

Stabile Magnesium Isotope

12	24,31
Mg	
Magnesium	

Allgemeines

Magnesium ist das neunt-häufigste Element im Universum, das acht-häufigste Element der Erdkruste und das viert-häufigste Element der Erde. Als ein Erdalkalimetall gehört es zur dritten Hauptgruppe im Periodensystem. Magnesium kommt in der Natur nur gemeinsam mit anderen Elementen vor, wobei es immer die Oxidationsstufe +2 hat. Es wird beim biogenen Wachstum von CaCO_3 eingebaut und spielt eine wichtige Rolle bei der Photosynthese. Dies indiziert, dass die biologische Fraktionierung einen starken Einfluss auf die Magnesium-Isotope hat (Hoefs 2018).

Magnesium Isotope

^{24}Mg 78,99%

^{25}Mg 10,00%

^{26}Mg 11,01%

Nach Rosman und Taylor (1998) hat Magnesium drei Isotope. Erst durch die Einführung der Multikollektor-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICP-MS) wurde eine belastbare Untersuchung der natürlichen Verteilung der Magnesium-Isotope möglich (Galy et al. 2002). Die $\delta^{25}\text{Mg}$ und $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werte werden relativ zu dem DSM-3 Standard angegeben (Teng et al. 2015). Young und Galy (2004) haben untersucht, inwieweit anhand der Verhältnisse von $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ und $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ kinetische und Gleichgewichts-Fraktionierungen zu identifizieren und zu unterscheiden sind. Gleichgewichtsprozesse zeigen nach Young und Galy (2004) eine Steigung von 0,521 in einem drei-Isotopen-Diagramm, wohingegen kinetische Prozesse einer Steigung von 0,511 entsprechen. Abbildung 1 zeigt die Variationsbreite der natürlichen $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werte in Relation zum Standard DSM-3.

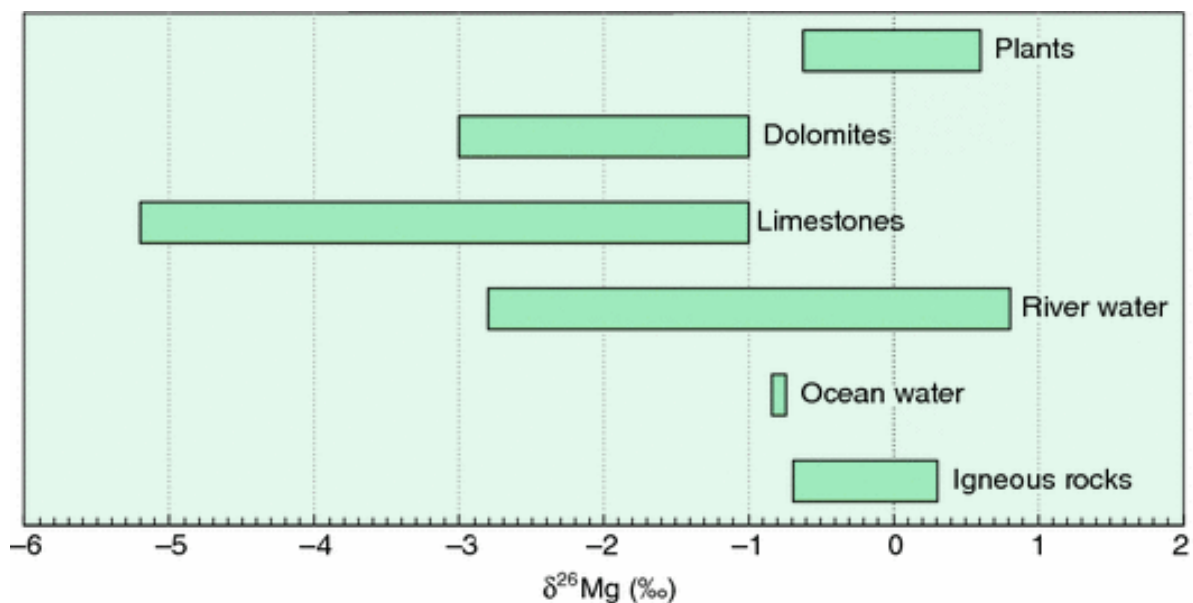


Abbildung 1: $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werte verschiedener geologischer Medien (Hoefs 2018).

