



论文

新兴地质应用中镁同位素分析方法的对比: 双稀释剂法与标准样品-样品交叉法

赵毅博^{1,2,3}, 卢文宁^{1,2*}, 徐建兵^{1,2}, 凌明星^{1,2*}

1. 东华理工大学铀资源探采与核遥感全国重点实验室, 南昌 330013

2. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013

3. 东华理工大学地球科学学院, 南昌 330013

* 通讯作者, E-mail: wennlinglu@ecut.edu.cn(卢文宁), mxling@ecut.edu.cn(凌明星)

收稿日期: 2024-07-09; 收修改稿日期: 2024-11-26; 接受日期: 2025-01-09; 网络版发表日期: 2025-03-10

国家自然科学基金项目(42103016、42173024)、核资源与环境国家重点实验室项目(2020Z20)、国家重点研发计划项目(2021YFC2901705、2023YFC2906601)、江西省“双千计划”项目(DHSQT22021005)和东华理工大学博士科研启动基金项目(DHBK2020011、DHBK2019290)资助

摘要 镁(Mg)同位素之间存在超过8%的相对质量差, 使其成为探究环境和地质过程机制中的有效工具. 随着多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)技术的蓬勃发展, 以及标准样品-样品交叉(SSB)法和同位素双稀释剂(DS)法的广泛运用, Mg同位素的测试精度已提升到0.03‰(2SD). 本文深入对比了上述两种分析方法, 并着重介绍DS法的测试原理及其在探究一些具有细微Mg同位素分馏的岩石圈过程中的巨大潜力和实际应用价值. 首先回顾了Mg同位素分析技术的历史沿革, 并对SSB法和DS法的基本原理进行了详细阐述. 通过对这两种方法的对比分析, 为研究人员在选择最适合天然样品分析的方法时提供了实用的建议. 然后深入讨论了DS法在精确测定矿物间Mg同位素平衡分馏尺度方面的优势, 并指出随着测试精度的持续提升, 该方法在Mg同位素地质领域的应用前景将更加广阔. 最后总结了对于Mg同位素分析领域的见解与未来展望, 以期对相关研究提供理论支撑与研究方向, 并激励科研人员深入探索Mg同位素在地质学与环境科学中的多元应用.

关键词 Mg同位素, 分析方法, 标准样品-样品交叉法, 双稀释剂法, 地质应用

1 引言

镁(Mg)作为关键的造岩元素之一, 凭借其独特的流体活动性和生物必需营养素的特性, 广泛存在于地球各圈层之中, 并能在这些圈层间实现相互迁移, 为深入理解全球生物地球化学循环提供了广泛的研究契机. Mg有三种稳定同位素, 即²⁴Mg、²⁵Mg和²⁶Mg, 它们

的相对丰度分别为78.99%、10.00%和11.01%(Rosman和Taylor, 1998), 其同位素组成通常表示为

$$\delta^{26}\text{Mg} = \left[\left(\frac{{}^{26}\text{Mg}}{{}^{24}\text{Mg}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{{}^{26}\text{Mg}}{{}^{24}\text{Mg}} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 10^3, \quad (1)$$

$$\delta^{25}\text{Mg} = \left[\left(\frac{{}^{25}\text{Mg}}{{}^{24}\text{Mg}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{{}^{25}\text{Mg}}{{}^{24}\text{Mg}} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 10^3. \quad (2)$$

早期, 镁的标准样品为美国国家标准与技术研究所(NIST)的高纯镁金属碎片SRM 980(Catanzaro等,

中文引用格式: 赵毅博, 卢文宁, 徐建兵, 凌明星. 2025. 新兴地质应用中镁同位素分析方法的对比: 双稀释剂法与标准样品-样品交叉法. 中国科学: 地球科学, 55(4): 1256–1267. doi: [10.1360/N072024-0189](https://doi.org/10.1360/N072024-0189)

英文引用格式: Zhao Y B, Lu W N, Xu J B, Ling M X. 2025. A comparative review of magnesium isotope analysis methods for emerging geological applications: Double-spike vs. standard-sample-bracketing. Science China Earth Sciences, 68(4): 1213–1222. <https://doi.org/10.1007/s11430-024-1511-6>

1966). 然而, 由于SRM 980存在不均匀性问题, Galy等(2003)引入了一种新的国际标准样品——DSM3. 两种标准样品之间的关系可表达为

$$\delta^x\text{Mg}_{\text{样品-DSM3}} = \delta^x\text{Mg}_{\text{样品-SRM 980}} + \delta^x\text{Mg}_{\text{SRM 980-DSM3}} + 10^{-3} \times \delta^x\text{Mg}_{\text{样品-SRM 980}} \times \delta^x\text{Mg}_{\text{SRM 980-DSM3}} \quad (3)$$

其中, x 值为25或26(Galy等, 2003). Mg同位素之间存在显著的相对质量差异, 其中 ^{26}Mg 的质量比 ^{24}Mg 的重8%以上. 由于稳定同位素分馏主要受元素同位素之间的质量差异的影响, 这种显著的质量差使得Mg同位素在很多地质过程中能够发生明显的质量相关分馏. 因此, Mg同位素被视为揭示环境和地质过程潜在机制的一种有力工具(Guo等, 2019).

受限于早期的仪器技术和测试精度, 21世纪初的Mg同位素研究主要聚焦于分馏效应显著的过程, 如太阳系的演化(MacPherson等, 1995; Young等, 2002; Guan等, 2004)、低温水岩反应(Galy等, 2002; Teng等, 2010; Wimpenny等, 2011; Liu等, 2014)和海水的演变(Higgins和Schrag, 2015; Xia等, 2020; Hong等, 2023)等领域. 随着多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)高精度分析方法的出现, 研究小尺度分馏过程成为可能(Galy等, 2001), Mg同位素的应用领域也随之拓宽, 涵盖了岩浆过程(Galy等, 2001; Yang等, 2009; Young等, 2009; Teng, 2017)、地表风化(Liu等, 2010; Teng等, 2010)、地球深部碳循环(Yang等, 2012; Li等, 2017)、关键金属成矿(Ling等, 2013)和古气候重建(Brewer等, 2018; Cui等, 2022)等多个方面. 鉴于不同地质过程中Mg同位素分馏程度不同, 如硅酸盐风化和碳酸盐沉淀过程中的显著分馏(Teng等, 2010; Liu等, 2014; Brewer等, 2018)与部分熔融和分离结晶过程中的微弱分馏(Teng等, 2007; Bourdon等, 2010; Liu等, 2010), 针对特定地质过程选择恰当的分析方法以获得精准的结果显得尤为重要.

标准样品-样品交叉(SSB)法和双稀释剂(DS)法是同位素分析中两项具有代表性的技术, 两者均被广泛应用于校正仪器质量分馏效应, 并在多个同位素体系中实现高精度测试(例如, Arnold等, 2010; Millet等, 2012; An和Huang, 2014; Coath等, 2017; Liu等, 2020; He等, 2022; Liu等, 2023). SSB法通过在未知样品测试前后分别添加一个标准溶液来实现(An和Huang,

2014), 在Mg同位素分析中精度可达 $\pm 0.06\text{‰}$ (2SD, 两个标准偏差)(An等, 2014; Gao等, 2019). Dodson(1963)提出了DS法, 其精度相较于SSB法有进一步提升. 以Fe同位素研究为例, DS法已实现了 $\pm 0.02\text{‰}$ (2SD)的精度, 而SSB法的精度为 $\pm 0.03\text{‰}$ (2SD)(Millet等, 2012; He等, 2015). 然而, 由于DS法的实施需要解决三个未知变量, 即双稀释剂在混合物的摩尔占比、仪器质量分馏值以及样品相对于标准物质的同位素分馏, 这在一定程度上限制了其早期应用. 在Coath等(2017)工作之前, DS法主要应用于那些包含四个或更多同位素的同位素体系. 因此, 以往关于Mg同位素分析方法的讨论大多聚焦于SSB法(例如, An和Huang, 2014; Teng, 2017; Teng等, 2017; Guo等, 2019).

