

王若雯,高全洲. 河流 Mg 同位素示踪流域化学风化研究进展[J]. 地球科学与环境学报, 2023, 45(4): 953-965.

WANG Ruo-wen, GAO Quan-zhou. Review on Chemical Weathering Within a Drainage Basin Traced by Mg Isotopes[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2023, 45(4): 953-965.

DOI: 10.19814/j.jese.2023.03027

• 环境与可持续发展专刊 •

河流 Mg 同位素示踪流域化学风化研究进展

王若雯^{1,2}, 高全洲^{1,2,3*}

(1. 中山大学 地理科学与规划学院, 广东 广州 510006;

2. 中山大学 广东省城市化与地理环境空间模拟重点实验室, 广东 广州 510006;

3. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东 珠海 519080)

摘要: 河流 Mg 同位素体系示踪大陆化学风化过程的潜力近年来受到重视。通过总结 Mg 同位素在流域地表过程中的地球化学行为, 发现河流 Mg 主要来源于矿物化学风化、大气降水、地下水以及植物残骸。全球主要径流 Mg 同位素组成呈现较大的变异性, 仅用流域 Mg 储库的保守混合难以完全解释, 因为大陆化学风化过程中基岩的差异风化和 Mg 同位素分馏是河水 Mg 同位素组成的重要影响因素。影响河水 Mg 同位素组成的主要分馏过程包括原生矿物分解、次生矿物形成、可交换态的吸附-解吸以及植物吸收和残体释放等过程。目前对河流 Mg 同位素体系的一级控制过程仍了解不多。在全球尺度下, 大型河流 Mg 同位素组成与碳酸盐矿物的化学风化强度成显著相关关系。此外, Mg-Sr、Mg-Li、Mg-Ca 以及 Mg-O 等多同位素体系也为地表环境演变研究提供了有力的示踪工具。今后应加强对流域关键过程 Mg 同位素分馏因子、特殊化学风化类型、多同位素耦合联用以及 Mg 同位素定量示踪的探讨, 推动河流 Mg 同位素在示踪流域化学风化研究中的应用。

关键词: Mg 同位素; 非传统稳定同位素; 分馏; 化学风化; 碳循环; 地球化学; 示踪应用; 河流

中图分类号: P595

文献标志码: A

文章编号: 1672-6561(2023)04-0953-13

Review on Chemical Weathering Within a Drainage Basin Traced by Mg Isotopes

WANG Ruo-wen^{1,2}, GAO Quan-zhou^{1,2,3*}

(1. School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, Guangdong, China;

2. Guangdong Key Laboratory for Urbanization and Geo-simulation, Sun Yat-sen University,

Guangzhou 510006, Guangdong, China; 3. Southern Marine Science and Engineering

Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519080, Guangdong, China)

Abstract: The potential of river Mg isotope systems to trace continental chemical weathering processes has been emphasized in recent years. The geochemical behavior of Mg isotopes in the surface process of the watershed was summarized. The results show that river Mg is mainly derived from mineral chemical weathering, atmospheric precipitation, groundwater and plant debris. Mg isotopic composition of the world's major runoff shows great variability, which is

收稿日期: 2023-03-14; 修回日期: 2023-06-20 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金项目(41871014, U1901209)

作者简介: 王若雯(1999-), 女, 广东惠来人, 理学硕士研究生, E-mail: wangrw3@mail2.sysu.edu.cn.

* 通讯作者: 高全洲(1965-), 男, 安徽太和人, 中山大学教授, 博士研究生导师, 理学博士, E-mail: eesgqz@mail.sysu.edu.cn.

difficult to fully explain by the conservative mixing of Mg reservoirs in the basin alone, because the differential weathering of bedrock and Mg isotope fractionation during continental chemical weathering is important influencing factor of Mg isotopic composition in river water. The main fractionation processes affecting Mg isotopic composition in river water include primary mineral decomposition, secondary mineral formation, adsorption-desorption of exchangeable states, plant uptake and debris release. At present, the primary control process of river Mg isotope system is still not well understood. On a global scale, Mg isotopic composition of large rivers correlates well with the chemical weathering strength of carbonate minerals. In addition, multi-isotopic systems such as Mg-Sr, Mg-Li, Mg-Ca and Mg-O also provide powerful tracing tools for the study of surface environment evolution. In the future, the discussion on Mg isotope fractionation factors, special chemical weathering types, multi-isotope coupling combination and quantitative tracing of Mg isotopes in key processes in river basins should be strengthened, and the application of river Mg isotopes in chemical weathering in river basins should be promoted.

Key words: Mg isotope; non-traditional stable isotope; fractionation; chemical weathering; carbon cycle; geochemistry; tracer application; river

0 引言

矿物化学风化过程被认为是碳地球化学循环中的关键一环。碳酸参与的硅酸盐矿物化学风化能够在百万年尺度下封存大气 CO₂ 并生成海洋碱度,其风化速率受温度、水文、大气 CO₂ 含量水平、侵蚀速率等因素限制,从而实现对全球气候的负反馈调节^[1-4]。新生代大气 CO₂ 含量下降、全球变冷即归因于山脉隆起导致的硅酸盐风化通量增加^[5-7]。碳酸盐化学风化则在 10²~10⁵ 年的短时间尺度内充当碳汇,进而影响碳循环^[8]。近年来的研究结果进一步表明,硫酸或硝酸参与的碳酸盐矿物化学风化可能是潜在的大气 CO₂ 源^[9-10]。因此,追踪和量化化学风化矿物底物类型及其反应速率和通量,对于明确化学风化在碳循环中所起的作用尤为重要。

Mg 作为主量元素,广泛分布于地壳和地幔。自然界中 Mg 存在 3 种稳定同位素,即²⁴Mg、²⁵Mg、²⁶Mg,其相对丰度分别为 78.99%、10.00% 和 11.01%^[11]。通常用 δ²⁶Mg 值来表示样品的 Mg 同位素组成,即与国际通用标准样品 DSM3 的 Mg 同位素组成的千分偏差^[12]。²⁶Mg 和²⁴Mg 的相对质量差高达 8.33%^[13],在不同地质过程中会发生较大分馏;且由于 Mg 的氧化-还原状态单一,仅有二价离子态,所以不会发生与氧化-还原状态变化相关的分馏过程^[14-15]。近年来,随着多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的出现,快速、高精度地测量微量样品的 Mg 同位素组成得以实现^[16],Mg 同位素也因其示踪地质过程的巨大潜力而受到重视。

目前 Mg 同位素在矿床成因示踪^[17-18]、古环境演化^[19]以及深层碳循环^[20]等研究领域均得到了广泛应用。

河流整合了流域的风化信息^[2],也是 Mg 迁移的主要载体之一。根据 Mg 的地球化学循环过程,Mg 通过大陆地壳矿物的化学风化释放,经由地下水和地表水输送至海洋,并随碳酸盐沉淀固定在大洋底部,是直接参与化学风化和碳循环的元素之一^[11,15,21-24]。作为全球镁循环的重要端元,河流年入海 Mg 通量可达 5.6×10¹² mol^[25]。因此,河流 Mg 及其同位素的系统研究是了解全球 Mg 循环的基础。同时,作为植物必需的营养元素,Mg 的赋存限制着植物的初级生产,从而间接影响碳的生物地球化学循环^[26]。加之化学风化过程中 Mg 和碳循环的密切联系,使得确定河流 Mg 同位素的来源并量化各来源的相对比例,对于揭示化学风化与大气 CO₂ 间的源汇关系、掌握全球变化背景下大陆化学风化的响应至关重要^[27]。而组成大陆地壳的主要矿物之间 Mg 同位素组成的显著差异^[28],以及 Mg 同位素在低温水-岩相互作用过程中的明显分馏^[11,29],为河流 Mg 同位素示踪表生地球化学过程提供了条件^[30-33]。近年来,河流 Mg 同位素研究日渐增多,目前在格陵兰岛、冰岛等小河流域及叶尼塞河、黄河、亚马逊河等大河流域,均见 Mg 同位素报道^[22,34-39]。河流 Mg 同位素作为研究流域化学风化过程的潜在工具逐渐受到重视。

