007; Wiechert and Halliday 2007; Yang *et al.*, 2009; Bourdon *et al.*, 2010)。不同实验室获得的球粒陨石 Mg 同位素数据显示球粒陨石的 Mg 同位素组成确实存在一定的变化 (图 1a)。其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的变化范围为 $-0.49\text{‰} \sim +0.06\text{‰}$, 平均值为 $-0.26 \pm 0.25\text{‰}$ (2SD, $n = 29$) (Young and Galy 2004; Baker *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2007; Wiechert and Halliday 2007; Yang *et al.*, 2009; Bourdon *et al.*, 2010), 这一结果似乎证明了理论预测, 即球粒陨石的 Mg 同位素组成存在一定的变化。然而, 这种变化也可能是不同实验室分析结果之间存在系统偏差造成的。为彻底解决这一问题, Teng *et al.* (2010a) 系统研究了各种类型的球粒陨石, 包括碳质球粒陨石 (CI CM, CO 和 CV), 普通球粒陨石 (L, LL 和 H) 以及顽辉石球粒陨石 (EH 和 EL)。研究结果显示所有球粒陨石的 Mg 同位素组成非常均一 (图 1b), 其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的变化范围非常小 ($-0.35\text{‰} \sim -0.20\text{‰}$), 平均值为 $-0.28 \pm 0.06\text{‰}$ (2SD, $n = 38$), 证明球粒陨石的 Mg 同位素组成是均一的。这表明虽然在矿物尺度范围内, Mg 同位素组成非常不均一 (例如 CAI 和球粒有不同 Mg 同位素组成), 但是在全岩尺度上, Mg 同位素组成是非常均一的。这种全岩尺度的均一性表明 Mg 同位素在太阳星云形成过程和球粒陨石母体演化过程中都没有发生显著分馏。

4 地球储库 Mg 同位素组成

4.1 水圈的 Mg 同位素组成

地球不同于其他行星的主要特征之一是地球上丰富的水, 全球约有四分之三的表面覆盖着水, 因而地球有“水

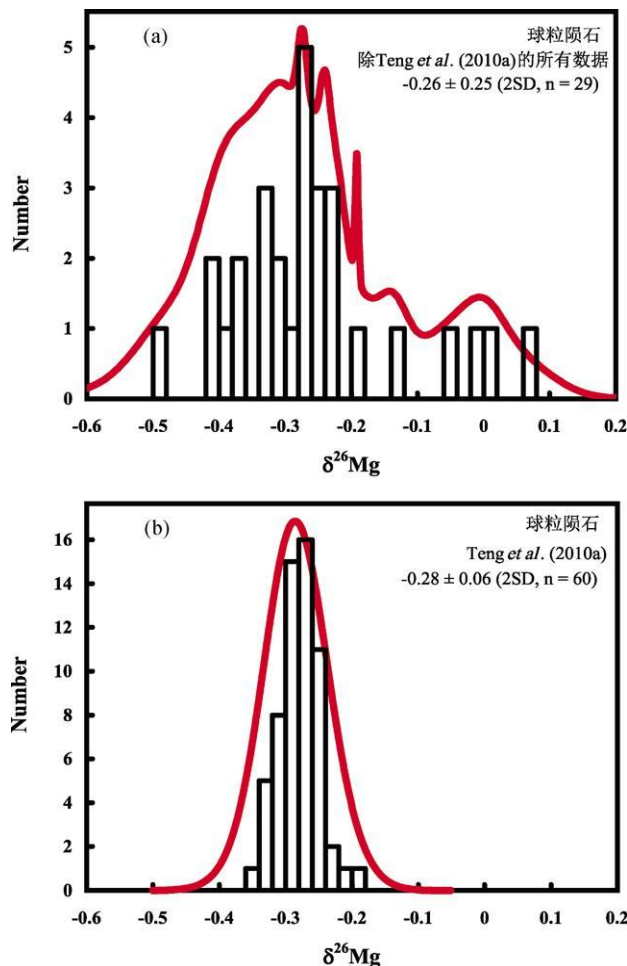


图 1 球粒陨石的 $\delta^{26}\text{Mg}$ (‰) 分布直方图

(a) 除 Teng *et al.* (2010a) 外的所有已发表数据。数据来源: Young and Galy (2004), Baker *et al.* (2005), Teng *et al.* (2007, 2010a), Wiechert and Halliday (2007), Yang *et al.* (2009), Bourdon *et al.* (2010); (b) Teng *et al.* (2010a) 的数据

Fig 1 Histograms of $\delta^{26}\text{Mg}$ (‰) in chondrites

(a) All data except Teng *et al.* (2010a). Data are from Young and Galy (2004), Baker *et al.* (2005), Teng *et al.* (2007, 2010a), Wiechert and Halliday (2007), Yang *et al.* (2009) and Bourdon *et al.* (2010); (b) Data from Teng *et al.* (2010a)

的行星”之称。自然界中海水约占地球水的 97%, 陆地水约占 3% (其中主要是冰川水, 约占陆地水的 70%)。

对全球不同地区海水样品的研究表明现今的海水具有非常均一的 Mg 同位素组成 (Chang *et al.*, 2003; Young and Galy 2004; Pearson *et al.*, 2006; Tipper *et al.*, 2006a, 2008a, 2010; Yang *et al.*, 2009; Higgins and Schrag 2010; Li *et al.*, 2010a; Teng *et al.*, 2010a, b), 其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的变化范围为 $-0.87\text{‰} \sim -0.75\text{‰}$, 平均值为 $-0.83 \pm 0.07\text{‰}$ (2SD, $n = 25$) (图 2a)。这种均一的同位素组成与 Mg 在海水中具有较长 (大于 10M a) 的居留时间相一致 (Li 1982), 表明 Mg 在海水中已经充分混合并达到同位素组成均一。

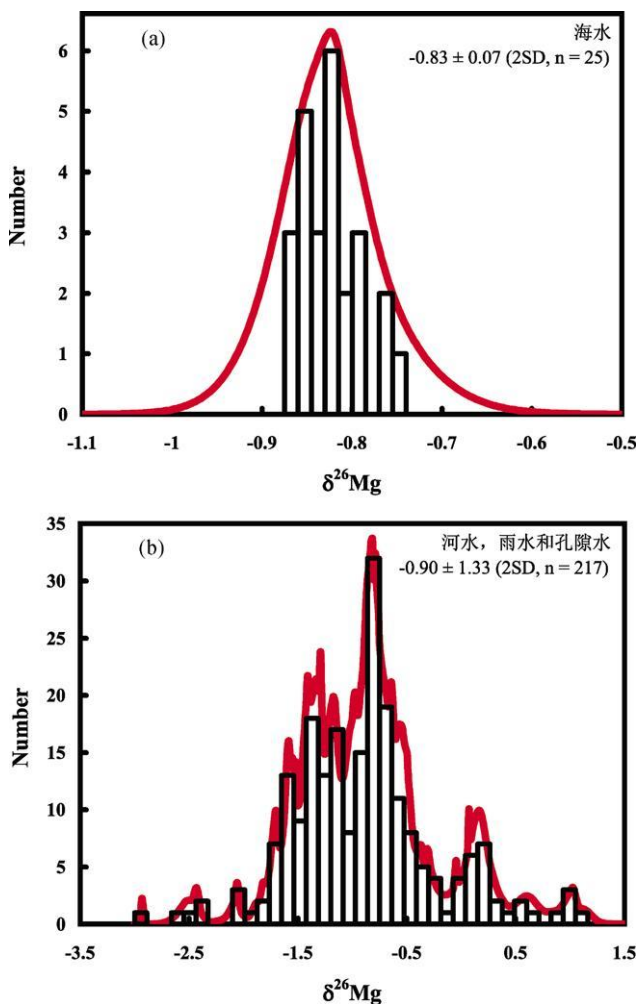


图 2 海水 (a) 和陆地水 (b) 的 $\delta^{26}\text{Mg}$ (‰) 分布直方图

数据来源: Chang *et al.* (2003), Young and Galy (2004), Pearson *et al.* (2006), Tipper *et al.* (2006a, b, 2008a, 2010), Brenot *et al.* (2008), Pogge von Strandmann (2008), Yang *et al.* (2009), Higgins and Schrag (2010), Li *et al.* (2010a), Teng *et al.* (2010a, b)

Fig. 2 Histograms of $\delta^{26}\text{Mg}$ (‰) of seawater (a) and continental waters (b)

Data are from Chang *et al.* (2003), Young and Galy (2004), Pearson *et al.* (2006), Tipper *et al.* (2006a, b, 2008, 2010), Brenot *et al.* (2008), Pogge von Strandmann (2008); Yang *et al.* (2009), Higgins and Schrag (2010), Li *et al.* (2010a) and Teng *et al.* (2010a, b)

与海水不同, 陆地水 (河水、雨水和孔隙水) 的 Mg 同位素组成是极其不均一的 (图 2b), 其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值 ($-2.93\text{‰} \sim +1.13\text{‰}$, $n = 217$) 的变化范围超过 4‰, 在 0.5‰ 的范围内变化 (Young and Galy, 2004; Tipper *et al.*, 2006a, b, 2008a, 2010; Brenot *et al.*, 2008; Pogge von Strandmann, 2008; Higgins and Schrag, 2010)。一般地, 流经不同岩性岩石 (例如, 硅酸盐岩和碳酸盐岩) 的河流水具有不同的 Mg 同位素组成 (例如 Tipper *et al.*, 2006a), 表明河水的 Mg 同位素组成

一定程度上由其流经的岩性岩石性质所决定。例如, 流经喜马拉雅-青藏高原的河水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值变化从 -2.08‰ 到 -0.05‰ (Tipper *et al.*, 2008a), 长江水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值变化从 -1.45‰ 到 -0.91‰ (Tipper *et al.*, 2006a), 流经南美的主要河流 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值变化从 -1.70‰ 到 -0.65‰ (Tipper *et al.*, 2006a)。除此之外, 河水的 Mg 同位素组成也受地表风化过程中 Mg 同位素分馏作用的影响。总体来看, 海水和绝大部分河水都具有比地幔更轻的 Mg 同位素组成, 这可能是风化过程中 Mg 同位素发生显著分馏的结果。详细的讨论见 6.1 节。