基于DS法的最新优化进展, 为了推动Mg同位素研究工作的发展, 本文综述了当前常用的两种Mg同位素分析方法——SSB法和DS法. 深入剖析了这两种方法的基本原理, 并对比了它们在Mg同位素测试中的精度等表现, 以帮助研究人员根据需求选择最为合适的分析方法. 最后, 本文讨论了DS法所面临的挑战及其在矿物间分馏中的应用, 着重强调了其在分析具有微小同位素分馏特性的复杂全球圈层间过程中的应用潜力, 并展望了该方法在多种环境或地质研究领域的拓展应用.

2 仪器

目前, 高精度同位素比值的测定主要通过质谱法实现, 其中热电离质谱(TIMS)和MC-ICP-MS是最为重要的两种仪器. 在早期针对镁同位素分析的研究中, TIMS的精度相对有限, 介于 1‰ ~ 2‰ (Catanzaro等, 1966), 不足以解析自然样品中镁同位素的细微分馏. 随后, Midwood等(2000)引入了内部归一化校正方法以优化分馏效应, 将 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 测量的精度提高到 $\pm 0.06\text{‰}$ (2SD), 但这一精度是基于长达一年时间内的10次测量结果所得. 镁同位素分析领域的突破性进展得益于Galy等(2001)的工作, 他们将MC-ICP-MS应用于高精度测量, 实现了长期稳定性下的卓越精度, 即 $\pm 0.06\text{‰}$ (2SD, $n=167$), 在大幅提升分析精度的同时, 显著缩短了测试时间. 这一进展标志着该领域的一次重大转变, 使得MC-ICP-MS因相较于TIMS具有更高的速度、灵敏度和精度而被广泛采用. MC-ICP-MS在

Mg同位素分析上的应用,极大地提高了测量精度,从而可以更精确地揭示自然样品中Mg同位素的细微变化.这一技术进步对于深入理解和研究Mg同位素在自然过程中的行为具有重要意义.

3 分析方法

随着MC-ICP-MS在Mg同位素研究领域中的广泛应用, Mg同位素测量的准确性与精度均实现了显著提升,但在实际测试过程中,质量分馏仍然难以完全避免.为了有效校正这一偏差,普遍采用“标准样品-样品交叉法”以及“双稀释剂法”等技术.

3.1 标准样品-样本交叉法

SSB法是一种在未知样品测试序列的前后分别插入标准溶液的技术手段,旨在校正由仪器本身引起的质量分馏效应.该方法的有效实施基于两个关键前提:一是仪器在短时间内需保持质量偏差的稳定性;二是标准溶液与样品溶液在测试时的条件需保持一致. Galy等(2001, 2003)、Teng等(2013)以及Gao等(2018)的研究均证实了SSB法在校正质量分馏方面的显著效果,其校正后的精度可达到 $\pm 0.06\text{‰}$ (2SD).与未进行仪器质量分馏校正时的精度($\pm 0.26\text{‰}$, 2SD; Galy等, 2001)相比,这一精度有了显著的提升.这一结果表明,SSB法在提升Mg同位素分析的准确度和精确度方面发挥了关键作用,为相关领域的研究提供了更为可靠的数据支持.

SSB法需要严格控制酸的浓度和样品的浓度. Hu等(2018)的研究指出,样品溶液和标准溶液间酸的摩尔浓度差会引起空间电荷的变化,从而加大仪器的质量分馏效应,影响测试精度(Galy等, 2001; An和Huang, 2014; Gao等, 2018).此外,酸的摩尔浓度还会随时间发生波动(Teng和Yang, 2013),因此除了确保样品和标准样品在制备过程中的酸匹配性外,对整个分析过程中酸的摩尔浓度进行持续监测同样至关重要.样品溶液和标准溶液之间的浓度不匹配($>10\%$)会使分析过程中产生显著分馏现象,进而影响分析结果的准确性(An等, 2014; Gao等, 2019).为确保分析结果的准确无误,可先对一小部分样品进行稀释,以精确测定其浓度.随后将待测样品的浓度调整至与标准溶液一致,从而最大限度地减少浓度变化带来的分馏影响.另外,室温

波动会对MC-ICP-MS的稳定性造成不利影响(Zhang等, 2018),干扰ICP火炬及离子传输过程的稳定性,导致仪器产生不稳定或非线性的质量偏差.

在分析过程中,样品溶液和标准溶液之间的交叉污染同样可能成为测试结果误差的来源.为最大程度降低交叉污染的不利影响,建议在每个样品溶液和标准溶液的分析间隙,采用酸溶液对进样针和分析系统进行清洗.但清洗时间需要严格控制,因为清洗时间过长会引发质量分馏,而清洗时间不足则可能会留下残留污染物.因此,在保障清洗效果的同时,为尽量减少酸浓度变化对测试结果的潜在影响,建议清洗所使用的酸浓度与稀释样品时所用的酸浓度保持一致.这一措施有助于维持分析过程中的酸浓度稳定,进一步提升测试结果的准确性.

3.2 双稀释剂法

Dodson(1963)最初提出了DS法的概念,其现已为一项较为成熟的分析技术.该技术的核心在于向未知样品中加入两个已知准确组成的单同位素稀释剂(图1).通过测量混合物的同位素组成,可以准确计算出未知样品同位素组成的真实值.双稀释剂的选择需遵循以下具体原则:(1)选用丰度较低同位素作为稀释剂,以减少误差,提高校正的准确性和精度(朱建明等, 2018);(2)在进行仪器测量过程中,尽量避免其他同位素的干扰;(3)考虑到成本效益,应选择性价比高的同位素稀释剂以降低总体成本(谭德灿等, 2017).DS法通过“内部归一化”可以有效校正仪器的质量偏差.相比之下,SSB法可能更易受到各种因素的干扰,如标准溶液和样品溶液的浓度差、酸浓度和基质不匹配以及分析过程中的环境条件(如温度和湿度)的变化等.