为了加深对河流 Mg 同位素体系及碳、镁循环的理解,本文从河流 Mg 同位素组成、分馏机制、示

踪应用、Mg 同位素在多同位素耦合联用示踪中的作用等方面展开阐述,并对未来河流 Mg 同位素研究进行展望。

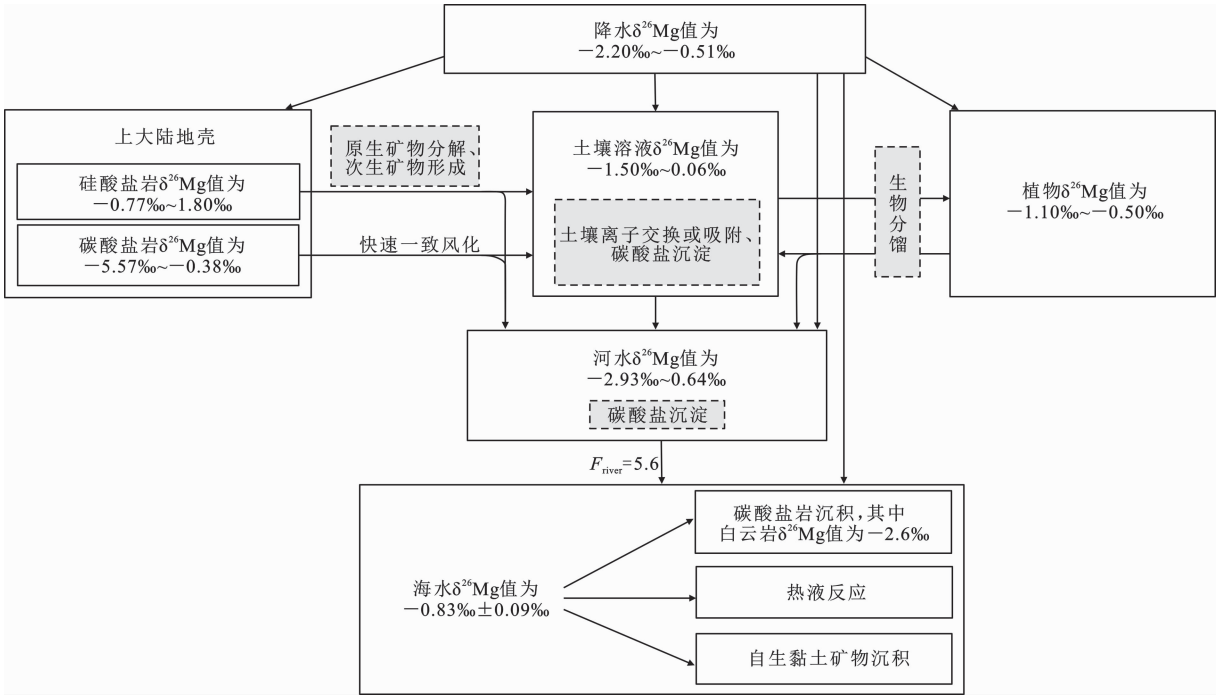
1 河流 Mg 同位素体系

1.1 河流 Mg 来源及 Mg 同位素组成

河流中的 Mg 主要来源于流域含镁矿物,此外还来源于大气降水、地下水、植物残骸等^[40],最终输送至海洋,并由洋壳热液反应、海底碳酸盐沉积及自生黏土矿物形成等过程从海水中除去^[35](图 1)。河流 Mg 的矿物来源涉及含镁硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的化学风化。碳酸盐矿物和硅酸盐矿物的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值分别为 $-5.57\text{‰}\sim-0.38\text{‰}$ ^[41-42] 和 $-0.77\text{‰}\sim1.80\text{‰}$ ^[15,21-22,27,43-44]。这一明显差异在 Mg 从岩石圈向水圈的迁移过程中得以记录;在小型单一岩性流域,硅酸盐岩流域河流通常比碳酸盐岩流域河流具有更高的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值^[27,31]。大气降水也是河流 Mg 的来源之一,内陆环境大气降水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 平均值为 -0.85‰ ^[11,45],最低值见于 Kimmig 等报道的飓风艾琳期间魁北克地区的降水,其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 -2.20‰ ^[46]。在土壤碱度较低、缓冲效应较差的流域,土壤盐基阳离子流失严重,大气降水和地下水是河流主要的 Mg 同位素来源^[47-48]。此外,植物凋落

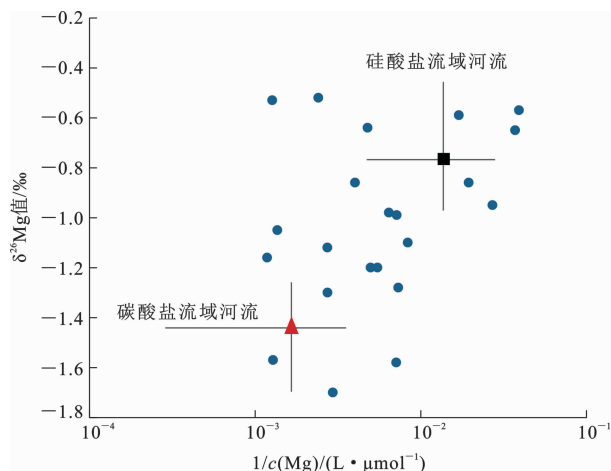
物的腐烂分解也释放 Mg 进入河流^[38,45,49-50]。自然植被的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值($-1.10\text{‰}\sim-0.50\text{‰}$)普遍高于全球主要河流($\delta^{26}\text{Mg}$ 平均值为 -1.09‰)^[22,26],凋落物分解往往引起河流 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的上升,如长江流域由凋落物分解引起的河流重 Mg 同位素富集可达 0.25‰ ^[24]。

全球河流的 Mg 同位素组成变化很大, $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 $-2.93\text{‰}\sim0.64\text{‰}$ ^[22,38,49,51],但是不同气候带的河流 Mg 同位素组成没有显著差异^[22]。在全球尺度下,大气降水对河流 Mg 同位素组成的影响较为微弱。基于河流 Cl^- 或 F^- 浓度推算的结果表明,河流中只有不到 5% 的溶解镁来自于大气降水,校正大气输入后的 Mg 同位素组成与河流实测 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值仅相差 $0.02\text{‰}\pm0.02\text{‰}$ ^[24,31,38,52]。而不论流域规模大小如何,岩性对河流 Mg 同位素的影响始终引人注目。岩性变化导致流域内干流和支流、上游和下游之间 Mg 同位素组成产生显著差异的情况已有大量报道,流经碳酸盐岩河段的 Mg 同位素组成通常比流经硅酸盐岩河段的轻(图 2)。例如,Li 等发现中国新疆慕士塔格流域 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值从上游到下游逐渐增大,这源于下游硅酸盐矿物化学风化增强,而碳酸盐矿物风化输入的 Mg 减少^[31];法国摩泽尔(Moselle)河上游流域流经花岗岩和片麻岩,中下游



实线方框代表常见含镁储库及其 Mg 同位素组成,数据来源于文献[21]、[22]、[27]、[38]、[46]、[49]和[53];
虚线方框代表分馏过程; F_{river} 表示河流年入海 Mg 通量

图 1 全球镁循环示意图
Fig. 1 Schematic View of the Global Mg Cycle



图件引自文献[24],有所修改;硅酸盐流域和碳酸盐流域 Mg 浓度及同位素分布用黑色实线表示;方块为硅酸盐河流 Mg 同位素组成及 Mg 浓度平均值;三角形为碳酸盐流域对应指标的平均值;端元数据来源于文献[22]、[23]、[27]、[38]、[54]和 [55];全球主要大型流域河流 Mg 同位素组成及 Mg 浓度 ($c(\text{Mg})$)用散点表示,数据来自文献[22]、[24]、[38]、[50]、[54]、[56]和[57]

图 2 全球主要河流 Mg 浓度与 Mg 同位素组成的散点图

Fig. 2 Scatter Diagram of Mg Concentration and Mg Isotopic Composition of Major Rivers Around the World

流域基岩以石灰岩和白云岩为主,上游流域的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值比中下游流域的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值高约 0.8‰,与岩性的变化相一致[27];在大陆尺度下,俄罗斯叶尼塞(Енисей)河与勒拿(Elyu-Ene)河的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 平均值分别为 -1.25‰和 -1.28‰,均明显低于全球大型河流 Mg 同位素组成的平均水平,体现了前寒武纪白云岩和石灰岩对这两条河流的显著影响[36]。