4.2 地幔的 Mg 同位素组成

地幔是地球最大的化学储库, 约占地球总体积的 82%, 总质量的 63%, 地球中 > 99% 的 Mg 存在于地幔中。因此, 地幔的平均 Mg 同位素组成基本上代表了地球的 Mg 同位素组成。将地球的 Mg 同位素组成与陨石的 Mg 同位素组成进行比较, 对研究地球的早期形成与演化有着重要的意义 (Norman *et al.*, 2006; Weichert and Halliday, 2007)。

地幔 Mg 同位素研究中的三个关键科学问题是: (1) 地幔的主要矿物橄榄石和辉石之间是否存在 Mg 同位素分馏; (2) 地幔的 Mg 同位素组成是否均一; (3) 地幔的 Mg 同位素组成是否与球粒陨石相同。通过近几年开展的大量研究, 学者们对这三个科学问题已经基本达到共识。针对第一个问题, Handler *et al.* (2009) 和 Yang *et al.* (2009) 分别在不同的实验室对不同地区地幔橄榄岩中的橄榄石和辉石进行了 Mg 同位素研究, 结果都显示共生的橄榄石和辉石间的 Mg 同位素分馏小于现有的分析精度 ($\pm 0.1\text{‰}$, 2SD), 表明橄榄石和辉石在地幔温度下的平衡同位素分馏在现有的分析精度下可以忽略。

针对后两个科学问题, 学者们对地幔橄榄岩和玄武岩 (Norman *et al.*, 2006; Pearson *et al.*, 2006; Teng *et al.*, 2007, 2010a; Weichert and Halliday, 2007; Handler *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Bourdon *et al.*, 2010) 开展了大量的研究。所报道的橄榄岩包体来自世界各地, 包括澳大利亚 (Norman *et al.*, 2006; Handler *et al.*, 2009; Teng *et al.*, 2010a), 格陵兰 (Norman *et al.*, 2006; Handler *et al.*, 2009), 美国 (Pearson *et al.*, 2006; Weichert and Halliday, 2007; Chakrabarti and Jacobsen, 2010; Teng *et al.*, 2010a), 俄罗斯 (Weichert and Halliday, 2007), 南极洲 (Handler *et al.*, 2009), 中国 (Yang *et al.*, 2009; Teng *et al.*, 2010a), 法国 (Teng *et al.*, 2010a) 等地。除了两项工作外 (见后两段), 其他学者对全球分布橄榄岩的 Mg 同位素进行了大量详细的研究 (Young and Galy, 2004; Bizzarro *et al.*, 2005; Thrane *et al.*, 2006; Teng *et al.*, 2007, 2010a; Weichert and Halliday, 2007; Tipper *et al.*, 2008b; Handler *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009b; Yang *et al.*, 2009; Bourdon *et al.*, 2010), 并获得了一致的结果 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.48\text{‰} \sim +0.06\text{‰}$, 平均值为

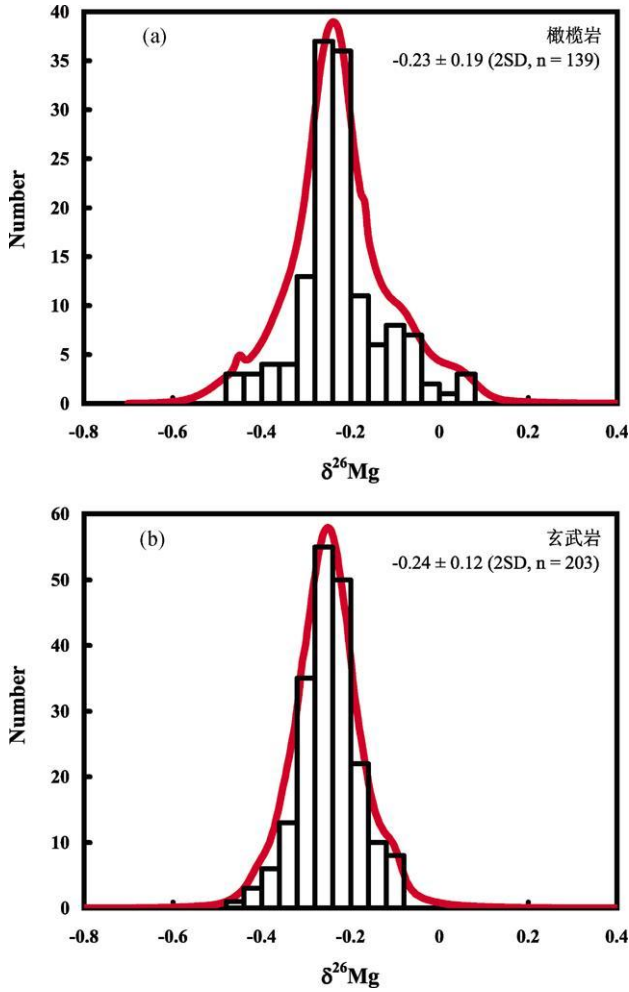


图3 地幔橄榄岩 (a)和玄武岩 (b)的 $\delta^{26}\text{Mg}$ (‰)分布直方图

数据来源: Young and Galy (2004), Bizzaro *et al.* (2005), Thrane *et al.* (2006), Teng *et al.* (2007; 2010a), Wiechert and Halliday (2007), Tipper *et al.* (2008b), Handler *et al.* (2009), Huang *et al.* (2009b), Yang *et al.* (2009), Bourdon *et al.* (2010)

Fig 3 Histograms of $\delta^{26}\text{Mg}$ (‰) in mantle peridotites (a) and basalts (b)

Data are from Young and Galy (2004), Bizzaro *et al.* (2005), Thrane *et al.* (2006), Teng *et al.* (2007; 2010a), Wiechert and Halliday (2007), Tipper *et al.* (2008b), Handler *et al.* (2009), Huang *et al.* (2009b), Yang *et al.* (2009) and Bourdon *et al.* (2010)

$-0.23 \pm 0.19\%$, 2SD, n = 139), 指示地幔具有均一的 Mg 同位素组成, 并且其平均值与球粒陨石 ($-0.28 \pm 0.06\%$, 2SD, n = 38; Teng *et al.*, 2010a) 相同 (图 3a)。

Pearson *et al.* (2006) 利用激光剥蚀技术 (LA-MC-ICPMS) 原位分析了橄榄石的 Mg 同位素组成, 其结果显示橄榄石的 Mg 同位素组成非常不均一 ($\delta^{26}\text{Mg} = -3.01\% \sim +1.03\%$), 并据此认为地幔交代作用会造成较大的 Mg 同位素分馏。这一

结果常被国内同行们引为地幔交代作用造成 Mg 同位素分馏的实例 (张宏福等, 2007; 葛璐和蒋少涌, 2008; 何学贤, 2008b)。但是, Pearson *et al.* (2006) 的结果与 Norman *et al.* (2006) 同样利用激光技术所获得的结果很不一致, 后者的结果显示无论交代与否, 地幔橄榄岩的 Mg 同位素组成基本保持均一。另外, Pearson *et al.* (2006) 的结果与现今所有用溶液法分析获得的数据都不一致, 尤其是 Handler *et al.* (2009) 用溶液法重新分析了 Norman *et al.* (2006) 用激光技术分析过的橄榄石样品, 发现橄榄石的 Mg 同位素组成非常均一, 因此指出 Pearson *et al.* (2006) 获得的数据很可能反映了 LA-MC-ICPMS 原位分析时仪器引起的分馏效应, 而不能代表样品的真实同位素组成。

另外, Chakrabarti and Jacobsen (2010) 分析四个橄榄岩的 Mg 同位素组成, 结果也显示地幔的 Mg 同位素组成变化很大 ($\delta^{26}\text{Mg} = -1.03\% \sim -0.32\%$), 这种差异很可能也与分析方法有关。因为分析同样的标样, Chakrabarti and Jacobsen (2010) 的结果与其它研究结果非常不一致, 比如 San Carlos 橄榄石 (Young *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010)。

由于玄武质岩浆分异过程中 Mg 同位素不发生显著的分馏 (详见 5.1 节讨论), 除地幔橄榄岩包体外, 大洋玄武岩的 Mg 同位素组成也可以代表其地幔源区的 Mg 同位素组成。与绝大多数橄榄岩的 Mg 同位素组成一样, 已有研究显示全球分布的洋中脊玄武岩 (MORB)、洋岛玄武岩 (OIB) 以及大陆玄武岩 (CB) (Bourdon *et al.*, 2010; Teng *et al.*, 2007, 2010a) 都具有均一的 Mg 同位素组成 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.46\% \sim -0.09\%$, 平均值为 $-0.24 \pm 0.12\%$, 2SD, n = 203) (图 3b)。这一结果进一步说明地幔具有均一的 Mg 同位素组成, 而且其平均值与球粒陨石近似。

综上所述, 无论是对地幔橄榄岩的研究还是对玄武岩的研究都表明, 地幔具有均一的 Mg 同位素组成, 其平均值与球粒陨石相同。由于地幔的平均 Mg 同位素组成基本上就代表了地球的 Mg 同位素组成, 因此地球的平均 Mg 同位素组成与球粒陨石相同。这说明地球以及各种类型的球粒陨石可能都源自一个具有相同 Mg 同位素组成的星云系统。