DS法涉及一系列复杂的迭代计算,这一过程会产生三个关键的未知变量:双稀释剂在混合物中的摩尔比例(q)、仪器质量分馏(β)和样品相对于标准物质的同位素分馏程度(α)(Dodson, 1963; Rudge等, 2009).因此,DS法通常被应用于至少包含四个同位素的体系中,以便通过构建三个独立的比值来求解这三个未知量.为将DS法的应用范围拓展至三同位素体系,Coath等(2017)对 β 进行了优化处理,并将未知数的数量缩减至两个.他们基于Hofmann(1971)提出的“临界混合物”理论,对样品和双稀释剂的混合比例实施了严格调控,确保其混合线的斜率与质量偏差分馏曲线的切线相吻合

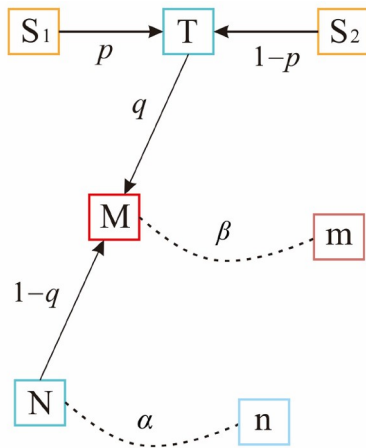


图1 DS法原理示意图

据Rudge等(2009)修改。虚线表示质量分馏，箭头表示混合。两个单稀释剂 S_1 和 S_2 以摩尔分数 p 和 $1-p$ 的比例混合，形成双稀释剂 T 。随后，双稀释剂 T 和待测样品 N 按照 q 和 $1-q$ （摩尔分数）的比例混合，构成混合物 M 。在使用MC-ICP-MS测试时，混合物 M 受仪器的质量分馏影响，其分馏因子记为 β 。混合物 M 的同位素组成用 m 表示。同样，待测样品 N 的同位素组成表示为 n ，其分馏因子记为 α 。

(图2)。在临界混合物状态下， β 的偏差对 α 的影响变得微乎其微(即 $d\alpha/d\beta=0$)。因此， β 值可以通过测量不含稀释剂的标准溶液来确定。然而，DS法的准确性和精确度在很大程度上依赖于双稀释剂的精确配置，且双稀

释剂需与临界混合物高度匹配。为了应对这一实际操作中的难题，He等(2022)提供了一种校正由 q 偏移效应引起误差的方法，该方法不需要精确配置双稀释剂和标准溶液，可通过在每次实验中分别测量一组过量和不足的标准溶液来校正 q 偏移效应。借助这一方法，He等(2022)不仅克服了Coath等(2017)工作中需要制备临界双稀释溶液的难题，而且在 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的测定中获得了更为精准的结果，长期精度达到了 $\pm 0.03\text{‰}$ (2SD)。相较于通过SSB法所获得的 $\pm 0.06\text{‰}$ (2SD)的测试精度(例如Yang等, 2009; An等, 2017; Gao等, 2019)，DS方法在精度方面有了显著提高。

相较于SSB法，DS法能够提供更为稳定可靠的分析精度，这对于深入研究地质过程中细微Mg同位素分馏现象至关重要。同时，DS法受浓度和记忆效应的影响相对较小，且无需进行严格的浓度匹配步骤。SSB法则在精确匹配样品与标准溶液的基质方面面临挑战，这可能是导致两种方法测得的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 数据存在差异的主要原因(图3)。即便在同一实验室中，对12种岩石标样样品采用相同的化学流程进行测试，DS法与SSB法的测试结果之间仍存在高达 0.076‰ 的分馏差异(He等, 2022)。这种偏差的产生可能归因于硅(Si)的存在，它在SSB法分析过程中可能导致质量偏差的紊乱，从而使

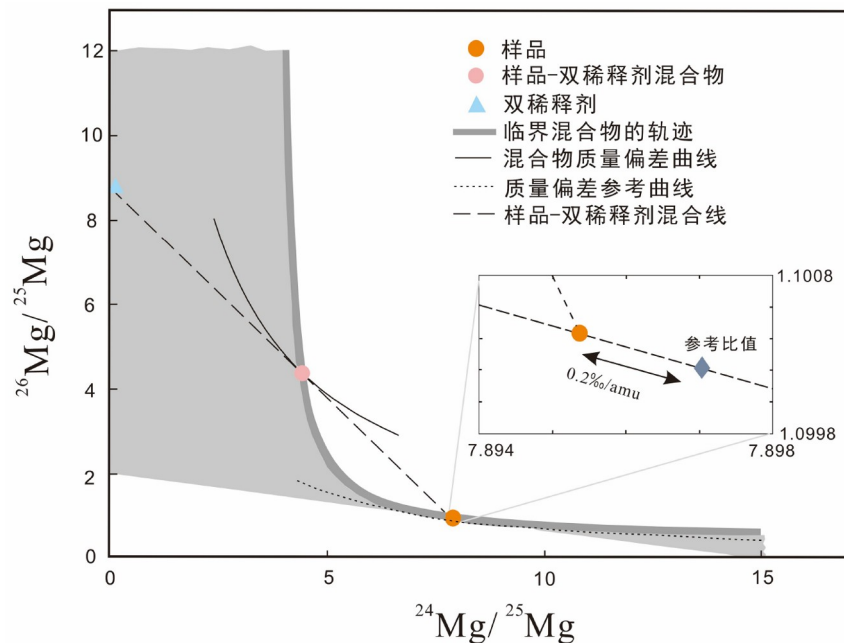


图2 Mg同位素的临界混合曲线

修改自Coath等(2017)。灰色区域表示可行的双稀释剂组成

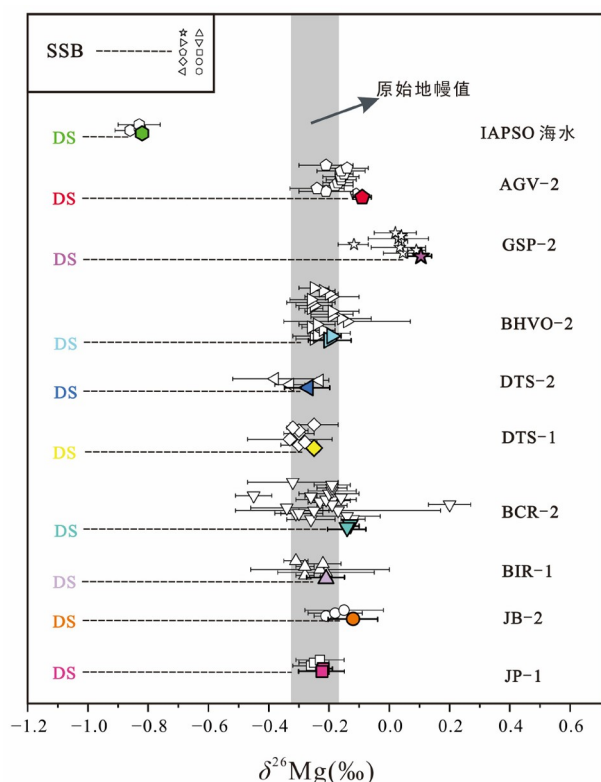


图3 不同实验室使用DS法和SSB法测量的一些典型地质标准样品的Mg同位素组成

原始地幔值($-0.25\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$)来自Teng等(2010)。空心形状代表SSB法, 实心彩色形状代表DS法。DS法的数据来源: He等(2022)、Liu等(2023)。SSB法数据来源: Bizzarro等(2005, 2011)、Teng等(2007, 2015b)、Wiechert和Halliday(2007)、Handler等(2009)、Huang等(2009)、Wombacher等(2009)、Yang等(2009)、Bourdon等(2010)、Ling等(2011)、Pogge von Strandmann等(2011, 2012)、Choi等(2012)、Bouvier等(2013)、Shen等(2013)、An等(2014)、Lee等(2014)、Wimpenny等(2014)、Huang等(2015)、Ke等(2016)、Sikdar和Rai(2017)、Zhao等(2017)、Bohlin等(2018)、Chen等(2018)、Bao等(2019, 2020)、Gao等(2019)、Huang等(2021)、Liu和Han(2021)

$\delta^{26}\text{Mg}$ 值变低(Chang等, 2003; Teng等, 2015a; Wang等, 2022)。然而, 在Wang W Y等(2023)的研究中并未出现类似效应, 他们将纯化后的岩石标准溶液(IGG和IEE)掺杂到纯Mg溶液中, 使用SSB法进行分析后, 发现溶液的分析值与IGG和IEE的原始值偏差很小。如果存在残留的基质效应, 理应观察到更大的偏差。因此, 需要开展更多实验来深入探究造成这些差异的根本原因。

