

doi:10.3799/dqkx.2011.111

# 四川广元上寺剖面不同地史时期 沥青的钼同位素组成及意义

张海强<sup>1</sup>, 周炼<sup>1</sup>, 王瑾<sup>1</sup>, 苏洁<sup>1</sup>, 曹菱<sup>2</sup>, 戴梦宁<sup>3</sup>

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074

3. 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 陕西西安 710069

**摘要:** 对四川广元地区寒武纪、二叠纪和石炭纪部分海相碳酸盐岩地层中沥青的 Mo 同位素和微量元素进行了测定。结果表明, 该区不同时期沥青的  $\delta^{98}\text{Mo}$  有较大的变化范围 ( $+0.34\%$ ~ $+1.71\%$ ), 总体上, 接近缺氧沉积岩  $\delta^{98}\text{Mo}$  的范围。寒武纪海相地层中沥青具有明显的  $\delta\text{Eu}$  正异常 ( $0.75\sim1.68$ ), 其 Mo、Ni、V 等氧化还原敏感元素含量相对较高, 且具有明显偏重的  $\delta^{98}\text{Mo}$  ( $1.17\%$ ~ $1.71\%$ ), 特别是下寒武统筇竹寺组的一个样品 (Hs-qzs) 出现明显的  $\delta\text{Eu}$  正异常 (1.68), 可能与同期强烈的海底热液活动有关。热液喷发过程中产生的大量硫化氢, 导致偏重  $\delta^{98}\text{Mo}$  以及 Mo、Ni、V 等元素的富集。虽然该区不同时期的海相碳酸盐岩中沥青的  $\text{TM}_V$  与  $\text{TM}_{\text{Ni}}$  没有明显的相关性, 但是不同时期 (寒武纪、二叠纪和石炭纪) 沥青的  $\delta^{98}\text{Mo}$  与 V/Ni 比值的分布区域存在一定的差异, 有可能与来源不同有关, 暗示  $\delta^{98}\text{Mo}$  有可能仍然保存着部分源岩的性质, 特别是下寒武统筇竹寺组 (Hs-qzs) 的  $\text{TM}_V$  与  $\text{TM}_{\text{Ni}}$  相对偏高, 可能与海底热液作用及后期相对较强的降解作用有关。

**关键词:** Mo 同位素; 沥青; 海相碳酸盐岩; 地球化学。

中图分类号: P736.4

文章编号: 1000-2383(2011)06-1053-11

收稿日期: 2011-01-10

## Molybdenum Isotopic Compositions and Significance of Bitumen at Different Geological Periods in Shangsi Section, Guangyuan, Sichuan

ZHANG Hai-qiang<sup>1</sup>, ZHOU Lian<sup>1</sup>, WANG Jin<sup>1</sup>, SU Jie<sup>1</sup>, CAO Ling<sup>2</sup>, DAI Meng-ning<sup>3</sup>

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China

**Abstract:** In this research, new Molybdenum isotopic compositions of the bitumen, in the Gaungyuan section, Sichuan, as well as trace elements are determined. The results show that it has a large variation of  $\delta^{98}\text{Mo}$  ( $+0.34\%$ ~ $+1.71\%$ ) in this region, reaching the range of anoxic sediments  $\delta^{98}\text{Mo}$  in general. The slightly positive  $\delta\text{Eu}$  anomaly has been shown in the Cambrian interval (0.75~1.68), specially, with a sample from Qiongzhusi Formation (Hs-qzs) with a significant positive  $\delta\text{Eu}$  anomaly (1.68), corresponding to the enrichment of redox-sensitive trace elements (such as Mo, Ni, V), with the positive  $\delta^{98}\text{Mo}$  ( $1.17\%$ ~ $1.71\%$ ). These characteristics might be related to local intense hydrothermal erupting, corresponding to the large quantity of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{HS}^-$  into the contemporaneous seawater. Introduction of these sulfide gases would cause  $\text{MoO}_4^{2-}$  to be transferred into  $\text{MoS}_4^{2-}$ , favoring the preferential deposition of the heavy Mo isotope as  $\text{MoS}_4^{2-}$  and thus leaving a positive Mo isotope value. Although no much good correlation between  $\text{TM}_V$  and  $\text{TM}_{\text{Ni}}$  has been shown in this area, the distinct fields from difference interval of bitumen is observed by the plot of  $\delta^{98}\text{Mo}$  against V/Ni ratios, it implies the possible stability of  $\delta^{98}\text{Mo}$  by local mobilization during diagenesis/early catagenesis.

**Key words:** Molybdenum isotope; bitumen; marine sediment; geochemistry.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(Nos. 40673020, 90714010, 40821061, 40839903); 教育部创新团队项目(No. IRT0441); 教育部“111”创新引智计划(No. B07039)。

**作者简介:** 张海强(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事同位素地球化学研究。E-mail: lianzhou@cug.edu.cn

有机质富集及烃源岩发育程度及分布严格受古气候、古构造、古环境的影响。其中生物生产力、古环境氧化—还原条件和沉降速率等作为关键变量，对高有机质丰度烃源岩的发育至关重要。因此，对古氧相和氧化还原条件的厘定是研究有机碳埋藏以及烃源岩形成的重要内容(Müller and Suess, 1979; De-maison and Moore, 1980; Calvert, 1987; Pedersen and Calvert, 1990; Simoneit *et al.*, 2000)。

沥青是一种与油气有关的经由多种方式形成的固体有机矿物。它主要由沉积有机质经过强烈的成岩作用产生，或经不同程度的运移而富集，也可以由储层中原油经热演化、气体脱沥青化、水洗或生物降解作用而形成（刘文均等，1999）。不同沉积环境形成的海相生油岩中的有机质在其形成过程中富集了多种微量元素，并在成熟生烃过程中将仍然保存着母岩的信息。因此，根据这些微量元素的分布规律，就可追溯热液或成矿溶液的来源，并对矿藏的成因做出合理的解释（金强和翟庆龙，2003）。此外，沥青的碳同位素、有机元素、生物标志化合物和沥青反射率也是进行油源对比的重要内容。

近几年,Mo 同位素作为判定氧化—还原条件的重要指标,已经得到了国内外学者的认可,Mo 化学形式的转变及对应的同位素分馏,在揭示沉积物形成过程中水体生物的活动、生物圈与岩石圈的相互作用、太阳系与地球物质的早期演化等方面有巨大的潜力。不同氧化—还原条件下产生的 Mo 同位素分馏,与水体中存在的 H<sub>2</sub>S 含量有密切的关系,在 H<sub>2</sub>S 存在的情况下,Mo 存在的化学形式发生了变化,从 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 向 MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup> 转变,溶解 Mo 迅速变为颗粒物而沉降,并进入还原状态的沉积岩中。所以,在缺氧沉积岩中,Mo 浓度相对富集。据目前估算,约有 15%~53% 的 Mo 可能是通过这种途径从海水进入到海洋缺氧沉积物中。与 U、V、Mo 等氧化还原敏感元素相比, $\delta^{98}\text{Mo}$  对古海洋氧化还原状态的指示更加明确。这是由于:不同的沉积环境具有明显不同的 Mo 同位素组成。氧化环境下沉积岩具有较轻的同位素组成( $\delta^{98}\text{Mo} = -0.7\%$ ),缺氧条件下埋葬的沉积物(静海沉积), $\delta^{98}\text{Mo}$  组成较重,并接近海水的同位素组成(+2.3‰)。另外,由于陆源碎屑沉积岩和玄武岩的  $\delta^{98}\text{Mo}$  相对均一, $\delta^{98}\text{Mo}$  在大约 0‰ 附近(Siebert *et al.*, 2001b),与缺氧和氧化沉积物/岩的  $\delta^{98}\text{Mo}$  存在明显的差异,同时,在风化过程中, $\delta^{98}\text{Mo}$  也不会发生明显的分馏(Siebert *et al.*, 2003)。 $\delta^{98}\text{Mo}$  作为氯化—还原的判别指标更容易推

