

钼的稳定同位素体系及其地质应用

朱建明^{1,2}, 朱祥坤², 黄方³

(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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国地质科学院地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037; 3. 伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校地质系, 厄巴纳 61801, 美国)

摘要: 近年来多接收杯电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的广泛应用,大大提高了Mo同位素分析方法的精度和效率,使Mo同位素地球化学成为当前地学研究领域中的一个前沿方向。本文综述了Mo稳定同位素的最新研究进展及其地质应用。自然界中的Mo同位素($\delta^{98/95}\text{Mo}$)的一般变化范围是 $-1.35\text{‰} \sim 2.60\text{‰}$ 。Mo同位素分馏在充氧环境下取决于Mn氧化物的吸附或共沉淀,贫氧-缺氧环境下受控于水溶液中的 $[\text{H}_2\text{S}]$ 。沉积物中的Mo同位素既能指示古沉积环境的氧化还原条件,也能够指示与之相关的古海洋地理环境,因此,Mo同位素是了解局域至区域沉积环境的氧化还原条件、硫和碳地球化学循环及古海洋化学演化等的强有力工具。随着其分馏机理的进一步阐明和应用范围的拓展,Mo同位素将在地球与环境科学研究中得到广泛的应用。

关键词: Mo同位素;分馏机理;分析方法;地质应用;多接收杯电感耦合等离子体质谱仪

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0353-08

The systematics of molybdenum stable isotope and its application to earth science

ZHU Jian-ming^{1, 2}, ZHU Xiang-kun² and HUANG Fang³

(1. State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Key Lab of Isotopic Geology, Ministry of Land and Resources; Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. Department of Geology, 245 NHB, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA)

Abstract: In recent years, multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) has been increasingly used for precise and accurate measurement of transitional metal isotopes, which has greatly improved precision, accuracy, and efficiency of molybdenum isotope analysis of geological samples, and also made Mo isotopic geochemistry a new frontier in Earth science. This paper presents a review of the recent progress in the systematics of Mo stable isotope and its application in geology. The natural range of $\delta^{98/95}\text{Mo}$ is from -1.35‰ to 2.6‰ . The fractionation of Mo isotopes in an oxidizing environment is mainly attributed to the adsorption of dissolved Mo on Mn-oxides, whereas that in an suboxic-euxinic environment is controlled by the content of H_2S dissolved in water. Mo isotopic signatures in sediments can be used as an indicator for redox conditions of paleo-environment and corresponding paleo-oceanography. Therefore, molybdenum isotopes can be used as a powerful tool for understanding the redox conditions of local or regional depositional environment, the biogeochemical cycle of sulfur or carbon, and the geochemical evolution of ancient oceans. It is believed that, with further studies of the molybdenum isotope fractionation mechanism, molybdenum isotopes will certainly be applied to more and more areas in earth and environment sciences.

Key words: Mo isotopes; fractionation mechanism; analytical method; geological application; MC-ICP-MS

收稿日期: 2008-04-20; 修订日期: 2008-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40573050); 国家 863 计划资助项目(2007AA06Z125); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介: 朱建明(1969-), 博士, 研究员, 研究方向: 环境与生物地球化学、同位素地球化学, E-mail: zhujianming@vip.gyig.ac.cn.

近几年来,Mo元素的独特化学行为引起了地球化学、生物化学和环境科学工作者的广泛关注。Mo在地壳中是一种微量元素,其浓度范围一般在0.05~40 mg/kg,平均含量约1.5 mg/kg (Das *et al.*, 2007)。Mo是海水中丰度最高的过渡金属元素,达到了105 nmol/L (Collier, 1985; Siebert *et al.*, 2003)。这种现象的形成与钼的地球化学性质密切相关。在充氧的地表或水体中,Mo主要以 MoO_4^{2-} 等+6价形式存在,在通常pH-Eh环境下具有很宽的稳定范围,由此海洋或湖泊水体中Mo便呈现相对惰性的地球化学特征 (Anbar, 2004; Tossell, 2005)。水体中Mo主要来自大陆壳的风化,大陆岩石与矿物在氧化风化过程中释放的Mo (MoO_4^{2-}) 在充氧河流或氧化的流体中是高度迁移的,造成Mo在湖泊或海洋中的逐渐富集 (Anbar, 2004; Anbar and Rouxel, 2007)。同时,海水或湖泊中Mo也以缓慢的速率发生沉降而进入沉积物,充氧环境下以Fe-Mn氧化物的吸附或共沉淀为主 (Goldberg *et al.*, 1996; Siebert *et al.*, 2003; Barling and Anbar, 2004); 贫氧-无氧条件下取决于溶解的 $[\text{H}_2\text{S}]$ 浓度,有机质对Mo的沉降也有一定的贡献 (Helz *et al.*, 1996; Zheng *et al.*, 2000; Tribouillard *et al.*, 2004; Wilde *et al.*, 2004; 周炼等, 2007)。这样,Mo进入沉积物的地球化学行为便与沉积环境的氧化还原条件和有机质产量存在密切的关系。

Mo是动物、植物和绝大部分微生物的必需微量元素 (Anbar, 2004; Das *et al.*, 2007)。它是酶的重要组分,在酶催化的氧化还原反应,特别是氮固定、硝酸还原和亚硫酸根氧化方面扮演着重要的角色,从而影响着N、S的生物地球化学循环。更加奇特的一点在于,Mo与Fe不同,后者是地壳中的宏量元素,Mo是地壳中的微量元素却几乎是所有生物所必需的,在生命演化上发挥何种作用是一诱人的课题 (Anbar, 2004; Anbar and Rouxel, 2007)。

Mo在自然界中有7个稳定同位素,分别是 ^{92}Mo (14.836%)、 ^{94}Mo (9.247%)、 ^{95}Mo (15.920%)、 ^{96}Mo (16.676%)、 ^{97}Mo (9.555%)、 ^{98}Mo (24.133%)和 ^{100}Mo (9.633%)。由于 ^{92}Mo 与 ^{100}Mo 间存在较大的核质量差异 (~8.00%),自身价态的多变(+2、+3、+4、+5、+6)和易形成共价键的性质,Mo被认为是容易发生同位素质量分馏的元素 (Anbar, 2004; Anbar and Rouxel, 2007)。近年来MC-ICP-MS的技术进步和广泛使用推进了Mo同位素分析方法的改进和高精度、高效率的地质样品分析 (Anbar *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2001; Malinovsky *et al.*, 2005; Pietruszka *et al.*, 2006; Wieser *et al.*, 2007; Pietruszka and Reznik, 2008)。Mo同位素($\delta^{98/95}\text{Mo}$)在自然界中的一般变化范围是-1.35‰~2.60‰ (Siebert *et al.*, 2003; Barling and Anbar, 2004; Malinovsky *et al.*, 2005, 2007a),其分馏主要来自Mn氧化物吸附和Mo-S共沉淀的驱动 (Siebert *et al.*, 2003; Barling and Anbar, 2004; Anbar, 2004; Anbar and Rouxel, 2007)。Mo同位素成为指示其沉积环境氧化还原条

