

镁同位素在森林生态系统研究中的应用

刘金科 韩贵琳*

(中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要 镁元素是常量元素之一,也是生物维持生命活动的重要物质之一。含镁矿物的风化产物经河流输送到达海洋,并在此过程参与生态系统的物质循环,最终通过碳酸盐沉淀重新成岩,这一过程与全球的碳循环密切相关。近年来,随着非传统金属同位素体系的不断完善,以及 MC-ICP-MS(多接收器电感耦合等离子质谱仪)的使用,镁同位素的测试精度与便利程度都有提升,镁同位素因为其广泛参与化学风化过程以及与生命活动密切相关,从而成为示踪表生环境中物质来源与各类生物地球化学过程的有效工具。因此,研究镁同位素在各类生态系统中的组成特征与分馏机理,可以帮助我们了解生态系统内发生的各类地球化学过程,进而探寻全球物质循环与气候变化规律。本文系统阐述了森林生态系统中各组分镁同位素的组成和分馏的影响因素,提出了目前森林生态系统研究存在的问题,并基于现有研究成果对未来森林生态系统中镁同位素的研究方向进行了探讨。

关键词 镁同位素; 同位素分馏; 森林生态系统

Research advances about magnesium isotope in forest ecosystems. LIU Jin-ke, HAN Guilin* (*China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China*).

Abstract: Magnesium, one of the major elements, is important substance for life-sustaining activities. The weathering products of magnesium-containing minerals are transported by river to the ocean, in which magnesium participates in ecosystem material cycling, and finally undergo re-diagenesis as carbonate precipitation. This process is closely related to global carbon cycle. Recently, with the improvement of non-traditional metal isotope systems and the use of MC-ICP-MS (multi-receiver inductively coupled plasma mass spectrometer), the accuracy and convenience of magnesium isotope analysis have been substantially improved. Magnesium plays an important role in the chemical weathering process and life activities and becomes an effective tool for tracing the material sources and various geochemical processes in the surficial environment. Therefore, studying the characteristics and fractionation mechanism of magnesium isotope can help us understand different geochemical processes occurring in the surficial ecosystem and explore the global element cycle and climate changes. This review systematically expounds the magnesium isotopes composition of various components and the controlling factors of fractionation in forest ecosystems. We also summarized the problems existing in the current forest ecosystem research and proposed the future research directions of magnesium isotope in forest ecosystems.

Key words: Mg isotope; isotopic fractionation; forest ecosystem.

镁元素常常以独立矿物、类质同象、离子吸附态等形式赋存于表生环境中(柯珊等, 2011), 并且与生物有着密切联系, 在人体中参与部分酶催化反应, 在植物体内是合成叶绿素的必需元素(汪洪等,

1999)。此外, 镁元素性质活泼, 可与大部分酸碱、非金属物质反应, 并在不同的环境中进行迁移、转化, 从而广泛参与了化学、生物地球化学过程。对镁同位素的研究主要集中于以下方向: 天体太阳系行星的研究(Galy *et al.*, 2001; Bizzarro *et al.*, 2004; Villeneuve *et al.*, 2009); 地球深部过程如岩浆作用、地幔再循环(Liu *et al.*, 2011; Su *et al.*, 2015); 表生

环境下镁同位素的分馏过程 (Tipper *et al.*, 2006a; Lara *et al.*, 2017); 碳酸盐岩形成过程与古气候分析 (Wang *et al.*, 2013; Ryu *et al.*, 2016)。

生态系统是指自然界一定的空间内,生物与环境所构成的统一整体,在此之中,生物与环境之间相互影响、相互制约(鲍尔曼, 1985)。森林生态系统是所有陆地生态系统中最重要、所占面积最大的生态系统,其中生物种类繁多、气候多样(余新晓等, 2005),也是国内外镁同位素研究的重点区域。研究表明,生态系统中镁同位素的组成受到多种因素的控制,诸如岩性、化学风化过程、气候、植物作用等(White *et al.*, 1995; Mavromatis *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016; Lara *et al.*, 2017),其中岩性是最主要的控制因素(Tipper *et al.*, 2006b)。镁同位素在岩浆活动、地壳深熔作用中没有发生显著的分馏,但在表生环境中,特别是化学风化过程中会发生显著的分馏(Li *et al.*, 2016; Shalev *et al.*, 2018),镁同位素的分馏效应与各类表生作用和生物作用有密切的联系,可以用来示踪化学和生物地球化学过程,并且镁通过风化作用与碳酸盐岩形成过程参与全球的碳循环过程。因此,研究生态系统中镁同位素组成、分馏规律对全球物质循环与气候变化至关重要。本文主要综述镁同位素在森林生态系统中的研究进展和存在的问题,并对未来森林生态系统中镁同位素的研究方向进行了展望。

1 镁同位素的分析与测试

1.1 镁同位素表示方法

镁同位素有3个稳定同位素 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 、 ^{26}Mg ,其中 ^{24}Mg 相对丰度最高达到78.992%, ^{25}Mg 与 ^{26}Mg 相对丰度分别为10.003%与11.005%,目前通常使用 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的千分偏差值表示样品与标样的差异(Rosman *et al.*, 1998; 朱祥坤等, 2013):