除陆源碎屑、热液流体等非自生因素的影响，相对于其他氧化还原敏感元素，可以更准确的判断古海水氧化还原条件的变化 (Zhou *et al.*, 2008). 目前，已发表的有关 Mo 同位素的研究成果，主要涉及黑色页岩、海水、沉积岩和锰结核等，尚未见对海相碳酸盐岩中沥青的 Mo 同位素的报道。首次对四川广元地区上寺剖面不同时期海相碳酸盐岩中沥青的 Mo 同位素进行研究，探讨沥青中 Mo 同位素的组成及地质意义，为进一步利用 Mo 同位素指示烃源岩的成因及油源对比，起到抛砖引玉的作用。

## 1 地质背景与样品来源

四川广元上寺剖面位于四川东北部,是全球二叠纪—三叠纪界线之交的典型备选剖面之一(图1).四川广元地区下寒武统烃源岩主要形成了大规模的天然气聚集,其中灰黑色泥页岩富含2价硫(平均含量在0.61%),演化程度较高.上、下二叠统烃源岩全盆主要为碳酸盐岩烃源岩,部分地区为煤系烃源岩.总体来看,川东北烃源岩发育层数最多,质量较好,是烃类富集最为有利、勘探潜力最大的地区(王兰生等,1997;张斌等,2007).根据野外观测,研究区下组合中下寒武统筇竹寺组沥青或油苗广泛可见,寒武系灰岩、白云岩裂缝及晶洞中观察到了油和沥青,局部流出来的原油尚未完全固化,仍保存着原油的表面特征,油味强烈.将岩石敲开后,裂缝及不同组裂缝的交接处多发育晶洞,其内见有原油,阳光下呈青绿色,具油味.这进一步表明了该地区下组合存在演化程度合适的甚至局部处于生油窗内的烃源岩,而且可能隐含着丰富的残留原生油气藏的信息.大量研究表明,下古生界烃源岩的巨大生烃、成藏潜力已是不争的事实.研究和勘探实践也表明(戴金星等,1997;郭彤楼和田海芹,2002;刘光祥

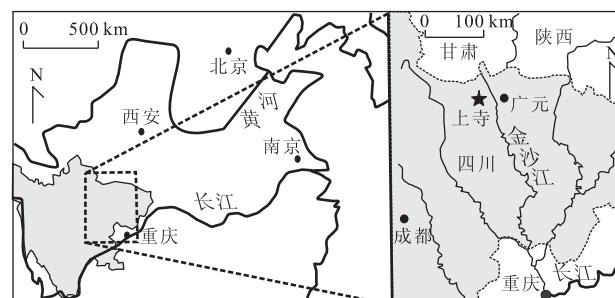


图 1 四川省三台剖面地质示意(据 Li et al., 2007 修改)

图1 四川九寨沟剖面地质示意图(据 Itozaki et al., 2007 修改)

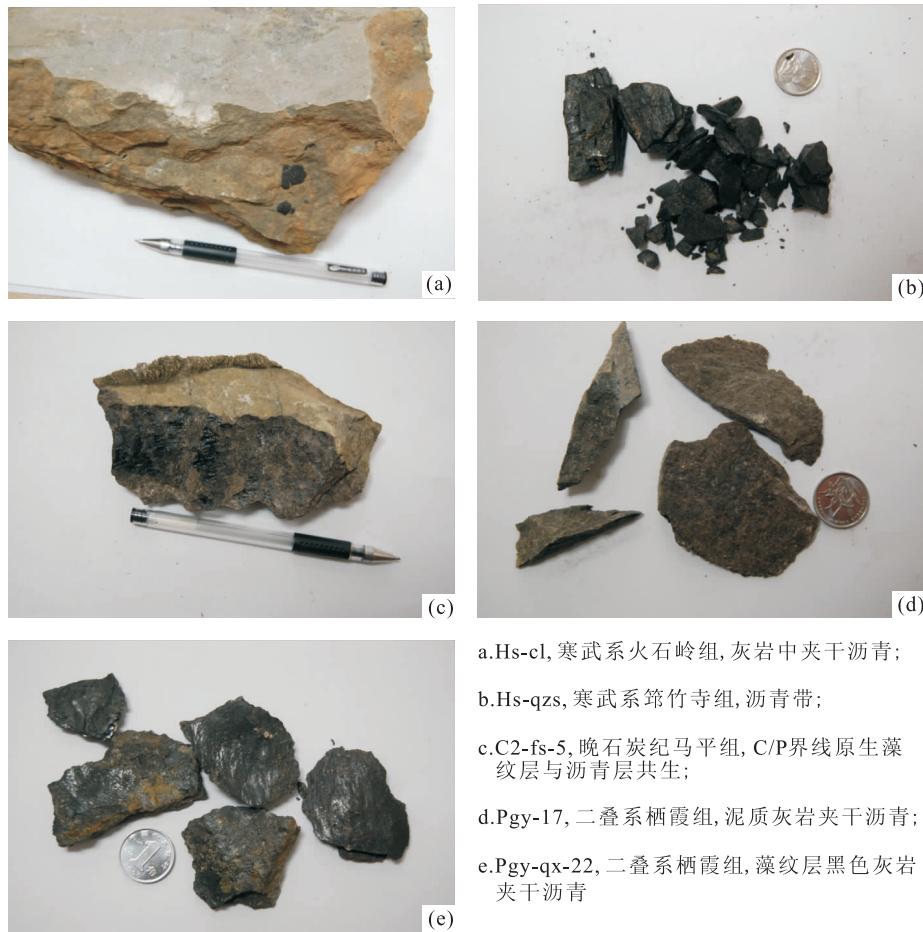


图2 四川广元上寺剖面部分沥青样品的赋存特征

Fig. 2 Characteristics of the deposit occurrence of bitumen in Guangyuan Shangsi section, Sichuan

等,2002;蔡立国等,2005),贵州瓮安、麻江、同仁、湘西南山坪等古油藏的油源均来自下寒武统烃源岩;威远气田的天然气亦主要来自下寒武统筇竹寺组烃源岩及由其生成的古油藏原油裂解;对于川东地区产于石炭系、二叠系和三叠系的天然气藏来说下寒武统、下志留统烃源岩都有不同程度的贡献。当然,二叠系烃源岩对川东油气藏的贡献(刘光祥等,2002;蔡立国等,2005)也是不容置疑的。本文的样品取自四川广元上寺剖面寒武系、石炭系和二叠系海相地层的沥青,其赋存形式主要为灰岩、砂岩等夹杂的干沥青以及裂隙充填的沥青脉(图2)。

## 2 分析方法

在室内经过清洗、整理,用小刀从灰岩裂缝和溶洞中剥离出固体沥青,首先进行粗碎,然后用玛瑙罐研磨细碎。称取一定量的样品,加入  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  混合酸,放置 140 °C 的电热板上,溶解 48 h,直至样品