件的指标,在古海洋地理、古海洋化学演化和古环境的应用研究中取得了巨大成功 (Anbar and Knoll, 2002; Arnold *et al.*, 2004; Ling *et al.*, 2005; 高剑峰等, 2005; Siebert *et al.*, 2005; Wille *et al.*, 2007; Anbar and Rouxel, 2007),并逐渐向其他研究领域扩展和渗透。限于篇幅,本文未介绍Mo同位素在宇宙化学中的应用,主要综述了近几年来Mo同位素在环境-生物地球科学内的最新研究成果,包括化学纯化分离、质谱分析方法、不同储库中的Mo同位素分布、Mo同位素分馏机理以及主要的地质应用等,以期抛砖引玉,引起国内学者的重视,共同推进Mo同位素在地球科学、环境科学等研究领域内的应用进程,改变国内在此研究领域的滞后局面。

1 钼同位素的表示方法

与Fe、Cu、Zn等过渡族金属元素同位素的表达方法类似,钼同位素也使用 δ 值表示。由于钼有7个稳定同位素,其表示方式可以是 $\delta^{97/95}\text{Mo}$ 、 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 或 $\delta^{100/95}\text{Mo}$ 。通用的表达形式是: $\delta^{x/95}\text{Mo} = 1000 \times [({}^x\text{Mo}/{}^{95}\text{Mo})_{\text{样品}} / ({}^x\text{Mo}/{}^{95}\text{Mo})_{\text{标样}} - 1]$, x 代表100、98或97 (Anbar *et al.*, 2001)。现行的钼同位素无统一的国际标准。Wieser和Laeter (2000)使用Johnson Matthey Company (JMC)超纯钼棒(99.993%)的溶解液作为实验室内标准,使用的 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 、 $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 比值分别是1.52155(12)和0.60129(6)。Anbar等(2001)和Siebert等(2001)使用光谱纯级JMC ICP-MS Mo标准溶液作为各自的实验室内标准。前者在发表的文章中没有给出 $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 比值,后者给出了 $^{98}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ 和 $^{95}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ 的比值,转换为 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 、 $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 比值后分别是1.50909和0.59815。不过从上述两研究小组发表的数据来看,他们认为不同批次JMC光谱纯级ICP-MS钼标液间的钼同位素组成基本无差异。之后Siebert等(2003)又使用MOMO(mean ocean Mo)作为实验室内标准,测定了相对于JMC ICP-MS Mo标准溶液的MOMO $^{98/95}\text{Mo}$ 比值(作者计算其比值约为1.51256),即 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{MOMO/JMC}} = 2.3\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$ 。近期学者们推荐使用MOMO(mean ocean Mo)作为国际标准,但因为涉及到海水化学分离与提纯等技术上的难题,Mo同位素的国际标准尚未确定 (Anbar, 2004)。实际上,不管采用哪种标准,在考虑误差传递的情况下,利用关系式 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{A/B}} = \delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{A/x}} + \delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{x/B}} + (\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{A/x}} \times \delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{x/B}} / 1000)$ 或 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}} \approx \delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{MOMO}} + 2.30$ 均能够实现不同标准间的现有同位素比值转换 (Anbar and Rouxel, 2007)。本文中Mo的同位素比值,除特别说明外,都以JMC公司的ICP-MS Mo标液作为参考标准。

2 钼同位素的化学分离与质谱测量

为了保证Mo同位素测量的精度和准确度,应该尽量避

免同位素测定过程中存在的基体效应或同量异位素干扰(表 1)。因此,待分析的地质样品一般都要经过样品消解、阴离子或阳离子树脂分离等化学纯化步骤。使用树脂交换过程中的产量要达到 100%,而且应用标准-样品匹配法(SSB: sample-standard bracketing)和元素外标法(ES: element spike)进行质谱分馏校正时,标样和所测样品中的同位素浓度尽量基本一致或波动范围不大于 10%(Anbar *et al.*, 2001; Pietruszka *et al.*, 2008)。进行钼同位素分析的地质样品,如全岩、沉积物或单矿物等尽量使用王水、HF + HNO₃、HNO₃ + HCl 等混合酸在 Parr bomb 中消解,然后蒸至近干,根据分离树脂的不同选择相应的稀酸液如 H₂SO₄、HCl、HNO₃ 等再次溶解(Anbar *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2001; Malinovsky *et al.*, 2005; Pietruszka *et al.*, 2006; Wieser *et al.*, 2007; Pietruszka and Reznik, 2008)。用于钼同位素分离的树脂通常有 Dowex AG1(Siebert *et al.*, 2001)、BioRad AG1-X8 阴离子树脂、BioRad AG50W-X8 阳离子树脂(Anbar *et al.*, 2001; Pietruszka *et al.*, 2006; Wieser *et al.*, 2007; Pietruszka and Reznik, 2008)

和络合型 Chelex100(Na 离子型)树脂(Malinovsky *et al.*, 2005)。Siebert 等(2001)用⁹⁷Mo-¹⁰⁰Mo 双稀释剂法测定钼同位素时使用了 Dowex AG1(200~400 目)树脂分离样品,4 倍于柱体积的 2N HNO₃ 作为淋洗液,钼的回收量大于 90%,流程 Mo 空白低于 5 ng。Malinovsky 等(2005)使用 Chelex100 络合型树脂分离钼同位素,该树脂在强酸性条件下属于阴离子型,pH 值在 2.21~3.99 范围是阳离子型(-LH³⁺),pH 值大于 7.44 时又转变为阴离子型(-LH⁻ 或 -LH²⁻)。用 0.1 M HF 淋洗 Fe 和 Zr 后,6 M NH₃ 作为 Mo 的淋洗液,Mo 回收量达到 100%,流程 Mo 空白低于 10 ng。Anbar(2001)、Pietruszka 等(2006)、Wieser 等(2007)、Pietruszka 和 Reznik(2008)等分离钼同位素时首先用 BioRad AG1-X8(或 Dowex AG1-X8)柱除去 Zr、Ru 与大量 Fe,然后再用 BioRad AG50W-X8(或 Dowex AG50W-X8)柱除去剩余的 Fe 和其他微量元素如 Ni、Zn 等,1 M 和 1.4 M HCl 作为两柱中 Mo 的淋洗液,流程 Mo 空白低于 3 ng。然而,需要注意的是,上述钼分离的柱流程与钼同位素测定的方法选择有关。