4.3 大陆地壳的 Mg 同位素组成

Mg 在大陆地壳中是主要元素, 上地壳和下地壳平均 MgO 含量分别为 2.48% 和 7.24% (Rudnick and Gao 2003)。大陆地壳 Mg 同位素组成的研究不仅可以为中-酸性岩浆分异过程和地表风化过程中 Mg 同位素的分馏行为提供重要制约, 还是进行全球 Mg 同位素质量平衡计算 (mass-balance calculation) 的必要参数。地壳 Mg 同位素组成的研究可以按照前人研究地壳平均化学组成的方法 (见 Rudnick and Gao 2003) 来进行, 即首先测定上地壳和下地壳各主要岩石类型的 Mg 同位素组成, 再按照一定的地壳结构模型按比例计算地壳的平均 Mg 同位素组成。上地壳主要岩石类型包括花岗岩、沉积岩和长英质变质岩; 下地壳主要岩石类型是麻粒岩。

目前,地壳 Mg 同位素组成的直接研究仅限于上地壳样品,主要是花岗岩和沉积岩,系统报道的数据包括:美国南加利福尼亚 I 型花岗岩中的黑云母 $\delta^{26}\text{Mg} = -0.40\text{‰} \sim +0.44\text{‰}$ (Shen *et al.*, 2009); 大别山 I 型花岗岩及花岗闪长岩全岩 $\delta^{26}\text{Mg} = -0.26\text{‰} \sim -0.14\text{‰}$, 其中的角闪石 $\delta^{26}\text{Mg} = -0.31\text{‰} \sim -0.14\text{‰}$, 黑云母 $\delta^{26}\text{Mg} = -0.23\text{‰} \sim -0.12\text{‰}$ (Li *et al.*, 2010); 东南澳大利亚 I 型和 S 型花岗岩全岩 $\delta^{26}\text{Mg} = -0.25\text{‰} \sim -0.14\text{‰}$, 中国东北 A 型花岗岩全岩 $\delta^{26}\text{Mg} = -0.28\text{‰} \sim +0.34\text{‰}$, 新西兰和美国西南部黄土 $\delta^{26}\text{Mg} = -0.32\text{‰} \sim +0.05\text{‰}$, 澳大利亚页岩 $\delta^{26}\text{Mg} = -0.27\text{‰} \sim +0.49\text{‰}$, 中国东部上地壳“花岗岩组合样品 (granitoid composite)” $\delta^{26}\text{Mg} = -0.35\text{‰} \sim -0.16\text{‰}$ 、“沉积岩组合样品 (sedimentary composite)” $\delta^{26}\text{Mg} = -0.52\text{‰} \sim +0.92\text{‰}$ (Li *et al.*, 2010a)。

此外,碳酸盐岩给出了非常轻的 Mg 同位素组成,而且变化范围非常大, $\delta^{26}\text{Mg} = -4.84\text{‰} \sim -1.00\text{‰}$ (Young and Galy, 2004; Tipper *et al.*, 2006a; Brenot *et al.*, 2008; Higgins and Schrag, 2010)。这些上地壳主要岩石类型 Mg 同位素组成的分析数据表明,与地幔具有相对均一 Mg 同位素组成的情况不同,上地壳的 Mg 同位素组成很不均一。其中花岗岩的变化范围相对较小,其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-0.40\text{‰} \sim +0.44\text{‰}$, 平均值为 $-0.17 \pm 0.33\text{‰}$ (2SD, $n = 99$) (图 4a); 碳酸盐岩以外的沉积岩变化较大,其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-0.94\text{‰} \sim +0.92\text{‰}$, 平均值为 $-0.06 \pm 0.60\text{‰}$ (2SD, $n = 51$) (图 4b); 碳酸盐岩的变化最大,其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-4.84\text{‰} \sim -1.00\text{‰}$, 平均值为 $-3.09 \pm 2.66\text{‰}$ (2SD, $n = 40$) (图 4c)。

由于上地壳岩石的 Mg 同位素组成非常不均一,而且 MgO 含量变化也较大 ($0.06\% \sim 3.55\%$, Li *et al.*, 2010a; Liu *et al.*, 2010), 因此不能用简单求平均的方法来估计上地壳的 Mg 同位素组成。Li *et al.* (2010a) 以各类岩石 (不含碳酸盐岩) 占地壳中 MgO 含量百分比为权重,用加权平均的方法估算获得上地壳平均 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 -0.22‰ 。在目前 Mg 同位素组成的分析精度下 (即 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的分析误差 $\sim \pm 0.1\text{‰}$), 这一平均值无法与地幔 Mg 同位素组成 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.25 \pm 0.07\text{‰}$, Teng *et al.*, 2010a) 相区分。造成这一现象的主要原因是岩浆分异过程 (详见 5.1 节讨论) 和变质过程 (Li *et al.*, 2010b) 中 Mg 同位素都不发生显著的分馏, 因此上地壳最主要的岩石类型,即长英质侵入岩和变质岩 (合计约占上地壳体积的 80%, Wedepohl 1995) 与玄武岩一样都具有接近于地幔值的 Mg 同位素组成。然而,上地壳另一主要岩石类型,即沉积岩 (约占上地壳体积的 14%, Wedepohl 1995) 中 Mg 同位素组成变化很大 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.94\text{‰} \sim +0.92\text{‰}$), 而且其平均值 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.06\text{‰}$) 相比地幔明显偏重 (Li *et al.*, 2010a)。沉积岩相对地幔富集重 Mg 同位素的特征与大部分流经硅酸岩的河流水所显示的富集轻 Mg 同位素的特征形成“互补”关系,这很可能是风化过程中 Mg 同位素发生显著分馏的结果 (详见 6.2 节讨论)。

迄今为止,还没有任何关于直接测定下地壳样品 (如麻

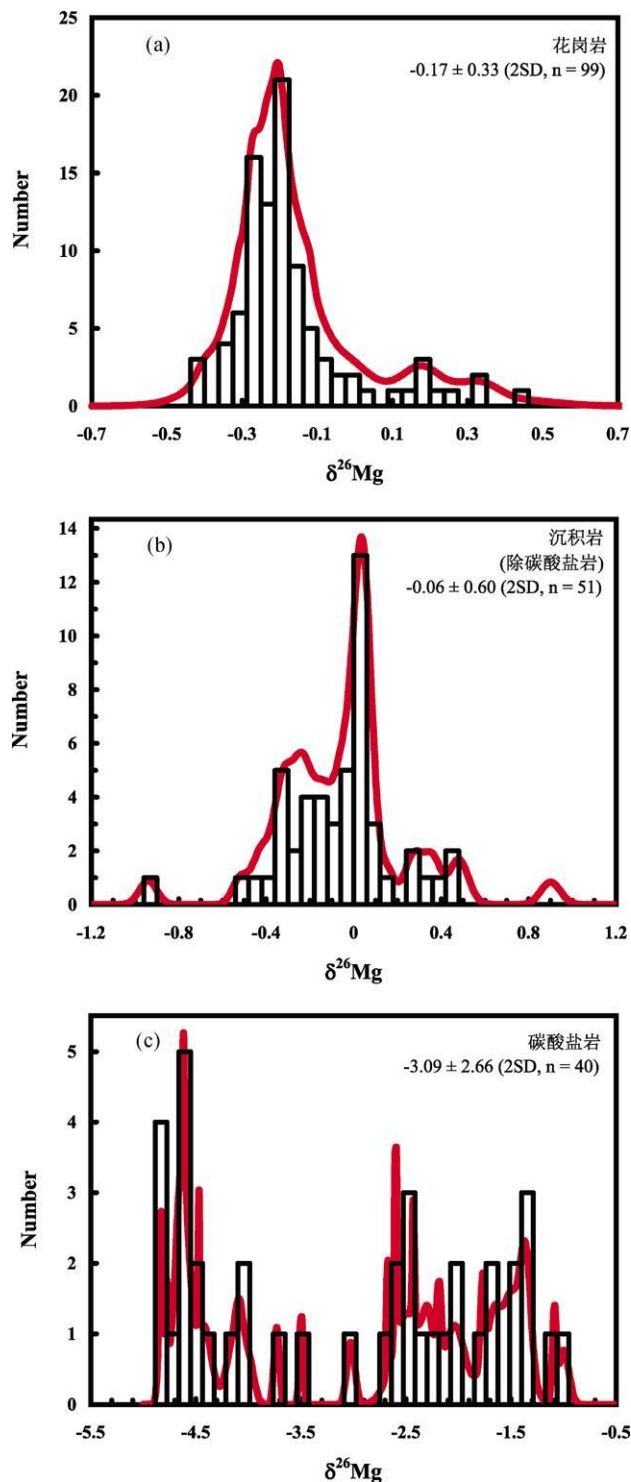


图 4 花岗岩 (a)、沉积岩 (b) 和碳酸盐岩 (c) 的 $\delta^{26}\text{Mg}$ (‰) 分布直方图

数据来源: Young and Galy (2004), Tipper *et al.* (2006b), Huang *et al.* (2009b), Shen *et al.* (2009), Higgins and Schrag (2010), Li *et al.* (2010a), Li *et al.* (2010)

Fig 4 Histograms of $\delta^{26}\text{Mg}$ (‰) in granites (a), sedimentary rocks (b) and carbonates (c)

Data are from Young and Galy (2004), Tipper *et al.* (2006b), Huang *et al.* (2009b), Shen *et al.* (2009), Higgins and Schrag (2010), Li *et al.* (2010a) and Li *et al.* (2010)

