网络出版时间：2013-01-10 15:58
网络出版地址：http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1102.TQ.20130110.1558.011.html

矿物岩石地球化学通报
Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry
Vol. 32 No. 1, Jan., 2013

地表及海洋环境的镁同位素地球化学研究进展

范百龄[1,2]，陶发祥[1]，赵志琦[1]

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室，贵阳 550002；2. 中国科学院大学，北京 100039

摘　要：镁(Mg)是主要造岩元素，其地球丰度仅次于铁和氧。Mg 几乎参与了地表所有圈层间的物理、化学和生物作用。随着多接收器等离子质谱等分析方法的改进和完善，Mg 同位素显示出更加广阔的应用前景。同时，Mg 独特的地球化学特征，使其在地表及海洋地球化学领域的应用日益广泛。本文主要就近几十年来 Mg 同位素在地表及海洋地球化学领域的研究现状、存在的问题以及发展趋势进行系统的总结与探讨。虽然，目前对 Mg 同位素的研究还处于早期阶段，但许多研究成果显示，Mg 同位素具有很大潜力成为环境变化的新的指示工具。

关　键　词：进展；Mg 同位素；地球化学；海洋和地表过程

中图分类号：P595　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1007-2802(2013)01-0114-07

Advance of Geochemical Applications of Magnesium Isotope in Marine and Earth Surface Environments

FAN Bai-ling[1,2], TAO Fa-xiang[1], ZHAO Zhi-qi[1]

1. *State key laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550002, *China*; 2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*

Abstract: Magnesium, whose Earth abundance is in the third place only after oxygen and iron, is one of the major rock-forming elements. Magnesium takes a part in, almost, all geochemical, physical and biological processes of different spheres. Given rapid improving of analytical method of the multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICPMS), Mg isotope will be used in a broad range of geochemical applications in the near future. Due to its distinct geochemical characteristics, Mg has been successfully demonstrating wider application perspectives in Marine and Earth Surface Environments. This paper reviews the recent progress of Mg stable isotope studies. In addition, existing problems and development tendency are also discussed. Regardless of its early stage, the most recent researches have shown that Mg isotopes are potential indicators of environmental changes.

Key words: advances; Magnesium isotopes; geochemistry; Marine and Earth Surface processes

作为生物营养元素的镁(Mg)，是地球上的常量元素，其地球丰度(1.6×10^5 mg/kg)仅次于铁和氧，Mg 的克拉克值在 2.4×10^4 mg/kg(陆壳)～4.3×10^4 mg/kg(洋壳)之间[1]。自然界 Mg 主要以硅酸盐形式存在，主要矿物有橄榄石、辉石、角闪石，云母等，也是白云岩的主要组成元素，并广泛参与生命活动。Mg 有三种稳定同位素：^{24}Mg、^{25}Mg、^{26}Mg，相对丰度分别为 78.99%、10.00%、11.01%[2,3]，三者的质量差达 4%～8%，是相对质量差仅次于 Li 的第二大非传统稳定同位素，低温地球化学过程会产生明显的同位素分馏[4,5]。目前报道的地球样品 Mg 同位素组成的变化范围约 6.5‰(图 1)，天然样品的 Mg 同位素组成与其所经历的地球化学过程密切相关，受不同分馏机理的控制。Mg 同位素作为新的化学示踪剂，已被用来探索宇宙事件[6~8]，示踪古海洋环境[9,10]，研究风化作用[11~13]、石笋的形

收稿日期：2011-12-01 收到，2012-03-05 改回
基金项目：中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-102)；中国科学院地球化学研究所领域前沿项目
第一作者简介：范百龄(1986－)，男，博士研究生，主要从事同位素地球化学方面的研究. E-mai: fbl860726@126.com.
通讯作者：赵志琦(1971－)，博士，研究员，研究方向：水岩作用过程的硼、锂同位素地球化学研究. E-mail: zhaozhiqi@vip.skleg.cn.

成[14~16]、岩浆作用[17,18]、热扩散[4]以及生物活动[19~21]等地球化学过程。近年来，Mg 同位素在地表过程研究中的应用受到高度关注[10,22]，但与国外相比国内的研究尚处于起步阶段。

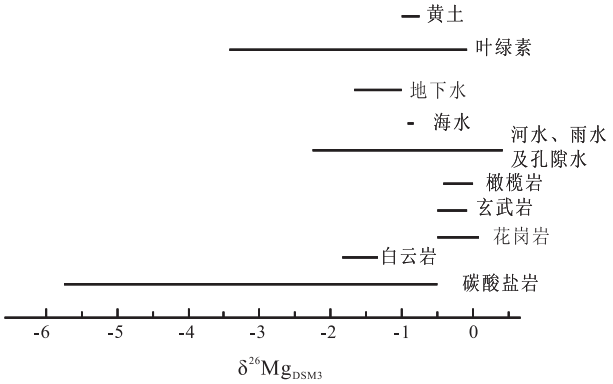

图 1 地球样品镁同位素分布概况

据文献[4～22,24,27,37,38]