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

国际通用的镁同位素标准为DSM-3 (Galy *et al.*, 2003),测试样品主要使用多接收器等离子质谱仪(MC-ICP-MS)采用样品-标准间差法进行测试,测试内部精度可达0.02‰,外部精度可达0.06‰(Teng, 2017)。目前生态系统中的镁同位素研究主要集中在河流、岩石、土壤、雨水、植物等方面(Huang *et al.*, 2011; Wimpenny *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2015)。

1.2 镁元素的分离纯化

由于测试过程中的基质效应以及部分元素会对Mg同位素信号产生干扰,需要对镁元素进行分离纯化。目前主要使用离子交换树脂来去除杂质离子,但镁同位素在通过树脂时会发生显著的分馏,淋洗时发生的分馏可达到3‰,因此只有镁元素回收率必须大于95%,才能确保数据的可靠性(Galy *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2003; Teng, 2017)。运用最广泛的镁同位素分离流程为:(1)Teng等(2007)和Yang等(2009)用于处理岩石粉末样品,使用HF-HNO₃-HCl混合酸进行溶样,根据矿物的镁含量,使溶解的溶液中镁含量达10~50 μg,并使用AG1-X8阴离子树脂、AG50W-X8树脂、1 N HNO₃进行分离(Teng *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2016),此流程使用阴离子树脂,可有效将Fe、Zn等元素分离;(2)Tipper等(2008)处理自然液体样品时加入王水去除有机质,在PTFE(聚四氟乙烯)容器中加热蒸干,使用HF-HNO₃溶解固体样品,利用AG50-X12树脂与HCl进行淋洗。(3)Opfergelt等(2012, 2014)总结了测试土壤、植物、吸附态镁同位素测试方法,此方法使用烘干、添加H₂O₂的方法,去除了样品中的有机质,使用HF与HNO₃混合液进行消解,土壤样品中的Mg主要赋存在原生矿物、次生矿物、交换态中,使用醋酸铵提取吸附态镁,使用SrCl₂置换可吸附态金属后,黏土矿物(<2 μm)中Mg即为赋存在次生矿物的Mg,最后根据土壤总Mg含量可计算原生矿物中Mg含量。部分土壤中含有很高的Ti/Mg比,并且 ^{48}Ti 与 ^{50}Ti 会对 ^{24}Mg 与 ^{25}Mg 的测量产生干扰,Strandmann等(2012)使用额外的树脂管对Mg与Ti进行分离,此树脂管使用0.25 mL TRU规格的树脂,并且使用HNO₃进行淋洗。

在处理土壤(黏土)、沉积物样品时通常会使用逐级提取(SEE),因为元素活动性、生物有效性、毒性等性质取决于元素的形态,全样分析无法得到有价值的信息。处理Mg元素多使用BCR(欧盟参考物机构,现为欧盟标准测量与测试机构)方法,将样品提取顺序分为:可交换态,利用醋酸提取;可还原态(铁锰氧化物等),利用还原剂羟基氯化铵提取;可氧化态(有机物、硫化物),使用过氧化氢提取;残渣态,残留物。

1.3 镁同位素测定及注意事项

目前镁同位素测试主要分为:(1)溶液法,使用MC-ICP-MS(低分辨、中分辨)进行高精度测试,仪

器会产生较大的质量分馏 ($\sim 6\text{‰}$), 使用 SSB 方法校正, 并且必须保证样品与标样 Mg 浓度匹配 (浓度差小于 10%); 样品与标样酸浓度相同 (Teng *et al.*, 2014)。基体效应对 Mg 同位素测试也有影响, 通常要求其他离子浓度小于 Mg 浓度的 10% (Galy *et al.*, 2003)。部分同质异位素也会对测试产生干扰, 可使用中分辨降低精度, 提高分辨率或在分离流程时使用多次树脂淋洗以降低干扰。(2) 原位分析, 使用 SIMS (离子探针)、LA-MC-ICP-MS (激光多接收器电感耦合等离子质谱) 进行高空间分辨分析 (外精度约 0.2‰), 但须注意早期原位分析数据具有不一致性, 可能是因为强烈的基体效应导致 (Chaussidon *et al.*, 2017; Teng, 2017)。

2 生态系统中镁同位素的组成

近年来对于生态系统的研究 (Mavromatis *et al.*, 2014; Lara *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2018) 主要集中在以下组分: (1) 表生环境不同岩性的基岩; (2) 基岩风化产生的土壤以及土壤溶液; (3) 与岩石相互作用的地表河流与地下水; (4) 植物; (5) 大气的干湿沉降。镁同位素在各组分间会发生较大的分馏, 通常来说生态系统中发生的镁同位素分馏常伴随着化学风化和生物活动等地球化学过程。

镁元素在基岩风化过程与干湿沉降中进入生态系统, 经历各组分间相互作用后 (图 1), 进入河流或地下水, 因此河流、地下水输送物质的镁同位素组成记录着其流经生态系统中地球化学过程的信息 (图 1), 镁元素最终在海洋中以碳酸盐形式沉淀, 并保存在沉积物中。不同岩性的岩石镁同位素组成差距