完全溶解。利用 Bio-Rad AG-MP1 阴离子树脂分离方法,消除大量基体及 Zr 和 Ru 等同量异位素对 Mo 同位素的干扰;利用西北大学大陆动力学国家重点实验室 MC-ICP-MS(Nu Plasma)对 Mo 同位素进行测定,为了尽可能减小仪器测定和分离过程中产生的 Mo 同位素分馏,采用 Mo 同位素双稀释剂法( $^{97}\text{Mo}$ , $^{100}\text{Mo}$ )测定 Mo 同位素组成(Siebert *et al.*, 2001a), $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$  比值的标准偏差一般小于 0.05‰( $2\sigma$ )。本文 Mo 同位素结果用  $\delta^{98}\text{Mo}$  方式表示,采用相对于 Johnson Matthey ICP(JMC)Mo 同位素标准溶液(lot 602332B)的方法计算,表示如下:

$$\delta^{98}\text{Mo} = 10^3 \times [(\frac{^{98/95}\text{Mo}_{\text{sample}}}{^{98/95}\text{Mo}_{\text{standard}}}) / ^{98/95}\text{Mo}_{\text{standard}} - 1].$$

微量元素分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。利用 ICP-MS (POEMS III)对微量元素进行分析,样品经 AGV-1、BHVO-1、BHVO-2 和 BCR-2 国际标样监控,稀土

元素分析精度优于5%，其他微量元素的分析精度在5%~15%之间。TOC分析在中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所实验研究中心完

成。微量元素、Mo同位素和TOC以及扣除陆源影响后的部分微量元素富集因子见表1。

表1 四川广元地区不同时期海相碳酸盐岩中沥青的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 、TOC和微量元素数据

Table 1 The  $\delta^{98}\text{Mo}$ , TOC and trace element data of the bitumen from marine carbonate rock in Guangyuan section

样品编号	Pgy-wjp-100	Gy-qx-c	Pgy-mo-43	Pgy-qx-22	Pgy-17	Pgy-mo-3	C2-fs-5	Hs-clp	Hs-cl	Hs-qzs
时代	二叠纪	二叠纪	二叠纪	二叠纪	二叠纪	二叠纪	石炭纪	寒武纪	寒武纪	寒武纪
样品描述	黑色泥质层	方解石脉与沥青共生	干沥青较多，选于沥青	黑色灰岩夹干沥青	泥质灰岩夹干沥青	干沥青	藻纹层沥青层共生	中粗粉砂岩夹沥青	粉砂岩夹干沥青	沥青带，较厚
V( $\mu\text{g/g}$ )	759.7	698.0	918.8	140.6	319.0	274.3	57.27	83.81	438.0	132.6
Co( $\mu\text{g/g}$ )	42.72	3.64	20.65	2.23	3.08	5.06	6.20	0.85	14.98	1.90
Ni( $\mu\text{g/g}$ )	616.0	143.7	168.49	40.71	74.51	40.19	58.02	51.56	132.3	293.9
Cu( $\mu\text{g/g}$ )	185.8	51.42	68.19	17.55	10.52	39.68	36.91	7.22	3408	7.47
Zn( $\mu\text{g/g}$ )	727.3	86.18	104.1	92.20	64.21	50.52	18.34	13.20	77.12	20.20
Ga( $\mu\text{g/g}$ )	23.88	14.18	25.46	2.37	3.88	3.53	10.01	1.42	5.37	0.78
Zr( $\mu\text{g/g}$ )	352.6	147.0	227.9	23.08	34.65	29.28	114.3	18.09	82.92	6.25
Mo( $\mu\text{g/g}$ )	121.7	79.56	68.46	16.67	120.9	7.15	3.89	3.38	77.84	21.32
La( $\mu\text{g/g}$ )	34.06	11.13	22.92	2.57	5.20	6.33	9.47	2.84	11.11	1.30
Ce( $\mu\text{g/g}$ )	63.45	17.91	34.59	4.23	9.45	9.24	13.94	5.25	17.02	2.21
Pr( $\mu\text{g/g}$ )	9.10	2.07	3.86	0.51	1.16	1.32	1.49	0.68	2.26	0.28
Nd( $\mu\text{g/g}$ )	40.17	7.15	12.97	1.93	4.30	5.02	4.77	2.82	8.87	1.06
Sm( $\mu\text{g/g}$ )	9.46	1.26	2.13	0.44	0.90	1.16	0.81	0.77	1.79	0.23
Eu( $\mu\text{g/g}$ )	2.14	0.20	0.36	0.10	0.14	0.25	0.15	0.21	0.50	0.13
Gd( $\mu\text{g/g}$ )	9.71	1.02	1.71	0.52	0.78	1.34	0.74	0.99	1.89	0.22
Tb( $\mu\text{g/g}$ )	1.33	0.17	0.29	0.09	0.13	0.22	0.13	0.18	0.30	0.03
Dy( $\mu\text{g/g}$ )	7.03	1.18	1.75	0.61	0.78	1.23	0.83	1.10	1.83	0.18
Ho( $\mu\text{g/g}$ )	1.40	0.27	0.43	0.15	0.16	0.27	0.21	0.24	0.41	0.04
Er( $\mu\text{g/g}$ )	3.97	0.92	1.40	0.42	0.46	0.76	0.72	0.64	1.24	0.12
Tm( $\mu\text{g/g}$ )	0.60	0.16	0.26	0.07	0.08	0.12	0.13	0.09	0.20	0.02
Yb( $\mu\text{g/g}$ )	3.46	1.13	1.86	0.48	0.51	0.70	0.94	0.50	1.22	0.12
Lu( $\mu\text{g/g}$ )	0.49	0.18	0.29	0.07	0.07	0.11	0.14	0.07	0.19	0.02
La/Sm	2.33	5.72	6.94	3.80	3.72	3.53	7.56	2.38	4.01	3.57
Gd/Yb	2.32	0.74	0.76	0.91	1.26	1.58	0.65	1.65	1.29	1.52
La/Yb	7.06	7.06	8.85	3.87	7.32	6.46	7.19	4.11	6.56	7.67
$\Sigma L/\Sigma H$	2.37	2.81	3.37	1.54	2.71	1.99	2.77	1.37	2.24	2.89
$\Sigma \text{REE}$	750.8	169.4	313.5	52.49	91.97	117.9	131.3	73.52	199.4	24.33
$\delta \text{Ce}(\%)$	0.87	0.85	0.82	0.85	0.90	0.74	0.82	0.90	0.79	0.86
$\delta \text{Eu}(\%)$	0.68	0.51	0.56	0.63	0.51	0.62	0.57	0.75	0.83	1.68
V/Ni	1.23	4.86	5.45	3.45	4.28	6.83	0.99	1.63	3.31	0.45
$\delta^{98}\text{Mo}(\%)$	0.58	1.02	1.5	1.1	0.59	0.34	1.5	1.17	1.24	1.71
TOC(%)	25.34	13.60	11.40	1.91	2.47	5.04	9.08	75.59	57.97	65.64
EF <sub>V</sub>	3.02	6.65	5.64	8.53	12.89	13.11	0.70	6.49	7.39	29.69
EF <sub>Ni</sub>	6.67	3.73	2.82	6.73	8.21	5.24	1.94	10.88	6.09	179.4
EF <sub>Cu</sub>	2.21	1.47	1.26	3.19	1.27	5.69	1.36	1.68	172.6	5.02
EF <sub>Zn</sub>	5.10	1.45	1.13	9.87	4.58	4.26	0.40	1.80	2.30	7.98
EF <sub>U</sub>	8.50	39.70	5.93	46.83	16.72	27.98	2.84	1.24	5.61	4.22
EF <sub>Mo</sub>	72.47	113.66	63.08	151.65	733.04	51.29	7.15	39.27	197.1	716.20
EF <sub>Co</sub>	1.11	0.23	0.83	0.88	0.81	1.58	0.50	0.43	1.65	2.77