Fig. 1 Magnesium isotopic distribution of main reservoirs (modified from ref. [4～22,24,27,37,38])

Mg 是一种极易迁移的水溶性元素，具有活跃的地表地球化学特征，几乎参与了所有的地表物理、化学、生物作用，从而能指示一些物理化学过程，如：蒸发、冷凝、风化作用、流体与岩石的交换反应、地表物质循环以及生物的新陈代谢等。同时由于海水中的 Mg 主要来源于经河流输入的大陆风化产物，而风化过程通过消耗大气 CO_2 在调节全球气候变化，在全球碳循环中扮演重要角色。因而海洋中 Mg 的变化对全球气候变化有着重要的指示意义[23]。本文主要就近几十年来 Mg 同位素在地表及海洋地球化学领域(包括洞穴堆积物的形成、流域侵蚀、海洋及陆地生物地球化学过程、大陆风化)的研究现状、存在的问题以及发展趋势进行系统的总结与探讨。

1 Mg 同位素分析方法的研究

Mg 同位素组成用样品与国际标样的 Mg 同位素比值之间的千分偏差表示：

$$\delta^{25}Mg(‰)=\{(^{25}Mg/^{24}Mg)_{sample}/(^{25}Mg/^{24}Mg)_{标准}-1\}\times1000,$$

$$\delta^{26}Mg(‰)=\{(^{26}Mg/^{24}Mg)_{sample}/(^{26}Mg/^{24}Mg)_{标准}-1\}\times1000。$$

其标准长期采用美国国家标准局(the National Institute of Standards and Technology，NIST)研制的 SRM980，但 Galy 等[14]发现由于金属颗粒大小的差异导致的这一标准的同位素组成不均一。所以近几年 SRM980 逐渐被 Galy 配制的 DSM3(Dead Sea Magnesium Ltd 提供的 Mg 金属溶解在 0.3 N HNO_3)标准取代。笔者对两种不同渠道获取的 SRM980 的测量发现其 $\delta^{26}Mg$ 差异达 2‰。

样品 Mg 同位素组成的精确测量是我们开展 Mg 同位素地球化学研究的前提和基础。早期运用 TIMS 测量 Mg 同位素组成，所产生的较大分析误差(～1‰)几乎完全覆盖了天然样品的变化范围(多在 0.2‰以内[24])，因此该方法无法检测天然样品的 Mg 同位素组成变化。因此早期的 Mg 同位素研究主要局限于 Mg 同位素的非质量分馏等领域[8]。MC-ICP-MS 技术的发展和完善，大大提高了 Mg 同位素的分析精度($\delta^{25}Mg$ 和 $\delta^{26}Mg$ 分别达 0.06‰、0.12‰甚至更好)；C-C、C-N 等分子对 Mg 同位素分析的影响也随着技术的进步而得到控制；而且灵敏度也有显著的提高(样品量可以少到 0.5×10^{-6} g)[25]。新的分析方法使 Mg 同位素地球化学研究得以快速发展。

用 MC-ICP-MS 测量 Mg 同位素时，许多离子会产生干扰。为评估 Na^+、Al^{3+}、Ca^{2+} 等对 Mg 同位素比值测量的影响，配制[离子]/[Mg]比值从 0～1.2 的系列溶液并测量 Mg 同位素比值。结果表明，[离子]/[Mg]>0.05 时，$\delta^{26}Mg$ 将产生 0.2‰～1‰的正偏移，且 $\delta^{26}Mg$ 和 $\delta^{25}Mg$ 之间单一的线性变化关系指示这种偏移是质量分馏的结果[25]。由于 Ca 与 Mg 的化学性质相似，因此样品中的 Ca 对 Mg 同位素测定的干扰更明显。何学贤等[26]的研究结果表明，[Na]/[Mg]>1 时，$\delta^{25}Mg$ 和 $\delta^{26}Mg$ 的值明显偏负，且随 Na 浓度的增大而偏差越大。造成这种结果的原因是基体效应引起的，而不是同质异位素[$^{23}Na^1H$]的影响结果。当 0.05<[Ca]/[Mg]<1 时，基体效应导致 $\delta^{25}Mg$、$\delta^{26}Mg$ 偏正，当[Ca]/[Mg]≥1 时，Ca 形成的[^{48}Ca]$^{++}$ 产生的干扰明显。而 Al、Fe 和 Cr 离子达到一定的浓度也会产生基体效应使 $\delta^{26}Mg$ 测定值失真。当[Ti]/[^{26}Mg]>0.01 时，$\delta^{26}Mg$ 值就会发生明显的变化，[Ti]/[^{26}Mg]<0.2 时，$\delta^{26}Mg$ 变大，而[Ti]/[^{26}Mg]>0.2 时，$\delta^{26}Mg$变小[8]。Chang 等[27]认为 Si 会影响 Mg 同位素的测定，而这种现象在 Immenhauser[28]的实验中没被观察到；同时用 $HClO_4$ 处理过的样品与未用其处理过的 Mg 同位素存在偏差，一种合理的解释是有 $HClO_4$ 残留。因此在样品的前处理过程中，尽量少用 $HClO_4$；所用的树脂需通过 HF 酸的淋洗，除掉里面的 Si 或在样品处理的最后加 HF 酸处理。

