

白云岩 Mg 同位素特征及其在岛屿-盆地研究中的进展

许红^{1,2,3*} 闫琢玉^{4,5,6*} 付和平⁷ 王修齐^{2,5} 苏大鹏^{2*}

1. 长江大学, 湖北 武汉 434100
2. 国土资源部青岛海洋地质研究所, 山东青岛 266237
3. 自然资源部第一海洋研究所, 山东青岛 266061
4. 中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 天津 300450
5. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 湖北 武汉 430074
6. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074
7. 中国石油长庆油田分公司, 陕西西安 710016

摘要: 白云岩发现 233 年至今, 仍然还是基础研究前沿。Mg 同位素作为白云岩形成的关键同位素, 已在白云岩问题研究中异军突起, 发展成新的热点。本文简介了地质储库中镁和 Mg 同位素特征, 分馏、镁循环和生物成因 Mg 同位素特征研究的进展。采集西沙群岛新近纪成礁以来白云岩岩心开展 Mg 同位素测试, 探讨白云岩 Mg 同位素与流体方向、地层层序的特征, 以中国西部沉积盆地油气勘探深层-超深层白云岩 Mg 同位素储层研究为例, 简介了针对深层 Mg 同位素特征开展储层评价的结论, Mg 同位素研究在古海洋重建、全球大陆、海洋和地球内部镁储库及镁循环等领域的相关进展, 推进了白云岩前沿问题讨论的进程, 强化了对于白云岩形成和机制研究的理解。

关键词: Mg 同位素特征; 白云岩 Mg 同位素分馏; 地质储库 Mg 同位素; 西沙群岛白云岩 Mg 同位素; 沉积盆地白云岩 Mg 同位素

中图分类号: P597

收稿日期: 2024-10-12

Characterization of Mg isotopes in dolomites and advances in island-basin studies

Xu Hong^{1,2,3*} YAN Zhuoyu^{4,5,6*} FU Heping⁷ WANG Xiuqi^{2,5} SU Dapeng^{2*}

1. Yangtze University, Hubei Wuhan 434100, China
2. Qingdao Institute of Marine Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao Shandong 266237, China
3. First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao Shandong 266061, China
4. Engineering Technology Branch, CNOOC Energy Development Co., LTD., Tianjin 300450, China
5. China University of Geosciences (Wuhan), Hubei Wuhan 430074, China
6. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Hubei Wuhan 430074, China
7. Petrochina Changqing Oilfield Company, Xi 'an 710016, China

许红、闫琢玉: 双第一作者。通讯作者: 苏大鹏

作者简介: 许红 (1957-), 男, 博士, 研究员, 主要从事油气地质调查与资源勘探评价及海洋生物礁成因研究工作。E-mail: qdxhong@163.com。

作者简介: 闫琢玉 (1991-), 男, 在读硕士, 高级工程师, 主要从事油气田储层微观评价及勘探开发综合研究。E-mail: yanzhy3@cnooc.com.cn, 0009-0003-0362-1857。

Abstract: Since the discovery of dolomite 233 years ago, it is still the forefront of basic research. Mg isotope, as a key isotope in the formation of dolomite, has become a new hotspot in the study of dolomite. The research progress on the characteristics of magnesium and magnesium isotopes in geological storage, fractionation, magnesium cycling and biogenic magnesium isotopes are briefly reviewed. The characteristics of Mg isotope, fluid direction and stratigraphic sequence in dolomite cores collected from Xisha Islands since Neogene reef were studied. Taking the study of deep-deep and ultra-deep dolomite magnesium isotope reservoirs for oil and gas exploration in sedimentary basins in western China as an example, this paper briefly introduces the evaluation results of magnesium isotope study. Progress has been made in the study of magnesium isotopes in the fields of paleo-ocean reconstruction, global continents, ocean and earth interior magnesium storage and magnesium cycling, which has promoted the discussion of frontier issues of dolomite, and strengthened the understanding of dolomite formation and mechanism.

Key words: Magnesium isotope characteristics; Dolomite magnesium isotope fractionation; Mg isotope in geological reservoir; Magnesium isotope in dolomite of Xisha Islands; Magnesium isotope of dolomite in sedimentary basin

0 引言

白云岩是地球系统碳酸盐岩两大岩石类型之一，自1791年发现至今233年^[1-2]，先后提出了数十种机制和模式，至今却仍为地球科学难题，形成著名的白云岩问题。白云岩形成和白云化作用及机制与海平面变化具有广泛的联系^[3]，并贯穿于显生宙。通过海水中最初的碳酸钙矿物成分^[4-5]、海水化学^[6]和大气二氧化碳分压水平^[7]的研究，发现白云岩Mg同位素变化的过程和结果蕴含地球长期气候和环境改变的重要线索^[8]。作为水岩相互作用过程新的示踪剂，白云岩Mg同位素的分馏特征，为解释白云石Mg同位素的变化提供了线索。

海水Mg/Ca比值在显生宙长期变化的原因仍然存在争议，一些研究者认为，它由白云石形成强度的变化决定^[9-10]，也有人认为主要受大洋中脊热液活动强度变化的影响^[11-12]。如果把大洋中脊热液活动期白云化作用和水—岩相互作用产生的Mg同位素进行对比，即能表征显生宙海水Mg/Ca比值的长期变化，在地质时间尺度上，重建全球Mg循环^[13-19]。

Mg同位素之间存在较大的相对质量差， $\delta^{26}\text{Mg}$ 和 $\delta^{24}\text{Mg}$ 之间的质量差可达8‰。在220℃、160℃、130℃条件下的白云岩+水溶液合成实验中，发现白云岩沉淀的显著Mg同位素分馏^[22]；因此，很多地质过程中Mg同位素的显著质量分馏可表征这种巨大的质量差。通过不同白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 特征讨论^[20]，能够揭示成岩流体Mg同位素组成对白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的影响^[17-18]，反映 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的来源和白云化作用的过程，并示踪白云石形成的流体性质、来源和特征^[16-18,21]。因此，Mg同位素研究被誉为白云石问题研究潜在的地球化学“示踪剂”。

尽管并不缺乏白云岩问题研究的方法和技术，但作为白云岩问题研究的新兴地球化学工具，Mg含量与Mg同位素研究正在助力和显著推动白云岩问题研究的进程。本文选择岛屿新近纪白云岩和西部沉积盆地古老白云岩油气储层最新Mg同位素研究成果完成对比研究。前者，尽管被誉为白云岩问题研究最好的天然实验室和基础理论研究前沿，镁同位素研究却被长期忽视，是研究薄弱环节也是本文亟待深入探讨的领域。后者，已经催生对于深层白云岩储层特征研究和在勘探中获得实际应用的一批新成果，亟待进一步针对镁同位素的应用推动。

因此，二者Mg同位素特征和现状研究既具有理论价值，也对万米超深层白云岩优质油气储层Mg同位素示踪白云化流体迁移路径，划分盆地厚层白云岩储层和储层评价等具有实际意义^[22]，并可为油气勘探决策提供理论支持。

1 白云岩与Mg同位素：理论、测试和应用

1.1 白云岩与Mg同位素

白云岩之所以不同于灰岩，在于它的晶格中钙镁离子成层排列^[23]，可见镁元素是组成白云石的关键核心元素。事实上，镁有三个稳定同位素：²⁴Mg、²⁵Mg和²⁶Mg，相对丰度分别为78.99%、10.00%和11.01%^[24]。比较岩浆岩和地幔岩，沉积岩中白云岩Mg同位素质量较轻且变化范围较大： $\delta^{26}\text{Mg} = -4.84\text{‰} \sim -1.00\text{‰}$ ^[13,16,25-26]，不同的时代及地区具有不同的Mg同位素组成：喜马拉雅地区新生代白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 $-2.29\text{‰} \sim -1.09\text{‰}$ ^[27]；富方解石碳酸盐岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 是 $-5.57\text{‰} \sim -1.04\text{‰}$ ，富白云石碳酸盐岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 是 $-3.25\text{‰} \sim -0.38\text{‰}$ ，在洞穴沉积物中， $\delta^{26}\text{Mg}$ 是 $-5.14\text{‰} \sim -1.42\text{‰}$ ^[28]；钟乳石的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 则是 $-4.84\text{‰} \sim -2.59\text{‰}$ ^[13,25,27]。

地球中的Mg绝大多数（>99%）存在于地幔之中，也是地幔矿物橄榄石和辉石的主要元素。深部地壳中的Mg主要富集于辉石、角闪石中；上地壳中的Mg则存在于云母、角闪石中。同时也是大洋玄武岩的主要组分。水圈中的Mg是主要元素：河流水的Mg含量变化从几十 $\mu\text{mol/L}$ 到 4847 $\mu\text{mol/L}$ ^[26]；Mg在海水中分布比较均匀，浓度约为 53000 $\mu\text{mol/L}$ ， $\delta^{26}\text{Mg}$ 的均值为 $-0.83\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$ ^[13,25,29-30]。