很大, 如 $\Delta^{26}\text{Mg}_{(\text{硅酸盐}-\text{碳酸盐岩})} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{硅酸盐岩}} - \delta^{26}\text{Mg}_{\text{碳酸盐岩}}$ 可达到 6‰ (Teng *et al.*, 2017), 岩性被认为是控制生态系统内河水镁同位素组成主要因素, 河水的镁同位素组成也具有高度的不均一性, 而流经硅酸盐岩地区的河水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 显著高于流经碳酸盐岩地区的河水 (Tipper *et al.*, 2006b; Brenot *et al.*, 2008)。而土壤、土壤溶液的镁同位素组成与化学风化密切相关, 在原生矿物溶解、次生矿物形成过程中都会发生较大的镁同位素分馏, 镁元素是植物进行光合作用必须的营养元素, 植物从土壤优先吸收 ^{26}Mg , 并且在植物体内不同器官之间也有显著的分馏, 因此镁同位素是研究表生环境中风化作用与生物地球化学过程良好的示踪剂。

2.1 生态系统中镁同位素的组成与分馏机制

本文收集了已发表的森林生态系统内镁同位素组成的部分数据 (图 2), 现代海水具有相对均一的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值 (-0.83‰ ; Foster *et al.*, 2013), 而森林生态系统中雨水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值通常较低 ($-0.57\text{‰} \sim -1.59\text{‰}$; Tipper *et al.*, 2012a; Mavromatis *et al.*, 2014), 低于海水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值。通常认为海水是输入森林生态系统雨水的重要来源, 降雨的镁同位素组成同时还受到风尘颗粒的影响, 并最终由海水和风尘颗粒的混合比例所决定 (Donget *et al.*, 2017)。

研究表明, 同研究区内基岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值变化范围很大, 硅酸盐岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-0.86\text{‰} \sim 0.27\text{‰}$ (地幔橄榄岩可达 -1‰ ; Young *et al.*, 2004; Tipper *et al.*, 2006b); 页岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-0.27\text{‰} \sim 0.49\text{‰}$ (Li *et al.*, 2016)。灰岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 平均值约为 -3.5‰ , 而白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 平均值为 -1.75‰ (Geske *et al.*, 2015; Dong

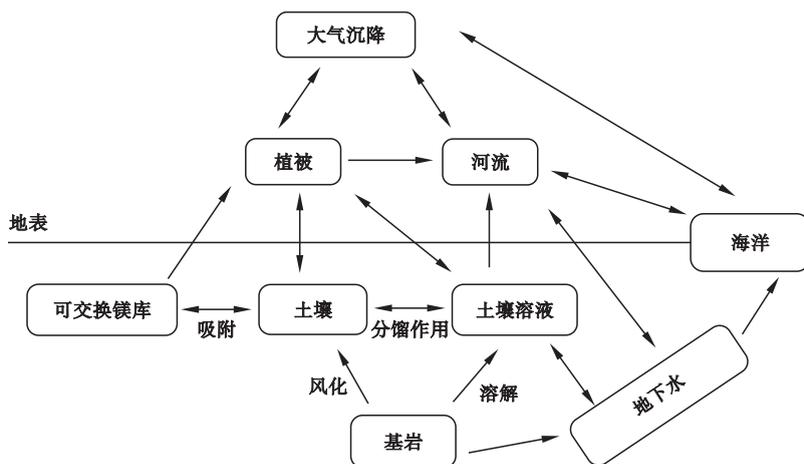


图 1 森林生态系统中镁元素迁移过程

Fig.1 Model of magnesium cycling in the forest ecosystem

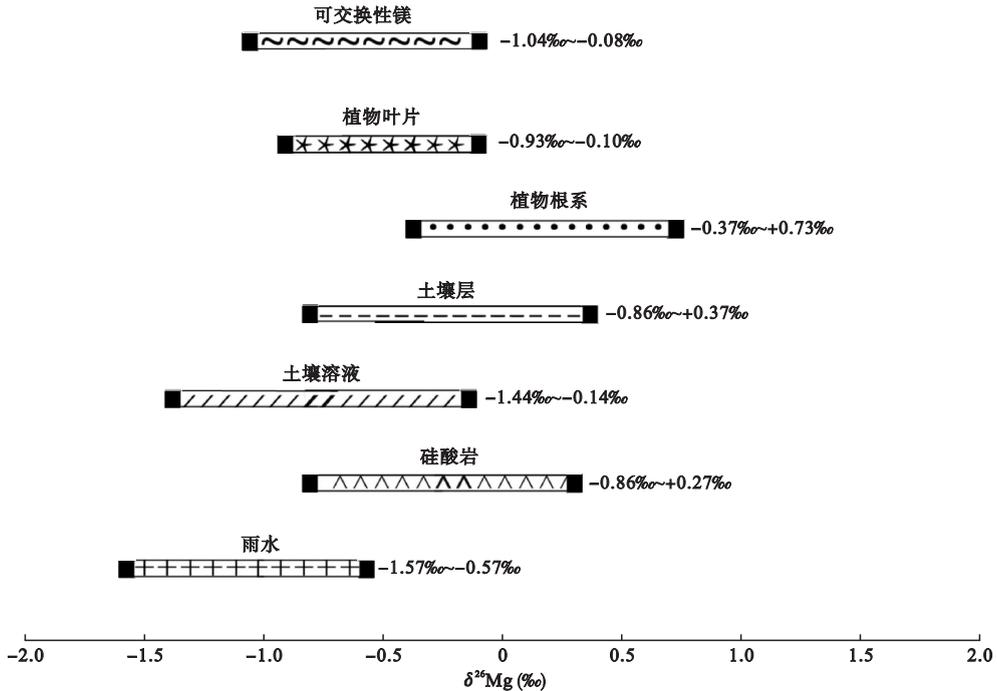


图2 森林生态系统中镁同位素组成 ($\delta^{26}\text{Mg}$)