上述研究说明 Na、Ca、Al、Fe、Cr、Ti 等元素会对 Mg 同位素比值的精确测定产生一定影响，因此样品的分离、纯化是 Mg 同位素分析过程的关键。由于 Mg 是常量元素，周围大气环境以及所用试剂

中都可能有较大量 Mg 的存在，很容易对样品造成污染，因此所有过程均需在超净实验室进行，所有试剂都应进行纯化。Mg 的纯化通常用离子交换法来实现，Oi 等[29]和 Chang 等[27]的研究均证实离子交换过程中 Mg 可能产生同位素分馏，所以要求 Mg 的回收率要尽可能达到 100%。对于不同的样品，纯化方法也不同，Teng 等[30]用 200～400 目的 Bio-Rad AG50W-X8 树脂来处理玄武岩样品；对于有孔虫化石、白云石样品以及海水，Chang 等[27]采用二次过柱，并且用的树脂是 AG50W-X12；对于富含 Fe 的样品，如橄榄石、球粒陨石，有研究者用 BioRad AGMP-1M 阴离子交换树脂首先进行分离[31]，也有用 AG50W-X8 树脂[18]，而李世珍[32]采用稀释 50 倍的氨水进行共沉淀处理；对钛辉无球粒陨石等高 Ti 含量样品，须先用 AG1-X8 阴离子交换树脂分离，再用 AG50-X8 分离其他离子[8]；植物中 Mg 的提取同样采取的是 AG50W-X12 树脂[19,21,33]。

因此，在进行样品分析时，采用什么样的纯化方法，要依据样品的组成而定。总的来说，Fe、Ti 含量较高的样品，可先通过阴离子交换树脂，或通过沉淀法处理去除，最后用阳离子交换树脂分离其他离子；富含 Ca、Na、K 的样品，可直接用阳离子树脂如 AG50W-X12、AG50W-X8 进行分离。最后以求在回收率尽可能高的前提下将干扰元素去除干净。

2 Mg 同位素变化及其研究进展

实验和野外研究均证实自然界 Mg 同位素组成有较大变化，地表环境 Mg 同位素变化与地表的物理、化学过程及生物作用产生的分馏密切相关。归结起来主要有两种类型的分馏：平衡分馏和动力学分馏 。洞穴滴水在形成石笋过程中产生的 Mg 同位素变化是平衡分馏和动力学分馏共同作用的结果；河流体系 Mg 同位素变化较为复杂，在风化过程中 Mg 从原生矿物释放至水中或形成次生矿物将产生明显的同位素分馏，并且受源岩同位素组成特征的影响；而 Mg 同位素在生物体内的变化是动力学分馏的结果。下面将详细介绍地表及海洋环境中 Mg 的地球化学行为、同位素效应及其研究进展。

2.1 洞穴沉积物的 Mg 同位素地球化学研究

洞穴沉积物，尤其是石笋和流石等载体的化学组成、同位素组成特征可能记录了环境变化的重要信息。如洞穴内堆积物 Mg、Sr 含量和 Sr 同位素等化学指标曾被用来重建全新世古气候演化历史[34]。近年来洞穴沉积物 Mg 同位素作为气候、环境变化代用指标也受到学者们的关注。Galy 等[14]对位于法国 Alps 和以色列的四个洞穴内沉积物以及相关的母岩和水进行了研究，结果显示 δ^{25}Mg 和 δ^{26}Mg 变化范围分别是 2.14‰和 4.13‰（以 SRM980 为标准），是系统误差的 35 倍，从而认为地球上 Mg 同位素组成的不均一性；白云岩的 δ^{26}Mg 值比石灰岩高 2‰～3‰，并且含有 HMC（高 Mg 碳酸盐）白云岩的洞穴堆积物比只由 LMC（低 Mg 碳酸盐）组成的洞穴沉积物高 2‰，这就表明 Mg 同位素组成受矿物相的控制；每个洞穴沉积物的 Mg 同位素变化特征都显示其主要受到当地洞穴水 Mg 同位素组成的控制；在过去 13 万年的时间尺度上石笋 δ^{26}Mg 变化不超过 0.52‰。对非洲西北部 Morocco 地区的一个洞穴沉积物的 Mg 同位素分析发现大约在 50 万年的时间尺度上，δ^{26}Mg 的变化范围是（−4.39±0.02）‰～（−4.17±0.05）‰[15]。石笋中 Mg 同位素的变化还与 C、O 和 Sr 同位素具有相当一致的周期性变化趋势[15]，这种周期性变化可能的原因是气候变化驱动（干燥、湿润环境的周期性变化）或硅酸岩类与碳酸盐岩风化速率的变化。基于气候的变化会引起地表水和土壤水中碳酸盐矿物的溶解或沉积，且硅酸盐与碳酸盐中的 Mg 同位素组成有较大差别，因此这些因素都能使当地洞穴水的 Mg 同位素组成发生变化，从而改变洞穴堆积物的 Mg 同位素特征，所以从理论上讲，通过对洞穴沉积物 Mg 同位素的研究，可以获得该地区大陆气候变化的信息。石笋滴水 Mg 同位素组成的变化是由于在碳酸盐沉积过程中产生了同位素分馏。进一步研究表明 Mg 同位素的变化主要受矿物相的控制，而温度对其影响较弱（4～18℃范围内温度对 Mg 同位素的影响不超过 0.02‰/AMU/℃）。并且 Mg 同位素组成的变化遵循质量分馏，但不是简单的平衡分馏或动力学分馏的结果[15]。

