

# 同位素地球化学发展趋势

孙卫东<sup>1</sup>, 韦刚健<sup>2</sup>, 张兆峰<sup>2</sup>, 丁 兴<sup>2</sup>, 凌明星<sup>2</sup>

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640

**摘要:**本文回顾了近年来国际国内同位素地球化学发展的趋势,指出了国内同位素地球化学研究的新的生长点、研究思路和研究方向,展望了国内同位素地球化学发展前景。

**关键词:**同位素地球化学; 同位素年代学; 同位素示踪

中图分类号:P597 文献标识码:A 文章编号:1007-2802(2012)06-0560-05

## Research Status and Advance in Isotope Geochemistry

SUN Wei-dong<sup>1</sup>, WEI Gang-jian<sup>2</sup>, ZHANG Zhao-feng<sup>2</sup>, DING Xing<sup>2</sup>, LING Ming-xing<sup>2</sup>

1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

**Abstract:** This paper reviews the recent research status and the advances in isotope geochemistry. With the development of isotope geochemistry, many new applications to earth sciences, new geological facts, new research directions and new thoughts are discovered and developed. We are looking forward to the great prospects of Chinese isotope geochemistry in the near future.

**Key words:** isotope geochemistry; geochronology; isotopic tracing

同位素地球化学包括同位素示踪和同位素年代学两部分,主要研究同位素的丰度及其演化规律,以此来确定物质来源和地质时代,并反演相关的地质过程等。自上世纪 20 年代初 Urey 建立了同位素定年和示踪理论体系以来,经过近一个世纪的发展,同位素地球化学在地球科学各领域的定量化研究中起到了不可替代的作用。同位素地球化学的发展与分析测试等方面技术的发展相辅相成。技术的发展发现并能准确测定自然界中同位素的分馏,从而推动同位素地球化学的发展,并为其找到了科学新的生长点,为科学研究开拓了新的研究方向和研究思路。近年来在同位素地球化学领域的进展多是从技术发展方面的突破开始,并且对技术发展提出更高的要求。本文将从同位素年代学和同位素示踪两方面来回顾近年来国内国际在同位素地球化学领

域的研究现状和发展趋势。

## 1 同位素年代学

同位素年代学建立在放射性同位素衰变理论基础上,是确定地质过程中地质样品或者地质作用的时间标尺及其演变规律的主要方法,被广泛应用于不同时间尺度的行星和地球早期形成与演化、重大地质事件、生命起源及演化、气候环境演变等各种研究领域。近年来,随着分析技术手段的提高,同位素年代学发展迅速,主要表现在:传统体系同位素年龄数据的精度进一步提高;定年空间分辨率逐渐向微观拓展;新的同位素定年方法不断出现;可定年对象更加广泛等等。目前,同位素年代学的发展趋势和进展体现在如下几个方面。

## 1.1 传统定年技术

依托同位素质谱和前处理技术的进步,传统定年方法的精度及应用范围得以大幅提高。如真空碎样和激光加热等技术拓宽了<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar定年方法在矿床和油气成藏年代学研究中的应用;多稀释剂的使用提高了Pb同位素组成的测定精度,使得U-Pb定年更加精确;铀系不平衡各同位素在质谱上的准确测定大幅度提高了碳酸盐体系的定年精度,使得利用珊瑚和石笋来研究百年至数十年尺度的气候变化记录成为可能,等等。其中,传统年代学方法的精细化也是近年同位素年代学的重要进展。例如在<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar年代学研究方面,广州地球化学研究所学者建立起国际同领域领先地位的全金属超高真空碎样装置与流体包裹体<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar定年方法<sup>[1~4]</sup>;研制出应用于激光加热<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar定年的超高真空红外激光窗口,并被国内一流实验室采用;所建立的有机杂质气体纯化装置与油气成藏<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar定年方法和高空间分辨率激光显微探针<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar定年技术,大大拓展了这一年代学方法的应用范围<sup>[5,6]</sup>,为这方面的发展做出了重要贡献。再如,在铀系不平衡年代学方面,我室在与国外的合作研究中发现实验过程中钍同位素的分馏可以源于简单的混合过程<sup>[7]</sup>,推断其它同位素可能也有类似的行为并且可能发生在固液两相作用过程中;实验还指出全溶法是不纯碳酸盐定年的唯一可行方法,并在黄土钙结核定年、不纯洞穴石笋等方面得到应用且取得进展<sup>[8,9]</sup>。又如,在金属硫化物矿床Re-Os同位素定年方面,国内已经建立起成熟的定年方法,实现了硫化物中低含量Os的准确测定,保证了Re-Os年龄数据的可靠性。另外,同位素分离技术方面的尝试和创新也促进了同位素年代学的发展,主要体现在降低最终分离产物基体效应方面:pre-filter树脂有效地降低或者消除了样品中有机物的干扰;Sr spec树脂在纯化分离Sr以及Pb同位素方面的应用使得干扰元素的影响大幅度降低;TRU树脂在铀系Pa分离中的应用移除了绝大多数的高场强元素;而UTEVA树脂则提高了铀、钍分离的效率,等等。所有这些,都将由校正等因素带来的误差极大地降低,从而保障了年代数据的准确性。