在传统的DS法中, 双稀释剂通常在离子交换分离阶段之前加入, 以便校正化学纯化过程中发生的质量分馏(Albarède和Beard, 2004)。因此, 并不严格要求其

回收率接近100%。然而, 为了最大限度减少在迭代分析中因样品反复纯化而可能引入的误差, Mg同位素的双稀释剂需要在离子交换分离阶段后加入(图4)。这意味着, 前期的化学纯化步骤仍需确保回收率超过99.8%, 以确保分析结果的准确性(He等, 2022; Liu等, 2023)。尽管前人已开展大量研究, 致力于开发低Mg化学纯化技术(An等, 2014; Bao等, 2019; Wang等, 2022; Wang W Y等, 2023), 但这些技术仍面临诸多挑战。即便最新的化学纯化方法已能够处理MgO含量低至0.05wt.%的样品, 纯化过程中仍需要至少10 μg 的Mg(Wang等, 2022), 这在一定程度上限制了DS法在Mg浓度相对较低样品上的应用。鉴于化学纯化对同位素分析的重要性, 低Mg纯化技术的进一步研发有望极大拓宽DS法在Mg同位素地质研究领域的应用范围。此外, 值得注意的是, DS法可能会因单稀释剂和其他实验材料的使用而产生较高的成本。所以在选定同位素分析方法时, 需全面综合考虑成本效益在内的多种因素, 以确保所选方法能够精准契合特定地质研究的实际需求。

4 双稀释剂法的新兴应用

不同的环境和地质过程中, Mg同位素分馏现象表现出显著的差异性。在高温条件下($>300\text{K}$), 两相间的同位素分馏程度随温度的升高而减小, 遵循温度依赖性的反平方定律(Bigeleisen和Mayer, 1947; Urey, 1947)。这导致在高温地质过程(如部分熔融和分离结晶)中Mg同位素分馏程度较小(Teng等, 2007; Bourdon等, 2010; Liu等, 2010)。

根据同位素平衡分馏理论, 当两相处于热力学平衡状态时, 配位数较小的相通常具有更短更强的键并具有更高的振动能, 因此更容易富集重同位素。例如, 在富镁矿物中, Mg在石榴子石中与氧呈8配位, 而在尖晶石中与氧呈4配位(Liu等, 2011; Schauble, 2011; Huang等, 2013)。因此, 与呈6配位的矿物(如橄榄石、斜辉石、角闪石和黑云母)相比, 石榴子石具有较轻的Mg同位素组成, 而尖晶石的Mg同位素组成较重。同时, 与Mg原子结合的氧原子的配位数也会影响Mg-O键的强度, 具体表现为配位数越大, 键能越弱。这导致在Mg呈6配位的矿物中, Mg同位素组成按照以下顺序依次变轻: 黑云母>角闪石 $\approx$ 辉石>橄榄石(Liu等, 2010)。

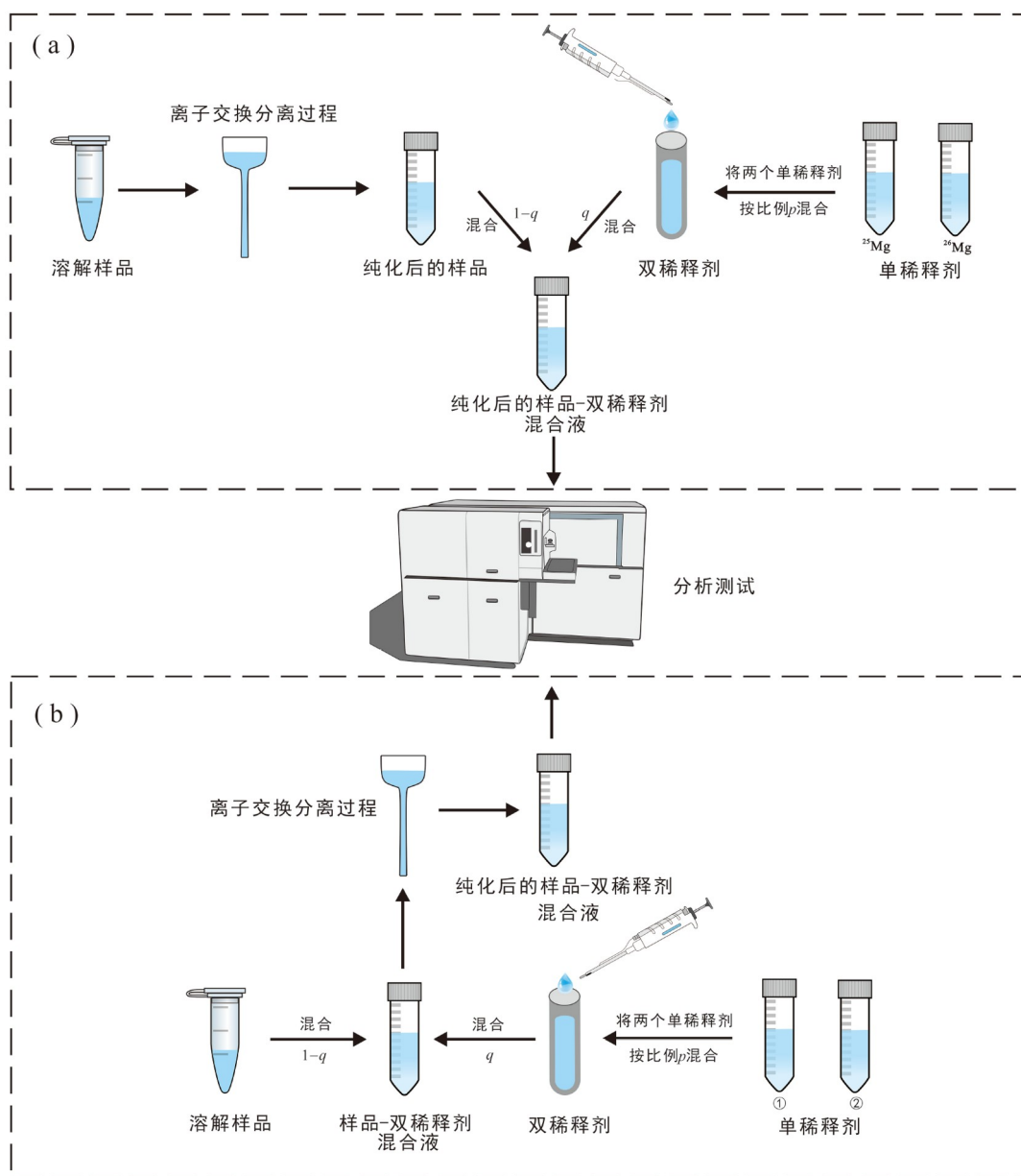


图 4 Mg同位素体系和四同位素及四同位素以上的体系采用DS实验方法对比示意图

(a) Mg同位素体系, 先进行离子交换分离, 纯化后的样品再与双稀释剂按比例混合; (b) 四同位素及四同位素以上的体系, 先将溶解的样品与双稀释剂按比例混合, 然后进行离子交换分离过程