为了探究洞穴堆积物与洞穴滴水之间同位素分馏的机制，Immenhauser 等[28]进行了碳酸盐沉积模拟实验，结果表明在低 Mg 方解石沉淀过程中，Mg 同位素产生了明显的分馏，其分馏程度与前文自然环境中的变化特征基本一致。Kisakürek 等[35]和李世珍等[36]的实验也得出了一致的结论。模拟实验结果还可以推断洞穴中形成低 Mg 方解石时发生的分馏是无机因子控制而非微生物的作用。但关于 Mg 同位素分馏是否与沉积速率有关，Kisaküre 和 Immenhauser 得出了相反的结论。笔者认为由于实验室模拟的沉积速率与洞穴沉积物堆积速率不在同一时间尺度上，所以无法断定沉积速率的影响。

与 C、O、Sr 等相比，Mg 同位素在洞穴堆积物

领域的应用尚处起步阶段，洞穴堆积物形成过程中Mg同位素的分馏机理需进一步探讨，其作为环境变化代用指标的可行性也有待进一步证实。

2.2 流域侵蚀过程的Mg同位素地球化学研究

近几年来Mg同位素作为水岩作用过程的一种新的指示剂在流域侵蚀研究中发挥着越来越重要的作用，并取得很大进展。Tipper等[11]对世界上不同地质构造、气候环境的45条大河流的溶解态Mg同位素进行了研究。结果显示，δ^{26}Mg的变化范围为2.5‰(相对于DSM3)，Mg同位素组成最重的水体是流经火山岩的矿泉水(−0.3‰)，最轻的是流经石灰岩的一些小河流(−2.5‰)，显示出源岩的影响；我国黄河水系一个样品的δ^{26}Mg值为(−1.16±0.06)‰，由于采样点的不同，长江流域不同样点河水的δ^{26}Mg值的变化范围可达0.5‰(−1.45±0.03‰～−0.91±0.13‰)。进一步研究认为这种变化可能是由源岩控制和风化差异共同作用的结果。笔者认为由于我国的长江、黄河流域不同地域具有不同的地质构造、气候背景，所以上面学者通过少量的采样点给出的Mg同位素变化范围需进一步证实。通过系统分析发源于青藏高原南坡的河流、土壤、岩石和钙华的Mg同位素组成，发现了风化过程的Mg同位素分馏，并推测大河Mg同位素组成可能有季节性的变化[37]。在此基础上，Tipper等[38]在2008年又对喜马拉雅—青藏高原区域的大小河流进行了研究，δ^{26}Mg的变化范围达2‰，与区域岩石的δ^{26}Mg变化范围类似。有研究表明不同岩性区域的支流Mg同位素组成没有明显的变化，Pogge von Strandmann等[23]对单一岩性背景的冰岛玄武岩地区河流的研究发现其溶解态δ^{26}Mg从0.96‰～0.64‰(相对于DSM3标准)的变化范围超出玄武岩(−0.29‰)本身的变化范围；另一方面河流Mg同位素组成不随植被覆盖的变化而发生明显的变化[38]。总体上，对于一些小河，虽然源岩对其影响较大，但从较大的尺度来说，河流Mg同位素变化受到多方面的控制，如水岩作用过程所形成的次生矿物及其稳定性的控制。

岩石圈碳酸盐岩、硅酸盐类岩石经风化后，部分物质通过河流进入大海，对海洋的物质平衡起到非常重要的作用。为了探讨河流入海过程元素的地球化学行为，Pogge等[22]对Iceland和Sao Migue河口溶解态和悬浮物质的主量、痕量元素、Li、Mg和U同位素进行了研究，表明河口地带Mg属于保守元素，受河水和海水控制而不产生同位素分馏。