1.2 Mg同位素测试

本节分两个部分简介Mg同位素测试标样、测试方法和样品分离纯化。

1.2.1 Mg同位素质谱精确测试方法

Mg同位素的精确测量是Mg同位素地球化学研究前提。热电离质谱法（TIMS）、多接收电感耦合等离子体质谱法（MC-ICP-MS）和激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱法（LA-MC-ICP-MS）是目前广为应用的3种Mg同位素高精度测试方法。

TIMS法在早期普遍应用，但耗时长，分析精度仅能达到1‰~2‰，现已被弃用。Galy等^[36]首次使用MC-ICP-MS法于Mg同位素测试，每个样品测试时间只需约200s，极大地缩短了测试时间；而且还大幅度提高了测试精度，普遍可达0.1‰ (2SD)或更高^[29,37]。为避免样品纯化过程中造成的Mg同位素分馏，该方法要求镁的化学分离回收率接近100%；实际操作中要最大程度地减小测试过程中仪器引起的分馏效应，通常采用“样品一标样”交叉技术校正，即分析每一个未知样品前后分别分析一次标样，用标样实测值与理论值之差校正仪器的分馏效应，达到样品实测值校正。LA-MC-ICP-MS法将激光剥蚀技术与MC-ICP-MS结合，最早由Young等^[25]应用于天体-地幔富镁矿物Mg同位素分析，其测试精度比MC-ICP-MS略显不足，但好处是纳米样品原位分析和省样。

近年来，出现大量Mg同位素研究包括化学扩散和热扩散过程中Mg同位素分馏的实验研究成果^[38-39]，用标样实测值与理论推荐值之间的差异来校正仪器引起的分馏效应，对样品的

实测值进行相应的校正是获得准确的Mg同位素值的前提^[40]，现已被广泛应用于非传统稳定同位素研究^[41]中。精确的Mg同位素测试值给与白云岩成因和机制研究以直接的帮助。

1.2.2 样品分离纯化

使用MC-ICP-MS方法测试Mg同位素会受到基质效应(matrix effect)的影响。因此，MC-ICP-MS测试分析过程前期的化学分离和纯化过程要求，样品溶液中Mg的纯度尽可能接近100%，从而最大程度降低基质元素的影响^[35]。基质元素（除Mg之外的元素）的存在会降低Mg的离子化效率并导致质量分馏，从而影响Mg同位素比值的测量结果，并且不同元素的影响程度不一^[30,36,39]，如Ca与Mg的化学性质相似，样品中的Ca对Mg同位素测定会产生明显的干扰。

Mg分离纯化的方法通常是阳离子交换色谱法。Chang等^[42]的研究均证实阳离子交换过程中Mg可能产生同位素分馏，所以要求回收率尽可能达到100%；对于白云石、海水样品，采用二次过柱法^[42]，使用的树脂是AG50W-X12；Schiller等^[43]采用的四柱分离纯化法，回收率可超过99.5%。

1.2.3 Mg同位素精准测试与标样

Mg同位素测试关键在于标样。曾使用的标样是美国国家标准局(NIST)研制的高纯度镁金属碎片SRM980，其 $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}=0.126\ 63\pm0.000\ 13(\pm1.0\%)$ ， $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}=0.139\ 32\pm0.000\ 262(\pm1.9\%)$ ^[31]。但发现SRM980的Mg同位素组成很不均一，如不同时间配制SRM980标准溶液的Mg同位素组成明显不同^[32]，尤其是当金属颗粒小于10mg时，颗粒越小不均一性越明显，因此，不适合作为Mg同位素高精度测量的标准物质，现已被弃用^[28]。目前，新标样由10g纯金属镁溶解于0.3 NHNO₃中制成，称DSM3^[32]。由剑桥大学地球科学系研制，是以10g纯金属（以色列死海镁有限公司生产，Dead Sea Magnesium Ltd.,Israel）溶解于0.3 NHNO₃中获得，称DSM3。DSM3的Mg同位素组成与碳质球粒陨石基本一致，具有宇宙和地球化学意义^[32-33]。因此，DSM3在国际范围内被广泛使用。目前，国内实验室常用的内部标准物质有CAGS1-Mg和CAGS2-Mg^[34]以及GSB等^[35]证明，可用新标样ERM-AE143（Federal Institute for Materials Research and Testing BAM, Berlin, Germany）替代紧缺的DSM3为标样。

1.3 大陆与海洋白云岩风化的Mg同位素分馏

Mg属于活动元素，在成岩和风化作用过程中，Mg同位素以不同比例分配于不同岩体中，并普遍存在于自然界，这就是Mg同位素分馏。通过大陆“河流-流经岩石”的水岩相互作用体系和海洋白云岩风化剖面研究其结果，发现矿物相控制Mg同位素分馏^[44]。

1.3.1 水岩相互作用交换机制下的Mg同位素分馏

大陆与海洋白云岩水岩相互作用是有区别的，但白云岩Mg同位素分馏一般与流体的迁移过程产生的分馏结果一致。大陆河流流经不同岩石，河水中的Mg同位素会发生大尺度分馏，大部分轻Mg同位素都比流经区域的硅酸岩或碳酸盐岩中的Mg同位素多^[40]；而风化产物土壤中的Mg同位素则相对较重^[13,26]；也就是说，风化过程白云岩的Mg同位素分馏总是轻

Mg同位素进入河水而被迁移，重Mg同位素则在土壤岩石之中被保留下来，为Mg同位素分馏机制。

区域尺度河水岩石中的Mg在河流迁移过程，是水岩相互作用发生分馏的过程，河水经流的岩石岩性控制河水Mg同位素分馏；大空间尺度上风化作用过程也控制Mg同位素分馏。柯珊等^[40]认为，大部分河水的Mg同位素组成都比流经硅酸岩或碳酸盐岩地层的Mg同位素轻；而土壤风化产物则具有相对重的Mg同位素组成^[13,26]；表明风化作用总是移除轻Mg同位素，而重Mg同位素则留在风化产物之中。

1.3.2 白云岩风化剖面的Mg同位素分馏

Gerker等^[15]对大陆白云岩过程中的Mg同位素分馏进行了研究，但对成岩后期风化过程中白云岩Mg同位素的分馏研究薄弱，高庭等^[45]追踪陆域风化白云岩剖面的Mg同位素分馏过程特征，发现由方解石与白云石的分馏系数、方解石的种类以及新鲜白云岩的Mg/Ca值共同决定这一过程，结果划分出弱风化带、中风化带和强风化带三类白云岩风化作用剖面：在弱风化带， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 几乎保持不变，Mg/Al值从5.78降低至1.03， $\delta^{26}\text{Mg}$ 从-1.90‰降低至2.22‰；表明弱风化带存在对方解石超饱和流体，对白云石不饱和和流体，所以白云石发生溶解逐渐减少，方解石发生沉淀逐渐增多；在中风化带， $\delta^{26}\text{Mg}$ 增大至-1.41‰；在强风化带， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 迅速增大， $\delta^{26}\text{Mg}$ 增至-0.41‰。由此认为，风化白云岩的Mg同位素组成与新鲜白云岩的Mg/Ca值、原岩的种类及其分馏系数有关，新鲜白云岩Mg/Ca值越低，Mg同位素越易改变，意味着新鲜白云岩的Mg同位素值极易受成岩后期风化作用的影响。

对海洋白云岩研究发现，其Mg同位素大多聚焦于成岩过程中。Geske等^[19-20]分析了海湾地区现代盐沼白云岩和相关的孔隙水，获得了-0.7‰~+ 0.1‰之间的 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{dolo-aq}}$ 分馏系数。Higgins等^[46]分析了3个ODP钻心孔隙水和白云石Mg同位素， $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{dolo-aq}}$ 分馏系数为-2.0‰~-2.7‰，可以解释孔隙水和白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的垂向变化。在另一个ODP站位，也得到类似结论；沿岩心观察的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值建模推导出的分馏系数 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{dolo-aq}}$ 为-2.0‰^[46]。值得注意的是，后者ODP岩心来自热带地台环境，其温度（7.5~17.5℃，平均12.5℃）高于前者海底钻心的温度（T=4℃）。二者ODP钻心白云岩不同，或就是 $\delta^{26}\text{Mg}$ 分馏系数不同的原因。

1.4 热液与白云岩水岩相互作用中的Mg同位素

重要白云石类型通常形成于深埋成岩作用和热液沉积过程作用，前人研究^[17-18,20]，揭示了热液白云岩的Mg同位素特征，它们的沉淀温度也可通过白云岩流体包裹体和 $\square_{47}$ 团簇同位素温度解读，温度不同导致白云岩形成数量有所不同。