实验观察结果表明, 橄榄石-尖晶石和单斜辉石-斜方辉石之间存在显著的Mg同位素分馏(Yang等, 2009; Liu等, 2011; Macris等, 2013; Stracke等, 2018; Tang等, 2021; Liu等, 2023; Wang W Z等, 2023), 这一发现凸显了其作为一种新型测温工具的潜力(Li等, 2011; Liu等, 2011; Huang等, 2013), 可为岩石和构造单元的

热演化历史提供关键信息。该测温技术的基本原理在于, 矿物间的同位素分馏主要受控于温度, 而受其他物理或化学参数的影响较小。然而, 值得注意的是, 在橄榄石-尖晶石这对矿物组合中, Mg同位素分馏易受化学成分的变化影响(Liu等, 2011), 在一定程度上限制了它们在测温应用中的普遍适用性。相比之下,

石榴子石及其他具有6配位结构的矿物, 因其出色的化学稳定性, 更适合用于测温研究. 此外, 这些矿物之间的Mg同位素分馏尺度也明显大于目前SSB法的分析精度($\pm 0.06\%$, 2SD)(Li等, 2011; Liu等, 2011; Huang等, 2013), 为同位素测温提供了有效的测量基础. 正如Huang等(2013)所指出的, 有效的镁同位素测温技术应当能够在不同的造岩矿物之间, 清晰地显示出超过分析误差范围的同位素分馏差异. 尽管SSB法在分析石榴子石、辉石及橄榄石时已达到足够的精度, 但在复杂多变的自然地质环境中, 为了确保测温结果的准确性和可靠性, 仍需不断探索和应用更为先进的技术手段.

精度的提升对于缩减测温误差具有至关重要的作用. Liu等(2023)研究表明, 相较于SSB法, DS法在测量矿物间同位素分馏展现出了更高的精度(图5). 在主要元素测温中, 较大的误差会极大地降低利用矿物温度来推断和约束各种基本地质过程的能力, 如变质岩的抬升、上地幔的演化和火成岩的形成(Putirka, 2008; Williams等, 2009; Li等, 2010; Huang等, 2013). 随着地质测温技术的精度不断攀升, 更多的矿物种类得以作为有效的测温工具被开发利用. 这不仅能够更准确地捕捉到Mg同位素分馏在高温地质过程中的细微变化, 而且还使得以往可能因精度限制而被忽视的、更广泛的地球系统温度测量成为可能. 因此, DS法在Mg同位素分馏的应用领域展现出了广阔的前景, 需持续地深入研究以充分挖掘其潜力.

5 总结和展望

本文针对各类地质过程, 提出了一系列选择最佳分析方法的标准. SSB法因其简便性和成本效益, 成为测量Mg同位素的首选技术, 且在环境与地球化学研究领域得到了广泛应用. 与传统的SSB法相比, 近年来经过不断优化的DS法在同位素分析精度上实现了显著提升, 已成为多种同位素体系研究中广泛使用的高效方法(例如, Fe、Ca、Sr、Zn; Dauphas等, 2009; Millet等, 2012; Lehn等, 2013; Samanta等, 2016; Liu等, 2020; Chen等, 2022; Antonelli等, 2023). 因此, DS法在揭示平衡矿物间Mg同位素分馏、岩浆部分熔融以及结晶分异过程中可能发生的细微Mg同位素分馏方面, 展现出巨大的应用潜力. 为了更深入地阐释自然环境中Mg同位素的分馏机制, 以及低温地表环境对Mg同位素分馏的具体影响, 尚需对DS法进行持续的优化和完善.

相较于SSB法所需求的低浓度测试溶液($< 0.5\text{ ppm}$ ($1\text{ ppm} = 1\mu\text{g g}^{-1}$, 余同); Saulnier等, 2012; Liu等, 2014; Li等, 2024), DS法对测试溶液浓度要求较高($\geq 0.8\text{ ppm}$; He等, 2022; Liu等, 2023), 这也就限制了其在低Mg含量样品分析上的应用. 同时, 由于溶液浓度的提升, 与双稀释剂相关的成本负担也随之增加. 尽管通过添加已知Mg同位素组成的样品可以在一定程度上提升溶液浓度(An等, 2014), 但这并未从根本上解决浓度限制和成本问题. 因此, 未来的DS法改进工作应聚焦于如何在保持其准确度和精度的前提下, 有效降低所需的

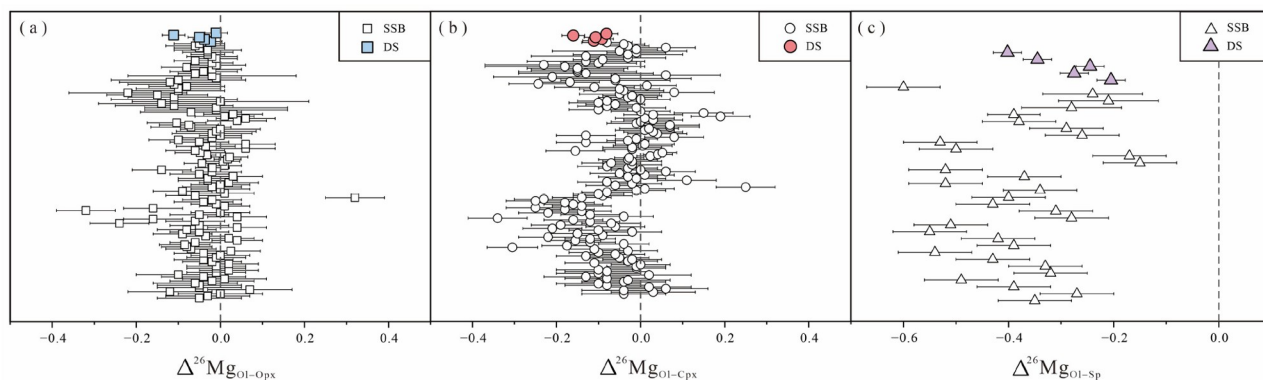


图5 矿物之间的Mg同位素分馏

使用SSB法分析 $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Ol-OpX}}$ 和 $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Ol-Cpx}}$ 的数据来源: Handler等(2009)、Yang等(2009)、Huang等(2011)、Liu等(2011)、Pogge von Strandmann等(2011)、Xiao等(2013, 2016)、Lai等(2015)、Hu等(2016, 2020)、An等(2017)、Liu等(2017)、Zhao等(2017)、Chen等(2018)、Stracke等(2018). 使用SSB法分析 $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Ol-Sp}}$ 的数据来自Liu等(2011)、Xiao等(2013, 2016)、Zhao等(2017)、Stracke等(2018). 所有DS法数据来自Liu等(2023). 如果前人文献中未报道矿物对同位素分馏值的2SD, 则使用相应实验室的长期外部精度作为替代值

样品浓度, 以拓宽其应用范围并控制分析成本。

目前, DS法仍处于不断优化和完善的关键阶段, 其复杂的理论原理及计算方法限制了DS法在各种地质环境过程中的广泛应用. DS法在精确辨识细微Mg分馏方面的卓越表现, 为其在更宽广领域内的拓展应用奠定了坚实基础. 鉴于此, 对以往研究中可能因技术限制而被忽视的Mg同位素分馏过程进行重新评估与深入探索, 显得尤为重要. 更为关键的是, 我们需要将DS法的应用拓展到更多元化的标准样品库中, 以深入剖析DS法与SSB法在Mg同位素分析上产生差异的根本原因. 这一举措不仅对于验证DS法与SSB法结果的一致性和准确性具有深远意义, 而且将极大地促进DS法在Mg同位素比值分析领域的进步与发展. 尽管MC-ICP-MS已具备检测细微同位素分馏的准确度和精度, 但分析方法的持续优化与仪器间的互补性仍是不可或缺. 需要持续不断地改进和完善分析方法, 才能充分发挥MC-ICP-MS在环境科学或地质学研究中的最大潜能.