综上所述Mg的同位素特征较复杂，河水中Mg同位素的组成受原岩和气候变化、次生矿物的形成等因素共同控制，但对于不同的流域尺度，主控因素有所不同。Mg同位素复杂的变化特征使其在应用中难以独自发挥作用。通常情况下Mg与其它指标(如Sr)联合应用将能达到理想的效果[13]。

2.3 海洋环境的Mg同位素地球化学研究

海洋是地球上地质、生物和气候系统的重要组成部分，因而研究地质历史上海洋中的一些过程，对了解地球的演化历史具有重要意义。海洋的化学特征受大陆风化、构造运动、气候，大气化学、海洋环流以及生物活动等许多因素的控制。有用的古海洋信息被认为主要保存在海底沉积物中[39]。海洋有孔虫类化石记载着历史上pH、盐度、温度和有机体生命活动等重要信息，所以是研究海洋环境变化历史的理想对象。有孔虫体内的Mg/Ca值与温度、盐度之间很好的相关性，因而可用来研究古海洋环境[40,41]。随着仪器分析精度的提高，Mg同位素在海洋研究中的应用也逐渐受到重视。Chang等[9]首次报道了海底表层沉积物中有孔虫类的Mg同位素组成，两种有孔虫(*G. sacculifer*、*O. universa*)显示出类似的同位素分馏程度(−2.4‰，相对于海水)。他们的后续研究又发现不同种类有孔虫贝壳的Mg同位素组成的变化范围为−1.7‰～−4.5‰(相对于海水)[42]，显示不同地区、不同种类珊瑚的Mg同位素组成基本一致。原因可能是珊瑚的形成过程中没发生Mg同位素分馏，而有孔虫的形成由于受到生物矿化作用的影响而产生了生物分馏，显示出物种差异[42]。同样地，不同区域的海水Mg同位素组成在误差范围内是不变的，δ^{25}Mg是(1.35±0.04)‰，δ^{26}Mg是(2.66±0.12)‰(相对于SRM980标准)。

海水中的Mg主要来源于经河流输入的大陆风化产物，所以古海洋中δ^{26}Mg的记录被指可用来推演地质时期大陆风化演化历史以及当时的气候变化特征。由于棘皮动物中δ^{26}Mg不易受环境变化的影响，能够真实地反映同时期海洋中的δ^{26}Mg，所以海洋棘皮动物化石可以用来探讨同时期的海洋环境以及当时大陆河流风化特征[10]。

上述研究显示Mg同位素在海洋地球化学研究中正发挥着越来越重要的作用。它不仅可以指示海洋生态环境的变化，还可以推演大陆风化程度的变化历史。值得注意的是，由于受Mg同位素分馏机理认识的限制，许多方面尚需完善。

2.4 生物学研究中的Mg同位素应用

Mg是植物生长不可缺少的营养元素。它是叶

绿素分子的中心原子，对植物光合作用有不可替代的作用。森林中 Mg 匮乏较普遍，这可能引起植物产生变色病，陆地生态系统中 Mg 的生物地球化学行为日益受到关注[43]。与传统方法——Mg 通量检测[43,44]相比，新兴的 Mg 同位素方法可能为森林生态系统 Mg 的生物地球化学循环研究提供一种更为准确的思路和证据，尤其对于土壤矿物风化程度的研究。因此生物中 Mg 同位素分馏机理也逐步受到关注。

Bolou-Bi 等[31]对黑麦草和三叶草吸收镁的机制进行了研究表明，生长在金云母基质上的植物与在培养液中生长的植物相比更富集 Mg 的重同位素；而对于生长在同一基质的植物，黑麦草较三叶草更富集 Mg 的轻同位素。因而生长基质、生物个体特征对 Mg 循环及其同位素组成产生影响。生物中 Mg 同位素的变化还与其所处的环境温度、生长速率以及生长阶段有关[19~21]。与生长基质相比叶绿素优先吸收轻的 Mg 同位素[19,24]，但海洋浮游生物叶绿素 Mg 同位素则显示出相反的特征[45]（与生长介质——海水相比，不论是哪类叶绿素，都较富集 Mg 的重同位素），这可能是由于海水的 Mg 同位素组成还受到其它因素影响。叶绿素合成过程产生分馏的具体原因目前还不是很清楚，可能是细胞内 Mg 的螯合过程产生的选择性吸收造成的，Kim 等[46~49]分别在 2001、2002 和 2003 年报道了 Mg 在活化的肽树脂上产生的分馏；Chang 等[27]和 Oi 等[29]也有类似的报道。与 Zn、Fe、Ca、Si 等同位素方法对比，可见 Mg 和 Zn 表现出相同的同位素特征，根部与培养溶液相比都较富集重同位素，而随着元素从根部向上迁移，叶片中富集轻同位素，对比之下 Ca 与 Si 具有相反的特征[50]。Kuhn 等[51]通过 Ca 和 Mg 同位素研究了植物对 Ca、Mg 的吸收过程及机理，结果表明在植物的皮质部位，存在一个二价阳离子自由运移的通道，而内皮层是 Mg、Ca 离子进入木质部的主要障碍。