注： $\delta \text{Ce} = 2(\text{Ce}_{\text{样品}}/\text{Ce}_{\text{陨石}}) / (\text{La}_{\text{样品}}/\text{La}_{\text{陨石}} + \text{Nd}_{\text{样品}}/\text{Nd}_{\text{陨石}})$ ； $\delta \text{Eu} = 2(\text{Eu}_{\text{样品}}/\text{Eu}_{\text{陨石}}) / (\text{Sm}_{\text{样品}}/\text{Sm}_{\text{陨石}} + \text{Tb}_{\text{样品}}/\text{Tb}_{\text{陨石}})$ ；EF为元素富集因子，TM为微量元素的浓度。 $EF = TM/Zr^* = TM/Zr_{\text{sample}}$ ； $TM/Zr_{\text{average shale}}$ ，即利用锆扣除陆源碎屑影响(Wilde et al., 2004)。平均页岩数据据 Wedepohl(1971, 1991)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 沥青中 Mo、Ni、V 等微量元素、稀土元素的迁移和演化特征

沥青中金属元素地球化学特征来源于主要运移和次级运移。主要运移可以定义为烃源岩内部产生沥青的过程。次级运移包括原油从烃源岩中运移出来,运移到1个存储层,储层中的成熟作用、生物降解作用,原油与矿床、富金属流体、地层水的交代作用,这些次级运移可能会改变原油中金属元素的丰度(Filby, 1994)。

下寒武统筇竹寺组(Hs-qzs)的Mo、Ni、V、Zn、Co、Cu等微量元素含量明显偏高(表1),推测可能与海底热液活动过程中形成的高温强还原的环境有关,也可能与原油运移过程中与富金属流体的交代作用有关。已有对美国加利福尼亚海岸沥青中赤红色硫化水银的包裹体沉积物的研究结果表明,石油、有机物与金属流体之间存在交代作用(Peabody and Einaudi, 1992),委内瑞拉波斯坎原油中异常高的V含量与当地区域性的V富集有一定关联(Kapo, 1978)。虽然上述实例中的微量元素表现出明显的运移的特征,但富金属热流体的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值理论与玄武岩、花岗岩及地壳(Siebert *et al.*, 2003)的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值(接近~0‰)一致,而下寒武统筇竹寺组(Hs-qzs)的 $\delta^{98}\text{Mo}$ (+1.71‰)却明显偏高,因此,下寒武统筇竹寺组(Hs-qzs)较富集的微量元素组成可能并非石油运移过程中与富金属热流体交代作用的痕迹,而直接与热流体带来的富硫化氢的强还原沉积环境有关。寒武纪火石岭样品(Hs-cl)的 $EF_{\text{Cu}}$ (172.6)比其他2个寒武纪样品高2个数量级,也有可能与火山热液的侵入成因有一定的关联(Sangster, 1980)。

二叠纪沥青主要以脉状沿裂隙分布,也有部分以浸染状分布在灰岩中(图2),Pgy-17和Pgy-mo-3的 $\delta^{98}\text{Mo}$ (+0.34‰~+0.59‰)明显偏轻、TOC含量(2.47%、5.04%)明显偏低,可能与在石油运移过程中与围岩发生了一定程度的交代作用有关。

随着热成熟作用的增加,沥青中金属卟啉的脱金属反应或者直接分解反应会导致金属元素丰度的降低(Mackenzie *et al.*, 1980; van Berkela *et al.*, 1989)。同时大量的研究表明,烃源岩或者沉积物中的总卟啉化合物也随着成熟作用的增加而减少(Didyk *et al.*, 1975; Mackenzie *et al.*, 1980; Barwise, 1987)。尽管与Ni和V相比,对其他微量元素丰度受热成熟作用的影响的认识尚不清楚,但是一

般而言,由于沥青质含量的减少,大部分微量元素的丰度会随着原油热成熟作用的增加而减少(Branthaver and Filby, 1987)。假定油母岩的演化是进化沥青的来源,可以预期的是,除了原油外油母岩中的微量元素组成与烃源岩中进化沥青的微量元素特征相似(Tissot and Welte, 1984),且在实际应用中,原油、烃源岩、沥青中金属络合物已经被作为生物标志物广泛用于研究烃源岩沉积环境、判定有机物来源、评价沉积物和石油或者烃源岩的成熟度(Lewan, 1984; Moldowan *et al.*, 1986)。

金属元素在沥青中赋存主要与有机质对金属元素的化学吸附、有机质表面的物理吸附以及金属有机化合物的沉淀作用等有关(Saxby, 1976)。为了消除陆源和生物等作用的影响,采用Mo/Zr比值的方式进行扣除。微量元素富集因子采用 $EF = TM/\text{Zr}_{\text{sample}} : TM/\text{Zr}_{\text{average shale}}$ 的方式计算(表1)。值得注意的是,Mo富集因子( $EF_{\text{Mo}}$ )明显高于其他氧化还原敏感元素(V, Ni, Co, Cu)的富集因子一个数量级(表1),其中寒武系(Hs-qzs, Hs-cl)和二叠系栖霞组(Pgy-17, Pgy-qx-22, Gy-qx-c)的 $EF_{\text{Mo}}$ 相对较高。虽然没有总硫的数据,但是作为硫伴生元素的Mo明显富集,暗示同期沥青质中总硫相对偏高,同时,与卟啉化合物密切相关的V含量(图3a)也有一定程度的富集(Yen, 1975; Reynolds *et al.*, 1984)。

V和Ni含量与其他金属有机化合物相比,具有较好的热稳定性,并保存着原岩的信息。因此,V和Ni含量可以提供有关油气来源及成藏机理等方面的信息(Lewan and Maynard, 1982)。V、Ni含量及V/Ni是原油重要的地球化学特征,可以用来区分不同来源的原油。姜乃煌(1988)通过对辽河断陷、冀中坳陷及渤海湾等的原油进行分析,发现我国陆相原油Ni的含量大大超过了V的含量,V/Ni值变化范围是0.01~0.70,而委内瑞拉、伊拉克、伊朗、西加拿大盆地的海相石油的V/Ni>1。因此,把V/Ni比值小于1的石油及沥青作为陆相成因,V/Ni比值大于1的石油及沥青作为海相成因,有一定根据且得到广泛认可(甘克文, 1982)。

四川广元上寺剖面二叠纪沥青V/Ni比值的变化范围是1.23~6.83,石炭纪马平组沥青(C2-fs-5)的V/Ni比值是0.99,寒武纪沥青V/Ni比值的变化范围是0.45~3.31。总体来说,四川广元上寺剖面沥青源岩属于海相沉积成因,寒武纪与二叠纪沥青V/Ni比值具有不同的变化范围,暗示了寒武纪、二叠纪沥青源岩沉积环境及沉积模式的不同。寒武