表 1 Mo 同位素的主要干扰

Table 1 Major potential interferences on Mo isotopes

质量数	⁹² Mo	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo	⁹⁸ Mo	¹⁰⁰ Mo
干扰	⁵⁴ Fe ³⁸ Ar ⁺	⁵⁶ Fe ³⁸ Ar ⁺	⁵⁵ Mn ⁴⁰ Ar ⁺	⁵⁶ Fe ⁴⁰ Ar ⁺	⁵⁷ Fe ⁴⁰ Ar ⁺	⁵⁸ Ni ⁴⁰ Ar ⁺	⁶⁰ Ni ⁴⁰ Ar ⁺
	⁵⁴ Cr ³⁸ Ar ⁺	⁵⁴ Fe ⁴⁰ Ar ⁺	⁵⁷ Fe ³⁶ Ar ⁺	⁵⁸ Ni ³⁶ Ar ⁺	⁵⁹ Co ³⁸ Ar ⁺	⁵⁸ Fe ⁴⁰ Ar ⁺	⁶⁴ Zn ³⁶ Ar ⁺
	⁷⁶ Se ¹⁶ O ⁺	⁵⁸ Ni ³⁶ Ar ⁺	⁵⁹ Co ³⁶ Ar ⁺	⁸⁰ Se ¹⁶ O ⁺	⁶¹ Ni ³⁶ Ar ⁺	⁸² Se ¹⁶ O ⁺	⁸⁴ Sr ¹⁶ O ⁺
	⁷⁶ Ge ¹⁶ O ⁺	⁵⁴ Cr ⁴⁰ Ar ⁺	⁷⁸ Se ¹⁶ OH ⁺	⁶⁵ Cu ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺	⁸⁰ Se ¹⁶ OH ⁺	⁶⁸ Zn ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺	⁶⁸ Zn ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺
	⁷⁵ As ¹⁷ O ⁺	⁷⁸ Se ¹⁶ O ⁺	⁶⁵ Cu ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺	⁶⁶ Zn ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺	⁶⁵ Cu ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺	⁶³ Cu ³⁵ Cl ⁺	⁶⁹ Ga ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺
	⁶² Ni ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺	⁶³ Cu ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺	⁶⁴ Zn ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺	⁶⁴ Ni ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺	⁶⁰ Ni ³⁷ Cl ⁺	⁶¹ Ni ³⁷ Cl ⁺	⁷⁰ Ge ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺
	⁵⁹ Co ¹⁵ N ¹⁸ O ⁺	⁶⁴ Zn ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺	⁵⁸ Ni ³⁷ Cl ⁺	⁶¹ Ni ³⁵ Cl ⁺	¹⁹⁴ Pt ⁺⁺	⁹⁸ Ru ⁺	⁶³ Cu ³⁷ Cl ⁺
	⁵⁷ Fe ³⁵ Cl ⁺	⁶² Ni ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺	⁵⁸ Fe ³⁷ Cl ⁺	⁵⁹ Co ³⁷ Cl ⁺		¹⁹⁶ Pt ⁺⁺	¹⁰⁰ Ru ⁺
	⁵⁵ Mn ³⁷ Cl ⁺	⁵⁷ Fe ³⁷ Cl ⁺	¹⁹⁰ Os ⁺⁺	⁹⁶ Zr ⁺			²⁰⁰ Hg ⁺⁺
	⁹² Zr ⁺	⁵⁹ Co ³⁵ Cl ⁺		⁹⁶ Ru ⁺			
	¹⁸⁴ W ⁺⁺	¹⁸⁸ Os ⁺⁺		¹⁹² Os ⁺⁺			
	¹⁸⁴ Os ⁺⁺			¹⁹² Pt ⁺⁺			

表中数据引自 Malinovsky 等(2005)。

早期的研究者均使用表面热电离质谱(TIMS)测定钼同位素,近期研究已表明 MC-ICP-MS 应当是 Mo 同位素测量的首选仪器,尽管其引起的同位素分馏(17.0‰/amu)相对较大(Wieser *et al.*, 2007)。类似于 Zn 同位素的 MC-ICP-MS 测定方法,钼同位素的质谱测定也分别是标准-样品匹配法(SSB)、元素外标法(ES)和同位素双稀释剂法(DS: isotope double spike)(Anbar *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2001; Malinovsky *et al.*, 2005; Pietruszka *et al.*, 2006; Wieser *et al.*, 2007; Pietruszka and Reznik, 2008)。上述 3 种方法中,SSB 和 ES 是通常使用的分析方法。由于 SSB 法对基体效应特别敏感,近期对 Mo 同位素测量的 SSB 法调查表明,来自树脂溶出有机质引起的“柱基体效应(column matrix effect)”能够导致显著的 Mo 同位素分馏,其变化范围覆盖了自然界中钼同位素质量分馏的变化范围,由此认为 SSB 法很难获得高精度

准确的钼同位素比值(Pietruszka and Reznik, 2008)。Mo 同位素测定的 ES 法中一般使用比值已知的 Zr(90、91)、Ru(99、101)或 Pd(102、104 或 104、105)标准溶液来进行质谱分馏的校正,无论使用指数律还是幂函数律,均假定质量分馏系数 $f_{Mo} = f_Y$ (Y = Zr、Ru 或 Pd)。这样在 MC-ICP-MS 质谱仪的接收杯选择上 Zr 是 90-98, Ru 是 94-102, Pd 是 96-104 或 95-105 (Anbar *et al.*, 2001; Malinovsky *et al.*, 2005; Pietruszka *et al.*, 2006; Wieser *et al.*, 2007; Pietruszka and Reznik, 2008)。Anbar 等(2001)用 BioRad AG1-X8 和 BioRad AG50W-X8 分离样品,Zr 或 Ru 校正质谱分馏,Mo 标准溶液的 $\delta^{97/95}Mo$ 外精度是 0.1‰(2 σ),样品的外精度是 0.25‰(2 σ)。Malinovsky 等(2005)用 Chelex100 树脂分离样品,^{105/104}Pd 校正质谱分馏,样品的 $\delta^{98/95}Mo$ 外精度达到了 0.08‰(2 σ),是目前地质样品中钼同位素数据分析精度最高的报道。DS 法是钼同位素分

析中最有潜力的一种方法 (Siebert *et al.*, 2001; Anbar, 2004), 尽管分析精度受到双稀释剂纯度与组成、稀释剂中某一同位素与样品中该同位素的比值和数据处理中双稀释剂从样品中的剥离等因素的影响, 限制了它的推广和使用, 但它可以全程监控样品从消解、分离到质谱测定等流程的同位素分馏情况, 还可以监测化学流程中钼的回收率, 因此它有着其他方法不可具备的优点。DS 法中常采用 ^{100}Mo 、 ^{97}Mo (或 ^{94}Mo) 作为双稀释剂, 其准确组成可通过 $^{102/104}\text{Pd}$ 校正后获得。Siebert 等 (2001) 用 ^{97}Mo 、 ^{100}Mo 作为双稀释剂 ($^{100/97}\text{Mo} = 0.903\ 695$) 和 Dowex AG1 树脂分离样品, 使用自己编写的数据处理程序, 在 $^{100}\text{Mo}_{\text{稀释剂}}/^{100}\text{Mo}_{\text{样品}} \approx 1$ 的条件下使样品的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 外精度达到了 0.1‰ (2σ)。从上述分析中可以看出, 结合适宜的柱分离技术, ES 法和 DS 法是利用 MC-ICP-MS