Fig.2 Magnesium isotopic compositions of forest ecosystems

数据源自 (Tipper *et al.*, 2006a, 2006b; Bolou-Bi *et al.*, 2010, 2012, 2016; Opfergelt *et al.*, 2012; Mavromatis *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2015; Lara *et al.*, 2017; Uhlig *et al.*, 2017)。

et al., 2017), 而海水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 -0.83‰ , 表明碳酸盐岩在海洋中形成时发生显著的分馏, 这一点也得到了实验模拟的证明, 目前对于方解石沉淀实验采用以下三种方法研究: (1) 自由沉淀法 (free-drift method or satrometer system); (2) 恒定条件法 (pumping or constant-addition method); (3) CO_2 扩散法 (CO_2 diffusion method) (Wang *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2013)。研究结果表明, 固相总是富集 ^{24}Mg , $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{方解石-溶液}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{方解石}} - \delta^{26}\text{Mg}_{\text{溶液}}$ 可以达 -3‰ 左右, 并且受到 pH、温度、溶解度、Ca/Mg 浓度的影响 (Li *et al.*, 2012; Saulnier *et al.*, 2012; Seanger *et al.*, 2014)。Rustad 等 (2010) 通过电子层模型计算表明方解石、菱镁矿的 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 在矿物相与流体相交换的平衡常数为负数, 说明 ^{26}Mg 富集在溶液相。然而根据理论计算的分馏常数与实验结果间还存在一定差距, 这一方面可能是理论结算存在一些问题, 如估算的生成物的热力学参数存在误差、元素占据碳酸盐不同的结合位点等, 另一方面可能受到了界面动力学效应影响, 如表面捕获、界面生长等 (Watson, 1996; Depaolo, 2011; Seanger *et al.*, 2014)。

河流是陆地物质输送至海洋的主要途径, 可以记录其流经流域的岩性、化学作用、生物作用, 因此

对流经森林生态系统中各类河流的研究是十分必要的。Tipper 等 (2006b) 总结了全球流经不同岩性控制区大小河流镁同位素组成, 认为河流中镁同位素组成受到岩性、风化的双重控制, 流经碳酸盐岩地区河流的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 比碳酸盐岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 高约 0.8‰ , 而流经硅酸盐岩地区河流的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 比硅酸盐岩平均 $\delta^{26}\text{Mg}$ 低约 0.4‰ 。据前人数据表明, 在碳酸盐岩溶解以及各类变质作用中镁同位素基本不分馏 (Geske *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2014); Wimpenny 等 (2010) 通过实验已经证明, 在镁橄榄石溶解时会优先释放轻的 ^{24}Mg ; Ryu 等 (2016) 模拟不同温度、pH 条件下溶解黑云母, 发现淋洗液总是富集轻的 ^{24}Mg , 可能与不同镁同位素组成矿物的溶解顺序有关。

土壤、土壤溶液、可交换性镁的镁同位素组成与基岩的风化过程密不可分, 同时受到了湿沉降的影响 (Opfergelt *et al.*, 2012), 并且可交换性镁与土壤溶液的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 比土壤的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 低 (图 2), 土壤层中含有风化产生具有较高 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的次生矿物 (Lara *et al.*, 2017), 主要原因是离子吸附与化学风化过程中发生的分馏效应。土壤中黏土矿物对金属离子有强的吸附性, Wimpenny 等 (2014) 通过用酸淋洗一组伊利石、蒙脱石和高岭石黏土矿物的实验发现剩

余黏土矿物的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 上升了 $0.2\text{‰} \sim 1.6\text{‰}$, 表明吸附在黏土矿物表面的 Mg 相对于黏土矿物晶格中的 Mg 富集 ^{24}Mg , 镁主要进入次生矿物的层间或被表面电荷所吸附。而土壤中交换态 Mg 与土壤溶液之间也会因为 Mg-O 键能强弱不同发生分馏, 相对于土壤溶液, 吸附态 Mg 富集 ^{26}Mg (Huang *et al.*, 2012; Strandmann *et al.*, 2012)。而土壤的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 也受到基岩风化产生次生矿物过程的影响, Wimpenny 等 (2014) 合成了水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 固相总是富集 ^{26}Mg , 而相应的土壤溶液总是相对富集较轻的 ^{24}Mg , 次生矿物富集 ^{26}Mg 与广泛的野外数据相一致 (Tipper *et al.*, 2012a; Mavromatis *et al.*, 2014; Opfergelt *et al.*, 2014)。