粒岩捕虏体和高级变质地体) Mg同位素组成的研究结果发表, 这一定程度上制约了我们对下地壳 Mg同位素组成的认识。但是, 由于岩浆分异过程中 Mg同位素不发生显著的分馏(详见 5.1 节讨论), 因此我们可以用花岗岩的 Mg同位素组成来推测下地壳的 Mg同位素组成。已报道的花岗岩中大别山 I型花岗岩(Li *et al.*, 2010)、东南澳大利亚 I型和 S型花岗岩及中国东部上地壳“花岗岩组合样品”(Li *et al.*, 2010a) Mg同位素组成的变化范围较小($\delta^{26}\text{Mg} = -0.35\text{‰} \sim -0.14\text{‰}$), 表明这些区域的下地壳具有相对均一而且与地幔($\delta^{26}\text{Mg} = -0.25 \pm 0.07\text{‰}$, Teng *et al.*, 2010a)基本一致的 Mg同位素组成。另一方面, 美国南加利福尼亚 I型花岗岩($\delta^{26}\text{Mg} = -0.40\text{‰} \sim +0.44\text{‰}$, Shen *et al.*, 2009)和中国东北 A型花岗岩($\delta^{26}\text{Mg} = -0.28\text{‰} \sim +0.34\text{‰}$, Li *et al.*, 2010a)则显示了很大的 Mg同位素组成变化范围, 暗示形成这些花岗岩的下地壳区 Mg同位素组成很不均一。这种下地壳 Mg同位素组成的变化很可能是某些经历了地表风化过程并相应发生显著 Mg同位素分馏的物质“循环”进入下地壳造成的(Shen *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010a)。

综上所述, 尽管就平均值而言, 大陆地壳的 Mg同位素组成与地幔基本一致, 但是大陆地壳尤其是上地壳的 Mg同位素组成具有高度不均一的特征。地表风化过程中发生的 Mg同位素分馏可能是造成这一特征的主要因素, 详细的讨论见

6.1 和 6.2 节。

5 高温 Mg同位素分馏

稳定同位素分馏的根本原因是含不同同位素的分子具有不同的零点振动能。随着温度的升高, 不同分子之间零点振动能的差异减小。理论上, 当温度趋于无限高时, 任何两相之间的零点振动能的差异将趋于无限小, 因此同位素分馏也将变得无限小; 而温度降低时, 平衡同位素分馏程度则会逐步增大(Bigeisen and Mayer 1947; Urey 1947)。因此, 低温水-岩交换过程可以产生显著的同位素分馏, 而高温岩浆过程中平衡同位素分馏往往很小。但是, 高精度分析方法的发展及对非传统稳定同位素的研究表明高温过程中也可能发生显著的动力学同位素分馏, 从而极大的推动了稳定同位素高温分馏机制的研究及其示踪一系列高温地质过程的应用。本节结合研究实例介绍高温平衡 Mg同位素分馏及动力学 Mg同位素分馏的机制。

5.1 平衡 Mg同位素分馏

Teng *et al.* (2007) 研究夏威夷 Kilauea 火山熔岩湖的一套代表封闭体系下基性岩浆分异形成的玄武岩样品发现, 它们

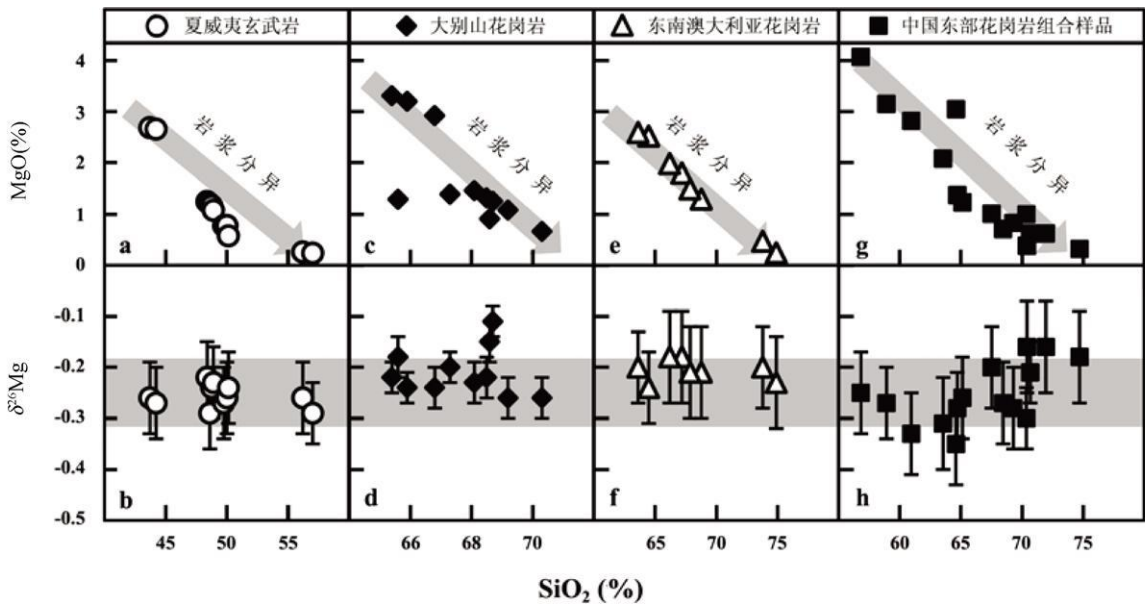


图 5 夏威夷玄武岩、大别山和东南澳大利亚花岗岩及中国东部“花岗岩组合样品”的 $\text{MgO}(\%) - \text{SiO}_2(\%)$ (a, c, e, g) 和 $\delta^{26}\text{Mg}(\text{‰}) - \text{SiO}_2(\%)$ (b, d, f, h) 图解

图 a 所示 MgO 含量为玄武岩样品 MgO 含量 / 10 夏威夷玄武岩引自 Teng *et al.* (2010a); 大别山花岗岩据 Li *et al.* (2010); 东南澳大利亚花岗岩和中国东部花岗岩组合样品据 Li *et al.* (2010a); 图中所示为 2SD 误差

Fig 5 $\text{MgO}(\%)$ vs $\text{SiO}_2(\%)$ (a, c, e, g) and $\delta^{26}\text{Mg}(\text{‰})$ vs $\text{SiO}_2(\%)$ (b, d, f, h) for Hawaii basalts, granites from Dabie Shan and southeastern Australia as well as granitoid composites from eastern China

Hawaii basalts are from Teng *et al.* (2010a); Dabie Shan granites are from Li *et al.* (2010); Granites from southeastern Australia and granitoid composites from eastern China are from Li *et al.* (2010a); Error bars represent 2SD uncertainties

的 Mg 同位素组成在分析误差范围内一致 (图 5a, b), 表明基性岩浆分异过程中不会发生显著的 Mg 同位素分馏。最近, Teng *et al.* (2010a) 系统研究了全球范围约 140 件大洋玄武岩 (包括洋中脊玄武岩和洋岛玄武岩) 和地幔橄榄岩全岩样品, 发现它们具有非常一致的 Mg 同位素组成 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.25 \pm 0.07\%$), 进一步表明高温条件下发生的地幔熔融和基性岩浆分异过程中平衡 Mg 同位素分馏很小。

对大别山 I 型花岗岩、东南澳大利亚 I 型花岗岩及中国东部上地壳“花岗岩组合样品”的系统研究发现: 尽管每一套样品都具有较大的 SiO_2 和 MgO 变化范围, 反映出每套样品都包含了不同阶段中-酸性岩浆分异的产物 (图 5c, e, g); 但是, 样品的 Mg 同位素组成相对均一而且基本与大洋玄武岩 Mg 同位素组成的变化范围一致 (图 5d, f, h), 表明中-酸性岩浆分异过程中 Mg 同位素也不会发生显著的分馏 (Li *et al.*, 2010a; Liu *et al.*, 2010)。Li *et al.* (2010a) 研究还发现, 东南澳大利亚 Lachlan 褶皱带 S 型花岗岩系列中代表镁铁质端元的样品 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.23 \pm 0.07\%$) 和代表长英质端元的样品 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.14 \pm 0.10\%$) 都具有与它们的可能原岩, 即奥陶纪硬砂岩 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.20 \pm 0.10\%$) 一致的 Mg 同位素组成, 表明壳内熔融过程中 Mg 同位素同样不发生显著的分馏。因此, 无论是基性岩浆还是中-酸性岩浆, 高温部分熔融形成岩浆及其后的岩浆分异过程中平衡 Mg 同位素分馏都很小。

上述部分熔融和岩浆结晶分异过程中全岩 Mg 同位素组成没有显著变化的结论得到了岩浆岩中共生含镁矿物之间 Mg 同位素组成研究的支持。对地幔橄榄岩包体中共生的橄榄石、斜方辉石、单斜辉石的研究表明它们在现有分析精度下具有一致的 Mg 同位素组成, 即 $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{pyroxene-olivine}} \leq 0.2\%$ (Wichterl and Halliday, 2007; Handler *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Chakrabarti and Jacobsen, 2010)。对中国东部大别山中生代花岗岩和花岗闪长岩中共生的黑云母和角闪石的系统研究也得出类似的结果, 即 $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{biotite-hornblende}} \leq 0.1\%$ (Liu *et al.*, 2010)。这些研究表明在橄榄岩和花岗岩中共生的主要含 Mg 硅酸盐矿物之间都没有显著的 Mg 同位素分馏。

Li *et al.* (2010) 详细论述了硅酸盐矿物之间 Mg 同位素平衡分馏程度大小的控制因素。理论上, 稳定同位素在不同共生矿物之间分配达到平衡时, 同位素分馏程度主要取决于该元素在不同矿物相中相应化学键的键长或键能的强度, 即重同位素相对富集在具有较短化学键 (相应具有较强键能) 的矿物中。一般地, 键长决定了阳离子的配位数, 其次是阴离子 (大多数情况下是 O) 的配位数, 即键越长、配位数越高, 键能就越弱。因此, 具有低 Mg 配位数的矿物倾向于富集重的 Mg 同位素, 反之则富集轻的 Mg 同位素。在上述几种主要硅酸盐矿物中, Mg 的配位数都是 6, 这决定了高温下这些矿物之间的平衡 Mg 同位素分馏很小。然而, 与 Mg 原子相连的氧原子在这些矿物中的配位数是不同的, 从高到低的顺序依次是橄榄石 > 辉石 > 角闪石 > 黑云母。由于具有较