参考文献

- 谭德灿, 朱建明, 李社红, 任堃, 赵博, 王静, 曾理. 2017. 同位素双稀释剂法的原理与应用 II: 应用部分. *矿物岩石地球化学通报*, 36: 948–954
- 朱建明, 谭德灿, 王静. 2018. 同位素双稀释剂技术的数值模拟与应用. *岩石学报*, 34: 503–512
- Albarède F, Beard B. 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes. *Rev Mineral Geochem*, 55: 113–152
- An Y J, Huang F. 2014. A review of Mg isotope analytical methods by MC-ICP-MS. *J Earth Sci*, 25: 822–840
- An Y J, Wu F, Xiang Y X, Nan X Y, Yu X, Yang J H, Yu H M, Xie L W, Huang F. 2014. High-precision Mg isotope analyses of low-Mg rocks by MC-ICP-MS. *Chem Geol*, 390: 9–21
- An Y J, Huang J X, Griffin W L, Liu C Z, Huang F. 2017. Isotopic composition of Mg and Fe in garnet peridotites from the Kaapvaal and Siberian cratons. *Geochim Cosmochim Acta*, 200: 167–185
- Antonelli M A, Giuliani A, Wang Z C, Wang M L, Zhou L, Feng L P, Li M, Zhang Z F, Liu F, Drysdale R N. 2023. Subducted carbonates not required: Deep mantle melting explains stable Ca isotopes in kimberlite magmas. *Geochim Cosmochim Acta*, 348: 410–427
- Arnold T, Schönbacher M, Rehkämper M, Dong S, Zhao F J, Kirk G J D, Coles B J, Weiss D J. 2010. Measurement of zinc stable isotope ratios in biogeochemical matrices by double-spike MC-ICPMS and determination of the isotope ratio pool available for plants from soil. *Anal Bioanal Chem*, 398: 3115–3125
- Bao Z, Huang K J, Huang T Z, Shen B, Zong C L, Chen K Y, Yuan H L. 2019. Precise magnesium isotope analyses of high-K and low-Mg rocks by MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 34: 940–953
- Bao Z, Zong C L, Chen K Y, Lv N, Yuan H L. 2020. Chromatographic purification of Ca and Mg from biological and geological samples for isotope analysis by MC-ICP-MS. *Int J Mass Spectrom*, 448: 116268
- Bigeleisen J, Mayer M G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J Chem Phys*, 15: 261–267
- Bizzarro M, Baker J A, Haack H, Lundgaard K L. 2005. Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals inferred from ^{26}Al - ^{26}Mg chronometry. *Astrophys J*, 632: L41–L44
- Bizzarro M, Paton C, Larsen K, Schiller M, Trinquier A, Ulfbeck D. 2011. High-precision Mg-isotope 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 Anal At Spectrom*, 26: 565–577
- Bohlin M S, Misra S, Lloyd N, Elderfield H, Bickle M J. 2018. High-precision determination of lithium and magnesium isotopes utilising single column separation and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 32: 93–104
- Bourdon B, Tipper E T, Fitoussi C, Stracke A. 2010. Chondritic Mg isotope composition of the Earth. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 5069–5083
- Bouvier A, Wadhwa M, Simon S B, Grossman L. 2013. Magnesium isotopic fractionation in chondrules from the Murchison and Murray CM2 carbonaceous chondrites. *Meteorit Planet Sci*, 48: 339–353
- Brewer A, Teng F Z, Dethier D. 2018. Magnesium isotope fractionation during granite weathering. *Chem Geol*, 501: 95–103
- Catanzaro E J, Murphy T J, Garner E L, Shields W R. 1966. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of magnesium. *J Res Natl Bur Stan Sect A*, 70A: 453
- Chang V T C, Makishima A, Belshaw N S, O’Nions R K. 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
- Chen L M, Teng F Z, Song X Y, Hu R Z, Yu S Y, Zhu D, Kang J. 2018. Magnesium isotopic evidence for chemical disequilibrium among cumulus minerals in layered mafic intrusion. *Earth Planet Sci Lett*, 487: 74–83
- Chen X Q, Zeng Z, Yu H M, Sun N, Huang F. 2022. Precise measurements of $\delta^{88/86}\text{Sr}$ for twenty geological reference materials by double-spike MC-ICP-MS. *Int J Mass Spectrom*, 479: 116883

- Choi M S, Ryu J S, Lee S W, Shin H S, Lee K S. 2012. A revisited method for Mg purification and isotope analysis using cool-plasma MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 27: 1955–1959
- Coath C D, Elliott T, Hin R C. 2017. Double-spike inversion for three-isotope systems. *Chem Geol*, 451: 78–89
- Cui X G, Xu J D, Yu H M, Zhao B, Yang W J, Wei F X. 2022. Contribution of recycled sediments to the mantle reservoir beneath Hainan Island: Evidence from Sr, Nd, Pb, Hf, and Mg isotopic analyses of Late Cenozoic basalts. *Geochemistry*, 82: 125883
- Dauphas N, Craddock P R, Asimow P D, Bennett V C, Nutman A P, Ohnenstetter D. 2009. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth Planet Sci Lett*, 288: 255–267
- Dodson M H. 1963. A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique: Part I—General first-order algebraic solutions. *J Sci Instrum*, 40: 289–295
- Galy A, Belshaw N S, Halicz L, O’Nions R K. 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-Matthews M, Halicz L, O’Nions R K. 2002. Mg isotopic composition of carbonate: Insight from speleothem formation. *Earth Planet Sci Lett*, 201: 105–115
- Galy A, Yoffe O, Janney P E, Williams R W, Cloquet C, Alard O, Halicz L, Wadhwa M, Hutcheon I D, Ramon E, 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
- Gao C H, Cao X B, Liu Q, Yang Y H, Zhang S T, He Y Y, Tang M, Liu Y. 2018. Theoretical calculation of equilibrium Mg isotope fractionations between minerals and aqueous solutions. *Chem Geol*, 488: 62–75
- Gao T, Ke S, Li R Y, Meng X N, He Y S, Liu C S, Wang Y, Li Z J, Zhu J M. 2019. High-precision magnesium isotope analysis of geological and environmental reference materials by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Comm Mass Spectrom*, 33: 767–777
- Guan Y, Huss G R, Leshin L A. 2004. SIMS analyses of Mg, Cr, and Ni isotopes in primitive meteorites and short-lived radionuclides in the early solar system. *Appl Surf Sci*, 231-232: 899–902
- Guo B J, Zhu X K, Dong A G, Yan B, Shi G H, Zhao Z. 2019. Mg isotopic systematics and geochemical applications: A critical review. *J Asian Earth Sci*, 176: 368–385
- Handler M R, Baker J A, Schiller M, Bennett V C, Yaxley G M. 2009. Magnesium stable isotope composition of Earth’s upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 282: 306–313
- He Y S, Ke S, Teng F Z, Wang T T, Wu H J, Lu Y H, Li S G. 2015. High-precision iron isotope analysis of geological reference materials by high-resolution MC-ICP-MS. *Geostandard Geoanalytic Res*, 39: 341–356
- He Y S, Sun A Y, Zhang Y C, Yang R Y, Ke S, Wang Y, Teng F Z. 2022. High-precision and high-accuracy magnesium isotope analysis on multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using a critical mixture double spike technique. *Solid Earth Sci*, 7: 188–199
- Higgins J A, Schrag D P. 2015. The Mg isotopic composition of Cenozoic seawater—Evidence for a link between Mg-clays, seawater Mg/Ca, and climate. *Earth Planet Sci Lett*, 416: 73–81
- Hofmann A. 1971. Fractionation corrections for mixed-isotope spikes of Sr, K, and Pb. *Earth Planet Sci Lett*, 10: 397–402
- Hong Y D, Wu T, Li C F, Chen X G, Lu J G, Gu H O, Xu R. 2023. Revisiting the South China Sea MORBs: Mg isotope and whole-rock geochemical constraints. *Mar Geol*, 465: 107164
- Hu Y, Teng F Z, Zhang H F, Xiao Y, Su B X. 2016. Metasomatism-induced mantle magnesium isotopic heterogeneity: Evidence from pyroxenites. *Geochim Cosmochim Acta*, 185: 88–111
- Hu Y, Chen X Y, Xu Y K, Teng F Z. 2018. High-precision analysis of potassium isotopes by HR-MC-ICPMS. *Chem Geol*, 493: 100–108
- Hu Y, Teng F Z, Ionov D A. 2020. Magnesium isotopic composition of metasomatized upper sub-arc mantle and its implications to Mg cycling in subduction zones. *Geochim Cosmochim Acta*, 278: 219–234
- Huang C, Gu H O, Sun H, Wang F Y, Chen B. 2021. High-precision determination of stable potassium and magnesium isotopes utilizing single column separation and multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 181: 106232
- Huang F, Glessner J, Ianno A, Lundstrom C, Zhang Z F. 2009. Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS. *Chem Geol*, 268: 15–23
- Huang F, Zhang Z F, Lundstrom C C, Zhi X C. 2011. Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from Eastern China. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 3318–3334
- Huang F, Chen L J, Wu Z Q, Wang W. 2013. First-principles calculations of equilibrium Mg isotope fractionations between garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine: Implications for Mg isotope thermometry. *Earth Planet Sci Lett*, 367: 61–70
- Huang J, Li S G, Xiao Y L, Ke S, Li W Y, Tian Y. 2015. Origin of low $\delta^{26}\text{Mg}$ Cenozoic basalts from South China Block and their geodynamic implications. *Geochim Cosmochim Acta*, 164: 298–317