植物吸收土壤内营养物质, 并且其凋零物会进入河流、土壤 (图 1), 在此过程中发生镁同位素分馏。实验结果表明, 高等植物通过根部优先吸收 ^{26}Mg , 并且根、树干部分的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 要大于叶、枝芽部分, 这可能与营养物质在植物内运移与叶部叶绿素合成的消耗有关 (Black *et al.*, 2008; Bolou-Bi *et al.*, 2010)。Bolou-Bi 等 (2010) 在营养液上培养了小麦和三叶草, 发现高等植物在生长过程中相对于营养液明显富集 ^{26}Mg , 其中根部相对叶更富集 ^{26}Mg 。其中 $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{小麦-营养液}} = 0.26\text{‰} \sim 0.72\text{‰}$, $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{三叶草-营养液}} = 0.41\text{‰} \sim 1.05\text{‰}$ 。同时, 根占生物量的比率越高, 植物的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值越大, 表明根部吸收营养物质时优先吸收 ^{26}Mg 。Heijden 等 (2015) 利用示踪剂探究植物吸收营养物质, 植物吸收的主要来源是凋零物层, 而在土壤深部 ($> 70 \text{ cm}$) 几乎不发生摄取。目前, 植物对生态系统镁同位素组成的影响大小还存在争议, 部分研究发现植物与表层土壤溶液并未发现明显的分馏效应 (Lara *et al.*, 2017) 或是对土壤的镁同位素组成影响很小 (Mavromatis *et al.*, 2014), 但是部分研究认为, 植物对生态系统其他组分镁同位素变化有很大影响 (Bolou-Bi *et al.*, 2012, 2016)。Uhlig 等 (2017) 认为, 植物是连接土壤、河流的重要部分, 其凋零物对河流 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的变化的贡献不可忽视, 但是对土壤、土壤溶液的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 影响有限。

2.2 森林生态系统中镁同位素组成

本文以 3 个具体的森林生态系统为例, 通过分析其不同组分的镁同位素组成, 结合镁同位素的分馏机制, 探究镁同位素的组成规律。Mavromatis 等 (2014) 收集了中西伯利亚科切丘姆河流域内河流、植被、土壤、降水的镁同位素数据, 其中流域中河水

的镁同位素组成具有明显的季节性变化, 在流域内的 2 条河流河水冬季的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 平均为 -1.1‰ 与 -0.7‰ , 而夏季变为 -0.7‰ 与 -0.5‰ , 在其他的硅酸盐岩控制的河流中也出现了相似的季节性变化, 这表明河流的镁同位素组成可能受到多种物源的影响, 诸如次生矿物的形成、地下水的补给等。不同季节间物源贡献比例的变化导致了河水中镁同位素组成的变化。落叶松是主要的地表植被, 其树枝、树根的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 -0.3‰ , 而树叶的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-0.51\text{‰} \sim -0.28\text{‰}$ 。土壤层的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-0.51\text{‰} \sim -0.09\text{‰}$, 土壤溶液相对于土壤表现出低的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 $-0.63\text{‰} \sim -0.38\text{‰}$, 并且越接近地表, 风化作用越强, 黏土组分与土壤溶液的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 也越大。根据 Pokrovsky 等 (2005) 的研究, 科切丘姆河流域内风化产生的次生矿物晶格中并没有镁, 而土壤中的镁主要赋存在交换态中, 因此可交换性镁的吸附过程是控制土壤、土壤溶液的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 变化的原因。Huang 等 (2012) 研究表明, ^{26}Mg 在高岭石等次生矿物表面优先被吸附以及解吸作用 (类似树脂吸附过程), 可能是控制土壤中 $\delta^{26}\text{Mg}$ 变化的主要原因, 并且镁同位素在土壤溶液与黏土矿物之间发生分馏, 因为镁在矿物表面形成络合物的 Mg-O 键能大于水中络合物, 因此相对于土壤溶液富集重的 ^{26}Mg , 这也能很好地解释相同深度土壤的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 总是比土壤溶液要大。

Lara 等 (2017) 研究位于波多黎各的 Luquillo 山脉内各组分镁同位素的组成规律, 其中土壤溶液的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-0.87\text{‰} \sim -0.22\text{‰}$, 并且随深度增加, 其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 也会增加, 风化作用强的地表土壤溶液 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 -0.87‰ , 而基岩层附近土壤溶液的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值略低于基岩, 到达了 -0.22‰ , Lara 根据氯平衡计算, 表层土壤溶液的主要来源是雨水, 土壤风化层的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-0.37\text{‰} \sim -0.07\text{‰}$, 风化层的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 随着深度增加逐渐减小, 但是始终高于基岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值, 此风化面中的次生矿物为晶格中含 Mg 的绿泥石, 这也与次生矿物富集重的镁同位素相一致。而地表植被的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 -0.72‰ , 与表层土壤溶液 $\delta^{26}\text{Mg}$ 相近, 并没有发生显著的分馏。

Bolou-Bi 等 (2012) 总结了法国孚日山脉生态系统内各组分镁同位素组成数据, 此地降雨的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 -0.63‰ , 略重于海洋的镁同位素组成, 可能与硅酸盐岩风尘颗粒与海水的混合作用有关 (Probst *et al.*, 2000)。当地植被主要为云杉树与毛草, 近十

年来其平均 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-0.32\text{‰} \sim -0.41\text{‰}$ (Aerts *et al.*, 1993), 比雨水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 高 0.3‰ , 比表层可交换性镁高 0.2‰ , 这表现出植物优先吸收 ^{26}Mg , 并且从根部到其他部位镁同位素组成出现明显降低, 云杉树根部 $\delta^{26}\text{Mg}$ 比针叶高了 1.16‰ , 并且针叶处的镁含量与 $\delta^{26}\text{Mg}$ 随年龄的增长出现明显降低趋势, 这是因为植物会从老器官向新器官输送营养物质, 并且 ^{26}Mg 倾向于与生长中的器官结合 (Black *et al.*, 2008)。