总之，目前对生物作用过程的 Mg 同位素分馏主要聚焦于实验室研究，而天然样品 Mg 同位素的生物分馏不明显，或许是因为 Mg 在自然界中的变化由于受到多方面的控制而使得生物作用过程的 Mg 同位素分馏最终被掩盖。因此，虽然目前认为植物产生的 Mg 同位素分馏对土壤水和河水产生的影响非常小，但笔者认为在特定环境中的生物分馏对土壤以及土壤溶液产生的影响将不容忽视。

2.5 大陆风化的 Mg 同位素地球化学研究

2010 年 Tipper[52]报道了加利福尼亚 Santa Cruz 风化剖面 Mg 的垂直分布特征，分析了土壤空隙水、大气降水、海洋水、上覆植被和蒙脱石的 Mg 同位素组成特征。结果显示，当地雨水的 Mg 同位素组成与海水的完全一致（$-0.79\pm0.05‰$），由此可以推断太平洋是大气降水中 Mg 的主要源。位于土壤层底部的碎屑蒙脱石具有较高的 δ^{26}Mg 值（0.11‰），比地球平均值高 0.3‰；由于受到生物分馏的影响，草中富集较重的 Mg 同位素；土壤孔隙水的 Mg 同位素随着深度的变化有连续性的改变，从底部向上，由 $-0.43‰$ 逐渐降低至 $-0.99‰$，深度接近 1 m 位置的孔隙水与大气降水的 Mg 同位素组成一致，这预示着参与近地表生物循环过程的 Mg 量非常少。这个结论也呼应了他在 2008 年报道的两个具有不同植被覆盖区域，但土壤水与岩石之间的 Mg 同位素组成总体上显示没有明显变化的结果；1～15 m 深度的地下水的 Mg 同位素组成的变化位于蒙脱石和雨水的值之间（$-0.76‰\sim0.43‰$），这与 Sr 同位素的变化趋势相同。Mg、Sr 同位素的类似变化趋势进一步证实了孔隙水中的 Mg 是大气降水和蒙脱石两端元混合的结果。

Teng 等[53]发现美国南卡罗来纳州腐泥土风化壳随着风化程度的增加，Mg 含量由底部向上至 2 m 深度处逐渐降低，2 m 至地表有增大的趋势；δ^{26}Mg 值由底部向上逐渐增大，符合瑞利分馏模式。但在 2 m 和 6 m 深度都表现明显的不连续性。Mg 含量的变化与 Mg 同位素的变化有很好的负相关性，表明风化程度越高，原生矿物的 Mg 淋滤越多，而其 Mg 同位素组成则越来越偏重。

风化过程中 Mg 的地球化学行为较复杂，母岩、地表生物作用、水文条件以及矿物种类等都会对其产生重要影响。将来可通过实验模拟等方式来探讨这些因素的控制特征及其程度，以获得对地表地球化学循环过程的 Mg 同位素效应及其机理的认识。

3 问题与展望

近年来，非传统稳定同位素越来越受到人们的重视，但 Mg 同位素的应用还刚起步。随着分析技术的进步，其应用将会日趋广泛，并取得新的进展。目前，Mg 同位素的研究还有许多地方需要进一步完善，如大尺度范围内，Mg 的地表地球化学循环尚未建立基本模型，多局限于特定环境，因此不能全面地了解地表地球化学循环过程中 Mg 的地球化学行为及其同位素效应。从发展趋势看，Mg 从土壤向植物迁移过程怎样影响到地表 Mg 的循环；大气输入对植物 Mg 的贡献有多大；不同控制因素对 Mg

同位素分馏有多大的影响等这些过程还不清楚。另外，Mg 同位素地球化学的一些理论模型与假设也需进一步的验证。

参考文献（References）：

[1] 中国科学院地球化学研究所. 高等地球化学(第三版)[M]. 北京：科学出版社，2006:16－50.

[2] Bohlke J K，De Laeter J R，De Bièvre P，Hidaka H，Peiser H S，Rosman J R K，Taylor P D P. Isotopic compositions of the elements[J]. J. Phys. Chem. Ref. Data.，2005，34(1):57－67.

[3] Chakrabarti R，Jacobsen S B. The isotopic composition of magnesium in the inner Solar System[J]. Earth Planet Sci. Lett.，2010，293(3-4)：349－358.

[4] Richter F M，Watson E B，Mendybaev R A，Teng F Z，Janney P E. Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion[J]. Geochim. Cosmochim. Acta.，2008，72(1)：206－220.

