

# 镁同位素地球化学研究进展

葛璐 蒋少涌

(南京大学地球科学系 成矿作用国家重点实验室, 江苏南京 210093)

**摘要:** 镁有 3 个稳定同位素  $^{24}\text{Mg}$ 、 $^{25}\text{Mg}$  和  $^{26}\text{Mg}$ 。已有数据表明, 自然界 Mg 同位素组成的变化在陨石中较大,  $\delta^{26}\text{Mg}$  值在  $-0.71\text{‰} \sim 11.92\text{‰}$  之间(相对于 DSM3 标准), 而地球岩石中 Mg 同位素组成的变化较小, 如地幔橄榄岩的  $\delta^{26}\text{Mg}$  变化范围为  $-3.01\text{‰} \sim 1.03\text{‰}$ , 沉积碳酸盐岩的  $\delta^{26}\text{Mg}$  变化范围为  $-4.84\text{‰} \sim -1.09\text{‰}$ , 黄土的  $\delta^{26}\text{Mg}$  为  $-0.60\text{‰}$ 。目前, 大多数实验室均采用 MC-ICP-MS 方法来获得高精度的 Mg 同位素数据。原有 Mg 同位素国际标准 SRM980 由于具有不均一性应该废弃, 应使用新的 DSM3 标准。Mg 同位素地球化学的研究主要集中在太阳系星云形成过程、记录亏损地幔和地幔交代作用、揭示地质历史时期海水的 Mg 同位素组成演化、估算大陆风化通量等方面。我国开展的 Mg 同位素研究还非常少, 且尚处于建立 Mg 同位素分析方法的研究阶段。随着技术的不断发展以及 Mg 同位素分馏机理的深入研究, Mg 同位素的地质应用前景将日趋广泛。

**关键词:** 镁同位素 测量方法 地质应用

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0367-08

## Recent advances in research on magnesium isotope geochemistry

GE Lu and JIANG Shao-yong

(State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Magnesium has three stable isotopes:  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  and  $^{26}\text{Mg}$ . Available data show that the largest Mg-isotopic variation occurs in meteorites, with  $\delta^{26}\text{Mg}$  values of  $-0.71\text{‰} \sim 11.92\text{‰}$  (relative to DSM3 standard), whereas the terrestrial rocks show smaller Mg-isotopic variation. For example, mantle rocks show a  $\delta^{26}\text{Mg}$  variation of  $-3.01\text{‰} \sim 1.03\text{‰}$ ; sedimentary carbonates display a  $\delta^{26}\text{Mg}$  variation from  $-4.84\text{‰}$  to  $-1.09\text{‰}$ ; and loess has a  $\delta^{26}\text{Mg}$  value of  $-0.60\text{‰}$ . At present, many laboratories use MC-ICPMS for the precise measurement of Mg-isotopic composition. Because of the isotopic heterogeneity of the standard SRM980 produced by NIST, the new standard DSM3 has been recommended as the reference material to report Mg-isotopic compositions. At present the research on magnesium isotope geochemistry is focusing on the following aspects: ① cosmochemistry and star formation processes; ② tracing mantle metasomatism; ③ variation of seawater  $\delta^{26}\text{Mg}$  value through geologic history; ④ estimates of the Mg flux during continental weathering. Study on Mg-isotope geochemistry in China is just starting and the application of Mg isotopes to solving various geological problems will be enhanced in the near future both at home and abroad.

**Key words:** magnesium isotopes; analytical methods; geological applications

近年来, 一个新的同位素地球化学方向正在形成, 即非传统稳定同位素地球化学 (Johnson *et al.*, 2004), 它包括 Fe、Cu、Zn、Mg、Mo、Ti 等。目前, 人们对 Fe、Cu、Zn、Mo 等同位素的研究越来越多, 每年发表的论文数成倍增长, 相比之下, Mg 同位素的研究还较为薄弱。镁是 II A 族碱土金属元素, 是重要的成岩元素, 也是海洋和生物系统的重要元素。镁有 3 个

稳定同位素  $^{24}\text{Mg}$ 、 $^{25}\text{Mg}$  和  $^{26}\text{Mg}$ , 相对丰度依次为 78.99%、10.00% 和 11.01%。

早期的镁同位素研究大多集中在镁同位素异常上, 如原始陨石中放射性成因  $^{26}\text{Mg}$  ( $^{26}\text{Mg}^*$ ) 的发现 (Gray and Compston, 1974; Lee and Papanastassiou, 1974)。在上世纪 60 年代, 人们开始用表面热电质谱测量自然界中镁同位素的变

收稿日期: 2008-04-25; 修订日期: 2008-05-16

基金项目: 国家自然科学基金优秀创新群体基金项目(40221301)

作者简介: 葛璐 (1982-), 女, 博士研究生, 从事海洋地球化学研究, 通讯作者: 蒋少涌, E-mail: shyjiang@nju.edu.cn

化,但分析精度不高,没有发现明显的镁同位素分馏(Catanzaro *et al.*, 1966)。近年来,随着分析方法的改进和现代质谱仪器的发展,已经可以用 MC-ICP-MS 精确测量地质样品中的 $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 和 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ (Galy *et al.*, 2001),而激光与 MC-ICP-MS 的联用使矿物样品镁同位素的原位分析变成可能(Young *et al.*, 2002)。在这些新分析技术的基础上,对自然系统中镁同位素质量分馏的研究正逐渐深入。目前,镁同位素地球化学作为一个年轻的研究领域,主要集中在示踪太阳系星云形成过程、记录亏损地幔和地幔交代作用、估算大陆风化通量等方面。目前我国开展的镁同位素研究还非常少,尚处于建立镁同位素分析方法的研究阶段。为了促进镁同位素研究在我国的发展,本文系统总结了国际上近年来在镁同位素地球化学研究方面所取得的一些最新进展,希望对今后镁同位素研究有一定的借鉴和启迪作用。

## 1 镁同位素表示方法及标样

与其他稳定同位素的表达方式类似, Mg 同位素组成的表达方式为:

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

$$\delta^{25}\text{Mg} = [({}^{25}\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg})_{\text{样品}} / ({}^{25}\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$$