通过对以上数据总结发现: (1) 土壤剖面中的镁同位素组成受到基岩、次生矿物控制, 同时也受到土壤中可交换性镁的吸附作用的影响; (2) 土壤溶液、孔隙水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 与深度正相关, 受到大气沉降、基岩溶解的影响, 并且与土壤矿物之间发生分馏, 土壤溶液、孔隙水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值通常小于土壤; (3) 植被通常相对表层土壤溶液富集 ^{26}Mg , 植被的根部是主要的吸收器官, 并且植物内部根与树叶之间也发生分馏, 通常树叶的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值低于树干与根部的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值。

2.3 森林生态系统中镁同位素的应用

森林生态系统通常经过高度演替, 其土壤(风化层)发育较为完善, 风化层受是生态系统各组分共同作用的地带, 通过对其风化剖面 Mg 同位素的研究可以了解生态系统发育过程中发生的地球化学作用。Lara 等 (2017) 根据风化层的化学蚀变指数 (CIA) 将风化层的发育程度分为三个阶段, 与森林生态系统各组分 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的变化联系起来: (1) $\text{CIA} < 20$ 时, 化学风化作用初始, 基岩层基本未被风化, 因此风化层的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 与基岩层相似, 原生矿物的溶解是控制河流中 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的关键因素 (Tipper *et al.*, 2012b; Trostle *et al.*, 2014); (2) $50 < \text{CIA} < 80$, 风化层中主要由黏土矿物、氧化物组成, 次生矿物形成时富集 ^{26}Mg , 导致土壤溶液中 $\delta^{26}\text{Mg}$ 降低, 并最终影响河流的镁同位素组成 (Opfergelt *et al.*, 2012); (3) $\text{CIA} > 80$, 岩层被高度风化, 风化层的阳离子交换能力很低 (Liu *et al.*, 2014; Dessert *et al.*, 2015), 镁元素在土壤风化层中含量极少, Mg 主要吸附在黏土矿物表面或进入其晶格中, 这一过程伴随着 ^{26}Mg 的富集, 因此风化层中 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值很高, Uhlig 等 (2017) 提出利用镁含量与镁同位素组成估算植被和土壤微生物从风化产物中吸收营养物质的模型, 以确定营养物质流入、流出生态系统的通量。

3 结语

表生环境中镁元素的储库及同位素的组成、变

化的研究已基本完善, 也初步解释了生态系统中镁同位素发生分馏的过程, 前人的研究阐明了: (1) 生态系统内风化作用、生物活动常伴随着镁同位素的分馏; (2) 不同岩性岩石镁同位素组成变化较大, 并通过风化作用控制了河水中的镁同位素组成; (3) 原生矿物的溶解、次生矿物的形成、可交换态的吸附作用是控制土壤中 Mg 同位素的主要过程; (4) 植被与土壤微生物参与土壤内的物质循环, 其优先吸收 ^{26}Mg , 并且在生物体内因为生命活动镁同位素也会产生分馏; (5) 雨水的镁同位素组成由海水与岩石的风尘颗粒混合决定。

通过研究镁同位素组成变化、分馏过程可以认识生态系统的演化过程与物质循环。但也存在一些问题: (1) 部分实验数据、野外数据间有出入, 现有模型并不能很好地解释镁同位素分馏过程, 诸如黏土矿物吸附作用产生的分馏效应, 植被对土壤镁同位素组成影响大小等; (2) 缺乏大型生态系统的系统性研究, 尚未能将跨地区的物质迁移与镁同位素数据以定量的形式耦合; (3) 缺乏人类活动如农业生产、城市化进程对生态系统中镁同位素影响的研究。

镁元素化学性质活泼, 广泛参与自然界中的化学反应, 同时也是植物生长必需的营养元素, 笔者认为未来生态系统内镁同位素研究的重点可以集中在 (1) 风化过程中镁同位素分馏机制; (2) 探究不同生物对镁吸收利用时发生的分馏作用; (3) 人类活动, 诸如农业生产、工业排放对镁同位素组成的影响; (4) 生态系统中物质进出通量、生态系统发育过程中镁同位素的变化。利用镁同位素在全球物质迁移、循环过程中发生的分馏作用, 可以示踪各类地球化学过程, 进而认识全球碳循环、气候变化、营养物质的地球化学循环过程等, 同时还可以为预测未来全球气候变化提供有力证据。

参考文献

- 鲍尔曼. 1985. 森林生态系统的格局与过程. 北京: 科学出版社.
- 柯珊, 刘盛遨, 李王晔, 等. 2011. 镁同位素地球化学研究新进展及其应用. 岩石学报, **27**(2): 383-397.
- 汪洪, 褚天铎. 1999. 植物镁素营养的研究进展. 植物学报, **16**(3): 245-250.
- 余新晓, 鲁绍伟, 靳芳. 2005. 中国森林生态系统服务功能价值评估. 生态学报, **25**(8): 2096-2102.
- 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 等. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. 矿物岩石地球化学通报, **32**(6): 651-688.