- Ke S, Teng F Z, Li S G, Gao T, Liu S A, He Y S, Mo X X. 2016. Mg, Sr, and O isotope geochemistry of syenites from northwest Xinjiang, China: Tracing carbonate recycling during Tethyan oceanic subduction. *Chem Geol*, 437: 109–119
- Lai Y J, Pogge von Strandmann P A E, Dohmen R, Takazawa E, Elliott T. 2015. The influence of melt infiltration on the Li and Mg isotopic composition of the Horoman Peridotite Massif. *Geochim Cosmochim Acta*, 164: 318–332
- Lee S W, Ryu J S, Lee K S. 2014. Magnesium isotope geochemistry in the Han River, Republic of Korea. *Chem Geol*, 364: 9–19
- Lehn G O, Jacobson A D, Holmden C. 2013. Precise analysis of Ca isotope ratios ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) using an optimized ^{43}Ca - ^{42}Ca double-spike MC-TIMS method. *Int J Mass Spectrom*, 351: 69–75
- Li S G, Yang W, Ke S, Meng X, Tian H, Xu L, He Y, Huang J, Wang X C, Xia Q, Sun W, Yang X, Ren Z Y, Wei H, Liu Y, Meng F, Yan J. 2017. Deep carbon cycles constrained by a large-scale mantle Mg isotope anomaly in eastern China. *Natl Sci Rev*, 4: 111–120
- Li W Y, Teng F Z, Ke S, Rudnick R L, Gao S, Wu F Y, Chappell B W. 2010. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 6867–6884
- Li W Y, Teng F Z, Xiao Y L, Huang J. 2011. High-temperature inter-mineral magnesium isotope fractionation in eclogite from the Dabie orogen, China. *Earth Planet Sci Lett*, 304: 224–230
- Li X H, Li S Z, Zhang Z X, Zhong Y, Li D Y. 2024. Magnesium isotopic fractionation during post-serpentinization alteration: Implications for arc and oceanic Mg cycles. *Chem Geol*, 648: 121866
- Ling M X, Sedaghatpour F, Teng F Z, Hays P D, Strauss J, Sun W D. 2011. Homogeneous magnesium isotopic composition of seawater: An excellent geostandard for Mg isotope analysis. *Rapid Comm Mass Spectrometry*, 25: 2828–2836
- Ling M X, Liu Y L, Williams I S, Teng F Z, Yang X Y, Ding X, Wei G J, Xie L H, Deng W F, Sun W D. 2013. Formation of the world's largest REE deposit through protracted fluxing of carbonatite by subduction-derived fluids. *Sci Rep*, 3: 1776
- Liu F, Zhang Z F, Li X, An Y J. 2020. A practical guide to the double-spike technique for calcium isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). *Int J Mass Spectrom*, 450: 116307
- Liu J, Han G. 2021. An optimal method for magnesium purification and magnesium isotopic composition obtained by MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 36: 1986–1995
- Liu P P, Teng F Z, Dick H J B, Zhou M F, Chung S L. 2017. Magnesium isotopic composition of the oceanic mantle and oceanic Mg cycling. *Geochim Cosmochim Acta*, 206: 151–165
- Liu S A, Teng F Z, He Y S, Ke S, Li S G. 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
- Liu S A, Teng F Z, Yang W, Wu F Y. 2011. High-temperature inter-mineral magnesium isotope fractionation in mantle xenoliths from the North China Craton. *Earth Planet Sci Lett*, 308: 131–140
- Liu X M, Teng F Z, Rudnick R L, McDonough W F, Cummings M L. 2014. Massive magnesium depletion and isotope fractionation in weathered basalts. *Geochim Cosmochim Acta*, 135: 336–349
- Liu X N, Hin R C, Coath C D, Bizimis M, Su L, Ionov D A, Takazawa E, Brooker R, Elliott T. 2023. The magnesium isotopic composition of the mantle. *Geochim Cosmochim Acta*, 358: 12–26
- MacPherson G J, Davis A M, Zinner E K. 1995. The distribution of aluminum-26 in the early solar system—A reappraisal. *Meteoritics*, 30: 365–386
- Macris C A, Young E D, Manning C E. 2013. Experimental determination of equilibrium magnesium isotope fractionation between spinel, forsterite, and magnesite from 600 to 800 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 118: 18–32
- Midwood A J, Proe M F, Harthill J J. 2000. Use and analysis by thermal ionisation mass spectrometry of ^{26}Mg and ^{41}K to assess mineral uptake in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *Analyst*, 125: 487–492
- Millet M A, Baker J A, Payne C E. 2012. Ultra-precise stable Fe isotope measurements by high resolution multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry with a ^{57}Fe - ^{58}Fe double spike. *Chem Geol*, 304-305: 18–25
- Pogge von Strandmann P A E, Elliott T, Marschall H R, Coath C, Lai Y J, Jeffcoate A B, Ionov D A. 2011. Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 5247–5268
- Pogge von Strandmann P A E, Opfergelt S, Lai Y J, Sigfússon B, Gislason S R, Burton K W. 2012. Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in Iceland. *Earth Planet Sci Lett*, 339-340: 11–23
- Putirka K D. 2008. Thermometers and barometers for volcanic systems. *Rev Mineral Geochem*, 69: 61–120
- Rosman K J R, Taylor P D P. 1998. Isotopic compositions of the elements 1997. *J Phys Chem Reference Data*, 27: 1275–1287
- Rudge J F, Reynolds B C, Bourdon B. 2009. The double spike toolbox. *Chem Geol*, 265: 420–431
- Samanta M, Ellwood M J, Mortimer G E. 2016. A method for determining the isotopic composition of dissolved zinc in seawater by MC-ICP-MS with a ^{67}Zn - ^{68}Zn double spike. *Microchem J*, 126: 530–537
- Saulnier S, Rollion-Bard C, Vigier N, Chaussidon M. 2012. Mg isotope fractionation during calcite precipitation: An experimental study. *Geochim Cosmochim Acta*, 91: 75–91