其中,标准样品长期以来采用美国国家标准局(NIST)研制的 SRM980(高纯度镁金属碎片),其 $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg} = 0.126\ 63 \pm 0.000\ 13(\pm 1.0\text{‰})$ , $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg} = 0.139\ 32 \pm 0.000\ 262(\pm 1.9\text{‰})$ (Catanzaro *et al.*, 1966)。但该标样的标准值发表后就遭到了质疑(Schramm *et al.*, 1970; Galy *et al.*, 2001)。Galy 等(2001)利用 MC-ICP-MS 给出了更准确的 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$  标样值为 $0.139\ 828 \pm 0.000\ 037(\pm 0.27\text{‰}, 2\sigma)$ ,比原先的值高了 3.6‰。进一步的研究则发现了一个更严重的问题: SRM980 标样 Mg 同位素组成具有不均一性,因此该标样亦已受到质疑(Galy *et al.*, 2003; 朱祥坤等, 2005)。Galy 等(2003)报道的最大差异 $\delta^{26}\text{Mg}$  为 8.19‰, $\delta^{25}\text{Mg}$  为 4.20‰; 而朱祥坤等(2005)报道的最大差异 $\delta^{26}\text{Mg}$  为 2.12‰, $\delta^{25}\text{Mg}$  为 1.08‰。这种差异不仅存在于不同的镁金属片之间,也存在于毫克量级的单个镁金属片上(Galy *et al.*, 2003)。于是 Galy 等制备了 2 个新的 Mg 同位素溶液标样,分别为 DSM3 和 Cambridge 1,两者的 Mg 同位素组成相差大约为 $1.3\text{‰ amu}^{-1}$ 。其中标样 DSM3(Dead Sea Magnesium Ltd., Israel)的制备是将约 10 g 的纯金属 Mg 溶解于 1 L 0.3N 的 HNO<sub>3</sub> 中制成溶液。由于该标样的同位素组成在 95% 的置信区间内与碳质球粒陨石(Orguell 和 Allende)相同,Galy 等建议在以后的研究中均以 DSM3 为标准来报道 Mg 同位素组成。此外,类似于 H<sub>2</sub>O 同位素所采用的 SMOW 和 SLAP 标准,Galy 等(2003)建议可采用 DSM3 和 Cambridge 1 作为 Mg 同位素的双标准用于厘定 Mg 同位素的标尺。

由于 SRM980 标样的不均一性,采用不同批次或不同的镁金属片 SRM980 作为标样来报道其 Mg 同位素数据时,不

同的实验室发表的数据没有可对比性,同时对早期采用 SRM980 和近几年采用 DSM3 作标准的 Mg 同位素数据进行对比也是一个很棘手的问题。幸运的是,早期发表的很多数据均是采用牛津大学用单一批次的 SRM980 镁金属片配制的一个溶液标样,即 SRM980-O(Galy *et al.*, 2003)。因此,对文献中用此标样报道的 Mg 同位素数据,可以将其换算成相对于 DSM3 标样的值,从而有利于数据的对比。换算公式为(Young and Galy, 2004): $\delta^{25}\text{Mg}(\text{样品})_{\text{DSM3}} = \delta^{25}\text{Mg}(\text{样品})_{\text{SRM980-O}} + \delta^{25}\text{Mg}(\text{SRM980-O})_{\text{DSM3}} + 0.001 \times \delta^{25}\text{Mg}(\text{样品})_{\text{SRM980-O}} \times \delta^{25}\text{Mg}(\text{SRM980-O})_{\text{DSM3}}$ , $\delta^{26}\text{Mg}(\text{样品})_{\text{DSM3}} = \delta^{26}\text{Mg}(\text{样品})_{\text{SRM980-O}} + \delta^{26}\text{Mg}(\text{SRM980-O})_{\text{DSM3}} + 0.001 \times \delta^{26}\text{Mg}(\text{样品})_{\text{SRM980-O}} \times \delta^{26}\text{Mg}(\text{SRM980-O})_{\text{DSM3}}$ 。其中, $\delta^{25}\text{Mg}(\text{SRM980-O})_{\text{DSM3}} = -1.744$ , $\delta^{26}\text{Mg}(\text{SRM980-O})_{\text{DSM3}} = -3.405$ 。

## 2 镁同位素测试方法

目前已建立的 Mg 同位素高精度测量方法主要有 4 种:热电离质谱法、多接收等离子体质谱法、激光多接收等离子体质谱法和离子体探针法。其中前 3 种应用广泛,特介绍如下。

### 2.1 热电离质谱法(TIMS)

用 TIMS 法(Catanzaro *et al.*, 1966)测量地质样品的 Mg 同位素组成,需要经过复杂的化学分离与纯化过程,同时质谱测量时间也较长(每个样品需要 60~80 min),但分析精度只有 1‰~2‰,与地质样品的自然变化范围大致相当,因而该方法的应用受到极大限制。

### 2.2 多接收等离子体质谱法(MC-ICP-MS)

MC-ICP-MS(Galy *et al.*, 2001; 何学贤等, 2005)与 TIMS 相比,不仅分析精度大大提高,而且测试速度快(每个样只需 200 s)。Galy 等(2001)最早使用 MC-ICP-MS 来测量 Mg 同位素,分析精度比 TIMS 法提高了 1 个数量级, $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 和 $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 的分析精度分别为 0.12‰和 0.05‰。

采用该方法,标样只需溶于 0.1 N HNO<sub>3</sub> 即可上机测试,而样品需要采用树脂(Bio-Rad AG50W-X12 或-X8)进行化学分离,转到 0.1 N HNO<sub>3</sub> 的介质中方可进行质谱测量。由于样品在通过树脂进行化学分离与纯化过程中,有可能造成 Mg 同位素分馏(Makishima *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2003),因此必须保证化学分离过程中有 100% 的回收率。对不同类型的样品,采用了不同的分离流程,以确保样品不受其他杂质的干扰,如树脂上残留的 Si 对 Mg 同位素测量有干扰(Chang *et al.*, 2003)],并确保回收率,如 Schiller 等(2007)采用四柱分离纯化法,回收率超过 99.5%]。

目前比较常用的多接收等离子体质谱仪是 2 个型号: Nu Plasma MC-ICP-MS(Nu Instruments, Wrexham, Wales)和 Isoprobe(GV Instruments, Wythenshawe, Manchester, UK)。据 Galy 等(2003)报道,用前者获得的 Mg 同位素分析精度

( $^{26}\text{Mg}$  为 0.13‰,  $^{25}\text{Mg}$  为 0.06‰), 要高于后者 ( $^{26}\text{Mg}$  为 0.19‰,  $^{25}\text{Mg}$  为 0.11‰)。