高的 O 配位数, 即弱的 Mg-O 键键能, 因此当共生矿物间同位素配分达到平衡时, 理论上, 橄榄石或角闪石就分别较共生的辉石和黑云母富集轻的 Mg 同位素。这与目前的实际观测结果是完全一致的 (Handler *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010)。

值得注意的是, 橄榄岩中尖晶石具有不同于橄榄石和辉石 (Mg 均为 6 配位) 的 Mg 的配位数 (Mg 为 4 配位)。对应地, 尖晶石的 Mg-O 键长 (1.97 Å) 要明显小于橄榄石的 Mg-O 键长 (2.10 Å) (Birle *et al.*, 1968)。因此, 理论上, 尖晶石与辉石和橄榄石等硅酸盐矿物应该具有显著不同的 Mg 同位素组成。因为更短的键有更强的键能, 倾向于富集重的同位素, 因此当同位素交换达到平衡时尖晶石应该具有比橄榄石更重的同位素组成。这一预期与最近的研究结果相一致, 例如在 800°C 下达到 Mg 同位素分馏平衡时, 尖晶石的 Mg 同位素组成显著重于共生的橄榄石, $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{spinel-olivine}} = 0.7\%$ (Young *et al.*, 2009)。

5.2 动力学 Mg 同位素分馏

虽然高温岩浆分异过程中 Mg 同位素分馏很小 (详见 5.1 节)。但近期的实验研究发现在硅酸盐熔体中, 稳定同位素在经历化学扩散 (chemical diffusion) 或热扩散 (Soret diffusion) 时, 会发生巨大的动力学同位素分馏 (Richter *et al.*, 2003, 2008, 2009a; Huang *et al.*, 2009a, 2010)。如 Richter *et al.* (2008) 发现玄武岩-流纹岩熔体实验体系中化学扩散导致的 Mg 同位素分馏高达 7%, 玄武岩熔体体系中热扩散导致的 Mg 同位素分馏高达 8%; Huang *et al.* (2010) 报道的热扩散导致的 Mg 同位素分馏更是高达 23%。

化学扩散引起同位素分馏的机制是当体系中存在化学势梯度时, 元素就会从化学势高的一端向化学势低的一端扩散; 扩散过程中轻质量同位素的扩散速率快于重质量同位素, 从而产生同位素分馏。例如 Richter *et al.* (2008) 研究发现, 当 Mg 从玄武岩熔体 (初始 MgO 含量 9%) 向流纹岩熔体 (初始 MgO 含量 < 1%) 扩散时, ^{24}Mg 的扩散速率约为 ^{26}Mg 的 1.004 倍。因此在达到扩散平衡前就会发生显著的 Mg 同位素分馏, 导致因扩散作用而丢失 Mg 的物相 Mg 同位素组成变重, 相应地, Mg 扩散进入的物相 Mg 同位素组成变轻。化学扩散引起同位素分馏的大小程度主要取决于扩散两端初始 MgO 的活度差, 即活度差越大, 扩散引起的同位素分馏也就越大 (Richter *et al.*, 2008)。

除化学扩散过程外, 因热梯度而导致的热扩散作用也可以造成显著的元素分异及同位素分馏。例如在玄武岩熔体或安山岩熔体中, 当热梯度持续保持一段时间后, 轻质量同位素趋向于富集在高温端, 而重质量同位素则富集于低温端 (Richter *et al.*, 2008, 2009a, b; Huang *et al.*, 2010)。例如, 在纯的玄武岩熔体中, 当体系温差约为 $20^\circ\text{C} \cdot \text{mm}^{-1}$ 时, Mg 同位素热扩散敏感系数 (thermal diffusion sensitivity) 为 $3.6 \times 10^{-2} \text{‰} / \text{C} \cdot \text{amu}^{-1}$, 导致高温端 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值比低温端大 8% (

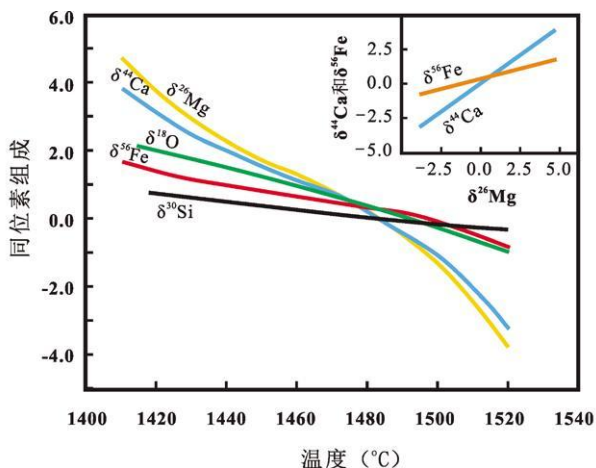


图 6 玄武岩熔体中热扩散导致的动力学同位素分馏

数据来源: Richter *et al.*, 2008, 2009a

Fig 6 Isotope fractionation during thermal diffusion in basaltic melt

Data are from Richter *et al.*, 2008, 2009a

Richter *et al.*, 2008)。由于热扩散过程中不同同位素体系轻、重同位素之间的扩散行为类似,因此同一热扩散过程中不同稳定同位素体系的分馏程度总是呈线性正相关,如 Mg、Fe、Ca 同位素体系等(图 6 Huang *et al.*, 2009a, 2010; Richter *et al.*, 2009a, b)。这样,依据某个研究对象中多个稳定同位素体系组成的系统分析结果,就可以判断热扩散主导的同位素分馏是否存在。然而,目前为止,热扩散过程引起的 Mg 同位素显著分馏在自然界地质样品中还未发现,这可能是因为在熔体中热扩散比化学扩散快几个数量级,较大的温度梯度难以长时间保持(Bowen, 1921)。但是硅酸盐熔融体系中,某些热边界层因热对流有可能较长时间地保持一定温差,为热扩散作用驱动的 Mg 同位素分馏提供前提条件(Richter *et al.*, 2008, 2009b),相关问题还有待于进一步探索和研究。

6 低温 Mg 同位素分馏

发生在地球外部各圈层的低温地质过程与人类生活息息相关。特别地,地表风化作用是连接地球外部圈层(大气圈、水圈及上地壳)的重要地质过程。例如,一定地质历史时期内地壳岩石风化的强弱程度直接影响海洋中碳酸盐的沉积速率和大气中 CO₂ 的浓度(Urey, 1952)。同时,风化过程导致的活动性元素(如 Na、K 和 Mg 等)迁移被认为是造成大陆地壳平均化学组成由“玄武质”逐渐向“安山质”转变的主要原因之一(Anderson, 1982; Albarède, 1998; Lee *et al.*, 2008)。由于地表风化过程易于观察并直接取样,因而是 Mg 同位素研究开展较早而且被持续关注的领域。

风化过程的地球化学研究可以通过“河流-相关岩石”体

系来进行,也可以通过风化剖面样品来进行。前者利用水-岩相互作用后的产物来间接反映河流剥蚀源区岩石类型、剥蚀程度及地形等物理化学条件对元素迁移和同位素分馏的控制作用;后者则利用不同气候条件下、不同岩石风化形成的产物(如腐岩, saprolite)来直接反映原岩矿物组合、水-岩相互作用、温度和湿度等物理化学条件对元素迁移和同位素分馏的控制作用。前人对风化过程中 Mg 同位素分馏行为的研究包括了这两种方法,本节结合研究实例介绍低温风化过程中 Mg 同位素分馏的机制。

6.1 河流及相关岩石的 Mg 同位素组成

Mg 是流体活动性元素,风化过程中含 Mg 矿物(如橄榄石、辉石、黑云母和角闪石等)分解释放出来的 Mg 在水-岩交换过程中会发生从岩石向流体的迁移并伴随同位素分馏。因此对比研究河流及相关岩石的 Mg 同位素组成有助于认识风化过程中 Mg 同位素的分馏行为。研究显示,大部分河水都具有比相应的河岸硅酸岩或者碳酸盐岩轻的 Mg 同位素组成;而风化产物,例如土壤,则具有相对重的 Mg 同位素组成(图 7 Tipper *et al.*, 2006a; Brenot *et al.*, 2008)。这种相关性表明在地表风化过程中, Mg 同位素会发生显著的分馏,轻质量 Mg 同位素倾向于进入河水,重的 Mg 同位素则相应地残留在风化产物中。

总的来说,在区域尺度上河水所流经岩石的岩性对河水 Mg 同位素组成起主要的控制作用,主要体现在流经碳酸盐岩和硅酸岩的河水具有不同的 Mg 同位素组成(详见 4.1 节)。但在大的空间尺度上,岩性的影响似乎要小得多(Tipper *et al.*, 2006a, 2008a),而是风化过程对 Mg 同位素分

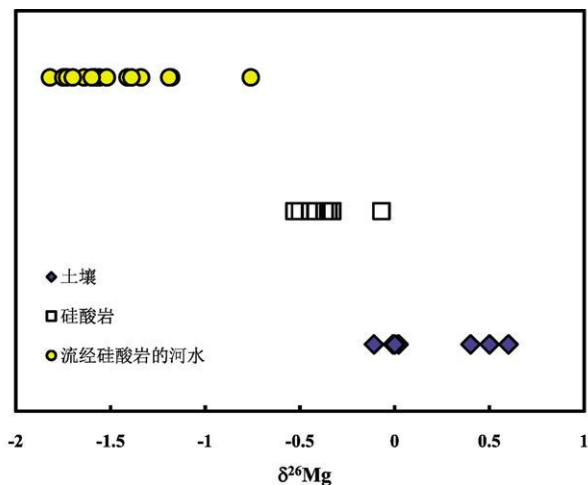


图 7 硅酸岩、流经的河水及风化产物土壤之间 Mg 同位素组成(‰)的相关性

数据来源: Tipper *et al.* (2006a) 和 Brenot *et al.* (2008)

Fig 7 Correlation between Mg isotopic compositions (‰) of silicate rocks, rivers and soil