使用白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{dolo-aq}}$ 函数对应的热液流体 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值见图1^[47]。

大部分热液流体的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值高于现代海水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的-0.8‰；当热液流体的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值位于-1.3‰~+0.5‰，甚至高于-0.4‰乃至达到硅酸盐土的-0.2‰~-0.3‰^[48-49]时，白云岩形成从减少直至消失；表明热液流体的Mg源可能反映了早期白云石沉淀于热液，并置换出轻的Mg同位素；较低的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值表明热液流体可能源于较低的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 源，当温度升高>200℃时，白云

岩不再大量沉积形成；当温度< 200℃时，热液流体的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值<-0.4‰时，白云石大量沉淀形成。显而易见，稳定的Mg同位素值是一个敏感的水岩相互作用尤其是热液作用示踪剂。

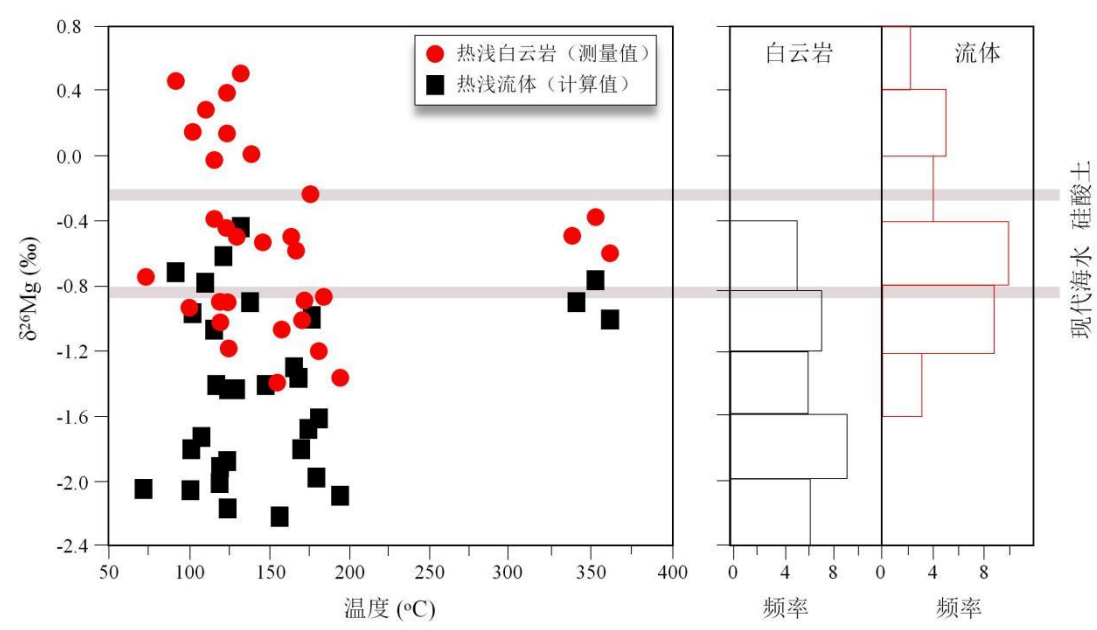


图1 不同温度下的热液白云岩和热液流体 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值^[47]

FIG.1 $\delta^{26}\text{Mg}$ values of hydrothermal dolomites and hydrothermal fluids at different temperatures^[47]

1.5 生物成因白云岩Mg同位素特征

生物成因碳酸盐矿物Mg同位素组成与生物体对含镁碳酸盐矿物的利用形式有关，除需考虑与无机碳酸盐沉淀类似的控制因素以外，还需考虑不同物种对轻、重Mg同位素的选择性吸收能力。Galy等^[27]研究了四个洞穴沉积物（法国一个和以色列三个）中的Mg同位素组成，开启了利用Mg同位素研究不同碳酸盐岩储库特征的进程。随后，更多人研究了不同成因、不同类型以及不同时代的碳酸盐岩，表1来自不同文献和研究者，汇集了非生物成因和生物成因白云岩-碳酸盐岩Mg同位素测试结果，包括白云石的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为3.25‰~-0.38‰，方解石的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为-5.57‰~-1.04‰，洞穴沉积物的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为-5.14‰~-1.42‰^[28]和文石的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为-4.22‰~-1.50‰。它们的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 富集顺序：文石>白云石>菱镁矿>镁方解石>钙方解石^[50]。其中生物成因白云石几乎都是由最初无定形碳酸盐转变而来，其Mg同位素特征代表生成定形碳酸盐流体的Mg同位素特征；并证实低温条件下Mg同位素具有良好分馏效应（图2、表1）^[51-59]。

表1 非生物和生物成因白云岩-碳酸盐岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 数据统计表^[51-59]

Table1 Statistical table of $\delta^{26}\text{Mg}$ data for abiotic and biogenic dolomites and carbonate rocks^[51-59]

非生物-生物 $\delta^{26}\text{Mg}$ 宿主			$\delta^{26}\text{Mg}$	样品数
非生物成因	白云岩		3.25‰~-0.38‰	
	方解石		-5.57‰~-1.04‰	
	洞穴沉积物		-5.14‰~-1.42‰	
	文石		-4.22‰~-1.50‰	
	低镁生物成因碳酸盐岩	浮游有孔虫	-5.54‰~-4.09‰	24
		双壳类	-5.07‰~-3.37‰	15

生物成因		腕足类	-2.29‰~-1.88‰	3
		颗石藻	-3.02‰~-1.11‰	13
	高镁方解石成因碳酸盐岩	底栖有孔虫	-3.67‰~-2.68‰	6
		硬海绵	-3.26‰~-3.23‰	
		红藻	-3.24‰~-2.97‰	7
		海胆纲动物	-2.75‰~-2.44‰	8
		软体动物	-2.07‰	1
		深海珊瑚	-3.45‰~-3.10‰;	13
		硬海绵	-3.26‰~-3.23‰	2
	文石成因碳酸盐岩	浅海珊瑚	-2.02‰~-1.67‰	43
		深水珊瑚	-1.83‰~-1.59‰	6
		软体动物	-2.07‰	1
		海绵	-3.12‰~-1.50‰	7
		双壳类	-4.22‰~-1.89‰	14

在不同地质储库中，Mg同位素（ $\delta^{26}\text{Mg}$ ）组成排序如图3，包括植物、动物、土壤、地表水、海水和不同岩石类型。Li等^[60]基于静态同位素质量平衡模型与白云化强度随地质历史变化的规律，模拟计算显生宙以来海水和块状同沉积白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 曲线，对二者不同地质时代的白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值进行对比（图3），发现中、古生代块状白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值与同沉积白云岩模型曲线大致吻合，中寒武统、下奥陶统、中三叠统 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值也与模型曲线一致^[61-63]。

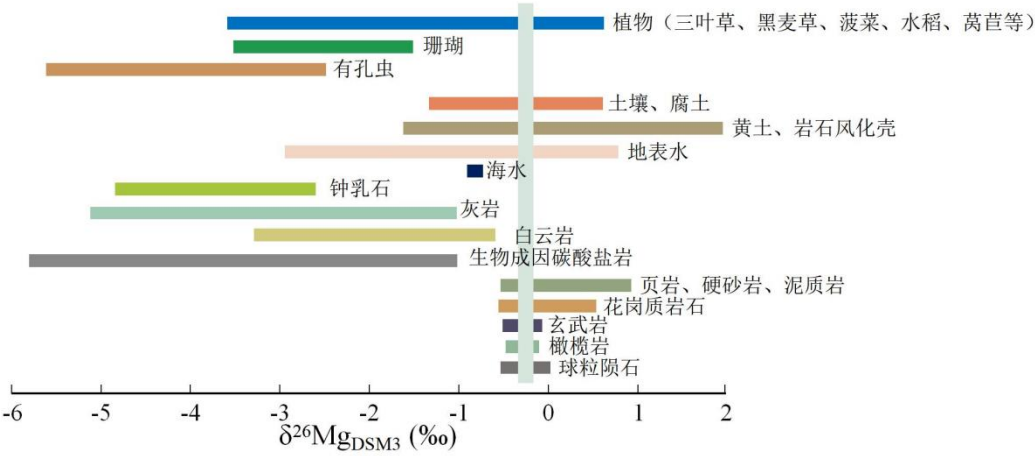


图2 不同地质储库中的Mg同位素($\delta^{26}\text{Mg}$) 组成^[51-59]

Fig.2 Composition of Mg isotopes ($\delta^{26}\text{Mg}$) in major terrestrial materials^[51-59]