进行钼同位素分析的比较准确和可靠的方法。

3 钼同位素的分布与组成特征

最近几年来对 Mo 同位素的集中研究, 已基本勾勒出自然界中 Mo 同位素的总体变化 (图 1)。在钼的不同储库中, 辉钼矿中 Mo 同位素的组成变化最大, $\delta^{97/95}\text{Mo}$ 值为 $-0.62\text{‰} \sim 1.51\text{‰}$ (Siebert *et al.*, 2003; Wieser and Laeter, 2003; Barling and Anbar, 2004), 其次是充氧湖泊氧化沉积物中钼同位素的组成变化, $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值为 $0.12\text{‰} \sim 1.89\text{‰}$ (Malinovsky *et al.*, 2007a, 2007b)。除陨石外, 本文分别对不同储库如岩石、矿物、沉积物、海水等的 Mo 同位素组成进行详细描述。

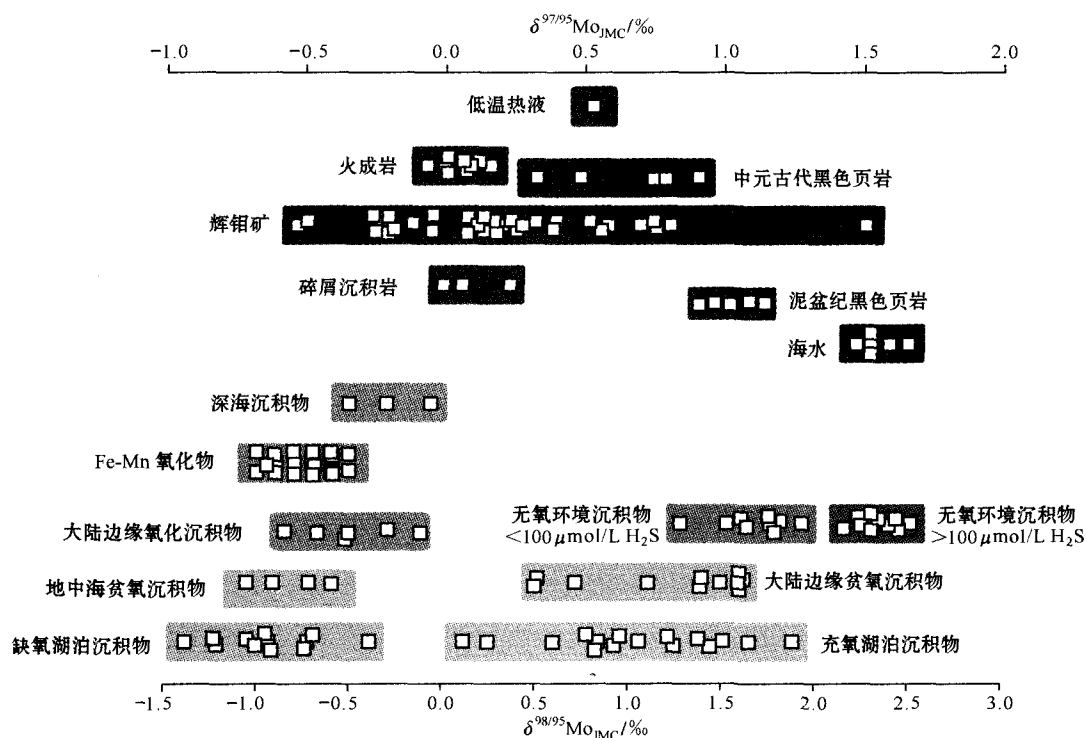


图 1 自然界中 Mo 同位素组成变化图 [数据引自 Siebert 等 (2003)、Barling 和 Anbar (2004)、Anbar 和 Rouxel (2007)、Malinovsky 等 (2007a, 2007b)]

Fig. 1 Variations of Mo isotopic compositions in nature (data from Siebert *et al.*, 2003; Barling and Anbar, 2004; Anbar and Rouxel, 2007; Malinovsky *et al.*, 2007a, 2007b)

(1) 火成岩: 迄今为止, 火成岩 Mo 同位素的数据仅限于 Siebert 等 (2003) 的报道。火成岩的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值分布范围较窄, 均值 $0.07\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$ ($n = 7$), 接近 0‰ 。其中俯冲带玄武岩的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 为 $-0.09\text{‰} \sim 0.25\text{‰}$; 古生代和三叠纪花岗岩均是 0.1‰ 左右。同时使用 HCl 对花岗岩的淋滤实验表明, 63% 的 Mo 淋失并未引起全岩 Mo 同位素组成的明显变化。

(2) 海水: Barling 等 (2001) 最早报道了太平洋海水的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}} \approx 2.21\text{‰}$, 随后 Siebert 等 (2003) 分析了大西洋、太

平洋、印度洋和 Labrador 海的 5 个海水样品, 发现海水的 Mo 同位素组成非常均一, $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值也与 Barling 和 Anbar (2004) 的报道值一致, 变化范围是 $2.3\text{‰} \sim 2.5\text{‰}$, 均值是 $2.3\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$ ($n = 6$)。McManus 等 (2002) 也报道了 Santa Monica 盆地沉积物孔隙水的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值是 $\sim 3.5\text{‰}$, 是目前 Mo 同位素报道的最高值, 不过 Siebert 等认为这种还原性沉积物孔隙水中的 Mo 同位素组成是明显经过分馏的。鉴于海水 Mo 同位素分布的均一性, Siebert 等 (2003) 推荐 MOMO 可

以作为 Mo 同位素的国际参考标准。

(3) Fe-Mn 氧化物: Siebert 等(2003)测定了来自大西洋($n=3$)、太平洋($n=3$)和印度洋($n=2$)的现代 Fe-Mn 氧化物结核中的 Mo 同位素组成,其 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 变化范围 $-0.5\text{‰} \sim -0.8\text{‰}$,且与 Fe-Mn 氧化物结核中的 Mo 浓度无关。同时, Siebert 等(2003)也分析了大西洋($n=14$)和太平洋($n=17$) 60 Ma 以来 Fe-Mn 氧化物结核中的 Mo 同位素比值,其 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 均值分别是 $-0.6\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$ 和 $-0.8\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$ 。Barling 和 Anbar(2004)在实验室内使用 $\delta\text{-MnO}_2$ 探讨了吸附过程中的 Mo 同位素分馏,发现分馏系数 $\alpha_{\text{soln-MnO}_2} = 1.0018 \pm 0.0005(2\sigma)$,接近于海水与 Fe-Mn 氧化物结核之间的分馏值 $\Delta_{\text{海水-MnO}_2} \approx 1.8 \sim 2.0$ 的范围,肯定了 Mn 氧化物吸附 Mo 能够产生相对较大的 Mo 同位素分馏,并且是海水中 Mo 的重要储库。