Fraktionierungsprozesse

Fraktionierung bei hohen Temperaturen (>500 °C)

Fraktionierungsprozesse werden durch die Koordinationszahl von Magnesium in den Mineralen gesteuert, wobei Tetraeder-Plätze zu höheren $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ Verhältnissen tendieren als Oktaeder-Plätze. In Olivin, Orthopyroxen, Klinopyroxen, Hornblende und Biotit hat Magnesium die Koordinationszahl von 6, was die Isotopenfraktionierung in diesen Mineralen limitiert. Spinel hat Magnesium mit der Koordination von 4 eingebaut, Granat hingegen mit 8. Daher ist Pyrop an schweren Magnesium-Isotopen - relativ zu Pyroxen und Olivin - abgereichert. Spinel hingegen ist im Vergleich zu Mineralen mit einer Magnesium-Koordination von 6 an diesen Isotopen angereichert (Hoefs 2018). Schauble (2011) berechnete, dass die Fraktionierung der ^{26}Mg -Isotope zwischen Silikaten, Karbonaten und Oxiden in einer Anreicherung in der Folge Magnesit, Dolomit, Forsterit, Orthoenstatit, Diopsid, Periklas und Spinel, resultiert.

Fraktionierung durch Verwitterungskomplexe

Bereits bei der Verwitterung treten Fraktionierungsprozesse von Magnesium-Isotopen auf (Huang et al. 2012). Magnesium ist löslich und mobil, weshalb bereits geringe Fraktionierungen während der Auflösung und Ausfällung von Mineralen anzunehmen sind. Experimente mit Basalt resultierten in einer Anreicherung im verbleibenden Gestein, da die leichten Magnesium-Isotope während der Auflösung in Lösung gehen. Andere Experimente zeigten nur eine geringe Fraktionierung während der Auflösung von Granit.

Auch bei der sekundären Bildung von Magnesium-Mineralen treten Fraktionierungen auf (Huang et al. 2012). Einige Studien zeigen, dass Böden und Tone generell ein schwereres Signal als die Ausgangsgesteine haben. Dies impliziert, dass schwere Magnesium-Isotope bevorzugt in die Kristallstruktur von Tonmineralen eingebaut oder in den Böden absorbiert werden (Hoefs 2018).

Die hohe Variationsbreite der Magnesium-Isotopie von Flusswässern (Abbildung 1) entsteht durch dieses komplexe Verhalten bei der Verwitterung unterschiedlicher Gesteinstypen. Li et al. (2012) vermutet, dass die Variationsbreite an $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werten ein Abbild der unterschiedlichen Lithologien, im Besonderen der Verhältnisse von Karbonaten zu Silikaten im Einzugsgebiet ist. Tipper et al. (2006) beobachtete deutlich geringere Variationen und schloss daraus, dass die Lithologie im Einzugsgebiet nur begrenzten Einfluss hat und dass die unterschiedlichen Signale vorwiegend von Fraktionierungsprozessen im Verwitterungsgebiet herrühren.

All das lässt darauf schließen, dass das unterschiedliche Verhalten von Magnesium-Isotopen während der Verwitterung wahrscheinlich von kristallografischen Unterschieden der Magnesium-Plätze in den Mineralen gesteuert ist (Hoefs 2018).

Magnesium-Isotope verschiedener geologischer Medien

Mantel-Gesteine

Peridotite weisen eine relativ konstante Magnesium-Isotopen Zusammensetzung auf, was auf einen homogenen Mantel, mit einem $\delta^{26}\text{Mg}$ -Wert von -0,25‰, schließen lässt (Hu et al. 2016). Dieser Wert wird auch als Durchschnitt für die Magnesium-Isotopenzusammensetzung des Mantels und der gesamten Erde verwendet. Unterschiedliche Studien zeigten, dass keine Magnesium-Isotopenfraktionierung während der Kristall-Schmelze-Fraktionierung auftritt.