## 1.2 矿物微区原位定年技术

矿物微区原位定年技术的出现大幅度提高了年龄结果的准确度和研究工作的效率。随着离子探针质谱和激光剥蚀等离子质谱(LA-ICP-MS)技术的发展,分析对象已由锆石、金红石等拓展到钙钛锆石、钙钛矿、蛋白石、榍石等多种含铀矿物,使得精确

测定各类地质过程形成年代的能力大大加强。国内在2001年就利用激光剥蚀结合等离子质谱技术开展单颗粒锆石U-Pb定年研究,并成功获得与传统方法精度相当的年龄结果。该方法的成功建立对我国随后LA-ICP-MS单颗粒锆石定年方法的迅猛发展起到引领的作用。

## 1.3 短半衰期同位素定年体系

随着加速器质谱与高分辨固体质谱技术的日益成熟以及样品制备技术的完善,以<sup>14</sup>C、<sup>10</sup>Be等为代表的宇宙核素等短寿命同位素定年技术得到空前发展,并被广泛应用于地球起源、太阳系演化和环境变迁等领域的研究。除加速器质谱性能提高外,<sup>14</sup>C的样品制备技术也是决定这一定年体系的关键因素。我国学者成功建立起服务于AMS-<sup>14</sup>C测定的Zn法石墨制样系统和方法,大大提高了样品制备的质量,将可测年代上限上推5.4万年,同时制样效率较传统方法也提高了一个数量级,每年可完成数千个<sup>14</sup>C样品的制备。所提供的大量的高质量的<sup>14</sup>C年龄数据,获得了国内外同行的认可,并大量发表于Nature、PNAS等国际著名杂志上。国内已经建立了气溶胶AMS-<sup>14</sup>C分析实验装置和方法流程,可测定含碳浓度低于100 μg的气溶胶样品。该方法系统将<sup>14</sup>C定年的介质拓展到大气碳质气溶胶、炭黑及无机碳酸盐等,极大地推动了我国<sup>14</sup>C年代学的发展。

## 1.4 “新型”同位素定年体系

长寿命放射性同位素体系,如(U-Th)/He、Lu-Hf、Re-Os等定年方法的建立和完善,丰富了同位素定年手段,拓宽了同位素年代学的应用范围,也是近年来同位素年代学重要的进展,已在金属硫化物矿床、低温热年代学、大陆生长速率以及星球演化等方面发挥了重要作用。国内已经研制出激光加热U-Th-<sup>4</sup>He定年质谱,主要技术指标达到了国外同类仪器的水平,并具备采用激光加热、真空管道体积小和可进行单矿物测定等优点;国内学者研制成国际上第二台基于切尔尼-特纳分光装置和面阵电荷耦合探测器的热释光光谱仪。这些方法的成功研制,促进并引导了我国成矿年代学、低温热年代学研究的发展和进步。