(4) 沉积物: 沉积物中 Mo 同位素的变化范围最宽, $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 可达 $\sim 4\text{‰}$ 。沉积物因沉积环境不同,其 Mo 同位素的分布各异。缺氧湖泊沉积物的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 变化范围是 $-1.35\text{‰} \sim -0.39\text{‰}$, 充氧湖泊沉积物的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 为 $0.12\text{‰} \sim 1.89\text{‰}$ (Malinovsky *et al.*, 2007a, 2007b), 地中海东部充氧环境沉积物的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 为 $-0.69\text{‰} \sim 0.16\text{‰}$, 贫氧环境沉积物是 $-1.1\text{‰} \sim -0.55\text{‰}$ (Reitz *et al.*, 2007)。远洋粘土的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 变化范围为 $-0.50\text{‰} \sim 0.30\text{‰}$, 碎屑沉积物是 $0.00 \sim 0.36\text{‰}$ (Siebert *et al.*, 2003)。大陆边缘海充氧环境沉积物的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 是 $-0.7\text{‰} \sim 0.0\text{‰}$, 贫氧环境沉积物该值是 $-0.5 \sim +1.3\text{‰}$, 海洋缺氧环境沉积物该值是 $+1.3\text{‰} \sim +1.8\text{‰}$ ($[\text{H}_2\text{S}] < 100 \mu\text{mol/L}$), 无氧硫化环境沉积物是 $+2.1\text{‰} \sim +2.6\text{‰}$ ($[\text{H}_2\text{S}] > 100 \mu\text{mol/L}$) (Siebert *et al.*, 2006; Poulson *et al.*, 2006)。有关内陆大江大河的 Mo 同位素组成还未见报道。

(5) 沉积岩: 沉积岩中黑色页岩钼同位素是众多学者研究的重要对象,主要原因是黑色页岩中的 Mo 与沉积环境的氧化还原事件、大气氧与海洋硫的演化密切相关。黑色页岩的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 值变化范围较宽,从隐生宙、古元古代黑色页岩 (Arnold *et al.*, 2004; Siebert *et al.*, 2005; Wille *et al.*, 2007) 到现代黑海沉积物的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 变化是: $3.23 \sim 3.10$ Ga 的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 值为 $-0.07\text{‰} \sim 0.33\text{‰}$; $2.95 \sim 2.60$ Ga 为 $0.22\text{‰} \sim 0.89\text{‰}$; $2.64 \sim 2.50$ Ga 为 $-0.20\text{‰} \sim 1.75\text{‰}$; $2.50 \sim 2.15$ Ga 为 $-0.34\text{‰} \sim 0.61\text{‰}$; $\sim 1.7 \sim 1.4$ Ga 为 $-0.46 \pm 0.24 \sim 1.00\text{‰} \pm 0.20\text{‰}$; $\sim 541 \sim 530$ Ma 为 $0.00\text{‰} \sim 1.90\text{‰}$, 平均 $\sim 1.04\text{‰}$ (Lehmann *et al.*, 2007); 泥盆纪 Ohio 页岩约为 $1.55\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$ (Arnold *et al.*, 2004); 侏罗纪早期页岩为 $1.51\text{‰} \sim 2.14\text{‰}$ (Pearce *et al.*, 2008); 现代黑色沉积物为 $1.8\text{‰} \sim 2.5\text{‰}$ (Arnold *et al.*, 2004)。同时,黑色页岩中 Mo 的浓度也具有类似 Mo 同位素随地质年代变化的增大趋势 (Arnold *et al.*, 2004; Siebert *et al.*, 2005; Wille *et al.*, 2007)。有关其他类型沉积岩的 Mo 同位素比值还存在数据搜集和比较上的困难,本文暂不作介绍,读者可查阅相应的文献。

4 钼同位素的分馏机理

目前,有关 Mo 同位素的分馏机理还没有完全阐明。现阶段已肯定锰氧化物吸附 Mo 能够产生相对较大的 Mo 同位素分馏 (Anbar, 2004; Barling and Anbar, 2004; Anbar and Rouxel, 2007)。较轻的 Mo 同位素倾向进入吸附相,残留在溶液相的同位素比吸附相重约 $\sim 1\text{‰}/\text{amu}$ 。Barling 和 Anbar (2004)为解释海底铁锰结壳与结核的钼同位素比海水中 Mo 同位素轻的这一现象,首先在实验室内使用 $\delta\text{-MnO}_2$ 研究了钼吸附过程中的同位素分馏,发现该分馏过程类似封闭体系的平衡分馏,分馏系数平均值为 $1.0018 \pm 0.0005(2\text{SD})$,且不受温度和 pH 值的影响。对其分馏机制的调查表明该吸附过程钼的价态并不发生转变,吸附行为与钼的形态有关,如 MoO_4^{2-} 、 $\text{Mo}(\text{OH})_6$ 等的形态差异将导致钼的铁锰氧化物吸附过程中 Mo 同位素分馏的较小差异。Anbar 等(2001)也研究了使用 BioRad AG1-X8 阴离子树脂分步淋洗 Mo 时的同位素分馏效应,相对于总体平均值 $\delta^x\text{Mo} \approx 0$ (x 代表 92、94、95、96、98)而言,早期的淋洗液总是富集重同位素,产生 $\sim 0.5\text{‰}/\text{amu}$ 的漂移,晚期的淋洗液富集轻同位素,存在约 $\sim 1\text{‰}/\text{amu}$ 的漂移,整体上存在 $\sim 1.5\text{‰}/\text{amu}$ 的 Mo 同位素分馏效应,分馏程度类似 Fe、Cu 的阴离子树脂分馏效应 (蒋少涌, 2003),其分馏机制还不明确,但推测与锰氧化物吸附钼的过程类似,是液相 Mo 与树脂吸附或络合交换过程中的同位素平衡分馏。