流量、植物生物量等的季节性差异,导致河流 Mg 同位素组成呈现一定程度的季节变化。高流量期间,河流溶质主要来源于土壤矿物及植物凋落物的淋溶,同位素组成还受河流悬浮物与溶质之间同位素交换的影响[38]。基流期间,深层地下水对河流的贡献增大,河流 Mg 同位素受长时间水-岩作用影响,更接近深层矿物的 Mg 同位素组成。在寒带地区,冻土层的季节性解冻也是河流 Mg 同位素变化的一个重要影响因素[36]。Mavromatis 等对西伯利亚河流的调查结果表明,河流的 Mg 同位素组成存在显著的季节变化,春季洪水期以及夏秋季河流 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值接近地表植被和土壤有机层的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值,比冬季河流的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值高 0.2‰~0.3‰,后者主要受碳酸盐矿物风化及次生黏土矿物形成的影响[37,50]。而在酸沉降地区,径流 Mg 通量呈现年际波动,Mg 同位素组成变化则相对平稳。外源酸的参与加速了矿物化学风化速率,流域 Mg 出口通量

明显增加,随着酸化程度缓解以及流域 Mg 储库的长期消耗,Mg 浓度及通量快速下降[58-59]。目前针对酸化地区河流 Mg 同位素的讨论较少,主要集中于岩性单一的源区小流域。已有研究显示,受酸沉降影响的森林小流域 Mg 同位素组成接近全球主要河流 Mg 同位素组成的平均水平[11,60]。

1.2 河流 Mg 同位素分馏机制

除 Mg 端元混合外,一系列的分馏过程同样影响河流 Mg 同位素组成,具体包括原生矿物分解与次生矿物形成、可交换态的吸附与解吸过程、植物吸收和残体释放过程。

1.2.1 原生矿物分解与次生矿物形成

低温水-岩作用过程中 Mg 同位素发生显著分馏,具体体现在原生矿物分解以及次生黏土矿物、次生碳酸盐矿物的形成过程。碳酸盐矿物的快速一致风化使得进入河水中的 Mg 同位素几乎不发生分馏;室内实验结果也表明,强酸与碳酸盐的反应不会导致明显的 Mg 同位素偏移[61]。因此,碳酸盐岩流域的河流具有与碳酸盐基岩相似的 Mg 同位素组成[24,62]。相比之下,在全球尺度下,硅酸盐矿物的不一致化学风化驱动硅酸盐岩小流域水体发生约 0.4‰的轻 Mg 同位素富集[22]。含镁硅酸盐矿物经水解以及碳酸化等过程发生分解并释放金属阳离子,橄榄石、辉石、黑云母、角闪石等矿物的化学风化过程中, ^{24}Mg 优先进入溶液,使得风化层的 Mg 同位素组成偏重[63-69]。而化学风化伴随的黏土矿物形成过程对 Mg 同位素的分馏相对复杂,分馏程度和方向与温度、岩性差异及风化程度等有关[70-75]。大部分黏土矿物形成过程中优先吸收 ^{26}Mg ,驱动溶液 Mg 同位素组成变轻[70-71]。但对于少数八面体晶格位点中 Mg—O 键长较长的黏土矿物,重 Mg 同位素优先分配到 Mg—O 平均键长较短的溶液中。例如,Hindshaw 等指出,温石棉和富镁蒙脱石类矿物相较于溶液富集轻 Mg 同位素[72-73]。

次生碳酸盐沉淀过程中富集 ^{24}Mg ,导致河水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值偏大,关于碳酸盐沉淀驱动河流 Mg 同位素组成变重的情况已有较多报道[24,38,76]。一方面,生成沉淀需要满足一定的浓度条件,同时次生碳酸盐对 Mg 同位素的选择性吸收具有温度敏感性[77-78],因而碳酸盐沉淀对河流 Mg 的吸附作用受温度、降水等环境因子的制约。干旱一半干旱地区碳酸盐岩和蒸发岩流域河流碱度和 pH 值均很高,流域基岩风化产生的大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 使得河流方解石、白云石处于过饱和状态,碳酸盐沉淀大量生成。在青藏

高原干旱气候区,高达70%的溶解钙形成次生方解石沉淀从河水析出^[79]。在长江源区、黄河部分支流均观察到河流 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值与pH值、水温或Mg/Ca值之间有较强的相关关系^[38],表明蒸发引起的河流饱和指数升高,促进次生含镁碳酸盐形成并造成河水富集重Mg同位素。此外,碳酸盐矿物沉淀还可通过形成新的混合端元来影响河流Mg同位素组成。在这种情况下,尽管河水相对于碳酸盐呈不饱和状态,但碳酸盐矿物动力学沉淀反应在流域地下水及土壤孔隙水系统中广泛存在。与析出沉淀发生明显分馏的溶液形成含镁储层并作为Mg同位素新端元,补充河水并调节河流Mg同位素组成。具有重Mg同位素组成的新端元将与岩石化学风化端元混合,从而控制河流 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值^[79-80]。另一方面,由于高镁碳酸盐沉淀在大多数情况下难以形成,碳酸盐沉淀不是重要的镁汇,并且其Mg同位素分馏信号可能被重复的溶解-沉淀循环所掩盖,所以在大型河流中,次生碳酸盐形成过程对Mg同位素的分馏只是影响河流Mg同位素组成的次要过程^[24,38]。

1.2.2 可交换态的吸附-解吸过程

土壤矿物组成中黏土矿物的表面和层间位点由于类质同象交换而带电,带电的次生黏土矿物、土壤有机物以及二者结合形成的有机-无机复合物具有很强的阳离子交换和吸附能力,又称土壤阳离子可交换复合物^[28,70,81]。土壤中次生黏土矿物的形成和阳离子可交换复合物对Mg的吸附过程均优先摄取 ^{26}Mg ^[45,47],河岸带土壤往往作为河流的互补镁储库而存在^[82]。大量的Mg吸附在土壤可交换复合物中,作为土壤的可交换组分并供应植物吸收和输入河流中^[81,83]。土壤固相相较于溶液富集重Mg同位素,因此,当水文条件发生改变时,土壤体系溶解平衡的破坏驱动可交换复合物吸附或解吸 ^{26}Mg ,势必引起土壤溶液 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的变化,进而影响河水Mg同位素组成^[84]。但已有研究结果表明,河岸带土壤溶液Mg同位素组成十分稳定,洪水期间土壤溶液 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值并没有如预期般增大,尽管土壤水补给增多,但其提供给河流的Mg同位素组成在一个水文年内几乎没有变化^[48]。河岸带土壤的这一特性缓冲了来自基岩风化和大气沉降的Mg同位素组成,使得河水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的变化区间相比原岩和雨水缩小^[58]。河岸带土壤的缓冲作用机理目前尚不明晰,可能的解释是土壤溶液中的溶解镁与河岸带土壤中的可交换镁达到同位素平衡,更确切的原因仍有待今后进一步研究。

1.2.3 植物吸收和残体释放过程

植物生长过程中,植物根系相对其地上部分以及土壤溶液富集重Mg同位素^[57,85-86]。同时,Mg同位素在植物内的运输过程也发生分馏,新鲜叶片相比年老叶片有较重的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值,其解释是植株内部Mg的转移有利于植物在养分贫瘠的土壤中生存^[46,57,60]。植物吸收对河流Mg同位素体系的影响取决于流域中植物生物量积累和降解的相对状态,植物生物量的再生和积累偏向于从溶液和交换复合物中吸收重Mg同位素,从而降低径流中的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值^[27,31,57-58,87]。Uhlig等发现在内达华山脉南部关键带观测站的溪流中富集轻Mg同位素,并将其归因于植物对重Mg同位素的优先吸收^[88]。而植被凋落物分解导致的Mg同位素分馏程度则较小,如中西伯利亚地区植被凋落物降解释放的Mg为河流提供了Mg年通量的90%,但导致的Mg同位素分馏不超过0.1‰^[38,45,49-50]。