- Aerts R, Heil G. 1993. Biomass and Nutrient Dynamics of Dominant Plant Species from Heathlands. Netherlands: Springer.
- Bizzarro M, Baker JA, Haack H. 2004. Corrigendum: Mg isotope evidence for contemporaneous formation of chondrules and refractory inclusions. *Nature*, **431**: 275–278.
- Black JR, Epstein E, Rains WD, et al. 2008. Magnesium-isotope fractionation during plant growth. *Environmental Science & Technology*, **42**: 7831–7836.
- Bolou-Bi BE, Dambrine E, Angeli N, et al. 2016. Magnesium isotope variations to trace liming input to terrestrial ecosystems: A case study in the Vosges mountains. *Journal of Environmental Quality*, **45**: 276.
- Bolou-Bi BE, Poszwa A, Leyval C, et al. 2010. Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: 2523–2537.
- Bolou-Bi BE, Vigier N, Poszwa A, et al. 2012. Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **87**: 341–355.
- Brenot A, Cloquet C, Vigier N, et al. 2008. Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle river basin, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**: 5070–5089.
- Chaussidon M, Deng Z, Villeneuve J, et al. 2017. In situ analysis of non-traditional isotopes by SIMS and LA-MC-ICP-MS: Key aspects and the example of Mg isotopes in olivines and silicate glasses. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **82**: 127–163.
- Chang V, Makishima A, Belshaw NS, et al. 2003. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**: 296–301.
- Dessert C, Lajeunesse E, Lloret E, et al. 2015. Controls on chemical weathering on a mountainous volcanic tropical island: Guadeloupe (French West Indies). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **171**: 216–237.
- Depaolo DJ. 2011. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**: 1039–1056.
- Dong A, Han G. 2017. A review of magnesium isotope system in rivers. *Advances in Earth Science*, **32**: 800–809.
- Foster GL, Pogge SPAE, Rae JWB. 2013. Boron and magnesium isotopic composition of seawater. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **11**: 10.1029/2010GC003201.
- Galy A, Belshaw NS, Halicz L, et al. 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, **208**: 89–98.
- Galy A, Bar-Matthews M, Halicz L, et al. 2002. Mg isotopic composition of carbonate: Insight from speleothem formation. *Earth & Planetary Science Letters*, **201**: 105–115.
- Galy A, Yoffe O, Janney PE, et al. 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**: 1352–1356.
- Geske A, Goldstein R, Mavromatis V, et al. 2015. The magnesium isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$) signature of dolomites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **149**: 131–151.
- Geske A, Zorlu J, Richter DK, et al. 2012. 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. *Chemical Geology*, **332–333**: 45–64.
- Heijden GVD, Dambrine E, Pollier B, et al. 2015. Mg and Ca uptake by roots in relation to depth and allocation to aboveground tissues: Results from an isotopic labeling study in a beech forest on base-poor soil. *Biogeochemistry*, **122**: 375–393.
- Huang K, Teng F, Wei G, et al. 2012. Adsorption and desorption controlled magnesium isotope fractionation during extreme weathering of basalt in Hainan Island, China. *Earth & Planetary Science Letters*, **s 359–360**: 73–83.
- Huang K, Teng F, Ma J, et al. 2011. Magnesium isotope fractionation during extreme weathering of basalt controlled by clay mineral formation. *American Geophysical Union: Fall Meeting 2011 Abstract*, **22**: 597–598.
- Lara MC, Buss HL, Strandmann PAEPV, et al. 2017. The influence of critical zone processes on the Mg isotope budget in a tropical, highly weathered andesitic catchment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **202**: 77–100.
- Liu S, Teng F, Yang W, et al. 2011. High-temperature inter-mineral magnesium isotope fractionation in mantle xenoliths from the North China craton. *Earth & Planetary Science Letters*, **308**: 131–140.
- Liu X, Teng F, Rudnick RL, et al. 2014. Massive magnesium depletion and isotope fractionation in weathered basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **135**: 336–349.
- Li W, Chakraborty S, Beard BL, et al. 2012. Magnesium isotope fractionation during precipitation of inorganic calcite under laboratory conditions. *Earth & Planetary Science Letters*, **333–334**: 304–316.
- Li W, Teng F, Ke S, et al. 2016. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **101**: 243–252.
- Ma L, Teng F, Jin L, et al. 2015. Magnesium isotope fractionation during shale weathering in the Shale Hills Critical Zone Observatory: Accumulation of light Mg isotopes in soils by clay mineral transformation. *Chemical Geology*, **397**: 37–50.
- Mavromatis V, Prokushkin AS, Pokrovsky OS, et al. 2014. Magnesium isotopes in permafrost-dominated Central Siberian larch forest watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **147**: 76–89.
- Opfergelt S, Burton KW, Georg RB, et al. 2014. Magnesium retention on the soil exchange complex controlling Mg iso-