Data are from Tipper *et al.* (2006a) and Brenot *et al.* (2008)

馏起到了控制作用。

6.2 风化剖面 Mg同位素组成的研究

Teng *et al.* (2010b)首次对辉绿岩风化形成的一套腐岩样品开展系统研究后发现整个剖面的 Mg同位素组成存在很大的变化: 剖面下端接近原岩辉绿岩的腐岩样品 $\delta^{26}\text{Mg} = -0.31\text{‰}$, 而剖面顶端的腐岩样品 $\delta^{26}\text{Mg} = +0.65\text{‰}$ 。同时, 这些腐岩样品的 Mg同位素组成与它们在风化剖面中的位置(深度)及样品的密度之间存在很好的相关性, 即剖面中越靠近顶部的腐岩样品经历了越强的风化作用因而具有越低的密度, 同时它们具有越重的 Mg同位素组成(图 8)。这些特征表明 Mg同位素在风化过程中会发生显著的分馏。

腐岩样品相比原岩辉绿岩具有较重的 Mg同位素组成表明: 在低温水-岩交换过程中, 轻质量 Mg同位素更倾向于进入流体, 相应地, 重质量 Mg同位素更多地残留在风化产物中; 这一分馏行为正好与低温水-岩交换过程中 Li同位素的分馏行为(Pistiner and Henderson, 2003; Huh *et al.*, 2004

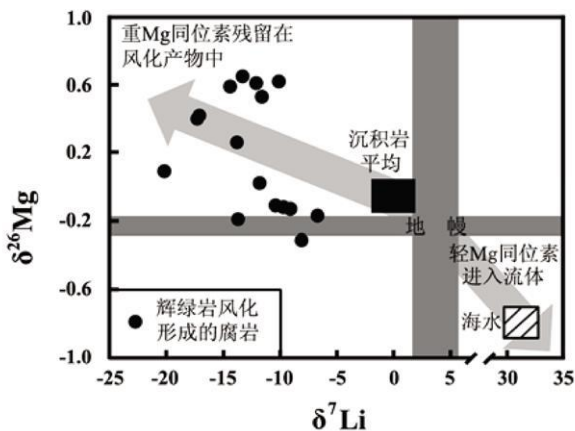


图 9 风化作用影响海水和沉积岩平均 Mg-Li 同位素组成(‰)的示意图

样品数据引自 Teng *et al.* (2010b); 灰色区域代表地幔平均 Li同位素 (3.7 ± 1.9 , Tomascak *et al.*, 2008)和 Mg同位素组成 (-0.25 ± 0.07 , Teng *et al.*, 2010a); 海水 Li和 Mg同位素组成分别据 Chan *et al.* (1992)和 Young and Galy (2004); Villiers *et al.* (2005); 沉积岩平均 Li和 Mg同位素组成分别据 Teng *et al.* (2004)和 Li *et al.* (2010a)

Fig 9 Effects of weathering on the average Mg-Li isotopic compositions (‰) of seawater and sedimentary rocks. Data are from Teng *et al.* (2010b). The gray bars represent the average $\delta^7\text{Li}$ ($3.7 \pm 1.9\text{‰}$, Tomascak *et al.*, 2008) and $\delta^{26}\text{Mg}$ ($-0.25 \pm 0.07\text{‰}$, Teng *et al.*, 2010a) values of the mantle. Li and Mg isotopic compositions of seawater are from Chan *et al.* (1992) and Young and Galy (2004); Villiers *et al.* (2005), respectively. The average Li and Mg isotopic compositions of sedimentary rocks are from Teng *et al.* (2004) and Li *et al.* (2010a), respectively.

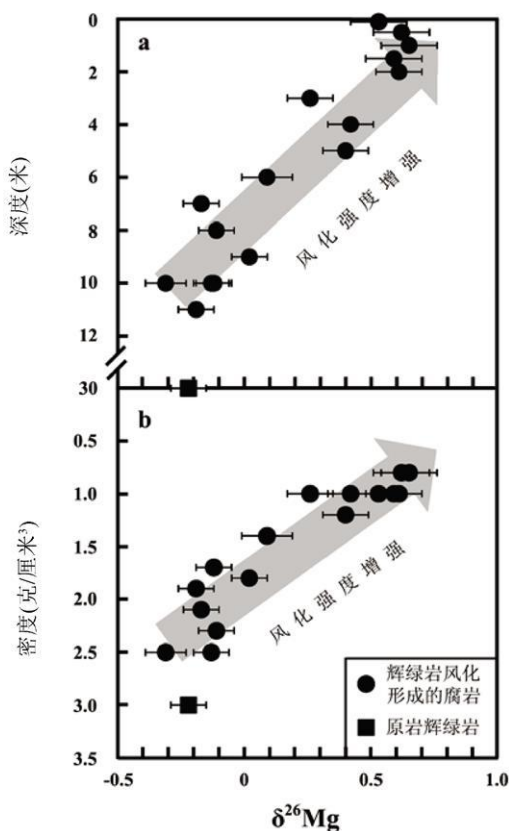


图 8 辉绿岩风化剖面中 $\delta^{26}\text{Mg}$ (‰)值随样品深度 (a) 和密度 (b) 的相关变化

样品数据引自 Teng *et al.* (2010b); 图中所示为 2SD 误差
Fig 8 Variation of $\delta^{26}\text{Mg}$ (‰) as a function of depth (a) and bulk density (b) on the diabase weathering profile. Data are from Teng *et al.* (2010b). Error bars represent 2SD uncertainties.

Kisakurek *et al.*, 2004; Rudnick *et al.*, 2004)相反。风化过程中 Mg同位素的分馏行为很好地解释了相对地幔 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.25 \pm 0.07\text{‰}$, Teng *et al.*, 2010a)而言, 海水具有显著轻的 Mg同位素组成 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.83 \pm 0.07\text{‰}$, Young and Galy, 2004; Villiers *et al.*, 2005), 而沉积岩相应具有较重的平均 Mg同位素组成 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.05\text{‰}$, Li *et al.*, 2010a) (图 9)。

7 Mg同位素的地质应用

尽管对 Mg同位素的研究和应用目前还处于起步阶段, 但近年来已取得的研究进展使得应用 Mg同位素进行地球化学示踪成为可能。潜在的地质应用包括: ①示踪壳内物质循环; ②示踪大陆地壳的化学演化; ③Mg同位素地质温度计。

因为地幔的 Mg同位素组成与沉积岩有较大差异, 使得利用 Mg同位素示踪壳幔相互作用和地壳物质再循环成为可能。高温部分熔融形成岩浆及其后的岩浆分异过程中不发生显著的平衡 Mg同位素分馏(详见 5.1节), 因

此花岗岩的 Mg 同位素组成可以直接代表其深部地壳源区的 Mg 同位素组成。如果岩浆源区包含了经历风化过程后“循环”进入深部地壳的物质,那么这些风化残留物可能具有的较重 Mg 同位素组成就会在花岗岩中有所体现。例如,Shen *et al.* (2009)研究了一套美国南加州 I 型花岗岩发现其 Mg 同位素组成变化较大, $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的变化范围为 $-0.40\text{‰} \sim +0.44\text{‰}$, 并与岩石的 S_K Pb O 等同位素呈正相关。这些特征表明这套 I 型花岗岩的岩浆源区包含了不同程度的“循环”古老地壳物质 (Shen *et al.*, 2009)。Liet *et al.* (2010a) 研究中国东北 A 型花岗岩 Mg 同位素组成,也发现了很大的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值变化范围 ($-0.28\text{‰} \sim +0.34\text{‰}$)。这些 A 型花岗岩的 Nd 同位素组成与 Nd 模式年龄之间有很好的相关性,反映岩浆形成过程包含了古老地壳物质和新生地壳物质的贡献 (Wu *et al.*, 2002)。经历风化过程的“循环”古老地壳物质参与这些 A 型花岗岩的形成过程被认为是造成它们具有大的 Mg 同位素组成变化范围的主要原因 (Liet *et al.*, 2010a)。这些研究表明花岗岩的 Mg 同位素组成结合其它同位素体系的综合研究将有助于更好地认识花岗岩源区的地球化学性质。

Mg 同位素研究还可以用来示踪大陆地壳的化学演化。大陆地壳演化的一个重要特点是其平均化学组成由“玄武质”逐渐向“安山质”演化 (Anderson, 1982; Albarède, 1998; Lee *et al.*, 2008)。风化过程中活动性元素 Mg 从地壳迁移进入河流并最终进入海洋是造成这种陆壳化学演化的重要原因之一,而这一迁移过程伴随显著的 Mg 同位素分馏,即轻质量 Mg 同位素更倾向于进入流体而重质量 Mg 同位素更多地残留在陆壳岩石中 (详见第 6 节中的讨论)。随着风化作用的持续进行,大陆地壳的 Mg 同位素组成应该逐渐变重,沉积岩具有的较重平均 Mg 同位素组成 (详见 4.3 节) 支持这一推论。Teng *et al.* (2010b) 通过半定量计算给出了地壳平均 Mg 同位素组成随风化过程持续进行而逐渐变重的模型,如 4.0Ga 的风化过程持续时间会导致地壳物质的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值到达 $+0.40\text{‰}$, 即相比地幔 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值 ($\sim -0.25\text{‰}$) 变重了约 0.65‰ ; 同时,由于地壳中的 Mg 相对于地幔而言微不足道 (表 1), 地壳 Mg 同位素组成的显著变化不会改变地幔的 Mg 同位素组成。尽管由于相关数据的缺乏 (如风化过程中形成的新生矿物对 Mg 分馏的影响尚不清楚), 这一模型还过于简单,但这种初步尝试显示了利用 Mg 同位素示踪陆壳化学演化并进而研究全球 Mg 循环等重要基础性科学问题的巨大潜力。