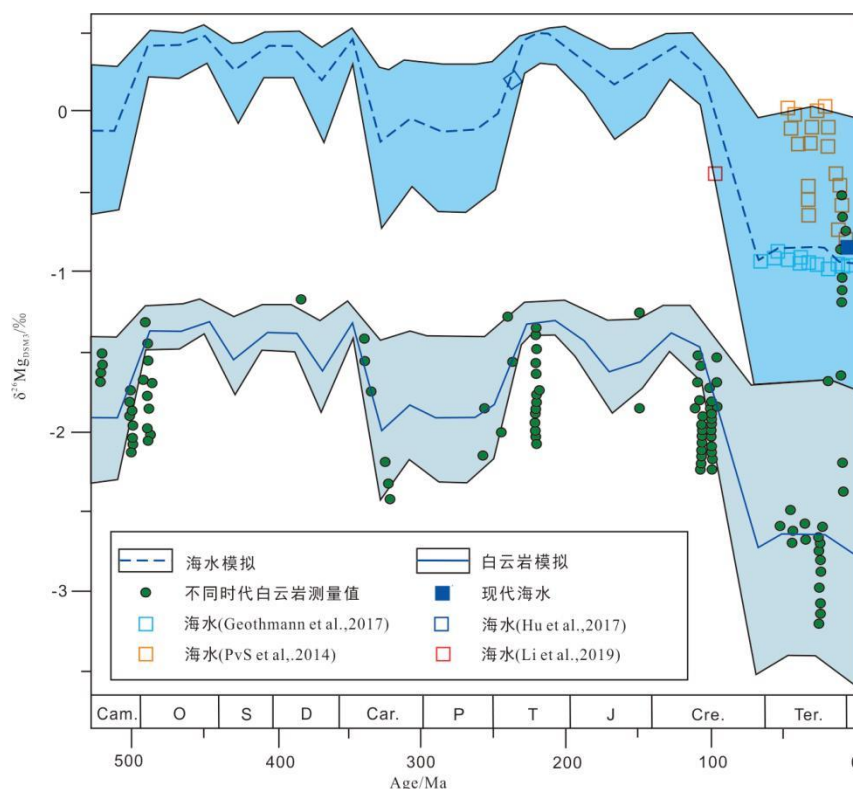


图3 不同时代白云岩模拟 $\delta^{26}\text{Mg}$ 曲线和海水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 模拟曲线对比图^[64-66]

Fig.3 Comparison of $\delta^{26}\text{Mg}$ simulated curves of dolomite in different ages and $\delta^{26}\text{Mg}$ simulated curves of seawater^[64-66]

2 岛屿生物礁和沉积盆地白云岩Mg同位素研究

全球岛屿生物礁形成于新近纪，白云岩年代新，其Mg同位素研究尚处于起步阶段，任重道远。在沉积盆地，古老白云岩尤其是中国西部深层-超深层古老白云岩的研究，已经成为油气勘探最新发现研究的热点和前沿，其Mg同位素研究是白云岩特征^[67]和流体流动方向，乃至白云岩储层评价研究的重要补充，提出了万米深层勘探建议^[68]；值得大力推动。

2.1 岛屿白云岩Mg同位素研究现状

岛屿被誉为白云岩问题研究的天然实验室^[69]，相对于陆地，全球岛屿白云岩研究不足百年，原因在于，直至二十世纪中叶才在各个著名岛屿实施钻探解决了无米之炊问题；如大巴哈马滩ODP166航次1003-1008的六口排钻井钻探始于1973年；而在本世纪，才实施大堡礁科钻。中国西沙群岛科钻始于二十世纪八十年代，钻穿西沙群岛生物礁科探井开孔于2012年，终孔于2014年。这才有了西科1井的珍贵钻岩心，也才让全球岛屿白云岩及其白云岩Mg同位素研究成为可能。全球岛屿白云岩绝大多数形成于新生代，年轻和正在完成白云化是最大特点。导致岛屿白云岩化学计量通常比陆域古生代白云岩化学计量复杂，因此，岛屿白云岩Mg同位素研究任重道远。

同心圆模式是国际岛屿白云岩研究所提出不多的模式之一，得益于大巴哈马滩和大开曼群岛两代人实施钻探和白云岩钙含量特征的研究。前者，逾30年工作发现台地内部古近纪-更新世普遍白云化^[70]，建立了大巴哈马滩正常海水环境孤立碳酸盐台地由地形驱动、地热对流驱动、80余米石灰岩完全白云化机制^[71]；2018年，Ren等^[69]研究大开曼群岛白云岩，发

现白云化过程海水来自孤立岛屿环境的各个方向,从陆棚边缘到海岛中心的流动路径上水岩相互作用,逐渐实现镁离子供给,同位素横向变化;白云石地球化学性质在陆棚边缘周缘地理空间变异,形成低钙白云石(LCD, 低于55%)和高钙白云石(HCD, 高于55%)分布的同心圆特征: 岛屿外围白云岩环境(陆棚边缘-内陆环境1.5 km)、过渡带白云岩环境(内陆1.5-2.7 km)和内部灰岩-白云岩环境(距岛屿中心2.7 km, 是一个非完全白云化作用的地带); 由此提出岛屿白云岩同心圆模式。该模式揭示了钙元素在岛屿的分布规律及与白云岩的关系, 但却忽略了Mg及Mg同位素特征的分析 and 对比, 是较为遗憾和研究薄弱的环节。

2.2 中国西沙群岛西科1井白云岩Mg同位素研究

在白云石形成过程中, 轻同位素 ^{24}Mg 优先富集, 随着白云化过程深入, 白云化流体中逐渐富集 ^{26}Mg , 所以, 古老白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值更高^[21]。Ning等^[72]提出AF模型(图4), 以指示白云化进程中白云化流体的流动轨迹。在流动水模型中, 通过富含 Mg^{2+} 的流体流动迁移规律, 描述混合水、回流渗透和热液作用等白云化过程, 再通过白云岩Mg同位素的垂向变化揭示白云化过程不同流体流动运移的方向, 可为白云化过程提供直接证据, 进而指示厚层白云岩多期形成的特征和结果。

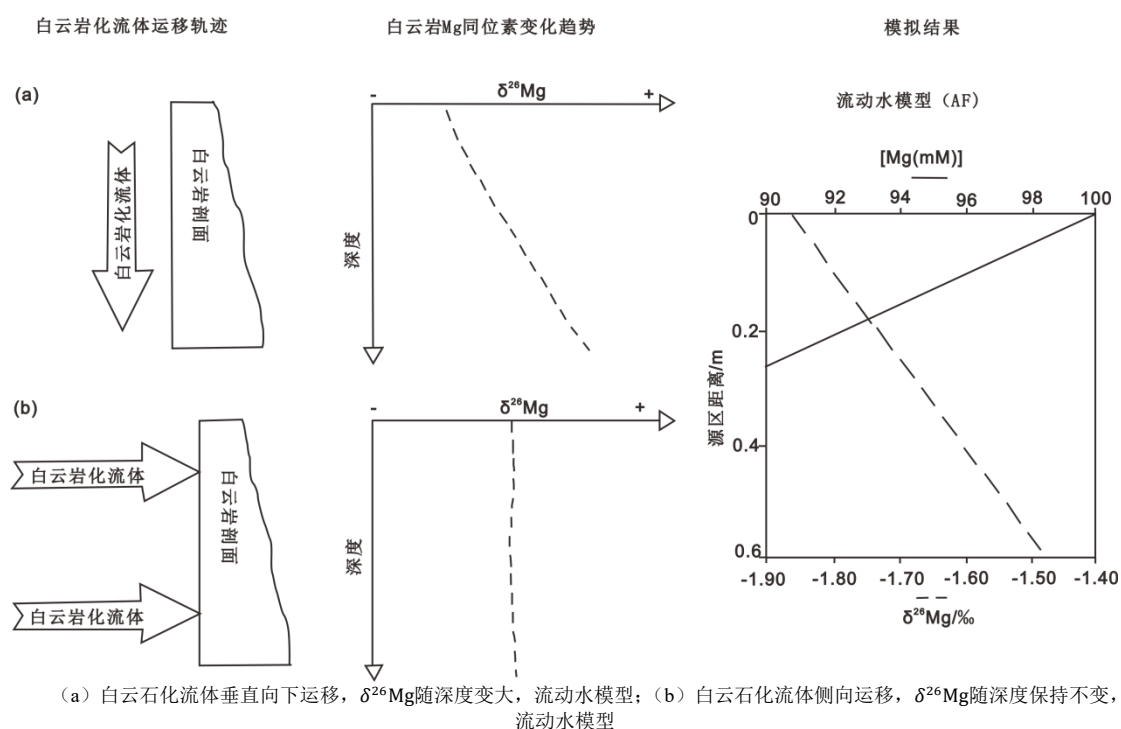


图4 不同白云石化过程中Mg同位素分馏模拟

Fig.4 Simulation of Mg isotope fractionation in different dolomitization processes