## 2 同位素示踪

同位素示踪包括物质来源和变化过程两个方面,前者是基于对各物质储库特征同位素组成端员值、边界值的认识,追踪不同储库对物质组成的贡献;后者则根据物理化学条件对同位素组成的影响,

反演地质过程中控制因素的变化。同位素示踪在其 60 多年的发展历史中,已经融入到地球科学的各个学科中,如地球动力学、构造地质学、岩石学、矿床学、矿物学、沉积学、宇宙化学、海洋学、水文学、冰川学、古气候学、环境科学、考古学等领域。主要的进展包括以下方面。

## 2.1 各地质储库同位素组成端员值的确定

原始地球的分异演化导致地球中不同层圈以及层圈中不同区域具有特定的同位素组成,为利用同位素组成示踪物质来源及变化提供了手段。确定不同储库的同位素组成的端员值是同位素示踪的前提,自同位素示踪应用以来,一些重要地质储库(如球粒陨石、上下地壳、上下地幔和浅表层圈中的重要组成)的一些传统同位素(如 H、O、C、Sr、Nd、Pb 等)端员值逐步确定,为探讨不同层圈物质来源与循环奠定了基础。近年来,随着各地质系统多种同位素体系研究的发展,地质储库逐渐由大尺度细化到特定区域,储库物质组成由传统地质体到水、气和生物等物质,储库同位素组成体系更加齐全,一些“新型”同位素体系或者非传统稳定同位素体系(如 Hf、Fe、Mg 等)端员值得以确定,使得同位素对过程的示踪更加精细,示踪范围更加广泛,在壳幔物质循环、大陆地壳形成、浅表地质过程演变、生物地球化学循环等的研究中起到了极大地推动作用。

这其中,一个典型的例子是矿物微区的同位素组成分析。矿物是组成硅酸盐地球的基本单位之一,可以说是地球的细胞,记录了地质体乃至整个地球的演化历史。矿物内部往往有明显的生长环带,因此简单的全分析有时候得到的是没有地质意义的平均值。近年来,由于微区原位分析技术的提高,我们可以得到不同环带的同位素组成,为精细同位素示踪提供可能。广州地球化学研究所率先在国内建立起激光探针结合多接收等离子质谱(LA-MC-ICPMS)原位测定锆石 Hf 同位素的分析方法,对我国随后在这一领域的迅猛发展起到引领作用;我室还建立起碳酸盐的原位 Sr 同位素分析方法,对海洋 Sr 同位素示踪将起到重要促进作用。

## 2.2 新的同位素示踪理论体系及应用

### 2.2.1 同位素分馏方面

质量分馏是传统同位素示踪的理论基石,而由光化学反应导致的 S、O 等同位素的非质量分馏效应的发现,以及对其分馏机理的认识,丰富了同位素示踪的理论体系。其分馏的主要机理是光化学反应等与质量数无关的自然过程,如臭氧的产生过程等。近年来,稳定同位素的非质量分馏在地球早期大气圈性质及其演化规律、大

氧化事件、雪球事件、南极大气臭氧空洞演变等重要领域取得了突破性进展,有 1 人为此获得了地球化学最高奖“戈尔德施密特”奖,1 人获得地球化学青年科学家奖“克拉克”奖。我国目前正在相关实验方法的建设,进而开展雪球事件等方面的研究。

同位素不平衡分馏是由于不同同位素体系的活动性及其含量存在显著差异,所以对地质扰动的响应(封闭温度)有所不同,其中一些同位素体系受到后期事件的扰动,而另外一些同位素体系却基本保持不变。这种同位素不平衡分馏对准确理解同位素数据,揭示地质过程至关重要。广州地球化学研究所学者目前正在从事有关板块俯冲过程中同位素不平衡分馏方面的研究。

传统的同位素分馏是利用实验测定的,但是很多自然过程很难用实验模拟,利用热力学定律等基本理论开展的同位素分馏的动力学理论计算大大丰富了同位素示踪理论体系,是国际上一个研究热点。