### 2.3 激光多接收等离子体质谱法(LA-MC-ICP-MS)

Young 等(2002)最早采用 LA-MC-ICP-MS 法来测量陨石的 Mg 同位素组成, 分析精度对  $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$  和  $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$  分别为 0.15‰ 和 0.25‰(2 $\sigma$ )。虽然此方法的精度稍差, 但是其原位分析能力是前两者无法企及的, 因而近年来该方法已受到越来越多的关注(Norman *et al.*, 2006; Pearson *et al.*, 2006)。

## 3 镁同位素分馏机理

自然界 Mg 同位素组成变化主要与以下 5 个过程有关:

① 恒星的核合成(Zinner *et al.*, 1991); ②  $^{26}\text{Al}$  衰变成  $^{26}\text{Mg}$ (Galy *et al.*, 2000); ③ 挥发/冷凝反应(Davis *et al.*, 1990; Uyeda *et al.*, 1991); ④ 低温流体与岩石的相互作用(Galy *et al.*, 2002); ⑤ 伴随着生物过程的热力/动力学分馏(Chang *et al.*, 2004; Black *et al.*, 2006)。其中后 3 个过程都属于质量相关分馏过程。Galy 等(2000)选取了 61 个来自不同地质生物环境的陆地样品做  $\delta^{25}\text{Mg} - \delta^{26}\text{Mg}$  图解, 发现它们的 Mg 同位素组成是不同的, 且落在同一条直线上, 即 Mg 同位素的地球分馏曲线(TF)(图 1), 表明 Mg 同位素确实存在质量分馏。

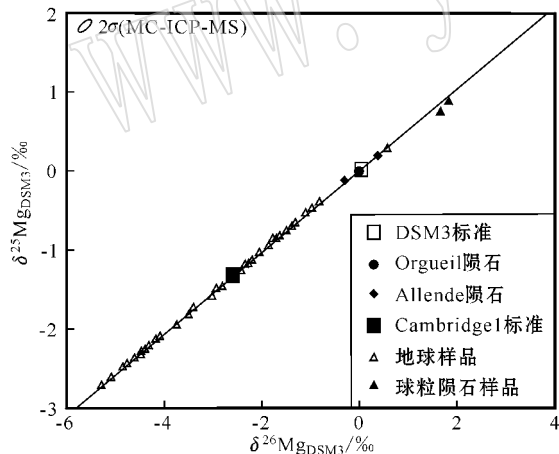


图 1 镁同位素的地球分馏曲线(TF)(据 Galy 等, 2003)

Fig. 1 Terrestrial fractionation curve of Mg isotopes (after Galy *et al.*, 2003)

实验表明, 在真空条件下, 合成的镁橄榄石在不同温度下蒸发, 残余部分富集重同位素(Davis *et al.*, 1990)。Uyeda 等(1991)发现镁橄榄石蒸发形成的硅酸盐气体, 在从 1350 °C 冷却到室温的过程中, 在不同温度下形成的冷凝物之间存在同位素分馏, 且分馏的程度与冷凝温度有关, 在 1350 ~ 700 °C 之间冷凝物同位素组成比原始气体富集重同位素。

在高温岩浆作用过程中是否存在 Mg 同位素的质量平衡

分馏目前还存在分歧。Wiechert 和 Halliday(2007)报道了地幔橄榄岩中橄榄石、单斜辉石和斜方辉石的 Mg 同位素组成, 发现这些矿物的 Mg 同位素组成尽管相对均一, 但比球粒陨石平均重约 0.1‰ ~ 0.2‰ amu<sup>-1</sup>。他们认为这是在岩浆结晶分异过程中同位素平衡分馏作用造成的。然而, Teng 等(2007)对采自 Kilauea Iki 岩浆湖的样品研究表明, 温度高于 1055 °C 的结晶分异过程中橄榄石相与熔体相之间的 Mg 同位素分馏极小 (<0.07‰), 说明高温结晶分异过程几乎不会产生 Mg 同位素的分馏。Pearson 等(2006)对地幔橄榄岩中橄榄石单个颗粒的 Mg 同位素组成分析表明,  $\delta^{26}\text{Mg}$  的变化可高达 4‰。如此大的变化范围显然难以用岩浆结晶分异过程中高温同位素质量平衡分馏来解释, 因此, 它很可能记录了一个非平衡的动力学同位素分馏过程。

在对钟乳石 Mg 同位素的研究中发现, 白云石的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值比方解石大 2‰ ~ 3‰, 且含白云石的钟乳石  $\delta^{26}\text{Mg}$  值比只含方解石的钟乳石高 2‰ 左右, 这些现象表明在方解石和白云石这样的不同矿物之间存在着同位素分馏, 与 C、O 同位素体系类似, 不同碳酸盐岩之间的镁同位素变化说明镁同位素分馏是受多种因素的影响, 包括碳酸盐的矿物特征、溶液的化学性质和温度(Galy *et al.*, 2002)。地下水的镁同位素组成 > 钟乳石的镁同位素组成, 表明低温下水溶液与沉淀碳酸盐之间也存在同位素分馏, 重同位素容易进入水中(Galy *et al.*, 2002)。镁同位素的这种行为与钙同位素类似(Gussone *et al.*, 2003; Schmitt *et al.*, 2003)。Galy 等(2002)将这种分馏归结于温度的影响, 在 4 ~ 18 °C 低温范围内  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{方解石-水}} = 0.02\text{‰}/\text{amu}/\text{°C}$ 。但除此之外, 尚无其他有利的数据说明这个问题。概括起来, 矿物学因素和微弱的温度影响导致了水溶液与碳酸盐之间的 Mg 同位素分馏。

硅酸盐风化过程中发生了 Mg 同位素分馏。青藏高原地区硅酸盐风化后土壤的  $\delta^{26}\text{Mg}$  (-0.03‰) 比硅酸盐矿物高 0.51‰, 表明重的 Mg 保留在土壤中, 导致水溶液中富集轻同位素(Tipper *et al.*, 2006a)。

Chang 等(2003)报道了有孔虫 Mg 同位素的初步研究成果, 并显示出海水和有孔虫之间有明显的 Mg 同位素差异, 有孔虫更富集轻同位素。有孔虫的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值比海水少 4.5‰, 超过了钟乳石与地下水之间的差异, 表明在有孔虫的形成过程中存在着重要的 Mg 同位素分馏(Chang *et al.*, 2004)。