胡忠亚等^[73]研究了西科1井晚新生代以来的Mg同位素特征, 发现海水Mg/Ca值在2300万年间快速升高近3倍, 是这一时期海陆“源-汇过程”的整体快速演变, 表生镁循环过程与碳循环过程伴随显著的Mg同位素分馏证据。尽管同时期全球海水镁钙离子浓度以及Mg/Ca值发生了显著变化, 但“矛盾”的是, 沿西科-1钻井剖面 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值海水Mg同位素组成却保持稳定; 至少从新近系开始, 白云石的 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{sw}}$ 长期稳定; 有孔虫的 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{sw}}$ 明显分散和不一致; 或可解释为不同海洋钙化物生长过程中的“生命效应”, 或是低Mg碳酸盐的Mg同位素特征在沉积

后的不同叠加^[74]；西沙群岛近热带，白云岩或不受这种“生命效应”影响，其 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{sw}}$ 值恒定。

在前期研究基础上，本文再次沿西科1井钻井剖面完成不同类型白云岩岩心系统采集，完成了铁白云石Mg同位素测试和结果的对比分析。发现 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值测试的变化曲线可很好对应于西科1井钻井高精度层序地层剖面^[75]，反映出白云岩的Mg同位素组成沿地层变化和沉积周期具有一致性。在中深层的620~645 m井段，白云石的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值随深度增大，对应海进体系域；在中深层758.09~774.8 m，白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值随深度减小，对应高位体系域；在深层1063.46~1109.77 m、1159.77~1179.62 m两井段，白云石的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值分别呈下降趋势，这和准层序组有很好的对应；在1063.46~1109.77 m井段，白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值呈下降趋势；在1159.77~1179.62 m井段，白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值也呈下降趋势；很好代表和反映出白云化流体来自深层和从下向上流动及变化特征的规律。关键的问题是，不同深度的Mg同位素值，代表了不同深度不同类型的白云岩，其实质是代表了这些白云岩形成于不同的地质环境和不同的成因机制，显然都是值得开展深层次研究的课题。

2.3 沉积盆地不同时代不同类型和深层白云岩Mg同位素研究

Mg同位素之间不仅相对质量差较大（ $\delta^{26}\text{Mg}$ 与 $\delta^{24}\text{Mg}$ 之间的质量差约为8%），同时具有流体活动性和中等挥发性。因此，物理化学条件不同，沉积盆地地质过程中Mg同位素发生分馏的程度也不同。在白云化过程中， $\delta^{24}\text{Mg}$ 将优先进入白云石晶格，并沿白云化流体流动方向，Mg同位素组成逐渐变重，导致更晚期形成白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 更重。利用这一白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 垂向变化的特征，可以很好约束白云化流体流动的方向：垂向迁移流体自上而下发生白云化，浅层（早期形成）白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 含量低于深层（晚期形成）白云岩，即沿剖面白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 变重，年龄越大 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值越大。但岛屿白云岩与此不同，因为流体可以是沿岛屿周缘横向进入的，也可以是从上向下或从下至上垂向进入的。因此，Mg同位素特征的对比研究是有趣的和具有意义的，目前尚为工作薄弱环节。

乔占峰等^[67]研究了塔里木盆地蓬莱组不同类型埋藏白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的特征，发现虽有重叠但差异明显：蓬莱坝组藻纹层白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值-2.34‰~-2.02‰；细中晶残余颗粒白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值-2.24‰~-1.66‰，平均为-2.04‰；粗晶白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值-2.24‰~-1.89‰，平均为-2.05‰；蓬莱坝组灰岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为-3.63‰和-2.82‰，相对于白云岩具有相偏负的Mg同位素组成。

李茜等^[76]应用Mg同位素示踪塔里木盆地寒武系下丘里塔格组白云岩成因及构造-热液活动下Mg同位素的稳定性，认为塔里木盆地塔中地区下丘里塔格组白云岩经历了3期白云化流体作用，分别为准同生期-浅埋藏期浓缩海源流体下的渗透回流白云化作用、中-深埋藏期地层残余孔隙海水下的埋藏白云化作用和构造活动期高温富Mg热液流体下的构造-热液白云化作用。下丘里塔格组白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DMS-3}}$ 值分布区间为-2.20‰~-1.90‰，波动范围极小，且中-深埋藏期和造活动期形成的白云岩与准同生期-浅埋藏期白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DMS-3}}$ 值高度相似。埋藏和构造-热液活动作用下Mg同位素具有较好稳定性，白云岩原始的Mg同位素信号不受

埋藏和构造-热液活动的影响而失真。

朱光友等^[68]研究了塔里木盆地前寒武-寒武纪大面积白云岩形成的特征和机制，应用Mg同位素与沉积旋回周期性变化规律获取技术，阐明和评价了厚层白云岩的属性和特征：因不同白云化作用在时空尺度上叠加，每个沉积旋回的Mg同位素变化趋势都有差别，进而分别指示不同期次白云化过程，标定白云化流体的运移方向^[77]（图5，图6）。

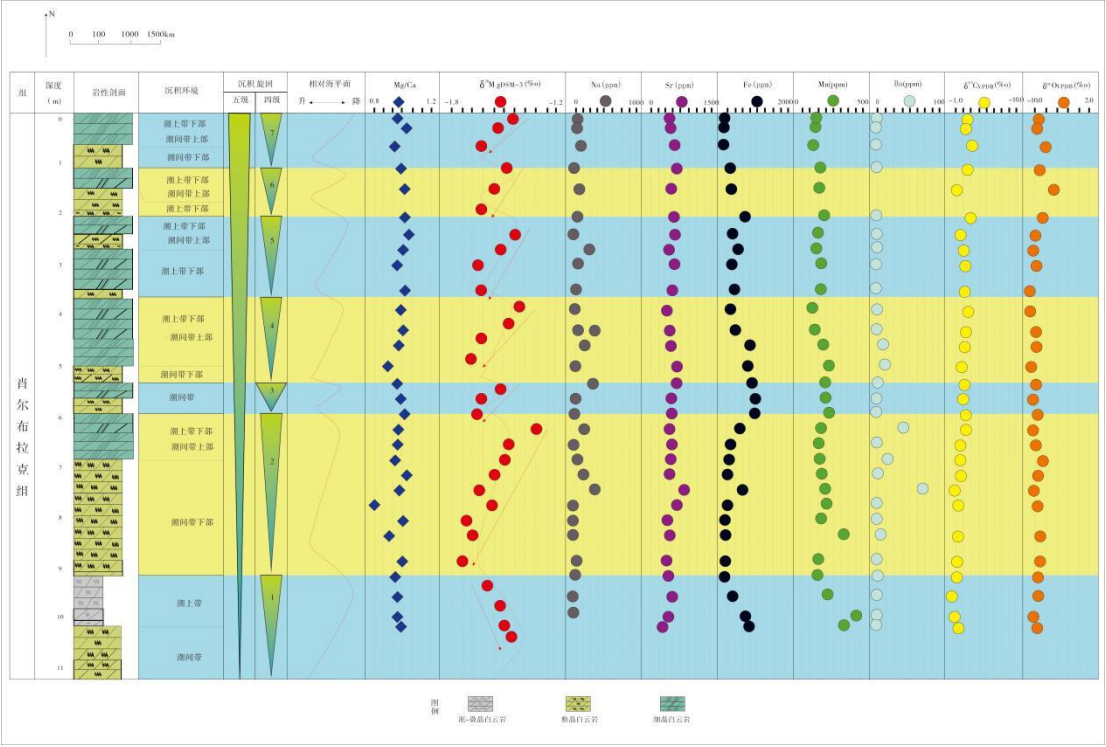


图5 塔里木盆地肖尔布拉克西沟剖面下寒武统肖尔布拉克组岩相学、主微量元素、碳、氧同位素与 Mg 同位素垂向变化趋势图^[68]

Fig.5 Vertical variation trend of Lower Cambrian Sholbulak Formation petrography, major and trace elements, carbon, oxygen isotopes and Mg isotopes in Sholbulak Xigou Section, Tarim Basin ^[68]