### 2.2.2 耦合同位素体系

耦合同位素体系(clumped isotopes)是指利用两个或两个以上元素的同位素组成来反演地质过程,其最大的优点在于可以消除介质的影响。近年来,耦合同位素体系的理论计算和分析技术得到迅速发展,在全球碳循环、气候环境变化等环境研究领域展示了良好的发展前景。环境领域方面,我国学者目前正在建立相关实验方法,以开展利用碳酸盐中的 C-O 耦合同位素体系研究古气候等方面的工作;水文地质方面,对含水层中去白云岩化的 Mg、Sr 同位素特征与 Mg、Ca 同位素特征所反映的物质来源完全一致<sup>[10]</sup>;而镁铁同位素的联合研究已经在诸多领域有所应用<sup>[11]</sup>。值得注意的是 C 循环和 Ca 循环的耦合体系将是一个很有发展前途的领域,同 Se 和 Cr 一样,均有可能有助于我们认识大气和海洋的历史变迁。

### 2.2.3 非传统同位素体系

非传统同位素是指传统的 H、C、N、O、S 等之外的稳定同位素体系(如 Li、B、Mg、Ca、Mo、Cu、Fe 和 Zn 等)。从 20 世纪末期开始,随着高分辨率的多接收诱导耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)和热电离固体质谱仪(TRITON-TIMS)的发展,上述同位素示踪体系得到了迅速拓展,为探索地球早期演化与生命起源、环境演变和深部地质过程等提供了新的手段,从而促进了从低温生物作用到高温岩浆作用一系列领域的深入研究。例如,利用生物成因碳酸盐的 B 同位素组成可以反演水体酸碱度的变化历史,进而了解 CO<sub>2</sub> 排放对表层海洋环境影响的历史<sup>[12~14]</sup>;精确调查地球各主要地质储库和陨石的 Mg 同位素组成特

征,为 Mg 同位素示踪早期地球形成和壳内物质再循环等地质过程提供制约<sup>[15~20]</sup>。我国在非传统稳定同位素方面的研究稍显滞后。近年来,通过国内外各方面的努力,取得了不少进展,但这些工作主要是在国外完成。同位素地化球化学国家重点实验室研究人员目前正在从事 Li、B 等同位素体系分馏机制和俯冲过程、海水酸碱度演化历史等方面的研究,已取得初步进展,建立了过去 200 年澳大利亚大堡礁海域酸碱度曲线<sup>[21]</sup>;该研究室也已建立 Mg 同位素分析技术,并成功地应用于陨石研究<sup>[22]</sup>。此外,该研究室还在尝试其它多种非传统稳定同位素体系的实验技术开发,以满足这方面的研究需求。

**2.2.4 单体化合物的同位素** 单体有机化合物同位素组成测定为研究地质微生物、环境变迁提供了新的途径。我室学者与有机地球化学国家重点实验室合作,开展了相关研究。

### 3 同位素地球化学的发展前景

#### 3.1 同位素年代学方面

目前我国已经建立了诸多同位素体系定年方法并取得了重大进展,但在某些方面尚处于发展及起步阶段。比如,国内在铀系不平衡年代学方面的发展近乎停滞,在铀系各子体系中多选择<sup>238</sup>U-<sup>234</sup>U-<sup>230</sup>Th 体系,在定年样品中多选择近乎纯净的次生碳酸盐,这极大地限制了铀系不平衡年代学的发展和应用。目前,西安交通大学、广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室及中国科技大学均在筹建铀系不平衡的实验室,这当中同位素地球化学国家重点实验室的研究兴趣更集中在不纯碳酸盐、年轻火山岩等样品的多铀系子体系定年方面的研究上面。再如,在稠油及相关油气样品的 Re-Os 定年方面,国内也处于起步阶段,同位素地球化学国家重点实验室在已有 Re-Os 定年技术的基础上,拟开发这一新的技术并开拓新的研究方向。可以说,成熟的定年技术的完善并发现新的生长点和研究方向、发现、开发和跟进新的定年技术将一直是国内同位素年代学的研究重点。