对叶绿素中 Mg 同位素的研究发现, 一种只产生叶绿素 a 的单细胞细菌在早期生长阶段产生的叶绿素 a 的 Mg 同位素组成  $\delta^{26}\text{Mg} = -1.39\text{‰} \sim -1.21\text{‰}$ (Black *et al.*, 2006) 与前人的结果(菠菜叶绿素 a  $\delta^{26}\text{Mg} = -1.45\text{‰}$ )一致(Young and Galy, 2004)。后期产生的叶绿素 a 的 Mg 同位素组成高于前期, 且叶绿素 a 与培养基之间的同位素差异符合质量分馏关系( $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{早期叶绿素 a-培养基}} = -0.71 \pm 0.35$ ;  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{后期叶绿素 a-培养基}} = -0.53 \pm 0.20$ )。Black 等(2006)认为导致 Mg 同位素分馏的原因是在进入原卟啉之前的螯合作用阶段,  $^{24}\text{Mg}$  优先与 Mg 螯合酶蛋白结合。

## 4 自然界镁同位素的组成特征

目前,自然界各类岩石、矿物和水体的高精度 Mg 同位素数据还不是很多,总体来看,陨石的 Mg 同位素的组成变化最

大,而地球上岩浆岩的 Mg 同位素组成变化很小,沉积岩的 Mg 同位素组成变化稍大。自然界镁同位素的组成变化见图 2,图中数据来源:Galy 等(2000, 2001, 2002)、Young 等(2002)、Chang 等(2003)、Young 和 Galy(2004)、Pearson 等(2006)和 Tippe 等(2006a, 2006c, 2008)。

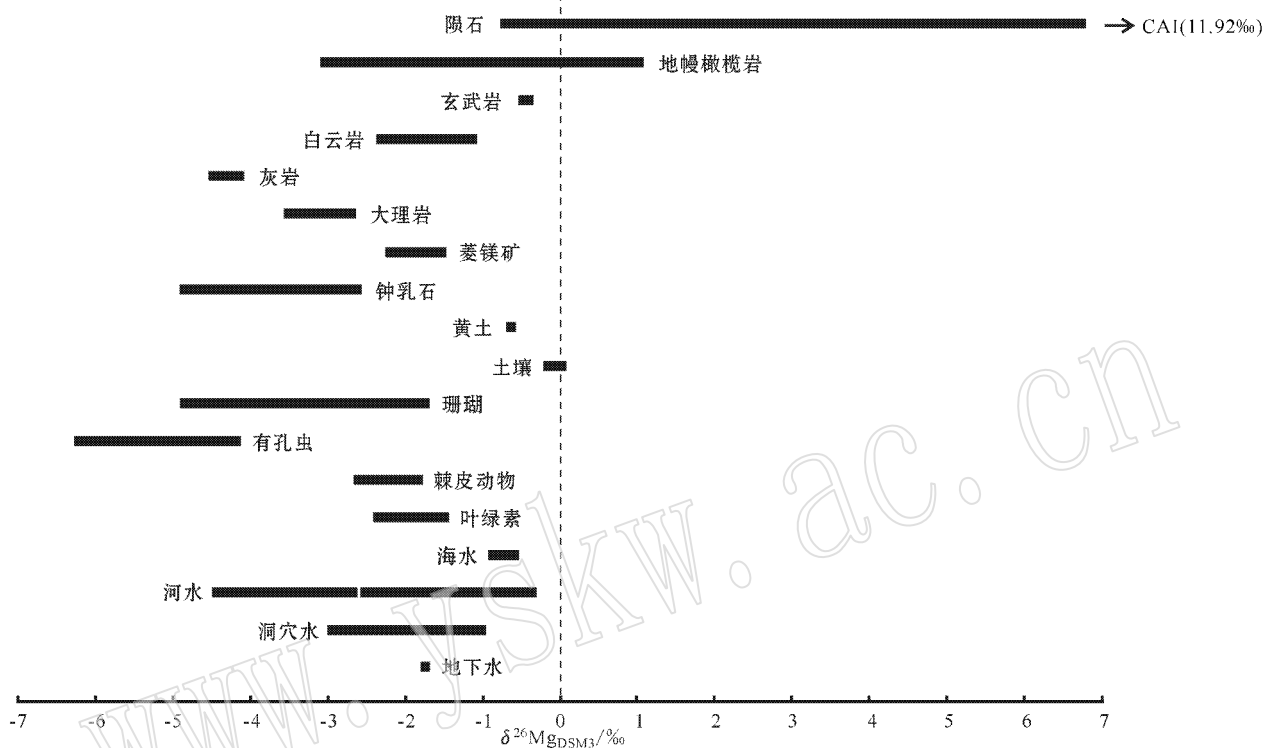


图 2 自然界镁同位素组成变化

Fig. 2 Variation of Mg isotopic compositions in natural samples

### 4.1 陨石

Allende 陨石中基质和球粒的 Mg 同位素组成变化极大 (Galy *et al.*, 2000),  $\delta^{26}\text{Mg}$  在  $-0.36\text{‰} \sim 1.82\text{‰}$  之间,而富 Ca、Al 包体(CAIs)具有极高的 Mg 同位素组成,  $\delta^{26}\text{Mg} = 11.92\text{‰}$  (Young and Galy, 2004)。

Orgueil CI 陨石全岩的 Mg 同位素组成  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-0.05\text{‰} \sim 0.003\text{‰}$ 。Chainpur LL3 陨石中基质的 Mg 同位素组成  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $0.046\text{‰} \sim 0.059\text{‰}$ ,明显高于球粒的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值 ( $-0.62\text{‰} \sim -0.045\text{‰}$ )。与之类似, Bjurbole I/LL4 陨石中球粒的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值也较低,为  $-0.71\text{‰} \sim -0.19\text{‰}$  (Young *et al.*, 2002; Young and Galy, 2004)。

因此, CI 陨石、LL3 陨石基质的 Mg 同位素组成与标样 DSM3 一致,表明球粒陨石的 Mg 同位素组成为  $\delta^{26}\text{Mg} = 0.0\text{‰}$  (Young and Galy, 2004)。