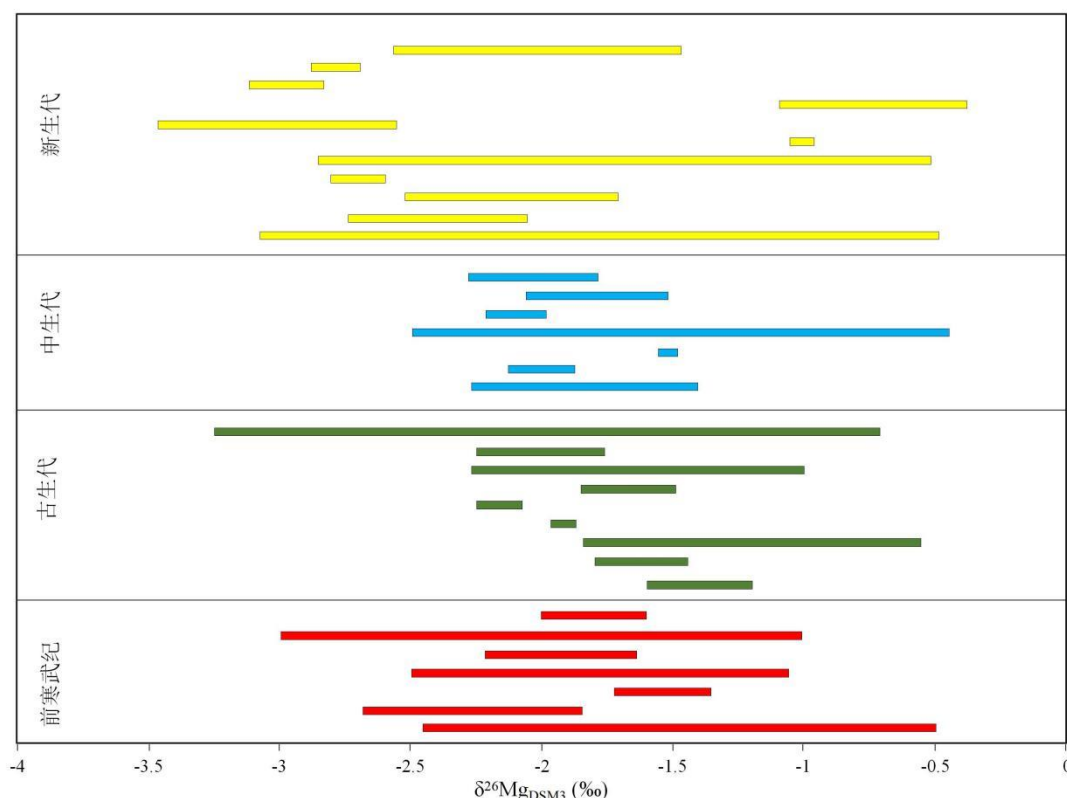


图 6 不同时代白云岩的 Mg 同位素组成^[68]

Fig.6 Mg isotopic compositions of dolomites in different ages^[68]

根据近20年来白云岩Mg同位素研究结果,确定新生代白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 变化范围在-3.46‰~-0.38‰之间;中生代白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的变化范围在-2.49‰~-0.45‰之间;古生代白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的变化范围在-3.25‰~-0.55‰之间;前寒武纪白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的变化范围在-3.02‰~-0.5‰之间;表明不同时代白云岩的Mg同位素有所不同,古代(深层)白云岩的Mg同位素比现代白云岩的Mg同位素更重。由于大规模白云化的流体主要来自海水,并且白云岩的Mg同位素特征和变化主要受流体的Mg同位素组成的影响。所以,推测古代与现代海水的Mg同位素组成差异性规律性变化的特征,与这种海水化学性质的差异性和变化有关,并很有可能就是古代(深层)白云岩广泛发育、而现代白云岩相对缺乏的决定性原因。

3 讨论

近年来,中国Mg同位素研究以西部沉积盆地油气勘探需求为导向,已经形成热点;这些理论和前沿研究的热点正在推进油气勘探发现的实际工作,并且成效显著。朱光有等^[68]以四川盆地东部上石炭统黄龙组白云岩储层为例,研究连续取芯井详细的元素地球化学和Mg同位素特征,不但示踪白云岩成因和白云化流体迁移的路径,而且发现Mg同位素波动变化规律及与沉积旋回的密切关联,指出旋回边界是白云化流体迁移的通道,该通道界面的Mg同位素值垂向变化,形成5个流体Mg同位素差异性交换界面和通道,在该界面和通道形成Mg同位素界面差并逐渐扩展,证明若干薄层灰岩是逐层白云化,再进一步叠加,最终形成厚层白云岩。据此,提出了万米深层厚层白云岩勘探的建议。

这种Mg同位素分馏过程的还原,是依据白云石沉淀和地质历史时期广泛的白云化作用

中Mg同位素的保存,在巨大的同沉积白云岩中,其记录了海水Mg同位素组成的影响;证明局部条件下Mg同位素可能是有效示踪白云岩流体性质和迁移的敏感示踪剂。

在全球Mg循环、热液过程和重建古海洋环境研究等领域对应Mg同位素的应用潜力凸显,不但取得重大进步而且极大推进了对白云岩问题的研究,但仍然存在很多重要问题:

(1) 有关Mg同位素分馏机制的实验研究目前极度稀少,也缺乏实验岩石学 and 同位素地球化学相结合的工作。

(2) 有关Mg同位素分馏的理论模拟还需进一步深入,例如对同位素热扩散效应以及矿物间平衡分馏理论研究的程度尚浅;有关Mg同位素分馏系数的校准实验已被证明具有挑战意义,应可用于与白云岩Mg同位素有关问题的讨论,但因缺乏白云石沉淀期Mg同位素分馏的知识却信心不足。

(3) 有关低温白云石沉淀的Mg同位素动态的影响,目前尚缺乏科学的评估。

(4) 有关白云岩Mg同位素的研究应用,不但可能成为古海洋环境重建的新标志,而且有望成为一种白云岩形成研究中水岩相互作用史的敏感示踪剂;但至今还比较薄弱。

在环境温度下非生物合成白云石很困难,这与现代和全新世沉积岩中白云石沉淀的稀缺现象一致,但深化白云岩Mg同位素研究,对于推动白云岩问题研究与地球科学正在起飞的步伐一致。在我国,十年前只有3-5个实验室可以测试白云岩的Mg同位素值,迄今已经有西北大学、中国地质大学(武汉)、中科院广化所等多个实验室建成与建好和正在使用新的Mg同位素测试仪器,这样的实验室装备建设得到国家支持,或将催生一批Mg同位素测量和分馏系数研究的高质量论文,进一步缩短与国际Mg同位素实验测试水平的差距,提高研究成果的水平。一些高温高压岩石学实验研究人员正着手理论模拟包括Mg同位素分馏系数及实现高水平的数值模拟和成因机制的研究;最新的成果已经涉足深达8000-10000 m油井中的白云岩Mg同位素特征;在针对钻穿西沙群岛最具研究价值的西科1井岩心的研究中,作者发现了11层厚逾400m白云岩,这为岛屿白云岩Mg同位素研究提供了很好素材;更多古代和近现代白云岩Mg同位素的记录及古环境重建、水岩相互作用和成因机制成果的出现或已可预期。

4 结论

本文基于国际白云岩Mg同位素研究现状的基础理论、测试方法与标样,大陆与海洋白云岩风化的Mg同位素分馏,水岩相互作用交换机制下的Mg同位素分馏和白云岩风化剖面的Mg同位素分馏,热液与白云岩水岩相互作用中的Mg同位素特征进行了讨论。总结了在不同地质储库中的Mg同位素分布特征和变化范围,阐明了Mg同位素分馏、镁循环和生物成因Mg同位素特征研究在古海洋重建、全球大陆、海洋和地球内部镁储库及镁循环等领域的研究进展,指出Mg同位素研究对于推进白云岩前沿问题研究意义重大,对于白云岩形成特征、过程和机制研究成果的理解具有重要的价值。

结合中国白云岩Mg同位素研究现状,重点介绍了中国在西沙群岛新近纪岛屿白云岩Mg同位素和针对西部古老沉积盆地白云岩Mg同位素研究的新进展。通过西沙群岛西科1井新近

纪成礁以来年轻白云岩系统Mg同位素测试,指示和讨论了不同深度白云岩的Mg同位素、流体方向和高精度地层层序格架框架下的Mg同位素变化规律,反映了不同的白云化作用过程,和各自对应于不同的白云岩成因机制和模式,是下一步值得开展深入研究的课题。

针对中国西部沉积盆地油气勘探深层-超深层白云岩储层Mg同位素研究已经取得了长足进展,通过万米深层白云岩Mg同位素测试和对应储层的评价,不但示踪分析了优质白云岩储层的成因,白云化流体迁移的路径和方向,而且发现Mg同位素波动的变化规律与沉积旋回具有的密切关系,旋回边界是白云化流体迁移的通道,界面、通道和流体形成Mg同位素的界面差,证明薄层灰岩逐层白云化之后,会再进一步叠加,最终形成厚层白云岩;由此,提出了针对万米深层厚层白云岩实施勘探的建议。