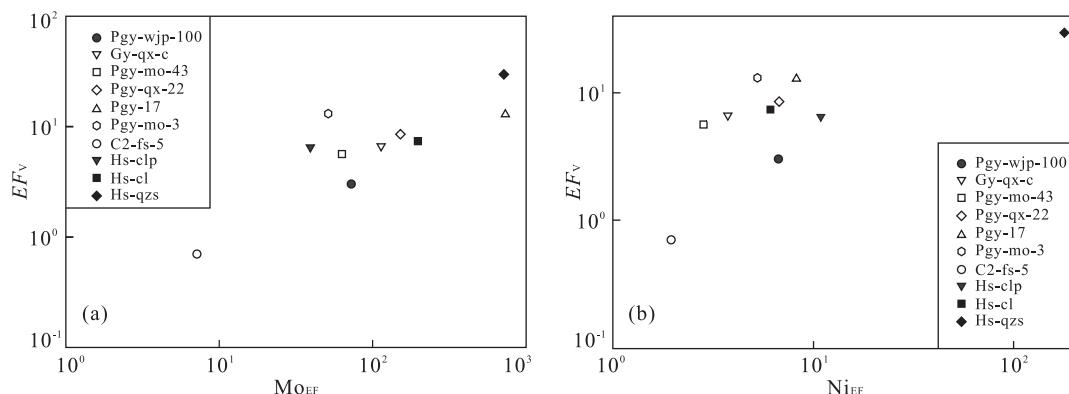


图3 广元地区海相碳酸盐岩中沥青  $EF_{Mo}$  与  $EF_V$  关系(a)和  $EF_V$  与  $EF_{Ni}$  关系(b)

Fig. 3  $EF_{Mo}$  and  $EF_V$ (a) and  $EF_V$  with  $EF_{Ni}$ (b) plot of bitumen in marine carbonate rocks in Guangyuan area

系筇竹寺组沥青 Hs-qzs 的 V/Ni 值(0.45)小于 1, 而 TOC 值(65.64%)、 $\delta^{98}\text{Mo}$  值(+1.71‰)、 $\delta\text{Eu}$  值(1.68)异常偏高最为突出, 推测可能仍与其特定的热液沉积环境有关。

已有研究表明, 经过降解后的沥青与没有降解的相比, V 和 Ni 含量明显偏高, 并具有一定的相关性(Curiale and Harrison, 1981). 虽然广元地区不同时期的海相碳酸盐岩中沥青的  $TM_V$  与  $TM_{Ni}$  没有明显的相关性(图 3b), 但是, 不同时期(寒武纪、石炭纪和二叠纪)灰岩中沥青的  $TM_V$  与  $TM_{Ni}$  的分布区域存在一定的差异, 有可能与不同的来源有关, 特别是寒武系筇竹寺组(Hs-qzs)的  $TM_V$  与  $TM_{Ni}$  相对偏高, 也许与海底热液作用及后期相对较强的降解作用有关。

如果认为 V 和 Ni 具有较好的热稳定性, 可以保存原岩的信息(Lewan and Maynard, 1982), 在  $\delta^{98}\text{Mo}$  与 V/Ni 比值的相关图中(图 4), 寒武纪和石炭纪沥青样品的分布区域与二叠纪的存在一定差异, 似乎表明,  $\delta^{98}\text{Mo}$  经过成岩和热解过程以及后期改造后, 仍然保存着部分源区的性质。因此,  $\delta^{98}\text{Mo}$  有可能为油气来源及成藏的研究提供证据。

由于稀土元素(REE)的分配不容易受后期过程如成岩和变质作用的影响, 几乎被等量地转移到碎屑沉积物中, 即使绝对含量有所变化, 但 REE 配分模式不会改变。因此 REE 是可靠的源区指示剂(Wright *et al.*, 1984; Taylor and McLennan, 1985; Whitney and Olmsted, 1998)。总体上, 上寺剖面寒武纪和二叠纪沥青样品具有轻稀土相对于重稀土富集, Ce 亏损的特征(图 5), 沥青 REE(La/Yb)均值为 6.82, 变化范围在 3.87~8.92 之间, 与已有的其他地区沥青的 REE 配分曲线相似(金强

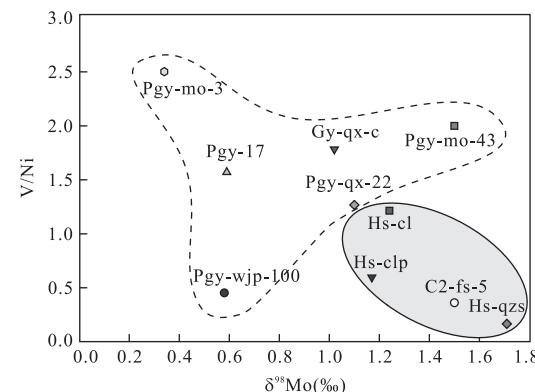


图4 广元地区海相碳酸盐岩中沥青  $\delta^{98}\text{Mo}$  与 V/Ni 比值关系

Fig. 4  $\delta^{98}\text{Mo}$  and V/Ni plot of bitumen in marine carbonate rocks in Guangyuan area

等, 2001; 潘爱芳和赫英, 2008)。寒武纪、二叠纪和石炭纪的稀土配分曲线存在明显的差异, 寒武纪沥青样品(Hs-qzs、Hs-cl、Hs-clp)的 REE 配分曲线相对于二叠纪沥青样品具有明显的  $\delta\text{Eu}$  正异常, 筇竹寺组(Hs-qzs)的  $\delta\text{Eu}$  正异常为 1.68。寒武纪沥青样品  $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$  值(2.89、2.24、1.37)与  $\delta\text{Eu}$  异常值(1.68、0.83、0.75)依序降低一致。二叠纪样品除吴家坪组(Pgy-wjp-100)外, 二叠系栖霞组和石炭系马平组沥青样品(C2-fs-5)的  $\delta\text{Eu}$  正异常不明显, REE 的变化范围在  $52.49 \times 10^{-6}$  和  $\sim 199.4 \times 10^{-6}$  之间(表 1), 栖霞组和石炭系马平组沥青具有较为相似的稀土元素分配曲线, 但是, 总体上,  $\delta^{98}\text{Mo}$  相对偏轻。除 Pgy-Mo-43 和 C2-fs-5 外, 二叠纪绝大部分样品具有相对偏轻的  $\delta^{98}\text{Mo}$  以及较低的 TOC(图 6), 表明, 该区寒武纪和石炭纪、二叠纪沥青的形成背景存在一定差异, 这种不同沉积环境形成的有机质具有特定的 REE 组成和同位素组成, 并在后

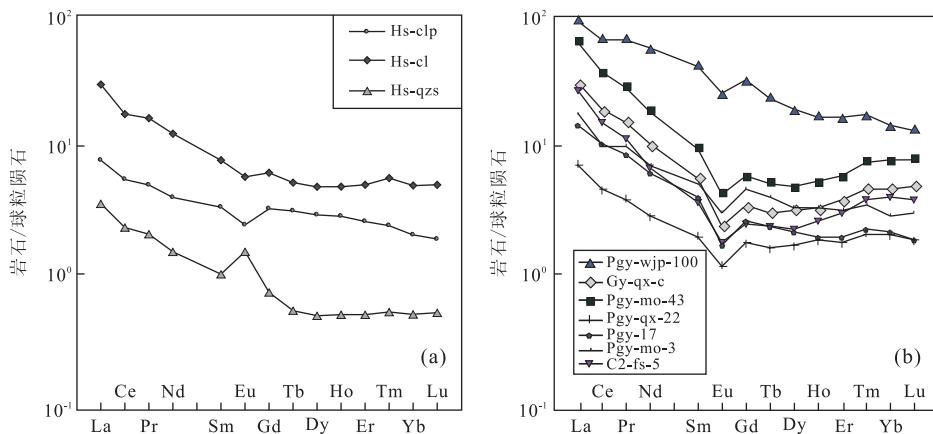


图5 广元地区海相碳酸盐岩中沥青的稀土元素分配曲线

Fig. 5 REE patterns of bitumen in marine carbonate rocks in Guangyuan  
a. 寒武纪沥青;b. 二叠纪和石炭纪沥青