- tope variations in soils, soil solutions and vegetation in volcanic soils, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **125**: 110–130.
- Opfergelt S, Georg RB, Delvaux B, *et al.* 2012. Mechanisms of magnesium isotope fractionation in volcanic soil weathering sequences, Guadeloupe. *Earth & Planetary Science Letters*, **341–344**: 176–185.
- Probst A, Gh'Mari AE, Aubert D, *et al.* 2000. Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology*, **170**: 203–219.
- Pokrovsky OS, Schott J, Kudryavtzev DI, *et al.* 2005. Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**: 5659–5680.
- Rosman KJR, Taylor PDP. 1998. Isotopic Compositions of the Elements 1997. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, **27**: 1275–1287.
- Rustad JR, Casey WH, Yin Q, *et al.* 2010. Isotopic fractionation of $Mg^{2+}(aq)$, $Ca^{2+}(aq)$, and $Fe^{2+}(aq)$ with carbonate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: 6301–6323.
- Ryu JS, Vigier N, Decarreau A, *et al.* 2016. Experimental investigation of Mg isotope fractionation during mineral dissolution and clay formation. *Chemical Geology*, **445**: 135–145.
- Saulnier S, Rollion-Bard C, Vigier N, *et al.* 2012. Mg isotope fractionation during calcite precipitation: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **91**: 75–91.
- Saenger C, Wang Z. 2014. Magnesium isotope fractionation in biogenic and abiogenic carbonates: Implications for paleo-environmental proxies. *Quaternary Science Reviews*, **90**: 1–21.
- Shalev N, Farkaš J, Fietzke J, *et al.* 2018. Mg isotope inter-laboratory comparison of reference materials from earth-surface low-temperature environments. *Geostandards & Geoanalytical Research*, **42**: 205–221.
- Su B, Teng F, Hu Y, *et al.* 2015. Iron and magnesium isotope fractionation in oceanic lithosphere and sub-arc mantle: Perspectives from ophiolites. *Earth & Planetary Science Letters*, **430**: 523–532.
- Strandmann PAEPV, Opfergelt S, Lai Y, *et al.* 2012. Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in Iceland. *Earth & Planetary Science Letters*, **339–340**: 11–23.
- Tang L, Ying R, Jiang D, *et al.* 2013. Impaired leaf CO_2 diffusion mediates Cd-induced inhibition of photosynthesis in the Zn/Cd hyperaccumulator *Picris divaricata*. *Plant Physiology & Biochemistry*, **73**: 70–76.
- Teng F. 2017. Magnesium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **82**: 219–287.
- Teng F, Li W, Rudnick RL, *et al.* 2010. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. *Earth & Planetary Science Letters*, **300**: 63–71.
- Teng F, Wadhwa M, Helz RT. 2007. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **261**: 84–92.
- Teng F, Yang W. 2014. Comparison of factors affecting the accuracy of high-precision magnesium isotope analysis by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **28**: 19–24.
- Tipper ET, Calmels D, Gaillardet J, *et al.* 2012b. 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. *Earth & Planetary Science Letters*, **333–334**: 35–45.
- Tipper ET, Louvat P, Capmas F, *et al.* 2008. Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method. *Chemical Geology*, **257**: 65–75.
- Tipper ET, Lemarchand E, Hindshaw RS, *et al.* 2012a. Seasonal sensitivity of weathering processes: Hints from magnesium isotopes in a glacial stream. *Chemical Geology*, **312–313**: 80–92.
- Tipper ET, Galy A, Bickle MJ. 2006a. Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle. *Earth & Planetary Science Letters*, **247**: 267–279.
- Tipper ET, Galy A, Gaillardet J, *et al.* 2006b. The magnesium isotope budget of the modern ocean: Constraints from riverine magnesium isotope ratios. *Earth & Planetary Science Letters*, **250**: 241–253.
- Trostle K, Derry L, Vigier N, *et al.* 2014. Magnesium isotope fractionation during arid pedogenesis on the island of Hawaii (USA). *Procedia Earth & Planetary Science*, **10**: 243–248.
- Uhlig D, Schuessler JA, Bouchez J, *et al.* 2017. Quantifying nutrient uptake as driver of rock weathering in forest ecosystems by magnesium stable isotopes. *Biogeosciences Discussions*, **14**: 1–28.
- Villeneuve J, Chaussidon M, Libourel G. 2009. Homogeneous distribution of ^{26}Al in the solar system from the Mg isotopic composition of chondrules. *Science*, **325**: 985–988.
- Wang Z, Hu P, Gaetani G, *et al.* 2013. Experimental calibration of Mg isotope fractionation between aragonite and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **102**: 113–123.
- Wang S, Teng F, Rudnick RL, *et al.* 2015. The behavior of magnesium isotopes in low-grade metamorphosed mudrocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **165**: 435–448.
- Watson EB. 1996. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 5013–5020.
- White AF, Blum AE. 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 1729–1747.
- Wimpenny J, Burton KW, James RH, *et al.* 2011. The beha-

- viour of magnesium and its isotopes during glacial weathering in an ancient shield terrain in West Greenland. *Earth & Planetary Science Letters*, **304**: 260–269.
- Wimpenny J, Colla CA, Yin QZ, *et al.* 2014. Investigating the behaviour of Mg isotopes during the formation of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **128**: 178–194.
- Wimpenny J, Gislason SR, James RH, *et al.* 2010. The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: 5259–5279.
- Young ED, Galy A. 2004. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **55**: 197–230.
- Yang W, Teng F, Zhang H. 2009. Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: A case study of peridotite xenoliths from the North China craton. *Earth & Planetary Science Letters*, **288**: 475–482.
- Zhang H, Jiang X, Wan L, *et al.* 2018. Fractionation of Mg isotopes by clay formation and calcite precipitation in groundwater with long residence times in a sandstone aquifer, Ordos Basin, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **237**: 261–274.
-
- 作者简介 刘金科,男,1997年生,主要从事环境地球化学研究。E-mail: liujinke@cugb.edu.cn
责任编辑 魏中青
-