#### 3.2 同位素示踪方面

非传统稳定同位素的发展和应用在长时间内可能一直是示踪方面的热点。各地质储库端员值的确定是一个精细而又复杂的过程,需要大量的数据和时间上的积累。很多非传统稳定同位素方面尚有许多值得注意或者悬而未决的难题。极低含量的水样等样品的非传统稳定同位素如 Mg、Fe、Se、Cr 等的测量一直是一个艰巨的挑战。其它方面,对 Fe 和

Mg 而言,地壳上部岩石和成岩成矿作用的相关研究很少,生物地球化学、长短期尺度下海洋碳酸盐矿物同位素变化及指示意义等研究不足,怎么区分动力学分馏机制和质量分馏机制等也值得深入研究;对 Ca 而言,无机过程中有无钙的分馏尚没有定论,各种地质过程中钙的分馏强度、原因、机制、与温度的关系等尚不是很清楚,钙在水溶液中的络合、在硅酸盐岩浆中的聚合等等过程以及钙的质量分馏与动力学分馏之间的关系也亟待厘清。对 Se 和 Cr 而言,由于它们都是生物活动元素,与过去和现代大气和海洋氧的变迁史紧密相关,作为大尺度大范围大气和海洋氧化还原的指示剂有很大的应用前景。对 U 而言,生物还原和降解过程中铀同位素的分馏以及岩浆矿床和热液矿床铀稳定同位素的差异需要更多的研究。其它非传统稳定同位素如 Mo、Cl、B、Cu、Zn 等也有各自的重要研究前景和方向,而随着实验技术的发展,越来越多的元素会加入非传统稳定同位素的行列。总体上看,我国在非传统稳定同位素方面的研究应侧重于抓住机遇利用国内的仪器优势开发新的非传统稳定同位素分析技术并应用到科学的研究中来,在理论上厘清各种同位素分馏的本质特征和差异原因,在应用中注重并解决一些已有的尚未解决的重要科学问题和开拓新的研究方向。

此外,在同位素示踪方面,继续深入了解各地质单元的同位素端员值,必将推动全球尺度的物质循环、壳幔物质循环、地壳生成和演化、生物地球化学等方面的发展。而新的同位素示踪理论体系及应用尤其是多同位素的联合示踪可能有助于我们重新认识地质历史中或者正在发生的大地质过程,比如钙循环和碳循环的互补性以及钙同位素和其它同位素包括但不限于铀系不平衡各子体同位素的联合示踪可能解析俯冲带的化学过程和成矿作用,对全球碳循环的研究也将是一个必要的补充。

最后,需要指出的是,同位素地球化学的发展离不开技术发展的支持。1986 年,James O’Neil<sup>[23]</sup>曾说没有发现重金属元素 Cu、Sn 和 Fe 等在自然界中存在分馏,而轻金属元素如 Mg、K 等的分馏是实验室制造出来的。可当前测试方法的进步,准确地测定多种非传统稳定同位素在自然界中的细小分馏已经成为可能。正如铀系同位素在质谱上的高精度测试的实现立即开拓了铀系各体系在多种地质样品和各种地质作用、过程中定年和示踪方面的应用一样,同位素地球化学的发展在技术方面的依赖一方面在于新同位素体系的发展与应用,另一方面还在于对当前测试技术的改进从而对已有同位素体系进行新