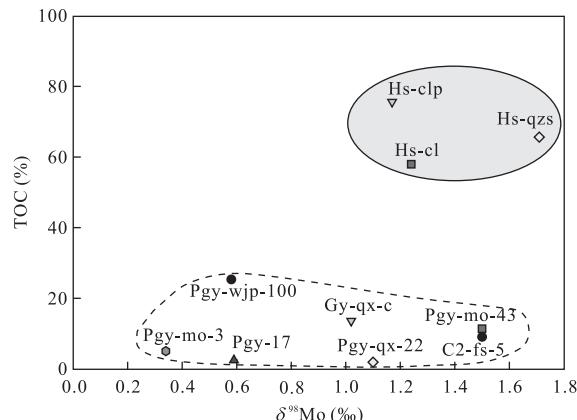
图6 广元地区海相碳酸盐岩中沥青  $\delta^{98}\text{Mo}$  与 TOC 关系

Fig. 6  $\delta^{98}\text{Mo}$  and TOC plot of bitumen in marine carbonate rocks in Guangyuan

期的成熟生烃过程中将其微量元素和同位素特征保存在生成的原油(沥青)中。

### 3.2 寒武纪沥青源岩的热液作用

Van Dover *et al.* (2001)、Simoneit *et al.* (2004)对现代海底热流体的研究发现,海底的热液活动与优质烃源岩的形成具有重要关系。在海底热液活动区域有大量非光合作用生物群落繁盛,并具有较高的密度和多样性。热液活动区域生物群落生产力是海洋表面生物生产力的3.9倍,且生物生产力与热液活动强度一般呈正相关关系(Karl *et al.*, 1980; Haymon *et al.*, 1993)。同时热流体喷口上方200~400 m深的水体中,造成与热流体还原物质密切相关的还原菌繁盛,它们对深海沉积物中有机物的保存有着极其重要的贡献(Lein *et al.*, 1993)。

早寒武世初期筇竹寺期正处于全球范围内的最

大海侵期和生物大爆发期,我国南方广泛沉积了一套富含有机质的黑色页岩系,是最有利于烃源岩发育时期(Morris, 1989; Steiner *et al.*, 2001)。Jiang *et al.* (2003)对华南下寒武统底部黑色页岩进行了研究,综合分析了黑色页岩的PGE地球化学特征与Re-Os同位素特征,认为部分成矿金属元素可能由海底热液提供。四川广元上寺剖面寒武纪、二叠纪和石炭纪的稀土配分曲线存在明显的差异,寒武纪沥青样品(Hs-qzs、Hs-cl、Hs-clp)的REE配分曲线相对于二叠纪沥青样品具有明显的 $\delta\text{Eu}$ 正异常。虽然寒武系筇竹寺组(Hs-qzs)的 $\delta\text{Eu}$ 正异常仅为1.68,远低于大西洋中脊TAG热液活动区硫酸盐样品的 $\delta\text{Eu}$ 正异常范围(2~18)(Humphris, 1998),但是仍然不能排除海底热液的影响,也许与混合溶液中海水的稀释作用有关(Mills and Elderfield, 1995; James and Elderfield, 1996; Humphris, 1998)。研究表明, $\delta\text{Eu}$ 正异常是海底高温热液的特征, $\delta\text{Eu}$ 异常的大小可以代表混合溶液中高温热液的相对贡献量(Whitney and Olmsted, 1998)。太平洋SER地区热水沉积物的稀土元素分配模式显示,随着混合溶液中热液组分逐渐减少而海水参与比例的逐渐增加,LREE富集及 $\delta\text{Eu}$ 正异常均有强到弱(丁振举等,2000)。寒武纪3个沥青样品(Hs-qzs、Hs-cl、Hs-clp)具有明显偏正的 $\delta^{98}\text{Mo}$ (分别为+1.71‰、+1.24‰、+1.17‰),其变化趋势与寒武纪沥青样品(Hs-qzs、Hs-cl、Hs-clp)的 $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$ 值(2.89、2.24、1.37)及 $\delta\text{Eu}$ 异常值(1.68、0.83、0.75)依序降低一致,似乎表明寒武纪沥青样品(Hs-qzs、Hs-cl、Hs-clp)混合溶液中热液组分参与

依序减少,暗示海底热液的参与有可能与偏正的  $\delta^{98}\text{Mo}$  有一定的关联。

Sverjensky(1984)研究认为,高温( $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和还原流体的  $\delta\text{Eu}$  相对富集。下寒武统筇竹寺组(Hs-qzs)具有明显的  $\delta\text{Eu}$  正异常,并且  $\delta^{98}\text{Mo}$  明显偏正(+1.71‰),同时,Mo、Ni、V、Zn、Co、Cu 等微量元素含量也明显偏高(表 1),推测可能与海底热液活动过程中,形成的高温强还原环境有关,热液携带大量的硫化氢,使得海水中溶解状态钼( $\text{MoO}_4^{2-}$ )转化为不溶状态钼( $\text{MoS}_4^{2-}$ ),并有可能产生明显偏正的  $\delta^{98}\text{Mo}$ (周炼等,2007),同时热流体的强还原特性也使得其他氧化还原敏感微量元素(如 Ni、V)相对富集,这种规律在扬子北缘古大陆边缘晚二叠世也有表现(Zhou *et al.*, 2009)。筇竹寺组位于扬子地块南缘陆表海沉积环境,经历了早寒武世全球缺氧事件(李胜荣和高振敏,2000),尤其是筇竹寺组(Hs-qzs)的  $\delta^{98}\text{Mo}$  相对于寒武系沧浪铺组的 2 个样品具有相对偏正  $\delta^{98}\text{Mo}$ (分别为+1.17‰和+1.24‰),暗示早寒武世全球缺氧事件大背景下产生的缺氧沉积事件与热液活动有一定的关联,海底热液作用与缺氧事件的相关性已经得到国外学者的广泛关注(Wilde *et al.*, 1996; Erba, 2004)。

需要指出的是,本文对沥青的 Mo 同位素研究还很肤浅,还有待进一步深入,包括结合成熟度、反射率、生物标志物和围岩地球化学特征等方面综合研究,为利用 Mo 同位素指示烃源岩的形成机理提供更多的证据。

## 4 结论

(1) 本文对四川广元上寺剖面不同时期海相碳酸盐岩中沥青样品的 Mo 同位素的测定结果表明,不同时期沥青  $\delta^{98}\text{Mo}$  的变化范围较大,在+0.34‰~+1.71‰之间,其中寒武纪 3 个沥青样品(Hs-qzs、Hs-cl、Hs-clp)具有相对偏正的  $\delta^{98}\text{Mo}$ (分别为+1.71‰,+1.24‰,+1.17‰),石炭系马平组 1 个样品的  $\delta^{98}\text{Mo}$  为+1.5‰,而二叠系吴家坪和栖霞组的干沥青  $\delta^{98}\text{Mo}$  的变化范围较大,在+0.34‰~+1.5‰之间。寒武纪沥青样品 Hs-qzs、Hs-cl、Hs-clp 的  $\delta^{98}\text{Mo}$  值(+1.71‰,+1.24‰,+1.17‰),其变化趋势与  $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$  值(2.89、2.24、1.37)及  $\delta\text{Eu}$  异常值(1.68、0.83、0.75)依序降低一致,暗示海底热液的参与有可能与偏正的  $\delta^{98}\text{Mo}$  有一定的关联。