贫氧(suboxic)至无氧(euxinic)条件下钼硫化物的形成也能够引起 Mo 同位素的分馏,但其分馏机制尚不明确,也未通过实验室的模拟实验证明,目前倾向认为存在的配位体交换 ($\text{MoO}_4-x\text{S}_x^{2-}$) 或还原过程 (Mo^{6+} 至 Mo^{4+}) 引起了钼同位素的分馏 (Anbar, 2004; Siebert *et al.*, 2006; Poulson *et al.*, 2006; Anbar and Rouxel, 2007)。进一步的研究则表明贫氧 ($[\text{H}_2\text{S}] \geq 0.1 \mu\text{mol/L}$) 至无氧 ($[\text{H}_2\text{S}] \geq 100 \mu\text{mol/L}$) 环境中的 $[\text{H}_2\text{S}]$ 逸度是控制 Mo 同位素发生分馏的重要地球化学开关 (Siebert *et al.*, 2006; Poulson *et al.*, 2006)。当 $[\text{H}_2\text{S}] > 100 \mu\text{mol/L}$ 时,溶解的 MoO_4^{2-} 全部转化为 MoS_4^{2-} 而几乎不发生 Mo 同位素分馏,此时它代表了海水的 Mo 同位素组成。 $[\text{H}_2\text{S}]$ 在 $0.1 \sim 100 \mu\text{mol/L}$ 时,钼的形态徘徊于 MoO_4^{2-} 、 $\text{MoO}_4-x\text{S}_x^{2-}$ 与 MoS_4^{2-} 之间,其进入沉积物的形态不同导致 Mo 同位素分馏程度也存在差异,如贫氧环境 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}} \approx -0.5\text{‰} \sim 1.3\text{‰}$, 缺氧环境 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 接近 1.6‰ (Anbar, 2004; Tossell, 2005; Siebert *et al.*, 2006; Poulson *et al.*, 2006)。

生物作用过程中 Mo 同位素也能够产生分馏,不过其分馏效应较小。Nagler 等(2004)使用固氮菌 *Trichodesmium* sp. IMS101 研究了 Mo 吸收过程中的同位素分馏效应,发现固氮菌 *Trichodesmium* 倾向吸收 Mo 的轻同位素, $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 的分馏约是 -0.3‰ 。由于微生物作用过程中金属元素的同

位素分馏效应与微生物的种类、Mo 进入微生物的类型和 Mo 的功能有关,这方面的机理研究和阐明还有待进一步的研究工作。类似于生物作用过程中 Mo 同位素的初步研究,研究者们也仅初步调查了岩浆与热液矿床中辉钼矿的 Mo 同位素分布,发现 $\delta^{97/95}\text{Mo}$ 的分馏可达 $\sim 1.7\%$,且与矿床形成年龄和形成时的温度无关,其分馏的机理也有待进一步的研究 (Malinovsky *et al.*, 2005, 2007a)。

5 钼同位素在地质研究中的应用

5.1 古海洋环境与古海洋化学演化

Mo 具有独特的地球化学性质,在地表与充氧的环境中主要以 MoO_4^{2-} 的形式存在。由于 MoO_4^{2-} 的稳定范围较宽并具有溶于水的性质, MoO_4^{2-} 是大陆壳风化过程中进入河流被输入海洋的主要形式 (Anbar *et al.*, 2007)。海水中的 Mo 具有相对保守的地球化学行为,驻留时间达 0.8 Ma,足以使海洋中的 Mo 均匀混合且达到 Mo 同位素组成的一致 (Siebert *et al.*, 2003)。充氧海水中的 Mo 进入沉积物的主要过程是 Fe-Mn 结壳的吸附或共沉淀,使海水与 Fe-Mn 结壳间 Mo 的同位素分馏达到 $\sim 3\%$,且海水中 Mo 同位素总是重于沉积相中的 Mo 同位素,沉积物中 $\delta^{98/95}\text{Mo} < 0\%$ (Siebert *et al.*, 2003; Anbar, 2004; Anbar *et al.*, 2007)。在缺氧条件下,还原系统中的 Mo 行为主要取决于自由的 $[\text{H}_2\text{S}]$ 和总有机碳,Mo 同位素分馏与海水溶解相的 $[\text{H}_2\text{S}]$ 紧密相关。当海水中 $[\text{H}_2\text{S}] > 100 \mu\text{mol/L}$ 时,沉积物与海水中的 Mo 同位素几乎无差别,基本代表了海水的 Mo 同位素组成;当 $[\text{H}_2\text{S}] < 100 \mu\text{mol/L}$ 时的贫氧条件下,海水中的部分 Mo 形成硫化物相进入沉积物,导致 Mo 同位素的变化。这样,海水中 Mo 同位素的信息便存贮在沉积物中,不仅能够指示古沉积环境的氧化还原条件,也能够指示与之相关的古海洋环境 (Siebert *et al.*, 2003; Anbar, 2004; Poulson *et al.*, 2006; Anbar *et al.*, 2007)。

Lehmann 等 (2007) 报道了中国早寒武世牛蹄塘组底部多金属元素 Ni-Mo 硫化物矿层的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 均值为 $1.06\% \pm 0.11\%$,周围黑色岩系的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 变化为 $0.81\% \sim 1.90\%$,据此推测 Mo 来源于海水,海洋中只有约 35% 的 Mo 沉淀在充氧沉积物中,早寒武世海洋的贫氧至厌氧环境远比现代海洋分布的更加广泛。Pearce 等 (2008) 利用 Mo 同位素研究了侏罗世早期的大洋缺氧事件 (OAEs),他们在早侏罗世 Toarcian 期剖面的黑色页岩中发现了 Mo 同位素的异常序列:第 I 序列的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 为 $-0.5\% \sim 0\%$;第 II 序列的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 为 $0.81\% \sim 1.58\%$,对应前期研究认为的 Toarcian 期 OAE 事件;第 III 序列的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 为 $1.62\% \sim 2.14\%$;第 IV 序列的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 为 $1.28\% \sim 1.74\%$ 。由此 Pearce 等认为 Toarcian 期海洋还原环境的连续波动经历了 II、III、IV 的沉积序列,Toarcian 期 OAE 事件中还原条件的大

规模显著变化在 II、III 沉积序列中留下了明显的地球化学记录,并认为 Mo 同位素与其他环境变化代用指标的有机结合能够指示地球早期历史海洋和大气的演化以及预测未来海洋-大气系统的演化。