Diffusionsprozesse hingegen spielen eine wichtige Rolle, um Magnesium-Isotopenvariationen im Mantelgestein zu erzeugen. Der Austausch während der Diffusion von Magnesium und Eisen in Olivin resultiert in der Diffusion von leichten Eisen-Isotopen in und leichten Magnesium-Isotopen aus dem Kristall. Dadurch entsteht eine negativ korrelierte Isotopenvariation vom Rand zum Kern (Hoefs 2018). Metasomatose produziert eine Magnesium-Isotopenvariation im lithosphärischen Mantel. Wang et al. (2016) demonstrierten, dass die kontinentale Lithosphäre in ihrer Magnesium-Isotopenzusammensetzung heterogen ist. Dies geschah mittels Xenolithen von der mittleren und unteren Kruste, als auch vom lithosphärischen Mantel, welche Werte zwischen -1,23 bis 0,01 ‰

verzeichneten. Geringe $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werte sind als Indikator für die Metasomatose von Karbonat-reichen Fluiden ausgelegt worden.

Kontinentale Kruste

Shen et al. (2009) zeigten, dass die obere kontinentale Kruste heterogen in ihrer Magnesium-Isotopenzusammensetzung ist und durchschnittlich ein etwas schwereres Signal als der Mantel aufweist. Die größte Variation ist in den Sedimenten zu finden (größer als 2,5‰), welche auf die Mischung von isotopisch leichten Karbonaten mit schweren Silikaten zurückzuführen ist (Hoefs 2018).

Klastische Sedimente sind insgesamt an schweren Magnesium-Isotopen angereichert und zeigen $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werte von bis zu 0,92‰ (Li et al. 2010). Während der Subduktion behalten klastische Sedimente ihre Magnesium-Isotopenzusammensetzung und reichern dadurch den Mantel an schweren Magnesium-Isotopen an. Karbonate hingegen sind deutlich an schweren Magnesium-Isotopen abgereichert. Leichte Isotopenwerte können daher als Karbonat-Recycling interpretiert werden.

Ozeanwasser

Flusseintrag ist die Hauptquelle von Magnesium im Ozean. Die wichtigsten Senken sind hydrothermale Fluide, Dolomitbildung und Niedrigtemperatur-Ton-Bildung während der Umwandlung der ozeanischen Kruste. Der Flusseintrag hat einen durchschnittlichen $\delta^{26}\text{Mg}$ -Wert von -1,09‰ (Tipper et al. 2006). Durch die lange Verweildauer hat Ozeanwasser eine konstante Zusammensetzung von -0,80‰, was ein etwas höheres Signal als das des Flusswassers darstellt. Das ist das Resultat von der Magnesium-Aufnahme in Silikatminerale während der Verwitterung. Anders als die hydrothermale Interaktion mit der ozeanischen Kruste, hat Dolomitierung einen Einfluss auf das Ozeanwasser und treibt es zu höheren Werten (Hoefs 2018).

Karbonate

Magnesium liegt in CaCO_3 in der Form von Hoch-Magnesium-Kalzit, Niedrig-Magnesium-Kalzit und zu geringen Teilen als Aragonit vor. Marine Organismen produzieren eine große Variationsbreite an $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werten (-5 bis -1 ‰), welche speziesabhängig sind. Durch die Abhängigkeit (bis zu einem gewissen Grad) des Magnesium-Einbaus in CaCO_3 von der Temperatur, kann das Mg/Ca-Verhältnis als Thermometer für Ozeantemperaturen verwendet werden. Diese Temperaturabhängigkeit spielt jedoch keine große Rolle für die Magnesium-Isotopenverhältnisse. Die beobachteten Variationen können stattdessen der Mineralogie zugeordnet werden (Hippler et al. 2009). Die Fraktionierung zwischen Wasser und Karbonat folgt der Sequenz Aragonit < Dolomit < Magnesit < Kalzit (Hoefs 2018). Heutige benthische und planktische Foraminifera zeigen nahezu identische $\delta^{26}\text{Mg}$ -Verhältnisse und eignen sie für die Untersuchung von Isotopenvariationen im Meerwasser in der geologischen Geschichte. Die Änderung in den letzten 40 Ma in planktischen Foraminifera zeigt eine Veränderung $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werten des Ozeanwasser-Magnesiums von 0 ‰ vor 15 Ma zu den heutigen $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werten von -0,83 ‰ (Pogge von Standmann et al. 2008).