(2) 下寒武统筇竹寺组(Hs-qzs)具有明显的  $\delta\text{Eu}$  正异常,  $\delta^{98}\text{Mo}$  明显偏正(+1.71‰),同时,Mo、Ni、V、Zn、Co、Cu 等微量元素含量也明显偏高,推测并非原油运移过程中与富金属热流体交代作用的痕迹,而直接与热流体带来的富硫化氢的强还原沉积环境关联。寒武纪火石岭样品(Hs-cl)的  $EF_{\text{Cu}}$  比其他 2 个寒武纪样品高 2 个数量级(172.6),也有可能与火山热液的侵入成因有一定的关联。二叠纪沥青 Pgy-17 和 Pgy-mo-3 的  $\delta^{98}\text{Mo}$ (+0.34‰~+0.59‰)明显偏轻、TOC 含量(2.47%、5.04%)明显偏低,有可能在石油运移过程中与围岩发生了一定程度的交代作用有关。

(3) 四川广元上寺剖面多数沥青的 V/Ni 比值大于 1,属于海相沉积成因,其中寒武纪筇竹寺组沥青 Hs-qzs 的 V/Ni 值(0.45)小于 1,推测可能仍与其特定的热液沉积环境有关。不同时期(寒武纪、石炭纪和二叠纪)沥青的  $\delta^{98}\text{Mo}$  与 V/Ni 比值的分布区域存在一定的差异,二叠纪绝大部分样品具有相对偏轻的  $\delta^{98}\text{Mo}$  以及较低的 TOC,而寒武纪沥青样品(Hs-qzs、Hs-cl、Hs-clp)的 REE 配分曲线相对于二叠纪沥青样品具有明显的  $\delta\text{Eu}$  正异常及较高的  $\delta^{98}\text{Mo}$  值,可能与不同的来源有关,暗示  $\delta^{98}\text{Mo}$  仍然保存着部分源区的性质。因此,  $\delta^{98}\text{Mo}$  有可能为油气来源及成藏的研究提供证据。

## References

- Barwise, A. J. G., 1987. Mechanisms involved in altering deoxophyloerythroetioporphyrin-etioporphyrin ratios in sediments and oils. In: Filby, R. H., Branthaver, J. F., eds., Metal complexes in fossil fuels. *American Chemical Society Symposium Series*, 344: 100–109. doi: 10.1021/bk-1987-0344. ch006
- Branthaver, J. F., Filby, R. H., 1987. Application of metal complexes in petroleum to exploration geochemistry. In: Filby, R. H., Branthaver, J. F., eds., Metal complexes in fossil fuels. *American Chemical Society Symposium Series*, 344: 84–99. doi: 10.1021/bk-1987-0344. ch005
- Cai, L. G., Rao, D., Pan, W. L., et al., 2005. The evolution model of the Puguang gas field in Northeast Sichuan. *Petroleum Geology and Experiment*, 27(5): 462–467 (in Chinese with English abstract).
- Calvert, S. E., 1987. Oceanographic controls on the accumulation of organic matter in marine sediments. *Geological Society London Special Publications*, 26(1): 137. doi: 10.1144/GSL.SP.1987.026.01.08
- Curiale, J. A., Harrison, W. E., 1981. Correlation of oil and

- asphaltite in Ouachita Mountain region of Oklahoma. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 65: 2426—2432.
- Dai, J. X., Wang, T. B., Song, Y., 1997. The distribution and formation condition of large and medium-sized gas field in China. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Demaison, G. J., Moore, G. T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. *Organic Geochemistry*, 2 (1): 9—31. doi: 10.1016/0146-6380(80)90017-0
- Didyk, B. M., Alturki, Y. I. A., Pillinger, C. T., et al., 1975. Porphyrins as indicators of geothermal maturation. *Nature*, 256: 563—565. doi: 10.1038/256563a0
- Ding, Z. J., Liu, C. Q., Yao, S. Z., et al., 2000. Ree composition and implication of hydrothermal sedimentation of sea-floor. *Geological Science and Technology Information*, 19 (1): 27—35 (in Chinese with English abstract).
- Erba, E., 2004. Calcareous nannofossils palaeoecology and palaeocenographic reconstructions. *Marine Micropaleontology*, 52 (1—4): 85—106. doi: 10.1016/j.marmicro.2004.04.007
- Filby, R. H., 1994. Origin and nature of trace element species in crude oils, bitumens and kerogens: implications for correlation and other geochemical studies. *Geological Society London Special Publications*, 78 (1): 203—219. doi: 10.1144/GSL.SP.1994.078.01.15
- Gan, K. W., 1982. Basic types of oil basins in the world and their prospect evaluation. *Acta Petrolei Sinica*, 3 (Suppl.): 24—33 (in Chinese with English abstract).
- Guo, T. L., Tian, H. Q., 2002. Several geological issues about Mesozoic-Palaeozoic oil and gas prospecting in southern China and the way of how to deal with. *Oil & Gas Geology*, 23 (3): 244—247 (in Chinese with English abstract).
- Haymon, R. M., Fornari, D. J., von Damm, K. L., et al., 1993. Volcanic eruption of the mid-ocean ridge along the East Pacific Rise crest at 9°45'—52'N: direct submersible observations of seafloor phenomena associated with an eruption event in April, 1991. *Earth and Planetary Science Letters*, 119 (1—2): 85—101. doi: 10.1016/0012-821X(93)90008-W
- Humphris, S., 1998. Rare earth element composition of anhydrite: implications for deposition and mobility within the active TAG hydrothermal mound. *Proceedings of the Ocean Drilling Program-Scientific Results*, 158: 143—159.
- Isozaki, Y., Shimizu, N., Yao, J., et al., 2007. End-Permian extinction and volcanism-induced environmental stress: the Permian-Triassic boundary interval of lower-slope facies at Chaotian, South China. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, 252 (1—2): 218—238. doi: 10.1016/j.palaeo.2006.11.051
- James, R. H., Elderfield, H., 1996. Chemistry of ore-forming fluids and mineral formation rates in an active hydrothermal sulfide deposit on the Mid-Atlantic Ridge. *Geology*, 24 (12): 1147—1150. doi: 10.1130/0091-7613(1996)024<1147:COFFA>2.3.CO;2
- Jiang, N. H., 1998. The V and Ni content and V/Ni ratio of some continental crude oils in China. *Oil & Gas Geology*, 9 (1): 73—76 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, S. Y., Yang, J. H., Ling, H. F., et al., 2003. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China. *Progress in Natural Science*, 13 (10): 788—794. doi: 10.1080/10020070312331344440
- Jin, Q., Tian, H. Q., Dai, J. S., 2001. Application of microelement composition to the correlation of solid bitumen with source rocks. *Experimental Petroleum Geology*, 23 (3): 285—290 (in Chinese with English abstract).
- Jin, Q., Zhai, Q. L., 2003. Volcanic and thermal-water activities and hydrocarbon generations in the rift basins, eastern China. *Chinese Journal of Geology*, 38 (3): 342—349 (in Chinese with English abstract).
- Kapo, G., 1978. Vanadium: key to Venezuelan fossil hydrocarbons. In: Chilingarian, G. V., Yen, T. F., eds., Bitumens, asphalts and tar sands. Elsevier, Amsterdam, 7: 213—241.
- Karl, D. M., Wirsen, C. O., Jannasch, H. W., 1980. Deep sea primary production at the Galapagos hydrothermal vents. *Science*, 207: 1345—1347. doi: 0036—8075/80/0321—1345\$00.50/0
- Lein, A. Y., Gal'Chenko, V. F., Pimenov, N. V., et al., 1993. Role of bacterial chemosynthesis and methanotrophy in ocean biogeochemistry. *Geochemistry International*, 30 (9): 87—104.
- Lewan, M. D., 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48 (11): 2231—2238. doi: 10.1016/0016-7037(84)90219-9
- Lewan, M. D., Maynard, J. B., 1982. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 (12): 2547—2560. doi: 10.1016/0016-7037(82)90377-5
- Li, S. R., Gao, Z. M., 2000. Source tracing of noble metal elements in Lower Cambrian black rock series of Guizhou-Hunan Provinces, China. *Science in China (Ser. D)*, 43 (6): 625—632.