### 4.2 火成岩

Young 和 Galy (2004) 报道的地幔岩中单斜辉石的 Mg 同位素组成与标样 DSM3 一致 ( $\delta^{26}\text{Mg} = 0.02\text{‰}$ ),但橄榄石的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值比单斜辉石的小,为  $-1.09\text{‰}$ 。Pearson 等(2006)则

发现地幔岩中橄榄石的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值变化很大,为  $-3.01\text{‰} \sim -1.03\text{‰}$ 。大陆玄武岩  $\delta^{26}\text{Mg}$  值在  $-0.46\text{‰} \sim -0.37\text{‰}$  之间 (Young and Galy, 2004)。

### 4.3 沉积岩

碳酸盐岩的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值在  $-4.84\text{‰} \sim -1.09\text{‰}$  之间 (Young and Galy, 2004)。不同碳酸盐岩的 Mg 同位素组成不同,  $\delta^{26}\text{Mg}$  值:白云岩为  $-2.29\text{‰} \sim -1.09\text{‰}$ ,灰岩为  $-4.47\text{‰} \sim -4.09\text{‰}$ ,大理岩为  $-3.50\text{‰} \sim -2.68\text{‰}$ ,菱镁矿为  $-2.19\text{‰} \sim -1.51\text{‰}$ ,钟乳石为  $-4.84\text{‰} \sim -2.59\text{‰}$ ,石灰岩为  $-4.01\text{‰} \sim -2.60\text{‰}$  (Galy *et al.*, 2002; Young and Galy, 2004; Tipper *et al.*, 2006a)。

1 个黄土样品的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-0.60\text{‰}$  (Young and Galy, 2004)。

土壤的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-0.11\text{‰} \sim 0.02\text{‰}$  (Tipper *et al.*, 2006a)。

### 4.4 水圈

现代海水中 Mg 的含量为  $1.29\text{‰}$ 。Mg 在海水中的停留时间较长,约为 14 Ma,因此海水 Mg 同位素组成比较均一,且  $\delta^{26}\text{Mg}$  值不随深度和地理位置的不同而变化。由于采用

RM980 为标准,不同研究者报道的海水的 Mg 同位素组成略有差异,如 Chang 等(2004)获得的海水  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $2.66\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$ ; Villiers 等(2005)报道的海水  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $1.95\text{‰} \sim 2.08\text{‰}$ , 均值约为  $2.0\text{‰}$ 。相对于 DSM3 标准,海水的 Mg 同位素组成  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-0.86\text{‰} \sim -0.80\text{‰}$  (Young and Galy, 2004)。

河水的镁含量变化很大,在  $73 \mu\text{mol/L}$  到  $2314 \mu\text{mol/L}$  之间,  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-4.41\text{‰} \sim -2.65\text{‰}$  (Villiers *et al.*, 2005) 和  $-2.52\text{‰} \sim -0.31\text{‰}$  (Tipper *et al.*, 2006a, 2006c)。流经不同岩石环境的河水  $\delta^{26}\text{Mg}$  值不同,流经火山岩区河水的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-4.41\text{‰}$ , 流经砂岩和页岩区河水的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-3.25\text{‰} \sim -3.19\text{‰}$ , 流经花岗岩区河水的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-3.32\text{‰} \sim -2.65\text{‰}$ , 流经白云岩区河水的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-1.37\text{‰}$ , 流经灰岩区河水的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-2.5\text{‰}$ 。即使是流经相同岩石环境河水的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值也不同,可能是受到碳酸盐的影响,也可能与生物分馏作用有关。

碳酸盐溶滴水的 Mg 同位素组成  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-2.93\text{‰} \sim -0.98\text{‰}$ , 明显高于钟乳石的 Mg 同位素组成 ( $-4.84\text{‰} \sim -2.59\text{‰}$ ) (Galy *et al.*, 2002; Young and Galy, 2004)。

1 个来自 Juan de Fuca 大洋中脊海底热液的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-4.40\text{‰}$ , 比海水的值低  $3\text{‰}$  (Villiers *et al.*, 2005)。

2 个热泉的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值分别为  $-0.87\text{‰}$  和  $-0.05\text{‰}$  (Tipper *et al.*, 2008)。

#### 4.5 生物圈

不同地区不同种类的珊瑚具有比较一致的 Mg 同位素组成,  $\delta^{26}\text{Mg}$  平均值为  $-1.70\text{‰}$ , 表明不同种类珊瑚的沉积过程可能相类似,同时也暗示了海水 Mg 同位素组成的均一性 (Chang *et al.*, 2004)。

与珊瑚相比,有孔虫更富集轻同位素,不同或是相同种类的有孔虫之间 Mg 同位素组成存在较小的差异,  $\delta^{26}\text{Mg}$  从  $-6.19\text{‰}$  变化到  $-4.18\text{‰}$ , 这种差异应该归结于有孔虫种类的不同而不是温度的不同 (Chang *et al.*, 2004)。

棘皮类动物的 Mg 含量较高,为  $0.84\% \sim 2.22\%$  (Dickson, 2004)。2 个现代棘皮类动物的  $\delta^{26}\text{Mg}$  为  $-2.30\text{‰}$  和  $-1.84\text{‰}$  (Villiers *et al.*, 2005)。这 2 个棘皮类动物生长的环境温度差达到  $10\text{℃}$  (分别是  $16\text{℃}$  和  $6\text{℃}$ )。根据前人总结的 Mg 同位素与温度之间的关系  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{方解石-水}} = 0.02\text{‰}/\text{amu}/\text{℃}$  ( $4 \sim 18\text{℃}$  范围内, Galy *et al.*, 2002), 计算出两者之间的  $\delta^{26}\text{Mg}$  差值为  $0.4\text{‰}$ , 与实际差值  $0.46\text{‰}$  很接近。不同地质历史中棘皮类动物化石的  $\delta^{26}\text{Mg}$  为  $-2.57\text{‰} \sim -2.00\text{‰}$  (Villiers *et al.*, 2005), 其变化跟海水的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值有关。