致谢

感谢中国科技大学黄方教授重点实验室完成西科1井白云岩Mg同位素测试。

参考文献

参考文献

- [1]Zenger D H, Dunham J B, Ethington R L., 1982. Concepts and models of dolomitization[J]. *Sedimentary Geology*, 32(1-2): 154-155.
- [2]Warren J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations[J]. *Earth Science Reviews*, 52(1): 1-81.
- [3]Vail P R, Mitchum R M, Thmpson S., 1977. Seismic stratigraphy and global changes of sea-level, part 4: global cycles of relative changes of sea-level. Seismic stratigraphy-applications to hydrocarbon exploration[J]. *Mem. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1977, 26, 83-97.
- [4]Sandberg P A., 1983. An oscillating trend in Phanerozoic nonskeletal carbonate mineralogy[J]. *Nature*, 305(5929): 19-22.
- [5]Stanley S M, Hardie L A., 1998. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 144(1-2): 3-19.
- [6]Lowenstein T K, Timofeeff M N, Brennan S T, et al., 2001. Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: Evidence from fluid inclusions[J]. *Science*, 294(5544): 1086-1088.
- [7]Fischer A G., 1984. The two Phanerozoic supercycles. Berggren W A, Vancouering J A *Catastrophies in Erath History*[M]. Princeton, Princeton University Press: 129-148.
- [8]Burns S J, Mckenzie J A, Vasconcelos C., 2000. Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic[J]. *Sedimentology*, 47(Suppl.1): 49-61.
- [9]Wilkinson B H, Algeo T J., 1989. Sedimentary carbonate record of calcium-magnesium cycling[J]. *American Journal of Science*, 289: 1158-1194.
- [10]Holland H D., 2005. Sea level, sediments and the composition of seawater[J]. *American Journal of Science*, 305(3): 220-239.
- [11]Spencer R J, Hardie L A., 1990. Control of seawater composition by mixing of river waters and mid-ocean ridge hydrothermal brines[J]. *Spec. Publ. Geochem. Soc.* 19, 409-419.

- [12]Hardie L A., 1996. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y.[J]. *Geology* 24, 279-283.
- [13]Tipper E, Galy A, Gaillardet J, et al., 2006. The magnesium isotope budget of the modern ocean: Constraints from riverine magnesium isotope ratios[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 250(1/2): 241-253.
- [14]Fantle M S and Higgins J., 2014. The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142: 458—481.
- [15]Gerker A, Zorlu J, Richter D K, et al., 2012. Niedermayr A and Immenhauser A. 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*, 332-333: 45—64.
- [16]Higgins J A and Schrag D P., 2010. Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(17) : 5039-5053.
- [17]Azmy K, Lavoie D, Wang Z, et al., 2013. Magnesium-isotope and REE compositions of Lower Ordovician carbonates from eastern Laurentia: Implications for the origin of dolomites and limestones[J]. *Chemical Geology*, 356: 64-75.
- [18]Lavoie D, Jackson S and Girard I., 2014. Magnesium isotopes in high temperature saddle dolomite cements in the Lower Paleozoic of Canada[J]. *Sedimentary Geology*, 305: 58-68.
- [19]Gesker A, Lokier S, Dietzel M, et al., 2015a. Magnesium isotope composition of sabkha porewater and related (sub-) recent stoichiometric dolomites[J]. Abu Dhabi (UAE). *Chemical Geology*, 393-394: 112-124.
- [20]Geske A, Goldstein R H, Mavromatis V, et al., 2015b. The magnesium isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$) signature of dolomites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 149: 131-151
- [21]Mavromatis V, Meister P and Oelkers E H, et al., 2014. Using stable Mg isotopes to distinguish dolomite formation mechanisms: A case study from the Peru Margin[J]. *Chemical Geology*, 385: 84-91.
- [22]朱光有, 李茜, 李婷婷, 等., 2023. Mg 同位素示踪白云化流体迁移路径—以四川盆地石炭系黄龙组为例[J]. *地质学报*, 97(3): 753-771.
- ZHU G Y, LI X, LI T T, et al., 2023. Magnesium isotope trace dolomitization fluid migration path:A case study of the Carboniferous Huanglong Formation in the Sichuan basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 97(3): 753-771.
- [23]许红, 蔡峰, 王玉净, 等., 1999. 西沙中新世生物礁演化与藻类的造礁作用[J]. *科学通报*, (13): 1435-1439.
- XU H, CAI F, WANG Y J, et al., 1999. Evolution of Miocene biogenic reefs in the Xisha Islands and the reef-building role of algae [J]. *Chinese Science Bulletin*, 44(13): 1435-1439.

- [24]Rosman K J R, Taylor P D P., 1998. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report)[J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 27: 1275-1287.
- [25]Young E D, Galy A., 2004. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 197-230.
- [26]Brenot A, Cloquet C, Vigier N, et al., 2008. Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle River Basin, France[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(20): 5070-5089.
- [27]Galy A, Bar-Matthews M, Halicz L, et al., 2002. Mg isotopic composition of carbonate: Insight from speleothem formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 201:105-115.
- [28]Teng F Z., 2017. Magnesium isotope geochemistry[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 219-287.
- [29]Yang W, Teng F Z, Zhang H F., 2009. Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: A case study of peridotite xenoliths from the North China Craton [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(3-4): 475-482.
- [30]Teng F Z, Li W Y, Rudnick R L, et al., 2010b. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 300(1-2): 63-71.
- [31]Catanzaro E J, Murphy T J., 1966. Magnesium isotope ratios in natural samples[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 71(4): 1271-1274.
- [32]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 [C], 全国同位素地质年代学、同位素地球化学学术讨论会资料集, 12-14.
- ZHU X K, HE X X, YANG C., 2005. Study on isotopic heterogeneity of Mg isotope standard reference material SRM980[C], Data collection of National Conference on Isotope geochronology and isotope geochemistry, 12-14.
- [33]Galy A, Yoffe O, Janney P E, et al., 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(11): 1352-1356.
- [34]何学贤, 李世珍, 唐索寒., 2008. Mg 同位素应用研究进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(5): 472-476.
- HE X X, LI S Z, TANG S H., 2008. Advances in the study of Mg isotopes application[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 27(5): 472-476.
- [35]Claudia G D V, Chernonozhkin S M, Grigoryan R, et al., 2020. Characterization of the new isotopic reference materials IRMM-524A and ERM-AE143 for Fe and Mg isotopic analysis of geological and biological samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35, 2517-2529.
- [36]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]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 208(1-3): 89-98.

- [37]Handler M R, Baker J A, Schiller M, et al., 2009. Magnesium Stable Isotope Composition Of Earth's Upper Mantle[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 282(1-4): 306-313.
- [38]Richter F M, Davis A M, Depaolo D J, et al., 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(20): 3905-3923.
- [39]Huang F, Glessner J, Ianno A, et al., 2009. Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 268(1):15-23.
- [40]柯珊, 刘盛遨, 李王晔, 等., 2011. Mg 同位素地球化学研究新进展及其应用[J]. *岩石学报*, 27(2): 383-397.
- KE S, LIU S A, LI W Y, et al., 2011. Recent advances in magnesium isotope geochemistry and its applications [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(2): 383-397.
- [41]Albarede F, Beard B., 2004. Analytical Methods for NonTraditionalIsotopes[J]. *Reviews in Mineralogy &Geochemistry*, 55(1): 113-152.
- [42]Chang V T C, Makishima A, Belshaw N S, et al., 2003. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(4): 296-301.
- [43]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[C]. *Workshop on Chronology of Meteorites*, 4023.
- [44]Li W Y, Teng F Z, Ke S. et al., 2010. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust[J].*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23):6867-6884.
- [45]高庭, 柯珊, 陈寿铭, 等., 2015. 白云岩风化过程中 Mg 同位素的分馏:对白云岩、地表水和地下水 Mg 同位素组成的影响[C]. *中国矿物岩石地球化学学会第 15 届学术年会论文摘要集*: 139.
- GAO T, KE S, CHEN S M, et al., 2015. Mg isotope fractionation during dolomite weathering: effects on Mg isotope composition of dolomite, surface water and groundwater[C]. *Abstracts of the 15th Annual Conference of the Chinese Society of Mineral Petrogeochemistry*: 139.
- [46]Higgins, John, Fantle, et al., 2014. The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 142: 458-481.
- [47]Ling M X, Sedaghatpour F, Teng F Z, et al., 2011. Homogeneous magnesium isotopic composition of seawater:An excellent geostandard for Mg isotope analysis[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(19): 2828-2836.
- [48]Saenger C, Wang Z R., 2014. Magnesium isotope fractionation in biogenic and abiogenic carbonates: Implications for paleoenvironmental proxies[J]. *Quaternary Science Reviews*, 90(474): 1-21.
- [49]董爱国, 朱祥坤., 2016. 表生环境中 Mg 同位素的地球化学循环[J]. *地球科学进展*, 31(1):

43-58.