- Schauble E A. 2011. First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium (2+) crystals. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 844–869
- Shen B, Wimpenny J, Lee C T A, Tollstrup D, Yin Q Z. 2013. Magnesium isotope systematics of endoskarns: Implications for wallrock reaction in magma chambers. *Chem Geol*, 356: 209–214
- Sikdar J, Rai V K. 2017. Simultaneous chromatographic purification of Si and Mg for isotopic analyses using MC-ICPMS. *J Anal At Spectrom*, 32: 822–833
- Stracke A, Tipper E T, Klemme S, Bizimis M. 2018. Mg isotope systematics during magmatic processes: Inter-mineral fractionation in mafic to ultramafic Hawaiian xenoliths. *Geochim Cosmochim Acta*, 226: 192–205
- Tang H L, Szumila I, Trail D, Young E D. 2021. Experimental determination of the effect of Cr on Mg isotope fractionation between spinel and forsterite. *Geochim Cosmochim Acta*, 296: 152–169
- Teng F Z. 2017. Magnesium isotope geochemistry. *Rev Mineral Geochem*, 82: 219–287
- Teng F Z, Yang W. 2013. Comparison of factors affecting the accuracy of high-precision magnesium isotope analysis by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 28: 19–24
- 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. *Earth Planet Sci Lett*, 261: 84–92
- Teng F Z, Li W Y, Rudnick R L, Gardner L R. 2010. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. *Earth Planet Sci Lett*, 300: 63–71
- Teng F Z, Yang W, Rudnick R L, Hu Y. 2013. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the lower continental crust: A xenolith perspective. *Geochim Geophys Geosyst*, 14: 3844–3856
- Teng F Z, Li W Y, Ke S, Yang W, Liu S A, Sedaghatpour F, Wang S J, Huang K J, Hu Y, Ling M X, Xiao Y, Liu X M, Li X W, Gu H O, Sio C K, Wallace D A, Su B X, Zhao L, Chamberlin J, Harrington M, Brewer A. 2015a. Magnesium isotopic compositions of international geological reference materials. *Geostandard Geoanalytic Res*, 39: 329–339
- Teng F Z, Yin Q Z, Ullmann C V, Chakrabarti R, Pogge von Strandmann P A E, Yang W, Li W Y, Ke S, Sedaghatpour F, Wimpenny J, Meixner A, Romer R L, Wiechert U, Jacobsen S B. 2015b. Interlaboratory comparison of magnesium isotopic compositions of 12 felsic to ultramafic igneous rock standards analyzed by MC-ICPMS. *Geochim Geophys Geosyst*, 16: 3197–3209
- Teng F Z, Dauphas N, Watkins J M. 2017. Non-traditional stable isotopes: Retrospective and prospective. *Rev Mineral Geochem*, 82: 1–26
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J Chem Soc*, 562–581
- Wang W Y, Kang J T, Huang F. 2023. How precise and how accurate can magnesium isotope analysis be by the sample-standard bracketing method? *Int J Mass Spectrom*, 491: 117102
- Wang W Z, Wu Z Q, Huang S C, Huang F. 2023. First-principles investigation of equilibrium magnesium isotope fractionation among mantle minerals: Review and new data. *Earth-Sci Rev*, 237: 104315
- Wang Y, Zhang Y C, Li X, Ke S, Sun A Y, Yang R Y, Yang W J, He Y S. 2022. Purification of Mg from extremely low-Mg felsic rocks for isotopic ratio determination by MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 37: 497–507
- Wiechert U, Halliday A N. 2007. Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets. *Earth Planet Sci Lett*, 256: 360–371
- Williams H M, Nielsen S G, Renac C, Griffin W L, O'Reilly S Y, McCammon C A, Pearson N, Viljoen F, Alt J C, Halliday A N. 2009. Fractionation of oxygen and iron isotopes by partial melting processes: Implications for the interpretation of stable isotope signatures in mafic rocks. *Earth Planet Sci Lett*, 283: 156–166
- Wimpenny J, Burton K W, James R H, Gannoun A, Mokadem F, Gislason S R. 2011. The behaviour of magnesium and its isotopes during glacial weathering in an ancient shield terrain in West Greenland. *Earth Planet Sci Lett*, 304: 260–269
- Wimpenny J, Colla C A, Yin Q Z, Rustad J R, Casey W H. 2014. Investigating the behaviour of Mg isotopes during the formation of clay minerals. *Geochim Cosmochim Acta*, 128: 178–194
- Wombacher F, Eisenhauer A, Heuser A, Weyer S. 2009. Separation of Mg, Ca and Fe from geological reference materials for stable isotope ratio analyses by MC-ICP-MS and double-spike TIMS. *J Anal At Spectrom*, 24: 627–636
- Xia Z G, Horita J, Reuning L, Bialik O M, Hu Z Y, Waldmann N D, Liu C, Li W Q. 2020. Extracting Mg isotope signatures of ancient seawater from marine halite: A reconnaissance. *Chem Geol*, 552: 119768
- Xiao Y, Teng F Z, Zhang H F, Yang W. 2013. Large magnesium isotope fractionation in peridotite xenoliths from eastern North China craton: Product of melt-rock interaction. *Geochim Cosmochim Acta*, 115: 241–261
- Xiao Y, Teng F Z, Su B X, Hu Y, Zhou M F, Zhu B, Shi R D, Huang Q S, Gong X H, He Y S. 2016. Iron and magnesium isotopic constraints on the origin of chemical heterogeneity in podiform

- chromitite from the Luobusa ophiolite, Tibet. *Geochem Geophys Geosyst*, 17: 940–953
- 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. *Earth Planet Sci Lett*, 288: 475–482
- Yang W, Teng F Z, Zhang H F, Li S G. 2012. Magnesium isotopic systematics of continental basalts from the North China craton: Implications for tracing subducted carbonate in the mantle. *Chem Geol*, 328: 185–194
- Young E D, Ash R D, Galy A, Belshaw N S. 2002. Mg isotope heterogeneity in the Allende meteorite measured by UV laser ablation-MC-ICPMS and comparisons with O isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 683–698
- Young E D, Tonui E, Manning C E, Schauble E, Macris C A. 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 X C, Zhang A Y, Zhang Z F, Huang F, Yu H M. 2018. Influence of room temperature on magnesium isotope measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 32: 1026–1030
- Zhao X M, Cao H H, Mi X, Evans N J, Qi Y H, Huang F, Zhang H F. 2017. Combined iron and magnesium isotope geochemistry of pyroxenite xenoliths from Hannuoba, North China Craton: Implications for mantle metasomatism. *Contrib Miner Petrol*, 172: 40

(责任编辑: 杨岳衡)