## 5 镁同位素地质应用

### 5.1 星云形成过程

球粒陨石是由大量毫米级的陨石球粒和富 Ca、Al 包体 (CAIs) 组成, 主要矿物成分为硅酸盐、氧化物、硫化物和含碳

化合物。在进入球粒陨石母体(小行星及类地行星)之前, CAIs 和陨石球粒就已经在太阳星云中快速冷却形成了, CAIs 也是太阳星云最老最原始的“遗体”, 因此它们保存了太阳星云的信息 (Hewins, 1996)。人们尝试利用 Mg 同位素重建太阳星云的演化历史,  $\delta^{26}\text{Al}$  衰变成  $\delta^{26}\text{Mg}$  (半衰期为  $0.73 \text{ Ma}$ ) 的过程可作为高精度的记时计 (Galy *et al.*, 2000)。Guan 等 (2004) 根据 Mg 同位素和 Al 同位素数据认为, 假定初始太阳星云中 Al 的同位素组成是均一的, 那么陨石球粒的形成比 CAIs 晚大约  $2 \text{ Ma}$ 。

研究发现陨石球粒的  $\delta^{25}\text{Mg}$  值随 Mg/Al 而变化, 富 Al 的陨石球粒最富集重同位素。此外,  $\delta^{25}\text{Mg}$  值与陨石球粒的大小呈负相关。在早期的太阳星云中, 硅酸盐的平衡蒸气压远大于周围的大气压, 当陨石球粒还处于熔融状态时就已经蒸发, 因此它们的镁同位素组成、Mg/Al 及大小之间的相互关系与形成过程中的蒸发作用是一致的, 限定了陨石球粒形成早期的环境 (Galy *et al.*, 2000)。通过计算得出 Mg 扩散-蒸发佩克莱数  $\beta$  定义为  $r(dr/dt)/D$ , 其中  $r$  是球粒半径,  $t$  为时间,  $D$  是 Mg 的扩散系数, 为  $300 \pm 100$  (图 3)。图中  $\beta = 1.33$  的曲线代表低压 ( $p < 0.1 \text{ Pa}$ ) 下的自由蒸发, 实线代表理论计算的蒸发过程, 高的  $\beta$  值 ( $\beta = 300$ ) 暗示了陨石球粒形成过程中的高压 ( $p > 100 \text{ Pa}$ ) 环境。这个  $\beta$  值比在实验室用熔融硅酸盐自由蒸发得出的数据大 100 倍 (Davis *et al.*, 1990)。导致  $\beta$  值异常高有两个原因, 一是蒸发前陨石球粒的半径超过  $30 \text{ cm}$ , 这与实际观察到的明显不一致; 另一个原因是周围的高压导致蒸发速率的加快。因此 Galy 等 (2000) 认为陨石球粒是在比正常的太阳星云更高的压力环境下形成的, 在众多模型中, 他们更倾向于认为它是冲击波或者太阳星云中年轻物体碰撞的产物。

### 5.2 亏损地幔和地幔交代作用的记录

通过对典型古老克拉通地区(西伯利亚、Kaapvaal 和

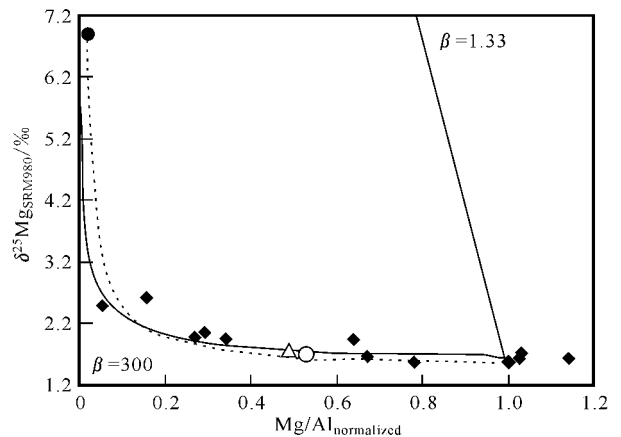


图 3 Allende 陨石的镁同位素组成与 Mg/Al 比值关系图解 (据 Galy 等, 2000)

Fig. 3 Mg isotopic compositions and Mg/Al ratios of the Allende meteorites (after Galy *et al.*, 2000)

Slave)和澳大利亚东南部显生宙造山带地幔橄榄岩捕虏体中橄榄石和巨晶的研究发现,岩石圈地幔的Mg同位素组成具有明显的不均一性,其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和 $\delta^{25}\text{Mg}$ 值的变化范围分别为 $-3.01\text{‰} \sim 1.03\text{‰}$ 和 $-1.59\text{‰} \sim 0.51\text{‰}$ ,且样品均落在地球分馏曲线上(图4)图中TFC为镁同位素的地球分馏线(Galy *et al.*, 2000)。这种分馏可能属于动力学非平衡分馏,与高温下Mg在高Mg橄榄石和低Mg熔体/流体之间的扩散过程有关,高温下与扩散有关的动力学过程对同位素的分馏起着至关重要的控制作用(Pearson *et al.*, 2006)。

Pearson等(2006)发现从强亏损的太古宙地幔到弱亏损的显生宙地幔样品,Mg同位素组成有增高趋势。经历了地幔交代作用影响的样品Mg同位素组成具有大的变化范围。来自Kaalvaal和Slave克拉通地区具有剪切变形的橄榄岩捕虏体随着“软流圈”特征的熔体的引入而具有高的Mg同位素组成。澳大利亚东南部受地幔交代作用影响最小的橄榄岩具有低的Mg同位素组成,而受到强烈地幔交代作用的橄榄岩(含有角闪石和磷灰石)的Mg同位素组成,随着交代程度的增加而逐渐增大。这些现象表明,地幔交代作用所造成的Mg同位素分馏可以保存在地幔橄榄岩的矿物颗粒中(Pearson *et al.*, 2006)。

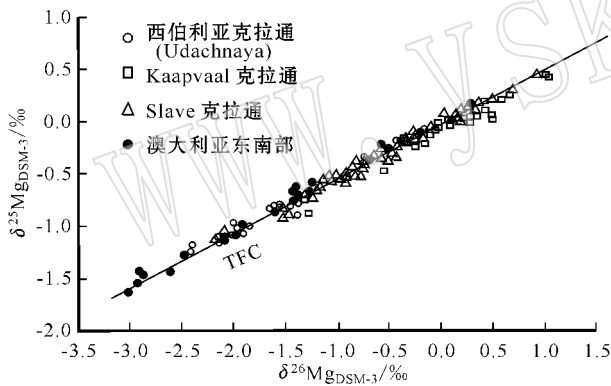


图4 地幔橄榄岩的镁同位素组成图解(据Pearson等, 2006)

Fig. 4 Mg isotopic compositions of mantle-derived peridotites (after Pearson *et al.*, 2006)