地球早期海洋和大气 O_2 的演化一直是众学者争论的焦点问题 (Anbar and Knoll, 2002; Siebert *et al.*, 2005; Anbar *et al.*, 2007; Wille *et al.*, 2007)。隐生宙通常被认为是贫氧的,陆地多处于还原环境。Siebert 等 (2005) 在利用 Mo 同位素、Re-Os 和 PGE 综合指标的基础上,肯定了 3.23~3.10 Ga ($\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}} = -0.07\% \sim -0.33\%$) 间大陆与海洋处于缺氧环境;2.95~2.60 Ga 间的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 为 $0.22\% \sim 0.89\%$,暗示着大气氧存在短暂的波动 (Wille *et al.*, 2007)。2.60~2.50 Ga 间黑色页岩的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 为 $-0.20\% \sim -1.75\%$,表明了大气氧的逐渐上升和局域的缺氧环境。最新的研究也表明在 2.45 Ga 至 2.22 Ga 泛氧事件 (GOE, Great Oxidation Event) 来临之前,地球曾在 2.5 Ga 年左右打了一个“氧嗝”,有少量氧气的出现 (Anbar *et al.*, 2007)。2.50~2.15 Ga 间黑色页岩的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 为 $-0.34\% \sim -0.61\%$,也意味着泛氧事件的开始 (Anbar *et al.*, 2007)。但在 1.8 Ga 后 BIF 的消失以及 1.7~1.4 Ga 页岩的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}$ 为 $-0.46\% \pm 0.24\% \sim -1.00\% \pm 0.20\%$ (Barling *et al.*, 2001) 表明海洋出现了表层充氧和底部缺氧的分层,进入海洋深部为硫化物海洋 (sulphidic ocean) 的地质时期,并且这种状况一直延续到新元古代的中晚期直至 BIF 的再次出现 (Anbar and Knoll, 2002)。上述研究显示了 Mo 同位素在地球早期海洋与大气化学演化上的成功应用。

5.2 在湖泊研究中的应用

与海洋沉积环境中 Mo 同位素的应用类似,Mo 同位素在湖泊中的应用主要体现在两个方面 (Malinovsky *et al.*, 2007a, 2007b):①使用 Mo 同位素的组成变化来示踪湖泊水体-沉积物界面的氧化还原变化状况;②调查局域或区域地质 (主要是岩石) 和河流运移过程是否影响湖泊水体 Mo 同位素的组成变化。Malinovsky 等 (2007a) 近期发现湖泊沉积物中 Mo 同位素的组成取决于上覆水体的氧化还原条件和 Mo 捕获相的主要类型。上覆水体的高 O_2 含量对应着沉积物中相对较低的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值;低 O_2 含量对应着相对较高的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值,这样 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 的变化能够作为湖泊沉积物上覆水体氧化还原条件变化的代用指标。湖泊水体中溶解相 Mo 进入沉积物的主要过程是 Fe、Mn 氧化物吸附、有机质吸附-络合或吸收如浮游生物和 Mo 硫化物的沉淀。Malinovsky 等 (2005, 2007a) 在湖泊沉积柱中观察到 $\delta^{97/95}\text{Mo}$ 的变化 ($1.26\% \sim 0.08\%$) 耦合于 Fe_2O_3 和 MnO_2 的浓度梯度变化, Fe_2O_3 与 Mo 含量的显著正相关关系却表明湖泊中 Fe_2O_3 是 Mo 的主要载体相,认为 Fe_2O_3 与有机质对 Mo 同位素的分馏效应也有贡献。随后使用含水 Fe_2O_3 对 Mo 的吸附实验表明只有在 $\text{pH} < 5.4$ 的情况下,才产生 $\delta^{97/95}\text{Mo}$ 约为 0.15% 的分馏,推测 Fe_2O_3 吸附 Mo 的过程对 Mo 同位素的分馏变化无显著影响,

其变化仍与微量的 MnO_2 存在有关,与有机质的关系则不清楚。然而,湖泊沉积物中 $\delta^{97/95}Mo$ 存在 $\sim 2.3\%$ ($\delta^{98/95}Mo = 3.43\%$) 的变化范围 (Malinovsky *et al.*, 2007a, 2007b), 超出因 MnO_2 等吸附引起 Mo 同位素的理论分馏范围, Malinovsky 等 (2007a, 2007b) 推测这种分馏可能与湖泊的基岩、Mo 的河流运移过程有关, 指出在利用 Mo 同位素体系重构过去地质年代海水的氧化还原条件时, 应考虑 Mo 在陆地迁移过程中可能存在的同位素分馏效应和进入海洋使 Mo 同位素组成变化的程度。

5.3 在矿床研究的应用

现阶段矿床中 Mo 同位素的应用研究较少。Wieser 和 Laeter (2003) 曾使用 TIMS 分析了采自岩浆石英脉中 5 个辉钼矿样中的 Mo 同位素组成, 观察到 $\delta^{98/95}Mo$ 的变化范围为 $0\sim 0.5\%$ 。Malinovsky 等 (2007a) 使用 MC-ICP-MS 分析了与岩浆热液型矿床有关的 19 个辉钼矿样品, 大部分样品的 $\delta^{97/95}Mo$ 范围在 $-0.25\% \pm 0.1\% \sim 0.81\% \pm 0.1\%$ 之间, 1 个样品是 $1.51\% \pm 0.1\%$, 平均值是 $0.26\% \pm 0.43\%$ 。Mo 同位素的这个分布范围已大于 Wieser 等 (2003)、Barling 等 (2001) 和 Pietruszka 等 (2006) 等报道的范围。然而, 最重要的一点是辉钼矿中的 Mo 同位素组成与辉钼矿的形成年龄和热液矿床的温度无关, 矿床形成环境中 Mo 同位素的地球化学行为也不清楚, 其机制有待进一步的调查和研究 (Malinovsky *et al.*, 2007a)。Lehmann 等 (2007) 报道了中国贵州遵义牛蹄塘组底部多金属富集层中的黄家湾 Ni-Mo 矿中的 Mo 同位素组成, $\delta^{98/95}Mo$ 变化范围为 $0.94\% \sim 1.20\%$, 平均值是 $1.06\% \pm 0.11\%$, 并据此同位素比值推测 Ni-Mo 矿属海水化学沉积成因, Mo 来源于海水, 形成于较强的还原环境如无氧环境。但 Jiang 等 (2008) 对 Lehmann 等 (2007) 关于 Mo 同位素的解释提出了质疑, 认为现有的 Mo 同位素数据还不足以证明 Ni-Mo 矿究竟是从海水中化学沉淀形成的还是有海底热液的作用存在。

6 结论

随着高精度 Mo 同位素分析测试技术的改进和完善, Mo 同位素在前寒武纪地史时期的大气与海洋演化、古海洋地理与古环境、现代海洋与湖泊等研究中显示了其独特的优越性。Mo 同位素可用于示踪地球早期大陆与海洋的缺氧程度、硫化物海洋与大气氧的化学演化, 指示古海洋发生的局域或区域缺氧事件以及这些事件的发生程度, 推测黑色岩系中 Mo 的可能来源、形成环境与有机质埋藏, 了解湖泊水体与沉积界面的氧化还原条件以及河流对湖泊的贡献等。然而, 微生物、有机质等对 Mo 固定过程的同位素分馏效应仍不清楚, 而这些机理的阐明将拓展 Mo 同位素的应用范围。随着研究和应用工作的进一步深入, Mo 同位素势必将成为地球与环境科学研究中的一种重要的地球化学手段。