的认识。这也是当前国内发展同位素地球化学需要注意和值得支持和追求的关键点之一。

## 参考文献 (References) :

- [1] Qiu H N.  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dating of the quartz samples from two mineral deposits in western Yunnan (SW China) by crushing in vacuum[J]. *Chemical Geology*, 1996, 127(1-3): 211–222.
- [2] Qiu H N, Wijbrans J R. Paleozoic ages and excess  $^{40}\text{Ar}$  in garnets from the Bixiling eclogite in Dabieshan, China: New insights from  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dating by stepwise crushing [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70(9): 2354–2370.
- [3] Qiu H N, Jiang Y D. Sphalerite  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  progressive crushing and stepwise heating techniques[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 256(1-2): 224–232.
- [4] Qiu H N, Wijbrans J R. The Paleozoic metamorphic history of the Central Orogenic Belt of China from  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  geochronology of eclogite garnet fluid inclusions[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, 268(3-4): 501–514.
- [5] Qiu H N, Wijbrans J R, Brouwer F M, Yun J B, Zhao L H, Xu Y G. Amphibolite facies retrograde metamorphism of the Zhuijiachong eclogite, SE Dabieshan:  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  age constraints from argon extraction using UV-laser microprobe, in vacuo crushing and stepwise heating[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2010, 28(5): 477–487.
- [6] Yun J B, Shi H S, Zhu J Z, Zhao L H, Qiu H N. Dating petroleum emplacement by illite  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  laser stepwise heating [J]. *AAPG Bulletin*, 2010, 94(6): 759–771.
- [7] Zhang Z, Lundstrom C C, Peng Z, Glessner J. Dating “dirty” carbonates by U-series isochron: Insight on why leaching methods don’t work: EOS Trans[A]. AGU 88(52), Fall Meet. Suppl., 2007, Abstract PP11A–0234.
- [8] Wang H, Lunstrom C C, Zhang Z, Grimley D, Balsam W. A Mid-Late Quaternary loess–paleosol record in Simmons Farm in southern Illinois, USA[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2009, 28: 93–106.
- [9] Panno S, Lunstrom C C, Hackley K, Curry B, Fouke B, Zhang Z. Major Earthquakes Recorded by Speleothems in Midwestern U. S. Caves[J]: Bulletin of the Seismological Society of America, 2009, 99: 2147–2155.
- [10] Jacobson A, Zhang Z, Lundstrom C C, Huang F. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, 297: 446–452.
- [11] Huang F, Zhang Z, Lundstrom C C, Zhi X. Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from Eastern China[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75: 3318–3334.
- [12] Vengosh A, Kolodny Y, Starinsky A, Chivas A R, McCulloch M T. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55(10): 2901–2910.
- [13] Sanyal A, Hemming N G, Broecker W S, Hanson G N. Changes in pH in the eastern equatorial Pacific across stage 5–6 boundary based on boron isotopes in foraminifera[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1997, 11(1): 125–133.
- [14] Lemarchand D, Gaillardet J, Lewin E, Allegre C J. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH[J]. *Nature*, 2000, 408(6815): 951–954.
- [15] Rae J W B, Foster G L, Schmidt D N, Elliott T. Boron isotopes and B/Ca in benthic foraminifera: Proxies for the deep ocean carbonate system[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, 302(3-4): 403–413.
- [16] Young E D, Galy A. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium[A]. Johnson C M, Beard B L, Albarede F. *Geochemistry of non-traditional stable isotopes* [C]. *Rev. Mineral. Geochem.* 2004, 55: 197–230.
- [17] Tipper E T, Galy A, Gaillardet J, Bickle M J, Elderfield H, Carder E A. The magnesium isotope budget of the modern ocean Constraints from riverine magnesium isotope ratios[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, 250: 241–253.
- [18] Teng F Z, Wadhwa M, Helz RT. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 261(1-2): 84–92.
- [19] Li W Y, Teng F Z, Ke S, Rudnick R L, Gao S, Wu F Y, Chappell B W. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, 74: 6867–6884.
- [20] Teng F Z, Li W Y, Ke S, Marty B, Dauphas N, Huang S, Wu F Y, Pourmand A. Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, 74: 4150–4166.
- [21] Wei G J, McCulloch M T, Mortimer G, Deng W F, Xie L H. Evidence for ocean acidification in the Great Barrier Reef of Australia[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73(8): 2332–2346.
- [22] Wang G, Lin Y, Dai D. Bulk Mg isotopic compositions of Ca-Al-rich inclusions and amoeboid olivine aggregates[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2007, 42(7-8): 1281–1289.
- [23] O’Neil J R. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation[A]. Valley J W, Taylor H P, O’Neil J R. *Stable Isotopes in High Temperature Processes* [C]. *Reviews in Mineralogy*, 1986, 16: 1–40.