尽管高温下主要硅酸盐矿物之间没有显著的 Mg 同位素分馏,但尖晶石作为上地幔最常见的副矿物 (氧化物), 具有与共生的硅酸盐矿物显著不同的晶体结构和 Mg 同位素组成。即使在 $\sim 800\text{C}$ 的高温条件下,尖晶石与橄榄石之间仍然有 $\sim 0.7\text{‰}$ 的同位素分馏 (Young *et al.*, 2009)。这一实测的尖晶石-橄榄石 Mg 同位素分馏与理论计算的分馏结果相

一致,表明尖晶石与橄榄石之间达到了 Mg 同位素分馏平衡。虽然目前缺乏更多的尖晶石 Mg 同位素组成数据 (仅有 2 个数据报道) 以及实测的尖晶石-橄榄石矿物间 Mg 同位素分馏系数, Young *et al.* (2009) 报道的高温条件下尖晶石与橄榄石之间大的 Mg 同位素分馏仍有望发展成为一种新的适用于地幔橄榄岩的地质温度计。

8 结语与展望

随着 MC-ICPMS 分析技术的发展, Mg 同位素分析精度得到了显著的提高,近年来 Mg 同位素研究在地球科学领域取得了突破性的进展。主要包括查明了陨石和地球各主要储库的 Mg 同位素组成并对不同地质和物理化学过程 (如岩浆分异、地表风化、化学扩散和热扩散等) 中 Mg 同位素的分馏机制和控制因素有了初步认识。这些新进展为深入开展 Mg 同位素地球化学示踪研究奠定了基础。目前, Mg 同位素体系已经初步应用于示踪壳内物质循环、大陆地壳的化学演化和地质温度计等方面。考虑到 Mg 独特的地球化学特征,如它是中等挥发性元素,是主要的造岩元素同时又是流体活动性元素, Mg 同位素体系在天体地球化学、固体地球化学以及环境地球化学等领域的应用前景将日趋广泛。

虽然固体地球化学领域 Mg 同位素研究已取得了一定进展,但今后仍需要在以下几个方面开展进一步的深入研究: (1) 建立完整的地球各储库 Mg 同位素组成数据库,进而尝试不同储库间 Mg 同位素组成的质量平衡计算,探讨大尺度范围内 Mg 的地球化学循环。目前还缺少对下地壳样品 (如麻粒岩和榴辉岩) Mg 同位素组成的直接研究; 对具有不均一 Mg 同位素组成的河流和上地壳等储库也需要继续开展研究以更好地估计其平均 Mg 同位素组成; (2) 继续探讨 Mg 同位素成为地质温度计的可能。目前已分析获得 Mg 同位素组成的硅酸盐矿物中, Mg 都处于 6 配位的晶格位置,如橄榄石、辉石、角闪石和黑云母。但理论计算和实验研究都显示,配位数不同的两种矿物之间会产生大的 Mg 同位素平衡分馏,如尖晶石 (Mg 为 4 配位) 和橄榄石 (Mg 为 6 配位) 之间。作为主要造岩元素的 Mg 广泛分布在各种矿物中,系统研究更多具有不同 Mg 配位数的矿物对之间 Mg 同位素分馏程度与温度的关系,进而发展新的 Mg 同位素地质温度计,是 Mg 同位素研究中一个具有重要应用前景的领域; (3) 尽管已经观察到辉岩变质为榴辉岩不会导致 Mg 同位素显著分馏,但是不同原岩,不同变质温度脱水过程是否会造成显著 Mg 同位素分馏仍有待深入研究; (4) 积极开拓 Mg 同位素的地球化学示踪,尤其是在地壳物质再循环示踪的应用研究,同时积极开展多元同位素体系的联合示踪。由于不同的同位素体系存在不同的优缺点,而多元同位素体系相结合能有效的实现优势互补,因此是同位素地球化学研究发展的一种必然趋势。

致谢 衷心感谢郑永飞院士的邀稿, 感谢蒋少涌博士和朱祥坤博士的宝贵意见和建议, 同时感谢李曙光院士、肖益林教授、张宏福研究员和莫宣学院士长期以来给予的支持, 谨致谢忱。

References

- Albarede F. 1998 The growth of continental crust *Tectonophysics* 296: 1–14
- Albarede F and Beard BL. 2004 Analytical methods for non-traditional isotopes In Johnson CM, Beard BL and Albarede F (eds). *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Washington DC: Mineralogical Society of America 113–152
- Anderson AT Jr. 1982 Parental basalts in subduction zones: Implications for continental evolution. *J Geophys Res*, 87(B): 7047–7060
- Baker J, Bizzarro M, Wittig N, Connelly J and Haack H. 2005 Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites *Nature* 436: 1127–1131
- Bigeleisen J and Mayer MG. 1947 Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions *J Phys Chem.*, 15: 261–267
- Birle JD, Gibbs GV, Moore PB and Smith JV. 1968. Crystal structures of natural olivines *Am. Mineral.*, 53: 807–824
- Bizzarro M, Baker JA, Haack H and Lundgaard KL. 2005 Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals inferred from ^{26}Al – ^{26}Mg chronometry. *Astrophys J*, 632: L41–L44
- Bobu-Bi EB, Vigier N, Brenot A and Poszwa A. 2009 Magnesium isotope compositions of natural reference materials *Geostand Geoanal Res*, 33: 95–109
- Bourdon B, Tipper ET, Fitoussi C and Stracke A. 2010 Chondritic Mg isotope composition of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74: 5069–5083
- Bowen NL. 1921 Diffusion in silicate melts *J Geol.*, 29: 295–317
- Brenot A, Cloquet C, Vigier N, Carignan J and France-Lanord C. 2008 Magnesium isotope systematic of the lithologically varied Moselle river basin, France *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72: 5070–5089
- Chakrabarti R and Jacobsen SB. 2010. The isotopic composition of magnesium in the inner Solar System. *Earth Planet Sci Lett*, 293: 349–358
- Chan LH, Edmond JM, Thompson G and Gillis K. 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts: Implications for the lithium cycle in the oceans *Earth Planet Sci Lett*, 108: 151–160
- Chang VTC, Makishima A, Belshaw NS and O'Nions RK. 2003 Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS *J Anal At Spectrom.*, 18: 296–301
- Chayton RN, Hinton RW and Davis AM. 1988. Isotopic variations in the rock-forming elements in meteorites *Philos Trans R. Soc Lond., Ser A*, 325: 483–501
- Chayton RN. 2003. Oxygen isotopes in meteorites In Davis AM (ed.). *Meteorites, Comets and Planets: Treatise on Geochemistry*, Vol. 1. Oxford: Elsevier/Pergamon 129–142
- Dauphas N, Teng FZ and Almdt NT. 2010 Magnesium and iron isotopes in 2.7 Ga Alexo komatiites: Mantle signatures, no evidence for Soret diffusion, and identification of diffusive transport in zoned olivine *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74: 3274–3291
- Galy A, Belshaw NS, Halicz L and O'Nions RK. 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Int J Mass Spectrom.*, 208: 89–98
- Galy A, Bar-Mathews M, Halicz L and O'Nions RK. 2002. Mg isotope composition of carbonate: Insight from speleothem formation *Earth Planet Sci Lett*, 201: 105–115
- Galy A, Yoffe O, Jamney PE, Williams RW, Cloquet C, Ahrd O, Halicz L, Wadhwa M, Hutchison ID, Ramon E and Carignan J. 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements *J Anal At Spectrom.*, 18: 1352–1356
- Ge L and Jiang SY. 2008. Recent advances in research on magnesium isotope geochemistry. *Acta Petrol Mineral.*, 27: 367–374 (in Chinese with English abstract)
- Gray CM and Compston W. 1974. Excess ^{26}Mg in the Allende meteorite *Nature*, 251: 495–497
- Hander MR, Baker JA, Schiller M, Bennett VC and Yaxley GM. 2009. Magnesium stable isotope composition of Earth's upper mantle *Earth Planet Sci Lett*, 282: 306–313
- He XX, Zhu XK, Li SZ and Tang SH. 2008a. High-precision measurement of magnesium isotopes using MC-ICP-MS *Acta Petrol Mineral.*, 27: 441–448 (in Chinese with English abstract)
- He XX, Li SZ and Tang SH. 2008b. Advances in the study of Mg isotopes application *Acta Petrol Mineral.*, 27: 472–476 (in Chinese with English abstract)
- Higgins JA and Schrag DP. 2010. Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(17): 5039–5053
- Huang F, Lundström C, Glessner J, Ianno A, Boudreau A, Li J, Ferr EC, Marshak S and DeFrates J. 2009a. Chemical and isotopic fractionation of wet andesite in a temperature gradient: Experiments and models suggesting a new mechanism of magma differentiation *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73: 729–749
- Huang F, Glessner JJ, Ianno A, Lundström CC and Zhang Z. 2009b. Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS *Chem. Geol.*, 268: 15–23
- Huang F, Chakraborty P, Lundström CC, Hohnen C, Glessner J, Kieffer SW and Leshner CE. 2010. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion. *Nature*, 464: 396–400
- Huh Y, Chan LH and Chadwick OA. 2004. Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt *Geochim. Geophys. Geos.*, 5: doi:10.1029/2004GC000729
- Hutchison R. 2004. *Meteorites: A Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis*. Cambridge Planetary Science 2. Cambridge: Cambridge University Press 1–506
- Kisakurek B, Wildowson M and James RH. 2004. Behaviour of Li isotopes during continental weathering: The Bidar laterite profile, India *Chem. Geol.*, 212: 27–44
- Lee CTA, Morton DM, Little MG, Kistler R, Horodysky U, Leeman WP and Agraniar A. 2008. Regulating continental growth and composition by chemical weathering *Proc. Natl Acad Sci USA*, 105: 4981–4984
- Lee T and Papanastassiou DA. 1974. Mg isotopic anomalies in the Allende meteorite and correlation with O and Sr effects *Geophysical Research Letters*, 1: 225–228
- Li YH. 1982. A brief discussion on the mean oceanic residence time of elements *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 2671–2675
- Li SZ, Zhu XK, He XX, Yang C, Zhao XM and Tang SH. 2008. Separation of Mg for isotope determination by MC-ICP-MS *Acta Petrol Mineral.*, 27: 449–456 (in Chinese with English abstract)
- Li WY, Teng FZ, Ke S, Rudnick RL, Gao S, Wu FY and Chappell BW. 2010a. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74: 6867–6884
- Li WY, Teng FZ, Xiao Y and Huang J. 2010b. Mantle-like magnesium isotopic composition of orogenic eclogites from the Dabie-Sulu UHPM belt, China *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74: A594
- Liu SA, Teng FZ, He Y, Ke S and Li S. 2010. Investigation of magnesium isotope fractionation during granite differentiation: Implication for Mg isotopic composition of the continental crust *Earth Planet Sci Lett*, 297: 646–654
- McDonough WF and Sun SS. 1995. The composition of the Earth *Chemical Geology*, 120: 223–253