DONG A G, ZHU X K., 2016. Mg isotope geochemical cycle in supergene environment[J]. *Advances in Earth Science*, 31(1): 43-58.

[50]Tipper E T, Calmels D, Gaillardet J, et al., 2012. 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*, 333-334:35-45.

[51]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[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 32(6): 651-688.

ZHU X K, WANG Y, YAN B, et al., 2013. Developments of non-traditional stable isotope geochemistry[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(6):651-688.

[52]唐波, 王景腾, 付勇., 2020. 不同地质储库中的 Mg 同位素组成及碳酸盐矿物形成过程中的 Mg 同位素分馏控制因素[J]. *岩矿测试*, 39(2):162-173.

TANG B, WANG J T, FU Y., 2020. Magnesium isotope composition in different geological reservoirs and control factors of magnesium isotope fractionation during carbonate mineral formation[J]. *Rock and Mineral Testing*, 39(2):162-173.

[53]Wombacher F, Eisenhauer A, Bohm F, et al., 2011. Magnesium stable isotope fractionation in marine biogenic calcite and aragonite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75(19):5797-5818.

[54]Von Strandmann P A E P, Forshaw J, Schmidt D N., 2014. Modern and Cenozoic records of seawater magnesium from foraminiferal Mg isotopes[J]. *Biogeosciences*, 11(18):5155-5168.

[55]RaK, Kitagawa H, Shiraiwa Y., 2010a. Mg isotopes in chlorophyll-a and coccoliths of cultured coccolithophores (*Emiliana huxleyi*) by MC-ICP-MS[J]. *Marine Chemistry*, 122(1-4): 130-137.

[56]Ra K, Kitagawa H, Shiraiwa Y., 2010b. Mg isotopes and Mg/Ca values of coccoliths from cultured specimens of the species *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*[J]. *Marine Micropaleontology*, 77(3-4): 119-124.

[57]Muller M N, Kisakuurek B, Buhl D, et al., 2011. Response of the coccolithophores *Emiliana huxleyi* and *Coccolithus braarudii* to changing seawater Mg²⁺ and Ca²⁺ concentrations: Mg/Ca, Sr/Ca ratios and $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$, $\delta^{26}/^{24}\text{Mg}$ of coccolith calcite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75(8): 2088-2102.

[58]Yoshimura T, Tanimizu M, Inoue M, et al., 2011. Mg isotope fractionation in biogenic carbonates of deep-sea coral, benthic foraminifera, and hermatypic coral[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(9): 2755-2769.

[59]Planchon F, Poulain C, Langlet D, et al., 2013. Mg-isotopic fractionation in the manila clam (*Ruditapes philippinarum*): New insights into Mg incorporation pathway and calcification process of bivalves [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 121(6):374-397.

[60]Li W Q, Bialik O M, Wang X M, et al., 2019. Effects of early diagenesis on Mg isotopes in dolomite: The roles of Mn(IV)-reduction and recrystallization[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 250:1-17.

- [61]Peng Y, Shen B, Lang X G, et al., 2016. Constraining dolomitization by Mg isotopes:A case study from partially dolomitized limestones of the Middle Cambrian Xuzhuang Formation, North China[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(3):1109-1129.
- [62]Jacobson A D, Zhang Z, Lundstrom C, et al., 2010. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(3): 446-452.
- [63]Hu Z Y, Hu W X, Wang X M, et al., 2017. Resetting of Mg isotopes between calcite and dolomite during burial metamorphism: Outlook of Mg isotopes as geothermometer and seawater-proxy[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 208:24-40.
- [64]夏攀, 甯濛, 文华国, 等., 2021. Mg 同位素示踪碳酸盐岩沉积—成岩过程—对恢复深时海水 Mg 同位素组成的启示[J]. *沉积学报*, 39(6): 1546-1564.
- XIA P, NING M, WEN H G, et al., 2021. Magnesium isotope tracing of carbonate sedimentation-diagenetic process: implications for the recovery of magnesium isotope composition in deep seawater[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 39 (6): 1546-1564.
- [65]Gothmann A M, Stolarski J, Adkins J F, et al., 2017. A Cenozoic record of seawater Mg isotopes in well-preserved fossil corals [J]. *Geology*, 45(11):1039-1042.
- [66]Higgins J A, Blattler C L, Lundstrom E A, et al., 2018. Mineralogy,early marine diagenesis, and the chemistry of shallow water carbonate sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220:12-534.
- [67]乔占峰, 沈安江, 梁峰, 等., 2023. 基于 Mg 同位素的规模埋藏白云岩形成过程—以塔里木盆地蓬莱坝组为例[J]. *地质学报*, 97(7): 2293-2310.
- QIAO Z F, SHEN A J, LIANG F, et al., 2023. Formation process of scale buried dolomite based on magnesium isotope: a case study of Penglaiba Formation, Tarim Basin, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 97 (7): 2293-2310.
- [68]朱光有, 李茜, 李婷婷, 等., 2023. Mg 同位素示踪白云化流体迁移路径—以四川盆地石炭系黄龙组为例[J]. *地质学报*, 97(3): 753-771.
- ZHU G Y, LI X, LI T T, et al., 2023. Magnesium isotope trace dolomitization fluid migration path:A case study of the Carboniferous Huanglong Formation in the Sichuan basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 97(3): 753-771.
- [69]Ren M, Jones B., 2018. Genesis of island dolostones[J]. *Sedimentology*, 65: 2003-2033.
- [70]Simms M., 1984. Dolomitization by thermal convection in carbonate platforms (abs) Bull. Am. Ass[J]. *Petrol. Geol., Annl Mtng*, 68, 528
- [71]Vahrenkamp V C, SWART P K., 1987. Stable isotopes as tracers of fluid/rock interactions during massive paltform dolomitization, Little Bahama Bank[J]. *GSA Bulletin*, 71(5): 595–596.
- [72]Ning, M, Lang, X G, Huang K J. 2020. Towards understanding the origin of massive dolostones[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 545, No.116403.
- [73]胡忠亚, 夏芝广, 刘传., 2023. 晚新生代以来海洋 Mg/Ca 变化之谜:南海岛礁碳酸盐岩的

Mg 同位素记录[C], 中国矿物岩石地球化学学会岩相古地理专业委员会, International Society of Palaeogeography (ISP,国际古地理学会), 中国矿物岩石地球化学学会沉积学专业委员会, 中国地质学会沉积地质专业委员会, 第十七届全国古地理学及沉积学学术会议摘要集—展板摘要, 同济大学海洋与地球科学学院, 南京大学地球科学与工程学院. 040256.

HU Z Y, XIA Z G, LI C., 2023. The enigma of marine Mg/Ca variations since the Late Cenozoic: Mg isotope records from carbonate rocks of the South China Sea (SCS) islands and reefs [C]. In: Committee on Lithofacies Paleogeography, Chinese Society for Mineralogy, Petrology and Geochemistry; International Society of Palaeogeography (ISP); Committee on Sedimentology, Chinese Society for Mineralogy, Petrology and Geochemistry; Committee on Sedimentary Geology, Chinese Geological Society (Eds.), Abstracts of the 17th National Conference on Paleogeography and Sedimentology - Poster Abstracts. School of Ocean and Earth Science, Tongji University; School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University. p. 040256.

[74]Fantel M S, Barnesl B D, Lau K., 2020. The Role of Diagenesis in Shaping the Geochemistry of the Marine Carbonate Record[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 48(1): 549-583.

[75]刘新宇,邵磊,史德锋,等., 2021.西沙西科 1 井元素地球化学特征与海平面升降的关系[J]. 海洋地质前沿, 37(06):8-17.

LIU X Y, SHAO L, SHI D F, et al., 2021. Relationship between elemental geochemical characteristics of Xike-1 Well in Xisha Islands and sea-level fluctuations [J]. Marine Geology Frontiers, 37(6): 8-17.

[76]李茜, 鲍志东., 2023. 应用Mg同位素示踪塔里木盆地寒武系下丘里塔格组白云岩成因及构造-热液活动下Mg同位素稳定机制[J]. 第17届全国古地理学及沉积学学术会议摘要.

LI Q, BAO Z D., 2023. Tracing the genesis of Cambrian Xiaqiulitage Formation dolomite in the Tarim Basin using Mg isotopes and stable Mg isotopic mechanisms under tectonic-hydrothermal activities [C]. Abstracts of the 17th National Conference on Paleogeography and Sedimentology.

[77]ZHU G Y, LI X, LI T T, et al., 2023. Genesis mechanism and Mg isotope difference between the Sinian and Cambrian dolomites in Tarim Basin[J]. Science China: Earth Sciences, 66(2): 334-357.