[5] Jacobson A D，Zhang ZF，Lundstrom C，Huang F. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer，South Dakota[J]. Earth Planet Sci. Lett.，2010，297(3-4)：446－452.

[6] Schramm D N，Tera F，Wasserburg G J. The isotopic abundance of ^{26}Mg and limits on ^{26}Al in the early solar system[J]. Earth Planet Sci. Lett.，1970，10(1)：44－59.

[7] Russell S S，Simon J I，Tonui E，Gounelle M，Young E D. Magnesium isotope mass fractionation of fine-grained inclusions from CV3 meteorites[J]. Meteorit Planet. Sci.，2004，39(8)：A93－A93.

[8] Spivak-Birndorf L，Wadhwa M，Janney P. 26Al-^{26}Mg systematics in D'Orbigny and Sahara 99555 angrites：Implications for high-resolution chronology using extinct chronometers[J]. Geochim. Cosmochim. Acta.，2009，73(17)：5202－5211.

[9] Chang V T C，Galy A，O Nions R K. A preliminary study on Mg isotopic compositions of foraminifera[R]. Journal of Conference Abstracts，2000，5(2):295.

[10] De Villiers S，Dickson J A D，Ellam R M. The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes[J]. Chem. Geol.，2005，216(1-2):133－142.

[11] 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(1-2)：241－253.

[12] Pogge Von Strandmann P A E，Burton K W，James R H. The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain[J]. Earth Planet Sci. Lett.，2008，276 (2008) :187－197.

[13] Brenot A，Cloquet C，Vigier N，Carignan J，France-Lanord C. Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle river basin，France[J]. Geochim. Cosmochim. Acta.，2008，72(20)：5070－5089.

[14] Galy A，Bar-Matthews，M，Halicz L，O'Nions R K. Mg isotopic composition of carbonate：Insight from speleothem formation[J]. Earth Planet Sci. Lett.，2002，201(1)：105－115.

[15] Buhl D，Immenhauser A，Smeulders G，Kabiri L，Richter D K. Time series [delta]^{26}Mg analysis in speleothem calcite：Kinetic versus equilibrium fractionation，comparison with other proxies and implications for palaeoclimate research[J]. Chem. Geol.，2007，244(3-4)：715－729.

[16] Buhlt D，Immenhauser A，Richter D，Schulte U，Dietzel M，Riechelman D，Niedermayr A. Magnesium-isotope fractionation in a monitored limestone cave[J]. Geochim. Cosmochim. Acta.，2009，73(13)：A171－A171.

[17] Teng F Z，Dauphas N，Helz R T，Gao S，Huang S C. Diffusion-driven magnesium and iron isotope fractionation in Hawaiian olivine[J]. Earth Planet. Sci. Lett.，2011，308(3-4)：317－324.

[18] Teng F Z，Li W Y，Ke S，Marty B，Dauphas N，Huang S. Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites[J]. Geochim. Cosmochim. Acta.，2010，74(14)：4150－4166.

[19] Black J R，Yin Q Z，Casey W H. An experimental study of magnesium-isotope fractionation in chlorophyll-a photosynthesis[J]. Geochim. Cosmochim. Acta.，2006，70(16)：4072－4079.

[20] Ra K，Kitagawa H. Magnesium isotope analysis of different chlorophyll forms in marine phytoplankton using multi-collector ICP-MS[J]. J. Anal. At. Spectrom.，2007，22(7)：817－821.

[21] Black J R，Epstein E，Rains W D，Yin Q Z，Casey W H. Magnesium-isotope fractionation during plant growth[J]. Environ. Sci. Technol.，2008，42(21)：7831－7836.

[22] Pogge von Strandmann P A E，James R H，van Calsteren P，Gíslason S R，Burton K W. Lithium magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands[J]. Earth Planet Sci. Lett.，2008，274(3-4)：462－471.

[23] Pogge von Strandmann P A E，Burton K W，James R H，van Calsteren P，Gislason S. The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain[J]. Earth Planet Sci. Lett.，2008，276(1-2)：187－197.

[24] Young E D，Galy. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium[M]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry，2004，55(1)：197－230.

[25] Galy，Belshaw N S，Halicz L，O'Nions R K. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Int. J. Mass Spectrom.，2001，208(1-3)：89－98.

[26] 何学贤，朱祥坤，李世珍，唐索寒. 多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS) 测定 Mg 同位素方法研究[J]. 岩石矿物学杂志，2008，27(005)：441－448.

[27] Chang V T C，Makishima A，Belshaw Nick S，O'Nions R K. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS[J]. J. Anal. At. Spectrom.，2003，18:296－30128.

[28] Immenhauser A, Buhl D, RichterD, Niedermayr A, Riechelmann D, Dietzel M, Schulte U. Magnesium-isotope fractionation during low-Mg calcite precipitation in a limestone cave-Field study and experiments[J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 2010, 74(15): 4346－4364.