2 河流Mg同位素示踪应用

河水稳定Mg同位素比值记录了Mg同位素端元组成及Mg在表生环境中的生物地球化学行为。厘清河流Mg来源及与Mg同位素变化相关的地球化学过程,是利用Mg同位素进行示踪的基础,因此,前人已经进行了一些尝试。Mg同位素物源示踪基于多个已知的且具有明显不同Mg同位素特征的含镁储库的混合,通过多元混合计算量化不同Mg来源对样品Mg同位素组成的贡献比例。Mg同位素物源示踪可采用同位素质量平衡模型^[22]。其计算公式为

$$\delta(^{26}\text{Mg})_{\text{sample}} = f_1 \cdot \delta(^{26}\text{Mg})_1 + f_2 \cdot \delta(^{26}\text{Mg})_2 + \dots + f_n \cdot \delta(^{26}\text{Mg})_n \quad (1)$$

式中: $\delta(^{26}\text{Mg})_{\text{sample}}$ 表示样品的Mg同位素组成; f_i 表示第*i*个端元的相对贡献比例; $\delta(^{26}\text{Mg})_i$ 表示第*i*个端元的Mg同位素组成; $i=1,2,\dots,n$; $f_1+f_2+\dots+f_n=1$ 。

当样品具有多个Mg同位素来源时,还可结合Sr同位素比值、Ca/Mg值等其他地球化学指标构建多元方程组求解^[48]。基于不同示踪目的,河流Mg同位素来源通常可划分为矿物来源和水文来源。硅酸盐矿物和碳酸盐矿物Mg同位素组成的显著差异,在表征Mg同位素作为流域岩性源示踪剂方面有巨大潜力。现代大陆河流中硅酸盐矿物化学风化产生的Mg约占河流总溶解镁的41%^[89]。含镁碳酸盐矿物的快速风化释放了大量游离镁,尤其在源

区,碳酸盐矿物化学风化提供的 Mg 对径流溶解镁的贡献比例可达 90%^[24,38]。此外,河流 Mg 同位素对流域内岩石差异风化过程敏感。格陵兰岛冰川流域^[52]、喜马拉雅流域及西伯利亚地区河流^[35]均表现出较低的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值,这归因于硅酸盐岩中散布的碳酸盐矿物的优先风化。在气候寒冷、物理侵蚀速率较高的地区^[31,34,46],如快速隆起的山地和冰川流域,岩石不一致化学风化现象尤为突出。水文来源(如大气降水、地下水、土壤水等)对河流 Mg 同位素贡献比例的季节性变化响应了流域内水文事件的发生^[48,87]。

同时,对于 Mg 同位素组成发生偏移的关键过程,多采用瑞利分馏模型及其变形进行追踪^[56,79]。瑞利分馏模型在室内合成与淋滤实验中已得到广泛应用,它对于确定特定过程的分馏系数或根据同位素数据量化反应程度十分有效^[72,90-91]。其表达式为

$$\delta(^{26}\text{Mg}) - \delta(^{26}\text{Mg})_0 = 1000(\alpha - 1) \ln f \quad (2)$$

式中: $\delta(^{26}\text{Mg})$ 为分馏过程中某瞬间河水 Mg 同位素组成; $\delta(^{26}\text{Mg})_0$ 为河水最初的 Mg 同位素组成,通常采用流域基岩的 Mg 同位素组成; α 为分馏过程中某瞬间产物与河水 Mg 同位素的分馏系数,通常假定其在整个分馏过程中保持恒定; f 为分馏过程中某瞬间河流溶解镁的剩余分数。

瑞利分馏模型适用于封闭系统内反应池均匀且不断混合的不可逆反应,因此,常用于描述河流中次生析出期间 Mg 同位素比值的演变。根据瑞利分馏模型计算结果,阿尔卑斯山 Damma 流域夏季与秋季、春季相比,河流中的溶解镁进入黏土矿物的比例较低,导致河流 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值在夏季形成一个季节性高峰,此时河流 Mg 同位素与当地基岩花岗岩的 Mg 同位素组成最为接近^[56]。碳酸盐沉淀过程中的 Mg 同位素分馏也可以通过构建瑞利方程加以描述。最近的研究结果表明,次生碳酸盐沉淀是推动干旱一半干旱地区地下水和土壤水 Mg 同位素组成加重的主要过程^[79,84,92]。Zhang 等估算认为碳酸盐沉淀可能导致中国北方地下水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值提升约 1‰^[80]。与矿物沉淀从混合均匀的溶液中析出不同,矿物化学风化发生在矿物表面,通过优先去除轻 Mg 同位素迅速形成富集 ^{26}Mg 的化学风化残积层,阻碍了化学风化的进一步发生和同位素的动力学分馏。因此,矿物化学风化过程中的 Mg 同位素分馏无法用简单的瑞利分馏模型计算得到。目前,Wiederhold 等已开发了基于反应性表面位点池的其他模型方法来描述金属在溶液中持续分解期间其

同位素组成的演变^[90,93],但在 Mg 同位素研究中应用较少。此外,为准确描述稳定同位素在地球化学迁移中的多个分馏过程,Jacobson 等成功使用反应性运输模型研究了美国南达科他州 Madison 含水层的 Mg 同位素行为,发现含水层地下水受去白云石化作用影响,在长达 169 km 的流路中 Mg 同位素组成稳定在 -1.40‰ 左右^[94]。

在地质背景复杂、地貌景观多变的流域中,矿物化学风化、次生矿物形成、黏土的吸附与解吸以及生物吸收等过程对河流 Mg 同位素的影响可能难以区分^[36],从而限制了河流 Mg 同位素对风化过程的示踪。Tipper 等提出“储库效应”来解释不同规模的流域河流 Mg 同位素体系一级控制过程的分异:当流域提供的溶解镁浓度和河流 Mg 通量较小时,河流 Mg 同位素容易受次生过程影响而发生明显分馏;而对于 Mg 储库较大的流域,较高的 Mg 浓度和通量可以有效缓冲 Mg 同位素的分馏过程,使得河流 Mg 同位素体系较好地保留了原岩风化信号^[23]。Xu 等汇编了全球大型流域的碳酸盐岩风化强度和河流 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值,发现二者存在显著负相关关系,并用储库效应解释这一现象^[24]。当流域碳酸盐矿物化学风化显著时,其快速一致风化为水体提供了大量溶解镁,有效缓冲了分馏作用^[24]。据此,Xu 等认为全球大型河流的 Mg 同位素可作为一种新型的地球化学示踪剂,用于量化大陆尺度下碳酸盐矿物化学风化强度^[24]。

3 多同位素耦合联用示踪

不同元素的同位素指标的适用环境存在差异,在面对复杂的表生过程时具有各自的局限性。单一元素同位素,如 Ca 受生物循环影响^[95],Li 受黏土矿物影响^[96],Sr 受富铷硅酸盐岩变质而成的放射性碳酸盐岩影响^[97],均难以全面表征地表化学风化。Mg 同位素这一新兴的非传统稳定同位素示踪剂的加入,为上述单一元素同位素指标的应用形成了助力。目前 Mg-Sr、Mg-Li、Mg-Ca、Mg-O 等多同位素体系均已得到开发应用,为化学风化过程和地质历史时期环境演变提供了有力的示踪工具。

Mg-Sr 同位素的联用示踪能有效排除流域放射性碳酸盐矿物的干扰。稳定 Mg 同位素和放射性 Sr 同位素均具有二价离子特性,在低温水生环境中的丰度都很高,并且具有互补的稳定-放射性同位素信号,因此,Mg-Sr 同位素结合在多同位素耦合方法中具有巨大的潜力^[98]。长久以来,Sr 同位素比值是