Dolomit ist eines der wichtigsten gesteinsbildenden Mg-führenden Karbonate, welches unter spezifischen Umweltbedingungen gebildet wird. Abbildung 1 zeigt für Dolomit eine große $\delta^{26}\text{Mg}$ -Spannbreite an. Geske et al (2015) beschreibt, dass Magnesium-Isotopenverhältnisse durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden, was die Anwendung von Magnesium-Isotopen als Proxy für die Ablagerungs- und Diagenese-Bedingungen erschwert. Andere Studien hingegen zeigen, dass frühdiagenetischer Dolomit die Isotopensignatur des Vorgängerkarbonats und des diagenetischen Fluids erbt. Spätdiagenetischer Dolomit ist leicht angereicherte an ^{26}Mg , was Temperatur als steuernden Faktor ausschließen lässt und stattdessen eine Steuerung über die Magnesium-Isotopenzusammensetzung des interagierenden Fluids bei der Diagenese vermuten lässt.

Referenzen

- Galy A, Bar-Matthews M, Halicz L, O'Nions RK (2002): Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation. *Earth Planet Sci Lett* 201:105-115
- Geske A, Goldstein RH, Mavromatis V, Richter DK, Buhl D, Kluge T, John CM, Immenhauser A (2015): The magnesium isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$) signature of dolomites. *Geochim Cosmochim Acta* 149:131-151
- Hippler D, Buhl D, Wibaard R, Richter DK, Immenhauser A (2009): Towards a better understanding of magnesium-isotope ratios from marine skeletal carbonates. *Geochim Cosmochim Acta* 73:6134-6146
- Hoefs J (2018): *Stable Isotope Geochemistry: Eighth Edition*. Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment:102-106
- Hu Y, Teng FZ, Zhang HF, Xiao Y, Su BX (2016): Metasomatism-induced mantle magnesium isotopic heterogeneity: evidence from pyroxenites. *Geochim Cosmochim Acta* 185:88-111
- Huang KJ, Teng FZ, Wei GJ, Ma JL, Bao ZY (2012): Adsorption- and desorption- controlled magnesium isotope fractionation during extreme weathering of basalt in Hainan Island, China. *Earth Planet Sci Lett* 359-360:73-83
- Li W-Y, Teng F-Z, Ke S, Rudnick R, Gao S, Wu F-Y, Chappell B (2010): Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust. *Geochim Cosmochim Acta* 74:6867-6884
- Li W, Chakraborty S, Beard BL, Romanek CS, Johnson CM (2012): Magnesium isotope fractionation during precipitation of inorganic calcite under laboratory conditions. *Earth Planet Sci Lett* 333-314:304-316
- Pogge von Standmann PA, Burton KW, James RH, van Calsteren P, Gislason SR, Sigfusson B (2008): The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain. *Earth Planet Sci Lett* 276:187-197
- Rosman JR, Taylor PD (1998): Isotopic composition of the elements (technical report): commission on atomic weights and isotopic abundances. *Pure Appl Chem* 70:217-235
- Schaubl EA (2011): First principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate, hexaaquamagnesium(2+) crystals. *Geochim Cosmochim Acta* 75:844-869
- Shen B, Jacobson B, Lee CT, Yin QZ, Mourtou DM (2009): The Mg isotopic systematics of granitoids in continental arcs and implications for the role of chemical weathering in crust formation. *PNAS* 106:20652-20657
- Teng FZ et al (2015): Magnesium isotopic compositions of international geological reference materials. *Geostand Geoanal Res* 39:329-339
- Tipper ET, Galy A, Bickle MJ (2006): Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: implications for the oceanic Ca cycle. *Earth Planet Sci Lett* 247:267-279
- Young ED, Galy A (2004): The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. *Rev Mineral Geochem* 55:197-230