[29] Oi T, Yanase S, Kakihana H. Magnesium isotope fractionation in cation-exchange chromatography[J]. Sep. Sci. Technol., 1987, 22(11): 2203－2215.

[30] Teng F Z, Wadhwa M, Helz R T. 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.

[31] Bolou-BiE B, Vigier N, Brenot A, Poszwa A. Magnesium Isotope Compositions of Natural Reference Materials [J]. Geostand. Geo. Anal. Res., 2009, 33(1): 95－109.

[32] 李世珍，朱祥坤，何学贤，杨淳，赵新苗，唐索寒. 用于多接收等离子质谱 Mg 同位素测定的分离方法研究[J]. 岩石矿物学杂志，2005,27 (5): 449－ 456.

[33] Bolou-Bi E B, Poszwa A, Leyval C, Vigier N. Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth [J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 2010, 74(9): 2523－2537.

[34] Verheyden S, Keppens E, Fairchild I J, McDermott F, Weis D. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: Implications for paleoclimate reconstructions [J]. Chem. Geol., 2000, 169(1-2): 131－144.

[35] Kisakurek B, Niedermayr A, Muller M N, Taubner I, Eisenhauer A, Dietzel M, Buhl D. Magnesium isotope fractionation in inorganic and biogenic calcite[J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 2009, 73(13): 663－663.

[36] Li S Z, Zhu X K, Xiao Y K, He X X. A surprising correlation between magnesium isotope composition and pH in synthetic calcium carbonates precipitated from saline water[J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 2008, 72(12): 545－545.

[37] Tipper E T, Galy, Bickle M J. Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle[J]. Earth Planet Sci. Lett., 2006, 247(3-4): 267－279.

[38] 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]. Geochim. Cosmochim. Acta., 2008,72(4): 1057－1075.

[39] Spivak-Birndorf L. The role of magnesium in carbonates and implications for Paleoceanographic reconstructions[D]. University of Chicaop,2006.

[40] Nurnberg D, Bijma J, Hemleben C. Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures[J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 1996, 60(5): 803－814.

[41] Lea D W, Mashiotta T A, Spero H J. Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing[J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 1999, 63(16): 2369－2379.

[42] Chang V T C, Galy A, O'Nions R. Mg isotopic composition of modern Planktonic foraminifera[R]. Goldschmidt Conference, 2001.

[43] Armbruster M, MacDonald J, Dise N B. Matzner E. Throughfall and output fluxes of Mg in European forest ecosystems: A regional assessment[J]. Forest. Ecol. Manag., 2002, 164(1-3): 137－147.39.

[44] Alewell C, Manderscheid B, Gerstberger P, Matzner E. Effects of reduced atmospheric deposition on soil solution chemistry and elemental contents of spruce needles in Neia Bavaria, Germany[J]. J. Plant. Nutr. Soil. Sc., 2000,163 (5): 509－516.

[45] Ra K, Kitagawa H, Shiraiwa Y. Mg isotopes and Mg/Ca values of coccoliths from cultured specimens of the species Emiliania huxleyi and Gephyrocapsa oceanica[J]. Mar. Micropaleontol., 2010,77(3-4): 119－124.

[46] Kim H E, Zinkle S J, Allen W R. Preparation of magnesium aluminate spinel containing controlled amounts of ^{17}O isotope [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1991,74(6): 1442－1444.

[47] Kim D W, Ryu H I, Jeon B K. Magnesium isotope effects by ion exchange using monoazacrown bonded Merrifield peptide resin. Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a [J]. J. Chem. Sci., 2002, 57(9): 1072－1077.

[48] Kim D W, Kang B M, Lee Nam Soo, Kim Jong Seung, Ryu Haiil, Jeon B K. Magnesium isotope effects by ion exchange using 2-aminomethyl-18-crown-6 bonded Merrifield peptide resin[J]. Main Group Met. Chem., 2002,25(8):505－510.

[49] Kim D W, Jeon B K, Lee N S, Kim C S, Ryu H I. Magnesium isotope separation by ion exchange using hydrous manganese(IV) oxid[J]. Talanta, 2002, 57(4): 701－705.

[50] Weiss D, Mason T F D, Zhao F J, Kirk G J D, Coles B J. Isotopic discrimination of zinc in higher plants[J]. New. Phytol., 2005, 165(3): 703－710.

[51] Kuhn A J, Schrder W H, Bauch J. The kinetics of calcium and magnesium entry into mycorrhizal spruce roots[J]. Planta, 2000, 210(3): 488－496.

[52] Tipper E, Gaillardet J, Louvat P, Capmas F, White A F. Mg isotope constraints on soil pore-fluid chemistry: Evidence from Santa Cruz, California[J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 2010, 74(14): 3883－3896.

[53] Teng F Z, Li W Y, Rudnick R L, Gardner L R. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2010, 300(1-2): 63－71.