量化大型混合岩性流域甚至全球尺度下硅酸盐矿物蚀变速率的传统代用指标^[2],其示踪前提是碳酸盐矿物($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值低于0.710)和硅酸盐矿物($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值高于0.710)之间的Sr同位素比值显著不同^[31]。但Sr同位素对硅酸盐矿物化学风化的示踪效果因放射性碳酸盐岩的存在而受限。在喜马拉雅—青藏高原造山带,富铷硅酸盐矿物经变质作用形成的碳酸盐矿物具有较高的放射性Sr,其Sr同位素比值与硅酸盐矿物相似。如果径流中大部分放射性Sr同位素信号来自变质碳酸盐岩,那么仅依据河流Sr同位素比值很可能高估流域硅酸盐矿物化学风化通量^[97,99]。全球大型河流的Mg同位素组成受碳酸盐矿物化学风化主导,河流Mg同位素可以作为一种强有力的示踪剂,用于量化大陆尺度下碳酸盐矿物化学风化速率^[24]。Mg-Sr同位素的联用示踪在排除流域变质碳酸盐矿物的干扰、厘清河流溶质来源及各来源相对比例以及直接反映流域中零星分散的碳酸盐矿物的快速一致风化都发挥了显著作用^[54,97,100]。

Mg-Li同位素的耦合分析能够提供互补的化学风化信号,达到相互检验和修正的效果,是评估化学风化一致性和生物活动的有力工具^[35]。大陆地壳中的Li几乎完全赋存于硅酸盐矿物中,Li从基岩向地表水的迁移过程中,其同位素组成不受植物循环的影响。河流Li通量主要反映了硅酸盐矿物的化学风化速率,即使在以碳酸盐岩为主的流域中,硅酸盐矿物的化学风化强度仍主导着河流 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化^[101-102]。因此,利用河水的Li含量和Li同位素组成可获取硅酸盐矿物化学风化速率以及风化一致性的信息。与主要存在于硅酸盐矿物中并且不参与生物周转的Li同位素相反,Mg存在于硅酸盐岩和碳酸盐岩中,是所有生命形式的必需营养元素^[66],并且在地表迁移过程中呈现与Li相反的分馏趋势。黏土矿物的形成优先吸收 ^6Li ,导致河流相对基岩富集重Li同位素^[101,103]。Tipper等对加拿大马更些(Mackenzie)流域Mg-Li同位素体系的研究发现:河水 $\delta^7\text{Li}$ 值和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值成正相关关系;黏土矿物形成不是控制河流同位素组成的主导过程;在离子储量充足的大型流域,次生过程的分馏控制有限^[23]。

Mg、Ca同属于碱土金属,化学性质相似, Mg^{2+} 常以类质同象方式取代碳酸盐矿物中的 Ca^{2+} 形成低镁方解石($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 摩尔浓度比值低于4%)和高镁方解石($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 摩尔浓度比值高于4%),因而矿物中Ca与Mg常共同出现,并且

Mg、Ca通量多与碳循环耦合^[104]。含钙镁硅酸盐矿物的化学风化在调节地球气候方面起着重要作用,并且随着河流进入海底形成钙镁碳酸盐沉积固定。因此,通过研究海洋沉积物中Mg-Ca同位素组成的时间变化可以追踪地质历史时期碳循环^[58,60,62]。基于小集水区水化学监测的Mg、Ca输入-输出质量平衡和Mg-Ca同位素体系被用作评估流域径流中Mg和Ca来源的两种独立的互补方法,用于量化现代河流Mg、Ca通量及其对构造抬升的响应^[32,60]。同时,Mg-Ca-O同位素耦合联用还具有追踪深层碳循环的巨大潜力^[105],Mg-O同位素体系可以深入了解碳酸盐俯冲过程中碳酸盐-硅酸盐相互作用^[104,106]。河流 ^{18}O 对径流来源和水文变化十分敏感^[38,56],河水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的强正相关关系揭示了干旱—半干旱地区强蒸发环境下,过饱和径流中方解石或白云石的大量沉淀析出导致河水相对富集重Mg同位素。

4 结 语

流域复杂风化过程产生的化学信号在河流中呈均质化。根据这一特质,分析河流水化学成分可有效把握大陆尺度和全球尺度下化学风化变化趋势及其影响因素^[2,23]。Mg同位素体系为认识地球表面化学风化过程提供了新的度量方式,有助于量化风化通量并更好地了解风化过程。但利用河流Mg同位素示踪风化过程和反演流域环境演变还存在很大的不确定性。为了推动Mg同位素在示踪大陆风化和表生环境演变研究中的应用,未来该领域研究需要注重以下几个方面。

(1)加强对矿物浸出、次生矿物形成以及土壤和生物群之间的同位素再分配过程中Mg同位素分馏机制的研究;加强单矿物室内淋滤、吸附和沉淀实验研究,目前关于黏土矿物之外的次生矿物(如氧化物和氢氧化物)对Mg吸附的同位素效应了解仍较少^[66]。明确上述生物地球化学过程中Mg同位素的分馏系数,是区分端元混合和同位素分馏对河流Mg同位素组成影响的基础。若能精确阐明相关分馏机制,河流Mg同位素组成将成为解译风化过程的强有力定量工具。

(2)加强对不同化学风化类型Mg同位素行为的监测和分析。外源酸对矿物化学风化的参与加快了流域碱性阳离子的流失,并扰乱了大气 CO_2 与矿物化学风化间的源汇关系,重塑了全球碳循环格局^[9-10,107]。目前河流Mg同位素研究聚焦于碳酸参

与的化学风化过程;而与外源酸风化相关的流域调查研究和室内模拟实验则相对匮乏^[60-61],对硫酸、硝酸风化过程中流域 Mg 同位素行为及相关的生物地球化学过程缺乏了解。为此,有必要开展相关流域 Mg 同位素研究,以进一步理解碳循环进程,把握全球气候变化。

(3)加强 Mg-Sr、Mg-O、Mg-Li 等多同位素耦合联用体系研究。目前 Mg-Sr、Mg-O、Mg-Li 等多同位素指标结合为阐明流域生物地球化学过程提供了新工具,但对长时间尺度下营养元素循环的重建、模拟和预测能力不足。可引入一些传统的水文地质方法或者数学模型以解决定量问题,如构建地球系统箱式模型^[108-109],以深入探讨地球表生物物质循环过程以及多元素耦合效应。

综上所述,目前围绕河水 Mg 同位素的组成、影响因素以及示踪方式,相关的流域研究已经取得大量成果。但对河水 Mg 同位素不同端元来源的分析大多数还停留在定性判断或半定量分析^[56,110]。今后,河流 Mg 同位素研究可在加强室内模拟实验基础上,深入探讨 Mg 同位素分馏机制及不同代表性流域的风化过程。此外,多同位素耦合联用示踪研究也亟待开展,以提高河流 Mg 同位素物源示踪精度,并扩展至更长时间尺度的营养物质耦合循环,进一步推动 Mg 同位素示踪表生过程研究。

参 考 文 献 :

References :

- [1] BERNER R A, LASAGA A C, GARRELS R M. The Carbonate-silicate Geochemical Cycle and Its Effect on Atmospheric Carbon Dioxide over the Past 100 Million Years[J]. *American Journal of Science*, 1983, 283(7): 641-683.
- [2] GAILLARDET J, DUPRE B, LOUVAT P, et al. Global Silicate Weathering and CO₂ Consumption Rates Deduced from the Chemistry of Large Rivers[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1/2/3/4): 3-30.
- [3] KUMP L R, BRANTLEY S L, ARTHUR M A. Chemical Weathering, Atmospheric CO₂, and Climate[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2000, 28: 611-667.
- [4] DALLANAVE E, TAUXE L, MUTTONI G, et al. Silicate Weathering Machine at Work: Rock Magnetic Data from the Late Paleocene-Early Eocene Cicogna Section, Italy[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(7): 2010GC003142.
- [5] RAYMO M E, RUDDIMAN W F. Tectonic Forcing of Late Cenozoic Climate[J]. *Nature*, 1992, 359: 117-122.
- [6] HAY W W, SOEDING E, DECONTO R M, et al. The Late Cenozoic Uplift-climate Change Paradox[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2002, 91(5): 746-774.
- [7] MAHER K, CHAMBERLAIN C P. Hydrologic Regulation of Chemical Weathering and the Geologic Carbon Cycle[J]. *Science*, 2014, 343: 1502-1504.
- [8] MARTIN J B. Carbonate Minerals in the Global Carbon Cycle[J]. *Chemical Geology*, 2017, 449: 58-72.
- [9] PERRIN A S, PROBST A, PROBST J L. Impact of Nitrogenous Fertilizers on Carbonate Dissolution in Small Agricultural Catchments: Implications for Weathering CO₂ Uptake at Regional and Global Scales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(13): 3105-3123.
- [10] TORRES M A, WEST A J, LI G J. Sulphide Oxidation and Carbonate Dissolution as a Source of CO₂ over Geological Timescales[J]. *Nature*, 2014, 507: 346-349.
- [11] TENG F Z. Magnesium Isotope Geochemistry[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 219-287.
- [12] GALY A, YOFFE O, JANNEY P E, et al. Magnesium Isotope Heterogeneity of the Isotopic Standard SRM980 and New Reference Materials for Magnesium-isotope-ratio Measurements[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(11): 1352-1356.
- [13] 陈 洁, 龚迎莉, 陈 露, 等. 镁同位素地球化学研究新进展及其在碳酸岩研究中的应用[J]. *地球科学*, 2021, 46(12): 4366-4389.
CHEN Jie, GONG Ying-li, CHEN Lu, et al. New Advances in Magnesium Isotope Geochemistry and Its Application to Carbonatite Rocks[J]. *Earth Science*, 2021, 46(12): 4366-4389.
- [14] BLACK J R, EPSTEIN E, RAINS W D, et al. Magnesium-isotope Fractionation During Plant Growth[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 7831-7836.
- [15] LIU X M, TENG F Z, RUDNICK R L, et al. Massive Magnesium Depletion and Isotope Fractionation in Weathered Basalts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 135: 336-349.
- [16] GALY A, BELSHAW N S, HALICZ L, et al. High-precision Measurement of Magnesium Isotopes by Multiple-collector Inductively Coupled Plasma Mass

- Spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, 208(1/2/3): 89-98.
- [17] TANG Q Y, BAO J, DANG Y X, et al. Mg-Sr-Nd Isotopic Constraints on the Genesis of the Giant Jinchuan Ni-Cu-(PGE) Sulfide Deposit, NW China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 502: 221-230.
- [18] 朱光有, 李 茜, 李婷婷, 等. 镁同位素示踪白云石化流体迁移路径: 以四川盆地石炭系黄龙组为例[J]. *地质学报*, 2023, 97(3): 753-771.
- ZHU Guang-you, LI Xi, LI Ting-ting, et al. Magnesium Isotope Trace Dolomitization Fluid Migration Path: A Case Study of the Carboniferous Huanglong Formation in the Sichuan Basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2023, 97(3): 753-771.
- [19] HUANG K J, SHEN B, LANG X G, et al. Magnesium Isotopic Compositions of the Mesoproterozoic Dolostones: Implications for Mg Isotopic Systematics of Marine Carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 333-351.
- [20] TIAN H C, YANG W, LI S G, et al. Low $\delta^{26}\text{Mg}$ Volcanic Rocks of Tengchong in Southwestern China: A Deep Carbon Cycle Induced by Supercritical Liquids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 240: 191-219.
- [21] GALY A, BAR-MATTHEWS M, HALICZ L, et al. Mg Isotopic Composition of Carbonate: Insight from Speleothem Formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 201(1): 105-115.
- [22] TIPPER E T, GALY A, GAILLARDET J, et al. The Magnesium Isotope Budget of the Modern Ocean: Constraints from Riverine Magnesium Isotope Ratios[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 250(1/2): 241-253.
- [23] TIPPER E T, CALMELS D, GAILLARDET J, et al. Positive Correlation Between Li and Mg Isotope Ratios in the River Waters of the Mackenzie Basin Challenges the Interpretation of Apparent Isotopic Fractionation During Weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 333/334: 35-45.
- [24] XU Y, JIN Z D, GOU L F, et al. Carbonate Weathering Dominates Magnesium Isotopes in Large Rivers: Clues from the Yangtze River[J]. *Chemical Geology*, 2022, 588: 120677.
- [25] WILKINSON B H, ALGEO T J. Sedimentary Carbonate Record of Calcium-magnesium Cycling[J]. *American Journal of Science*, 1989, 289(10): 1158-1194.
- [26] BLACK J R, YIN Q Z, RUSTAD J R, et al. Magnesium Isotopic Equilibrium in Chlorophylls[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(28): 8690-8691.
- [27] BRENOT A, CLOQUET C, VIGIER N, et al. Magnesium Isotope Systematics of the Lithologically Varied Moselle River Basin, France[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(20): 5070-5089.
- [28] 闫雅妮, 张 伟, 张俊文, 等. 大陆硅酸盐岩石风化过程中镁同位素地球化学研究进展[J]. *地球科学进展*, 2021, 36(3): 325-334.
- YAN Ya-ni, ZHANG Wei, ZHANG Jun-wen, et al. Advances in Magnesium Isotope Geochemistry During Weathering of Continental Silicate Rocks[J]. *Advances in Earth Science*, 2021, 36(3): 325-334.
- [29] 黄康俊, 滕方振, 沈 冰, 等. 镁同位素示踪表生地质过程的原理及应用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2022, 41(2): 213-234.
- HUANG Kang-jun, TENG Fang-zhen, SHEN Bing, et al. Tracing Surficial Processes by Magnesium Isotopes: Principles and Applications[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2022, 41(2): 213-234.
- [30] POGGE VON STRANDMANN P A E, OLSSON J, LUU T H, et al. Using Mg Isotopes to Estimate Natural Calcite Compositions and Precipitation Rates During the 2010 Eyjafjallajökull Eruption[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2019, 7: 00006.
- [31] LI L B, ZHANG F, JIN Z D, et al. Riverine Mg Isotopes Response to Glacial Weathering Within the Muztag Catchment of the Eastern Pamir Plateau[J]. *Applied Geochemistry*, 2020, 118: 104626.
- [32] POGGE VON STRANDMANN P A E, HENDRY K R, HATTON J E, et al. The Response of Magnesium, Silicon, and Calcium Isotopes to Rapidly Uplifting and Weathering Terrains: South Island, New Zealand[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2019, 7: 00240.
- [33] CUOZZO N, SLETTEN R S, HU Y, et al. Silicate Weathering in Antarctic Ice-rich Permafrost: Insights Using Magnesium Isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 278: 244-260.
- [34] WIMPENNY J, BURTON K W, JAMES R H, et al. The Behaviour of Magnesium and Its Isotopes During Glacial Weathering in an Ancient Shield Terrain in West Greenland[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 304(1/2): 260-269.
- [35] POGGE VON STRANDMANN P A E, JAMES R H, VAN CALSTEREN P, et al. Lithium, Magnesium and Uranium Isotope Behaviour in the Estuarine Environment of Basaltic Islands[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 304(1/2): 260-269.