### 5.3 地质历史时期海水的镁同位素组成

Dickson(2002)用棘皮动物(Echinoderm)化石作为显生宙以来海水Mg/Ca值的可靠的监视器,它们在生物矿化过程中能很好地保留Mg的信息。与有孔虫相比,棘皮类动物不容易受生物分馏的影响(Villiers *et al.*, 2005)。选取的棘皮类动物化石(成分为含镁方解石)所处的环境温度变化范围很小,因此它们 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的变化只跟海水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值有关,能比较可靠地记录海水的Mg同位素变化(Villiers *et al.*, 2005)。图5中灰色区域代表了海水Mg/Ca < 2(摩尔比)时期,可以看出,354 Ma以来海水的Mg同位素组成基本恒定,只在100 Ma(白垩世)和354 Ma(早石炭纪)分别出现了 $0.5\text{‰}$ 和 $0.7\text{‰}$

的负漂移,并且都恰好处于海水Mg/Ca比的低值期。

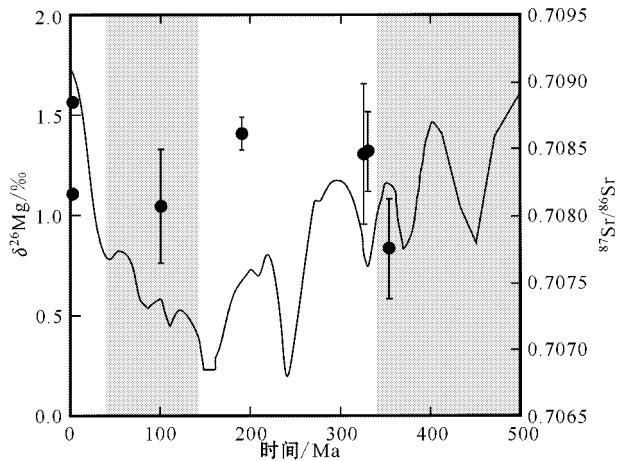


图5 棘皮类动物化石 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值和显生宙海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 随时间变化关系图(据Villiers等, 2005)

Fig. 5 Plot of a fossil echinoderm  $\delta^{26}\text{Mg}$  values, compared to the Phanerozoic seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  record, as a function of time (after Villiers *et al.*, 2005)

### 5.4 估算大陆风化通量

海水中Mg的输入主要是河流输入,每年大约 $5.2 \times 10^{12}$  mol(Wilkinson and Algeo, 1989),两个主要输出途径是碳酸盐沉积(每年 $0.1 \times 10^{12} \sim 0.8 \times 10^{12}$  mol, Wolery and Sleep, 1988)和洋中脊的热液交换(每年 $4.4 \times 10^{12} \sim 5.1 \times 10^{12}$  mol, Villiers *et al.*, 2005)。Mg由大陆风化作用流经江河进入海洋,通过成岩作用和洋中脊的热液交换等过程被消耗。假定海洋处于稳态,则 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{GR}} \times F_{\text{R}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{GH}} \times F_{\text{H}} + \delta^{26}\text{Mg}_{\text{C}} \times F_{\text{C}}$ 式成立,式中R代表河水,H代表海底热液,C代表碳酸盐。假定通过海底热液交换带走镁的过程不存在同位素分馏,即 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{SW}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{GH}}$ ,则 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{GR}} \times F_{\text{R}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{SW}} \times F_{\text{H}} + \delta^{26}\text{Mg}_{\text{C}} \times F_{\text{C}}$ ,也可改写为 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{SW}} = (\delta^{26}\text{Mg}_{\text{GR}} \times F_{\text{H}} - \delta^{26}\text{Mg}_{\text{C}} \times F_{\text{C}}) / (F_{\text{R}} - F_{\text{C}})$ 。

已知海水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值约为 $-1.41\text{‰}$ ,通过计算,当碳酸盐的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 $-4.40\text{‰}$ 和 $-2.41\text{‰}$ 时,河水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值分别为 $-1.87\text{‰}$ 和 $-1.57\text{‰}$ ,表明白云岩的风化对全球从河流输入海洋的Mg通量起了重要的贡献。由于白云岩比其他碳酸盐富集重同位素,白云岩沉积作用的加强可导致海水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的下降(Villiers *et al.*, 2005)。

Tipper等(2006b, 2006c)测量了93条河流的Mg同位素组成, $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的变化范围为 $2.5\text{‰}$ ,平均值 $-1.34\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$ 。通过河流流量加权平均估算出大陆输入海洋的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-1.09\text{‰}$ ,明显不同于海水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值( $-0.82\text{‰}$ ),归结为海洋碳酸盐岩沉积过程中存在Mg同位素分馏或者现代海洋Mg的输入输出处于非稳态。这些差异与碳酸盐的沉淀分馏一致,假定海洋的质量平衡处于一个简单的稳态,即输入(河流)=输出(热液和白云石),白云石至少占Mg输出总量的9%,远大于前人的研究结果。

## 6 结论

近年来,非传统稳定同位素越来越受到人们的重视,但 Mg 同位素的应用还只是刚刚起步。目前, Mg 同位素的分析方法以 MC-ICP-MS 方法为主导,原位分析法如 LA-MC-ICP-MS 将成为今后关注的一个重点。原有的 Mg 同位素国际标准 SRM980 因不均一,各实验室不应再使用,而应使用 Galy 等(2003)新制备的标准 DSM3。从发展趋势看, Mg 同位素将在宇宙地球化学、地幔地球化学、环境地球化学和古气候与全球变化方面发挥重要示踪作用。