References

- Anbar A D. 2004. Molybdenum stable isotopes: Observations, interpretations and directions [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55: 429~454.
- Anbar A D, Duan Y, Lyon T W, *et al.* 2007. A whiff of oxygen before the great oxidation event? [J]. *Science*, 397: 1903~1906.
- Anbar A D, Knab K A and Barling J. 2001. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICPMS [J]. *Anal. Chem.*, 73: 1425~1431.
- Anbar A D and Knoll A G. 2002. Proterozoic ocean chemistry and evolution: a bioinorganic bridge? [J]. *Science*, 297: 1137~1142.
- Anbar A D and Rouxel O. 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography [J]. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 35: 717~746.
- Arnold G L, Anbar A D, Barling J, *et al.* 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-proterozoic oceans [J]. *Science*, 304: 87~90.
- Barling J and Anbar A D. 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 217(3~4): 315~329.
- Barling J, Arnold G L and Anbar A D. 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 193: 447~457.
- Collier R W. 1985. Molybdenum in the northeast Pacific-ocean [J]. *Limnol. Oceanogr.*, 30: 1351~1354.
- Das A K, Chakraborty R, Cervera M L, *et al.* 2007. A review on molybdenum determination in solid geological samples [J]. *Talanta*, 71: 987~1000.
- Gao Jianfeng, Ling Hongfei and Zhao Kuidong. 2005. Mo concentration and Mo isotope as a proxy for oceanic paleoredox conditions [J]. *Acta Geoscientica sinica*, 26(Suppl.): 203~205 (in Chinese with English abstract).
- Goldberg S, Forster H S and Godfrey C L. 1996. Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils [J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60: 425~432.
- Helz G R, Miller C V, Charnock J M, *et al.* 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3631~3642.
- Jiang Shaoyong. 2003. Transition metal isotopes: analytical methods and geological applications [J]. *Earth Science Frontiers*, 10(2): 268~278 (in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y, Zhao K D, Li L, *et al.* 2008. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. *Comment* [J]. *Geology*, 35: e158~e159, doi: 10.1130/G24437C.1.
- Lehmann B, Nagler T F, Holland H D, *et al.* 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater [J]. *Geology*, 35(5): 403~406.
- Ling H F, Gao J F, Zhao K D, *et al.* 2005. Comment on "Molybdenum Isotope Evidence for Widespread Anoxia in Mid-Proterozoic Oceans" [J]. *Science*, 309: 1017c.

- Malinovsky D, Hammarlund D, Ilyashuk B, *et al.* 2007a. Variations in the isotopic composition of molybdenum in freshwater lake systems [J]. *Chemical Geology*, 236: 181~198.
- Malinovsky D, Rodushkin I, Baxter D C, *et al.* 2005. Molybdenum isotope ratio measurement on geological samples by MC-ICPMS[J]. *International J. of Mass Spectrometry*, 245: 94~107.
- Malinovsky D, Rodushkin I and Ohlander B. 2007b. Determination of the isotopic composition of molybdenum in the bottom sediments of freshwater basins[J]. *Geochemical International*, 45: 381~389.
- McManus J, Nagler T F, Siebert C, *et al.* 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation: Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3: 2002GC000356.
- Nagler T F, Mills M M and Siebert C. 2004. Biological fractionation of Mo isotopes during N-2 fixation by *Trichodesmium* sp. IMS 101 [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(Suppl. 1): A364.
- Nagler T F, Siebert C, Luschen H, *et al.* 2005. Sedimentary Mo isotope record across the Holocene fresh-brackish water transition of the Black Sea[J]. *Chemical Geology*, 219: 283~295.
- Pearce C R, Cohen A S, Coe A L, *et al.* 2008. Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the Early Jurassic[J]. *Geology*, 36(3): 231~234.
- Pietruszka A J and Reznik A D. 2008. Identification of a matrix effect in the MC-ICP-MS due to sample purification using ion exchange resin: An isotopic case study of molybdenum[J]. *International J. of Mass Spectrometry*, 270: 23~30.
- Pietruszka A J, Walker R J and Candela P A. 2006. Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS: An evaluation of matrix effects[J]. *Chemical Geology*, 225: 121~136.
- Poulson R L, Siebert C, McManus J, *et al.* 2006. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments[J]. *Geology*, 34: 617~620.
- Reitz A, Wille M, Nagler T F, *et al.* 2007. Atypical Mo isotopes signatures in eastern Mediterranean sediments [J]. *Chemical Geology*, 245: 1~8.
- Siebert C, Kramers J D, Meisel T, *et al.* 2005. PGE, Re-Os, and Mo isotope systematics in Archean and early Proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early Earth [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(7): 1787~1801.
- Siebert C, McManus J, Bice A, *et al.* 2006. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 241: 723~733.
- Siebert C, Nagler T F and Kramers J D. 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2: 2000GC000124.
- Siebert C, Nagler T F, von Blanckenburg F, *et al.* 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 211: 159~171.
- Tossell J A. 2005. Calculating the partitioning of the isotopes of Mo between oxidic and sulfidic species in aqueous solution [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 2981~2993.
- Tribouillard N, Riboulleau A, Lyons T, *et al.* 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales [J]. *Chemical Geology*, 213(4): 385~401.
- Wieser M E and Laeter J R. 2000. Thermal ionization mass spectrometry of molybdenum isotopes [J]. *International J. of Mass Spectrometry*, 197: 253~261.
- Wieser M E, Laeter J R and Varner M D. 2007. Isotope fractionation studies of molybdenum [J]. *International J. of Mass Spectrometry*, 265: 40~48.
- Wieser M E and Laeter J R. 2003. A preliminary study of isotope fractionation in molybdenites [J]. *International J. of Mass Spectrometry*, 225: 177~183.
- Wille M, Kramers J D, Nagler T F, *et al.* 2007. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6~2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signature in shales [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 2417~2435.
- Wilde P, Lyons T W and Quinby-Hunt M S. 2004. Organic carbon proxies in black shales: molybdenum [J]. *Chemical Geology*, 206(3~4): 167~176.
- Zheng Y, Anderson R F, van Geen A, *et al.* 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 4165~4178.
- Zhou Lian, Zhou Hongbing, Li Mo, *et al.* 2007. Molybdenum isotope signatures from Yangtze Craton continental margin and its indication to organic burial rate [J]. *Earth Science*, 32(6): 759~766 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 高剑峰, 凌洪飞, 赵葵东. 2005. Mo 含量和 Mo 同位素对古海洋氧化还原环境演化的指示作用 [J]. *地球学报*, 26(增刊): 203~204.
- 蒋少涌. 2003. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用 [J]. *地学前缘*, 10(2): 268~278.
- 周炼, 周红兵, 李 茉, 等. 2007. 扬子克拉通古大陆边缘 Mo 同位素特征及对有机埋藏量的指示意义 [J]. *地球科学*, 32(6): 759~766.