- ence Letters, 2008, 274(3/4): 462-471.
- [36] MAVROMATIS V, PROKUSHKIN A S, KORETS M A, et al. Weak Impact of Landscape Parameters and Rock Lithology on Mg Isotope Composition of the Yenisey River and Its Tributaries[J]. Chemical Geology, 2020, 540: 119547.
- [37] MAVROMATIS V, RINDER T, PROKUSHKIN A S, et al. The Effect of Permafrost, Vegetation, and Lithology on Mg and Si Isotope Composition of the Yenisey River and Its Tributaries at the End of the Spring Flood[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 191: 32-46.
- [38] FAN B L, ZHAO Z Q, TAO F X, et al. The Geochemical Behavior of Mg Isotopes in the Huanghe Basin, China[J]. Chemical Geology, 2016, 426: 19-27.
- [39] GOU L F, JIN Z D, GALY A, et al. Seasonal Mg Isotopic Variation in the Middle Yellow River: Sources and Fractionation[J]. Chemical Geology, 2023, 619: 121341.
- [40] 董爱国, 韩贵琳. 镁同位素体系在河流中的研究进展[J]. 地球科学进展, 2017, 32(8): 800-809.
DONG Ai-guo, HAN Gui-lin. A Review of Magnesium Isotope System in Rivers[J]. Advances in Earth Science, 2017, 32(8): 800-809.
- [41] WOMBACHER F, EISENHAUER A, BÖHM F, et al. Magnesium Stable Isotope Fractionation in Marine Biogenic Calcite and Aragonite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(19): 5797-5818.
- [42] GESKE A, ZORLU J, RICHTER D K, et al. Impact of Diagenesis and Low Grade Metamorphism on Isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and Elemental (Ca, Mg, Mn, Fe and Sr) Signatures of Triassic Sabkha Dolomites[J]. Chemical Geology, 2012, 332/333: 45-64.
- [43] BIZZARRO M, BAKER J A, HAACK H. Mg Isotope Evidence for Contemporaneous Formation of Chondrules and Refractory Inclusions[J]. Nature, 2004, 431: 275-278.
- [44] LI W Y, TENG F Z, KE S, et al. Heterogeneous Magnesium Isotopic Composition of the Upper Continental Crust[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(23): 6867-6884.
- [45] OPFERGELT S, BURTON K W, GEORG R B, et al. Magnesium Retention on the Soil Exchange Complex Controlling Mg Isotope Variations in Soils, Soil Solutions and Vegetation in Volcanic Soils, Iceland[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 125: 110-130.
- [46] KIMMIG S R, HOLMDEN C, BÉLANGER N. Biogeochemical Cycling of Mg and Its Isotopes in a Sugar Maple Forest in Québec[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 230: 60-82.
- [47] FRIES D M, JAMES R H, DESSERT C, et al. The Response of Li and Mg Isotopes to Rain Events in a Highly-weathered Catchment[J]. Chemical Geology, 2019, 519: 68-82.
- [48] BOLOU-BI B E, LEGOUT A, LAUDON H, et al. Use of Stable Mg Isotope Ratios in Identifying the Base Cation Sources of Stream Water in the Boreal Krycklan Catchment(Sweden)[J]. Chemical Geology, 2022, 588: 120651.
- [49] POGGE VON STRANDMANN P A E, BURTON K W, JAMES R H, et al. The Influence of Weathering Processes on Riverine Magnesium Isotopes in a Basaltic Terrain[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 276(1/2): 187-197.
- [50] MAVROMATIS V, PROKUSHKIN A S, POKROVSKY O S, et al. Magnesium Isotopes in Permafrost-dominated Central Siberian Larch Forest Watersheds[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 147: 76-89.
- [51] TIPPER E T, GALY A, BICKLE M J. Riverine Evidence for a Fractionated Reservoir of Ca and Mg on the Continents: Implications for the Oceanic Ca Cycle[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 247(3/4): 267-279.
- [52] HINDSHAW R S, RICKLI J, LEUTHOLD J. Mg and Li Stable Isotope Ratios of Rocks, Minerals, and Water in an Outlet Glacier of the Greenland Ice Sheet[J]. Frontiers in Earth Science, 2019, 7: 00316.
- [53] SAENGER C, WANG Z R. Magnesium Isotope Fractionation in Biogenic and Abiogenic Carbonates: Implications for Paleoenvironmental Proxies[J]. Quaternary Science Reviews, 2014, 90: 1-21.
- [54] LEE S W, RYU J S, LEE K S. Magnesium Isotope Geochemistry in the Han River, South Korea[J]. Chemical Geology, 2014, 364: 9-19.
- [55] FAN B L, ZHAO Z Q, TAO F X, et al. Characteristics of Carbonate, Evaporite and Silicate Weathering in Huanghe River Basin: A Comparison Among the Upstream, Midstream and Downstream[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2014, 96: 17-26.
- [56] TIPPER E T, LEMARCHAND E, HINDSHAW R S, et al. Seasonal Sensitivity of Weathering Processes: Hints from Magnesium Isotopes in a Glacial Stream[J]. Chemical Geology, 2012, 312/313: 80-92.

- [57] BOLOU-BI E B, VIGIER N, POSZWA A, et al. Effects of Biogeochemical Processes on Magnesium Isotope Variations in a Forested Catchment in the Vosges Mountains(France)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 87: 341-355.
- [58] NOVAK M, ANDRONIKOV A, KRAM P, et al. Time-series of $\delta^{26}\text{Mg}$ Values in a Headwater Catchment Reveal Decreasing Magnesium Isotope Variability from Precipitation to Runoff[J]. *Hydrological Processes*, 2021, 35(4): e14116.
- [59] OULEHLE F, CHUMAN T, HRUŠKA J, et al. Recovery from Acidification Alters Concentrations and Fluxes of Solutes from Czech Catchments[J]. *Biogeochemistry*, 2017, 132(3): 251-272.
- [60] NOVAK M, HOLMDEN C, FARKAS J, et al. Magnesium and Calcium Isotope Systematics in a Headwater Catchment Underlain by Amphibolite: Constraints on Mg-Ca Biogeochemistry in an Atmospherically Polluted but Well-buffered Spruce Ecosystem (Czech Republic, Central Europe) [J]. *Catena*, 2020, 193: 104637.
- [61] BAO Z A, ZONG C L, HUANG K J, et al. Determination of Mg Isotope Ratios Without Column Chromatography for Carbonates Using Sulphuric Acid and MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(12): 2469-2475.
- [62] TIPPER E T, GALY A, BICKLE M J. Calcium and Magnesium Isotope Systematics in Rivers Draining the Himalaya-Tibetan-Plateau Region: Lithological or Fractionation Control? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(4): 1057-1075.
- [63] WIMPENNY J, GISLASON S R, JAMES R H, et al. The Behaviour of Li and Mg Isotopes During Primary Phase Dissolution and Secondary Mineral Formation in Basalt [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(18): 5259-5279.
- [64] CAI D, HENEHAN M J, UHLIG D, et al. Mg Isotope Composition of Runoff is Buffered by the Regolith Exchangeable Pool [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 321: 99-114.
- [65] POKHAREL R, GERRITS R, SCHUESSLER J A, et al. Mechanisms of Olivine Dissolution by Rock-inhabiting Fungi Explored Using Magnesium Stable Isotopes[J]. *Chemical Geology*, 2019, 525: 18-27.
- [66] LARA M C, BUSS H L, VON STRANDMANN P, et al. The Influence of Critical Zone Processes on the Mg Isotope Budget in a Tropical, Highly Weathered Andesitic Catchment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 202: 77-100.
- [67] RYU J S, JACOBSON A D, HOLMDEN C, et al. The Major Ion, $\delta^{44/40}\text{Ca}$, $\delta^{44/42}\text{Ca}$, and $\delta^{26/24}\text{Mg}$ Geochemistry of Granite Weathering at pH=1 and $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$: Power-law Processes and the Relative Reactivity of Minerals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(20): 6004-6026.
- [68] LIU S A, TENG F Z, HE Y S, et al. Investigation of Magnesium Isotope Fractionation During Granite Differentiation: Implication for Mg Isotopic Composition of the Continental Crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 297(3/4): 646-654.
- [69] LI M Y H, TENG F Z, ZHOU M F. Phyllosilicate Controls on Magnesium Isotopic Fractionation During Weathering of Granites: Implications for Continental Weathering and Riverine System[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 553: 116613.
- [70] WIMPENNY J, COLLA C A, YIN Q Z, et al. Investigating the Behaviour of Mg Isotopes During the Formation of Clay Minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 128: 178-194.
- [71] RYU J S, VIGIER N, DECARREAU A, et al. Experimental Investigation of Mg Isotope Fractionation During Mineral Dissolution and Clay Formation[J]. *Chemical Geology*, 2016, 445: 135-145.
- [72] HINDSHAW R S, TOSCA R, TOSCA N J, et al. Experimental Constraints on Mg Isotope Fractionation During Clay Formation: Implications for the Global Biogeochemical Cycle of Mg[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 531: 115980.
- [73] LI W Q, BEARD B L, LI C X, et al. Magnesium Isotope Fractionation Between Brucite $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ and Mg Aqueous Species: Implications for Silicate Weathering and Biogeochemical Processes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 394: 82-93.
- [74] BREWER A, TENG F Z, DETHIER D. Magnesium Isotope Fractionation During Granite Weathering[J]. *Chemical Geology*, 2018, 501: 95-103.
- [75] MA L, TENG F Z, JIN L, et al. Magnesium Isotope Fractionation During Shale Weathering in the Shale Hills Critical Zone Observatory: Accumulation of Light Mg Isotopes in Soils by Clay Mineral Transformation[J]. *Chemical Geology*, 2015, 397: 37-50.
- [76] POGGE VON STRANDMANN P A E, BURTON K W, OPFERGELT S, et al. Hydrothermal and Cold Spring Water and Primary Productivity Effects on Magnesium Isotopes; Lake Myvatn, Iceland[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2020, 8: 00109.