## References

- Black J R, Yin Q Z and Casey W H. 2006. An experimental study of magnesium-isotope fractionation in chlorophyll-a photosynthesis[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70( 16 ): 4 072~4 079.
- Catanzaro E J, Murphy T J, Garner E L, *et al.* 1966. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of magnesium[ J ]. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 70A: 453~458.
- Chang VT-C, Makishima A, Belshaw N S, *et al.* 2003. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates from isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS[ J ]. *J. Anal. At Spectrom.*, 18: 296~301.
- Chang VT-C, Williams R J P, Makishima A, *et al.* 2004. Mg and Ca isotope fractionation during CaCO<sub>3</sub> biomineralisation[ J ]. *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 323( 1 ): 79~85.
- Davis A M, Hashimoto A, Clayton R N, *et al.* 1990. Isotope mass fractionation during evaporation of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>[ J ]. *Nature*, 347: 655~658.
- Dickson J A D. 2002. Fossil echinoderms as monitor of the Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans[ J ]. *Science*, 298: 1 222~1 224.
- Dickson J A D. 2004. Echinoderm skeletal preservation: calcite-aragonite seas and the Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans[ J ]. *J. Sediment. Res.*, 74( 3 ): 355~365.
- Galy A, Young E D, Ash R D, *et al.* 2000. The formation of chondrules at high gas pressures in the solar nebula[ J ]. *Science*, 290: 1 751~1 753.
- Galy A, Belshaw N S, Halicz L, *et al.* 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[ J ]. *Int. J. Mass. Spectrom.*, 208: 89~98.
- Galy A, Bar-Matthews M, Halicz L, *et al.* 2002. Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 201: 105~115.
- Galy A, Yoffe O, Janney P E, *et al.* 2003. Magnesium isotopes heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements[ J ]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18: 1 352~1 356.
- Gray C M and Compston W. 1974. Excess <sup>26</sup>Mg in the Allende meteorite [ J ]. *Nature*, 251: 495~497.
- Guan Y, Huss G R and Leshin L A. 2004. SIMS analyses of Mg, Cr, and Ni isotopes in primitive meteorites and short-lived radionuclides in the early solar system[ J ]. *Appl. Surface. Sci.*, 231~232: 899~902.
- Gussone N, Eisenhauer A, Heuser A, *et al.* 2003. Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation (  $\delta^{44}\text{Ca}$  ) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 1 375~1 382.
- Hewins R H. 1996. Chondrules and the Protoplanetary Disk: An Overview[ A ]. *Chondrules and the Protoplanetary Disk*[ C ]. Cambridge: Cambridge Univ., 3~9.
- He Xuexian, Zhu Xiangkun, Yang Chun, *et al.* 2005. Primary study on high-precision measurement of magnesium isotopes using MC-ICP-MS[ J ]. *Acta Geosci. Sin.*, 26( Sup. ): 15~18( in Chinese ).
- Johnson C M, Beard B L and Albarede F. 2004. Geochemistry of non-traditional stable isotopes[ J ]. *Rev. Mineral. Geochem.*, 55: 1~24.
- Lee T and Papanastassiou D A. 1974. Mg isotopic anomalies in the Allende meteorite and correlation with O and Sr effects[ J ]. *Geophys. Res. Lett.*, 1: 225~228.
- Makishima A, Zhu X K, Belshaw N S, *et al.* 2002. Separation of titanium from silicates for isotopic ratio determination using multiple collector ICP-MS[ J ]. *J. Anal. At Spectrom.*, 17: 1 290~1 294.
- Norman M D, Yaxley G M, Bennett V C, *et al.* 2006. Magnesium isotopic composition of olivine from the Earth, Mars, Moon, and pallasite parent body[ J ]. *Geophys. Res. Lett.*, 33( 15 ): 1~5.
- Pearson N J, Griffin W L, Alard O, *et al.* 2006. The isotopic composition of magnesium in mantle olivine: Records of depletion and metasomatism[ J ]. *Chem. Geol.*, 226: 115~133.
- Schiller M, Bizzarro M and Baker J A. 2007. Development of precise and accurate magnesium isotope measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[ A ]. *Workshop on Chronology of Meteorites*[ C ]. 4 023.
- Schmitt A D, Stille P and Vennemann T. 2003. Variations of the <sup>44</sup>Ca/<sup>40</sup>Ca ratio in seawater during the past 24 million years: evidence from  $\delta^{44}\text{Mg}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of Miocene phosphates[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 2 607~2 614.
- Schramm D N, Tera F and Wasserburg G J. 1970. The isotopic abundance of <sup>26</sup>Mg and limits on <sup>26</sup>Al in the early solar system[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 10( 1 ): 44~59.
- Teng F Z, Wadhwa M and Nelz R T. 2007. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 261: 84~92.
- Tipper E T, Galy A and Bickle M J. 2006a. Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 247: 267~279.
- Tipper E T, Galy A, Gaillardet J, *et al.* 2006b. The Mg isotope budget of the modern ocean: constraints from riverine Mg isotope ratios[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70( Sup. ): A652.

- Tipper E T, Galy A, Gaillardet J, *et al.* 2006c. The magnesium isotope budget of the modern ocean: constraints from riverine magnesium isotope ratios[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 250: 241~253.
- Tipper E T, Galy A, Gaillardet J, *et al.* 2008. Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region: Lithological or fractionation control?[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72: 1057~1075.
- Uyeda C, Tsuchiyama A and Okano J. 1991. Magnesium isotopic fractionation of silicates produced in condensation experiment[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 107: 138~147.
- Villiers de S, Dickson J A D and Ellam R M. 2005. The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes[J]. *Chem. Geol.*, 216: 133~142.
- Wiechert U and Halliday A N. 2007. Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 256: 360~371.
- Wilkinson B H and Algeo T J. 1989. Sedimentary carbonate record of calcium-magnesium cycling[J]. *Am. J. Sci.*, 289: 1158~1194.
- Wolery T J and Sleep N H. 1988. *Chemical Cycles in the Evolution of the Earth*[M]. New York: Wiley, 1~288.
- Young E D, Ash R D, Galy A, *et al.* 2002. Mg isotope heterogeneity in the Allende meteorite measured by UV laser ablation-MC-ICPMS and comparisons with O isotopes[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(4): 683~698.
- Young E D and Galy A. 2004. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium[J]. *Rev. Mineral. Geochem.*, 55: 197~230.
- Zinner E, Amari S, Anders E, *et al.* 1991. Large amounts of extinct <sup>26</sup>Al in interstellar grains from the Murchison carbonaceous chondrite[J]. *Nature*, 349: 51~54.
- Zhu Xiangkun, He Xuexian and Yang Chun. 2005. Heterogeneity of Mg isotope composition in SRM980[J]. *Acta Geosci. Sin.*, 26(Sup.): 12~14 (in Chinese).

#### 附中文参考文献

- 何学贤, 朱祥坤, 杨淳等. 2005. 多接收等离子质谱(MC-ICP-MS)测定 Mg 同位素初步研究[J]. *地球学报*, 26(增刊): 15~18.
- 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[J]. *地球学报*, 26(增刊): 12~14.

www.yskw.ac.cn