- MacPherson GJ, Davis AM and Zinner EK. 1995 The distribution of aluminum-26 in the early Solar System: A reappraisal *Meteoritics* 30(4): 365–386
- Norman MD, McCulloch MT, O'Neill HSC and Yaxley GM. 2006 Magnesium isotopic analysis of olivine by laser-ablation multi-collector ICP-MS: Composition dependent matrix effects and a comparison of the Earth and Moon *J Anal At Spectrom.*, 21: 50–54
- Pearson NJ, Griffin WL, Aherne O and O'Reilly SY. 2006 The isotopic composition of magnesium in mantle olivine: Records of depletion and metasomatism. *Chem. Geol.*, 226: 115–133
- Pistiner JS and Henderson GM. 2003 Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes *Earth Planet Sci Lett.*, 214: 327–339
- Pogge von Strandmann PAE, Burton KW, James RH, van Calsteren P, Gislason SR and Sigmarsson O. 2008 The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain *Earth Planet Sci Lett.*, 276: 187–197
- Richter FM, Davis AM, Ebel DS and Hashimoto A. 2002 Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-, aluminum-rich inclusions: Experiments, theoretical considerations and constraints on their thermal evolution *Geochim. Cosmochim. Acta* 66: 521–540
- Richter FM, Davis AM, DePaolo DJ and Watson EB. 2003 Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite *Geochim. Cosmochim. Acta* 67: 3905–3923
- Richter FM, Watson EB, Mendybaev RA, Teng FZ and Janney PE. 2008 Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion *Geochim. Cosmochim. Acta* 72: 206–220
- Richter FM, Watson EB, Mendybaev R, Dauphas N, Georg B, Watkins J and Valley J. 2009a Isotopic fractionation of the major elements of molten basalt by chemical and thermal diffusion *Geochim. Cosmochim. Acta* 73: 4250–4263
- Richter FM, Dauphas N and Teng FZ. 2009b Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes: Evaporation, chemical diffusion and Soret diffusion *Chem. Geol.*, 258: 92–103
- Rosman KJR and Taylor PDP. 1998 Isotopic compositions of the elements 1997 *Pure & Appl Chem.*, 70(1): 217–235
- Rudnick RL and Gao S. 2003 Composition of the continental crust. In Rudnick RL (ed). *Crust Treatise on Geochemistry*, Vol. 3 Oxford Elsevier/Pergamon: 1–64
- Rudnick RL, Tomascak PB, Nijm HB and Gardner LR. 2004 Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina *Chem. Geol.*, 212: 45–57
- Scott ERD and Krot AN. 2003 Chondrites and their components. In Davis AM (ed). *Meteorites, Comets and Planets Treatise on Geochemistry*, Vol. 1. Oxford Elsevier/Pergamon: 143–200
- Shen B, Jacobsen B, Lee CTA, Yin QZ and Morton DM. 2009 The Mg isotopic systematics of granitoids in continental arcs and implications for the role of chemical weathering in crust formation *Proc Natl Acad Sci USA*, 106: 20652–20657
- Taylor SR and McLennan SM. 1985 The continental crust: Its composition and evolution. Oxford Blackwell: 312
- Teng FZ, McDonough WF, Rudnick RL, Dalp C, Tomascak PB, Chappell BW and Gao S. 2004 Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust *Geochim. Cosmochim. Acta* 68: 4167–4178
- Teng FZ, Wadhwa M and Helz RT. 2007 Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle *Earth Planet Sci Lett.*, 261: 84–92
- Teng FZ, Li WY, Ke S, Marty B, Dauphas N, Huang S, Wu FY and Pommé A. 2010a Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites *Geochim. Cosmochim. Acta* 74: 4150–4166
- Teng FZ, Li WY, Rudnick RL and Gardner LR. 2010b Contrasting lithium and magnesium isotopic fractionation during continental weathering *Earth Planet Sci Lett.*, 300: 63–71
- Throne K, Bizzarro M and Baker JA. 2006 Extremely brief formation interval for refractory inclusions and uniform distribution of ^{26}Al in the early Solar System. *Astrophys J.*, 646: L159–L162
- Tipper ET, Galy A, Gaillardet J, Bickle M, J Elderfield H and Carder EA. 2006a The magnesium isotope budget of the modern ocean: Constraints from riverine magnesium isotope ratios *Earth Planet Sci Lett.*, 250: 241–253
- Tipper ET, Galy A and Bickle M. 2006b Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle *Earth Planet Sci Lett.*, 247: 267–279
- Tipper ET, Galy A and Bickle M. 2008a Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan Plateau region: Lithological or fractionation control? *Geochim. Cosmochim. Acta* 72: 1057–1075
- Tipper ET, Louvat P, Capmas F, Galy A and Gaillardet J. 2008b Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method *Chem. Geol.*, 257: 65–75
- Tipper ET, Gaillardet J, Louvat P, Capmas F and White AF. 2010 Mg isotope constraints on soil pore-fluid chemistry: Evidence from Santa Cruz California *Geochim. Cosmochim. Acta* 74(14): 3883–3896
- Tomascak PB, Langmuir CH, LeRoux PJ and Shirey SB. 2008 Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts *Geochim. Cosmochim. Acta* 72: 1626–1637
- Turekian KK. 1976 The evolution of the Earth's outer spheres *Meteoritics* 11: 375–376
- Urey HC. 1947 The thermodynamic properties of isotopic substances *J Chem. Soc (London)*: 562–581
- Urey HC. 1952 The Planets: Their Origin and Development. New Haven Yale University Press: 1–245
- Villiers DS, Dickson JAD and Elam RM. 2005 The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes *Chem. Geol.*, 216: 133–142
- Wang GQ. 2006 High-precision measurement of Mg isotope compositions and their application for study of extraterrestrial materials. Ph.D. Dissertation. Beijing Graduate School of Chinese Academy of Sciences: 1–112 (in Chinese with English summary)
- Wedepohl KH. 1995 The composition of the continental crust *Geochim. Cosmochim. Acta* 59: 1217–1232
- Wiechert U and Halliday AN. 2007 Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets *Earth Planet Sci Lett.*, 256: 360–371
- Wu FY, Sun DY, Li H, Jahn BM and Wilde SA. 2002 A-type granites in northeastern China: Age and geochemical constraints on their petrogenesis *Chem. Geol.*, 187: 143–173
- Yang W, Teng FZ and Zhang HF. 2009 Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: A case study of peridotite xenoliths from the North China craton *Earth Planet Sci Lett.*, 288: 475–482
- Yoder CF. 1995 Astronomic and geodetic properties of Earth and the solar system. In AGU Reference Shelf Series: A Handbook of Physical Constants. Global Earth Physics: 1: 380
- Young ED, Ash RD, Galy A and Belshaw NS. 2002 Mg isotope heterogeneity in the Allende meteorite measured by UV laser ablation-MC-ICP-MS and comparisons with O isotopes *Geochim. Cosmochim. Acta* 66(4): 683–698
- Young ED and Galy A. 2004 The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. In Johnson CM, Beard BL and Albarède F (eds). *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 55. Washington Mineralogical Society of America: 197–230
- Young ED, Tonui E, Manning CE, Schauble E and Macris CA. 2009 Spinel-olivine magnesium isotope thermometry in the mantle and implications for the Mg isotopic composition of Earth *Earth Planet Sci Lett.*, 288: 524–533
- Zhang HF, Tang YJ, Zhao XM and Yang YH. 2007 Significance and perspective of non-traditional isotopic systems in mantle geochemistry *Earth Sci Frontier*, 14: 37–57 (in Chinese with English abstract)
- Zhu XK, He XX and Yang C. 2005 Heterogeneity of Mg isotope

composition in SRM 980. *Acta Geosci Sinica*, 26(Suppl): 12-14 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 葛璐, 蒋少涌. 2008. 镁同位素地球化学研究进展. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 367-374
- 何学贤, 朱祥坤, 李世珍, 唐索寒. 2008a. 多接收等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 测定 Mg 同位素方法研究. *岩石矿物学杂志*, 27(5): 441-448
- 何学贤, 李世珍, 唐索寒. 2008b. Mg 同位素应用研究进展. *岩石矿物学杂志*, 27(5): 472-476

- 李世珍, 朱祥坤, 何学贤, 杨淳, 赵新苗, 唐索寒. 2008. 用于多接收等离子质谱 Mg 同位素测定的分离方法研究. *岩石矿物学杂志*, 27(5): 449-456
- 王桂琴. 2006. Mg 同位素组成的高精度测定及其在地外物质研究中的应用. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 1-112
- 张宏福, 汤艳杰, 赵新苗, 杨岳衡. 2007. 非传统同位素体系在地幔地球化学研究中的重要性及其前景. *地学前缘*, 14(2): 37-57
- 朱祥坤, 何学贤, 杨淳. 2005. Mg 同位素标准参考物质 SRM980 的同位素不均一性研究. *地球学报*, 26(增刊): 12-14