- [77] WANG Z R, HU P, GAETANI G, et al. Experimental Calibration of Mg Isotope Fractionation Between Aragonite and Seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 102: 113-123.
- [78] LI W Q, CHAKRABORTY S, BEARD B L, et al. Magnesium Isotope Fractionation During Precipitation of Inorganic Calcite Under Laboratory Conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 333/334: 304-316.
- [79] ZHAO T, LIU W J, XU Z F, et al. The Influence of Carbonate Precipitation on Riverine Magnesium Isotope Signals: New Constrains from Jinsha River Basin, Southeast Tibetan Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 248: 172-184.
- [80] ZHANG H, JIANG X W, WAN L, et al. Fractionation of Mg Isotopes by Clay Formation and Calcite Precipitation in Groundwater with Long Residence Times in a Sandstone Aquifer, Ordos Basin, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 237: 261-274.
- [81] OPFERGELT S, GEORG R B, DELVAUX B, et al. Mechanisms of Magnesium Isotope Fractionation in Volcanic Soil Weathering Sequences, Guadeloupe[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 341/342/343/344: 176-185.
- [82] TIPPER E T, GAILLARDET J, LOUVAT P, et al. Mg Isotope Constraints on Soil Pore-fluid Chemistry: Evidence from Santa Cruz, California[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(14): 3883-3896.
- [83] BASDEDIOS N, WU Y H, WILCKE W. Magnesium Isotope Ratios Reflect the Size and Source of Mg Loss Along a Glacial Retreat Chronosequence[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2023, 7(5): 1151-1161.
- [84] HUANG K J, TENG F Z, WEI G J, et al. Adsorption- and Desorption-controlled Magnesium Isotope Fractionation During Extreme Weathering of Basalt in Hainan Island, China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 359/360: 73-83.
- [85] WANG Y, WU B, BERNS A E, et al. Magnesium Isotope Fractionation Reflects Plant Response to Magnesium Deficiency in Magnesium Uptake and Allocation: A Greenhouse Study with Wheat[J]. *Plant and Soil*, 2020, 455: 93-105.
- [86] SCHMITT A D, VIGIER N, LEMARCHAND D, et al. Processes Controlling the Stable Isotope Compositions of Li, B, Mg and Ca in Plants, Soils and Waters: A Review[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2012, 344(11/12): 704-722.
- [87] SCHUESSLER J A, VON BLANCKENBURG F, BOUCHEZ J, et al. Nutrient Cycling in a Tropical Montane Rainforest Under a Supply-limited Weathering Regime Traced by Elemental Mass Balances and Mg Stable Isotopes[J]. *Chemical Geology*, 2018, 497: 74-87.
- [88] UHLIG D, SCHUESSLER J A, BOUCHEZ J, et al. Quantifying Nutrient Uptake as Driver of Rock Weathering in Forest Ecosystems by Magnesium Stable Isotopes[J]. *Biogeosciences*, 2017, 14(12): 3111-3128.
- [89] ZHAO T, LIU W J, XU Z F. Magnesium Isotope Fractionation During Silicate Weathering: Constrains from Riverine Mg Isotopic Composition in the Southeastern Coastal Region of China[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2022, 23(4): e2021GC010100.
- [90] WIEDERHOLD J G. Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(5): 2606-2624.
- [91] TENG F Z, LI W Y, RUDNICK R L, et al. Contrasting Lithium and Magnesium Isotope Fractionation During Continental Weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300(1/2): 63-71.
- [92] TROSTLE K, DERRY L, VIGIER N, et al. Magnesium Isotope Fractionation During Arid Pedogenesis on the Island of Hawaii (USA)[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2014, 10: 243-248.
- [93] KICZKA M, WIEDERHOLD J G, FROMMER J, et al. Iron Isotope Fractionation During Proton- and Ligand-promoted Dissolution of Primary Phyllosilicates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(11): 3112-3128.
- [94] JACOBSON A D, ZHANG Z F, LUNDSTROM C, et al. Behavior of Mg Isotopes During Dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 297(3/4): 446-452.
- [95] HINDSHAW R S, REYNOLDS B C, WIEDERHOLD J G, et al. Calcium Isotope Fractionation in Alpine Plants[J]. *Biogeochemistry*, 2013, 112(1/2/3): 373-388.
- [96] WIMPENNY J, COLLA C A, YU P, et al. Lithium Isotope Fractionation During Uptake by Gibbsite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 168: 133-150.
- [97] BICKLE M J, CHAPMAN H J, BUNBURY J, et al. Relative Contributions of Silicate and Carbonate Rocks to Riverine Sr Fluxes in the Headwaters of the Ganges[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005,

- 69(9):2221-2240.
- [98] STAMMEIER J A, NEBEL O, HIPPLER D, et al. A Coherent Method for Combined Stable Magnesium and Radiogenic Strontium Isotope Analyses in Carbonates (With Application to Geological Reference Materials SARM 40, SARM 43, SRM 88A, SRM 1B) [J]. *MethodsX*, 2020, 7: 100847.
- [99] ENGLISH N B, QUADE J, DECELLES P G, et al. Geologic Control of Sr and Major Element Chemistry in Himalayan Rivers, Nepal [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(15): 2549-2566.
- [100] CHEN B B, LI S L, POGGE VON STRANDMANN P A E, et al. Behaviour of Sr, Ca, and Mg Isotopes Under Variable Hydrological Conditions in High-relief Large River Systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 314: 142-160.
- [101] WEYNELL M, WIECHERT U, SCHUESSLER J A. Lithium Isotopes and Implications on Chemical Weathering in the Catchment of Lake Donggi Cona, Northeastern Tibetan Plateau [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 213: 155-177.
- [102] KISAKUREK B, JAMES R H, HARRIS N B W. Li and $\delta^7\text{Li}$ in Himalayan Rivers: Proxies for Silicate Weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(3/4): 387-401.
- [103] HUH Y S, CHAN L H, ZHANG L B, et al. Lithium and Its Isotopes in Major World Rivers: Implications for Weathering and the Oceanic Budget [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(12): 2039-2051.
- [104] WANG W Z, QIN T, ZHOU C, et al. Concentration Effect on Equilibrium Fractionation of Mg-Ca Isotopes in Carbonate Minerals: Insights from First-principles Calculations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 208: 185-197.
- [105] ZHAO K, DAI L Q, FANG W, et al. Decoupling Between Mg and Ca Isotopes in Alkali Basalts: Implications for Geochemical Differentiation of Subduction Zone Fluids [J]. *Chemical Geology*, 2022, 606: 1209-83.
- [106] MOORE J, JACOBSON A D, HOLMDEN C, et al. Tracking the Relationship Between Mountain Uplift, Silicate Weathering, and Long-term CO_2 Consumption with Ca Isotopes: Southern Alps, New Zealand [J]. *Chemical Geology*, 2013, 341: 110-127.
- [107] 廖佩琳, 高全洲, 杨茜茜, 等. 酸沉降背景下鼎湖山林区径流的水化学组成特征 [J]. *生态学报*, 2022, 42(6): 2368-2381.
- LIAO Pei-lin, GAO Quan-zhou, YANG Qian-qian, et al. Hydrochemical Compositions Characteristics of Run-off in Dinghushan Forest Region Under the Background of Acid Deposition [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2022, 42(6): 2368-2381.
- [108] 张莹刚, MILLS B J W, 何天辰, 等. 显生宙长时间尺度碳循环演变的模拟: 现状与展望 [J]. *科学通报*, 2023, 68(12): 1580-1592.
- ZHANG Ying-gang, MILLS B J W, HE Tian-chen, et al. Simulating the Long-term Carbon Cycle in the Phanerozoic: Current Status and Future Developments [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023, 68(12): 1580-1592.
- [109] LENTON T M, DAINE S J, MILLS B J W. COPSE Reloaded: An Improved Model of Biogeochemical Cycling over Phanerozoic Time [J]. *Earth-science Reviews*, 2018, 178: 1-28.
- [110] HINDSHAW R S, TEISSERENC R, LE DANTEC T, et al. Seasonal Change of Geochemical Sources and Processes in the Yenisei River: A Sr, Mg and Li Isotope Study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 255: 222-236.