- Liu, G. X., Tao, J. Y., Pan, W. L., et al., 2002. Genetic types of the natural gas in the northeast and the east of Sichuan basin. *Experimental Petroleum Geology*, 24(6): 512—516 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W. J., Zheng, R. C., Li, Y. L., et al., 1999. Study of bitumen in the Huayuan lead-zinc deposit organic geochemistry study of MVT lead-zinc deposit. *Acta Sedimentologica Sinica*, 17(1): 19—23 (in Chinese with English abstract).
- Mackenzie, A. S., Quirke, J. M. E., Maxwell, J. R., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-II. Evolution of metalloporphyrins. *Physics and Chemistry of The Earth*, 12: 239—248. doi:10.1016/0079-1946(79)90108-3
- Mills, R. A., Elderfield, H., 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (17): 3511—3524. doi: 10.1016/0016-7037(95)00224-N
- Moldowan, J. M., Sundararaman, P., Schoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW Germany. *Organic Geochemistry*, 10(4—6): 915—926. doi:10.1016/S0146-6380(86)80029-8
- Morris, S. C., 1989. Burgess shale faunas and the Cambrian explosion. *Science*, 246(4928): 339—346. doi:10.1126/science.246.4928.339
- Müller, P. J., Suess, E., 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans—I. organic carbon preservation. *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*, 26(12): 1347—1362. doi:10.1016/0198-0149(79)90003-7
- Pan, A. F., He, Y., 2008. Rare earth element geochemical characteristics of oil in the Ordos basin. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 26(3): 374—380 (in Chinese with English abstract).
- Peabody, C. E., Einaudi, M. T., 1992. Origin of petroleum and mercury in the Culver-Baer cinnabar deposit, Mayacmas district, California. *Economic Geology*, 87 (4): 1078—1103. doi: 10.2113/gsecongeo.87.4.1078
- Pedersen, T. F., Calvert, S. E., 1990. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74(4): 454—466. doi:10.1306/0C9B232B-1710-11D7-8645000102C1865D
- Reynolds, J. G., Biggs, W. R., Fetzer, J. C., et al., 1984. Molecular characterization of vanadyl and nickel non-porphyrin compounds in heavy crude petroleums and residues. *Collection Colloques et Seminaires (Institut Français de la财产 de l'Énergie Fossile)*, 40:153.
- Sangster, D., 1980. A review of Appalachian stratabound sulfides in Canada. *Geological Survey of Ireland Special Paper*, 5: 7—18.
- Saxby, J. D., 1976. The significance of organic matter in ore genesis. In: Karl, H. W., ed., *Handbook of Stratabound and stratiform ore deposits*, Elsevier, Amsterdam, 111—133.
- Siebert, C., Nägele, T. F., Kramers, J. K., 2001a. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2 (7): 1032—1048. doi:10.1029/2000GC000124
- Siebert, C., Nägele, T. F., Kramers, J. K., 2001b. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2 (7): 1032. doi:10.1029/2000GC000124
- Siebert, C., Nägele, T., von Blanckenburg, F., et al., 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters*, 211(1—2): 159—171. doi:10.1016/S0012-821X(03)00189-4
- Simoneit, B. R. T., Aboul-Kassim, T. A. T. M., Tiercelin, J. J., 2000. Hydrothermal petroleum from lacustrine sedimentary organic matter in the East African rift. *Applied Geochemistry*, 15 (3): 355—368. doi: 10.1016/S0883-2927(99)00044-X
- Simoneit, B. R. T., Lein, A. Y., Peresypkin, V. I., et al., 2004. Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow field (Mid-Atlantic Ridge at 36°N). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (10): 2275—2294. doi: 10.1016/j.gca.2003.11.025
- Steiner, M., Wallis, E., Erdtmann, B. D., et al., 2001. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils—insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 169(3—4): 165—191. doi: 10.1016/S0031-0182(01)00208-5
- Sverjensky, D. A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 67 (1): 70—78. doi:10.1016/0012-821X(84)90039-6
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. The continental crust: its composition and evolution. New York, Oxford.
- Tissot, B. P., Welte, D. H., 1984. Petroleum formation and occurrence(2nd ed.). Springer-Verlag, Berlin.
- van Berkel, G. J., Quirke, J. M. E., Filby, R. H., 1989. The henryville bed of the new albany shale—I. preliminary

- characterization of the nickel and vanadyl porphyrins in the bitumen. *Organic Geochemistry*, 14(2): 119—128. doi: 10.1016/0146-6380(89)90066-1
- van Dover, C. L., Humphris, S. E., Fornari, D., et al., 2001. Biogeography and ecological setting of Indian Ocean hydrothermal vents. *Science*, 294(5543): 818—823. doi: 10.1126/science.1064574
- Wang, L. S., Gou, X. M., Liu, G. Y., et al., 1997. The organic geochemistry and origin of natural gases in Sichuan basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 15(2): 49—53 (in Chinese with English abstract).
- Wedepohl, K. H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. *Physics and Chemistry of the Earth*, 8: 305—333. doi: 10.1016/0079-1946(71)90020-6
- Wedepohl, K. H., 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals. Metals in natural raw materials, metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological tolerance, N. Y.: VCH, 3—17.
- Whitney, P. R., Olmsted, J. F., 1998. Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems: the Willsboro-Lewis wollastonite ores, New York, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(17): 2965—2977. doi: 10.1016/S0016-7037(98)00230-0
- Wilde, P., Lyons, T. W., Quinby-Hunt, M. S., 2004. Organic carbon proxies in black shales: molybdenum. *Chemical Geology*, 206(3—4): 167—176. doi: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.005
- Wilde, P., Quinby-Hunt, M. S., Erdtmann, B. D., 1996. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies. *Sedimentary Geology*, 101(1—2): 43—53. doi: 10.1016/0037-0738(95)00020-8
- Wright, J., Seymour, R., Shaw, H., 1984. REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional environment. *Geological Society of America, Special Paper*, 196: 325—340.
- Yen, T., 1975. Vanadium and its bonding in petroleum. Ann Arbor Science Publisher Michigan, 167—181.
- Zhang, B., Zhao, Z., Zhang, S. C., et al., 2007. Discussion on marine source rocks thermal evolution patterns in the Tarim basin and Sichuan basin, West China. *Chinese Science Bulletin*, 52(Suppl. 1): 141—149. doi: 10.1007/s11434-007-6003-y
- Zhou, L., Gao, S., Chris, H., et al., 2009. Preliminary Mo isotope data of Phanerozoic clastic sediments from the northern margin of the Yangtze block and its implication for paleoenvironmental conditions. *Chinese Science Bulletin*, 54(5): 822—829. doi: 10.1007/s11434-008-0489-9
- Zhou, L., Zhang, H. Q., Wang, J., et al., 2008. Assessment on redox conditions and organic burial of siliciferous sediments at the Latest Permian Dalong Formation in Shangsi, Sichuan, South China. *Journal of China University of Geosciences*, 19(5): 496—506. doi: 10.1016/S1002-0705(08)60055-2
- Zhou, L., Zhou, H. B., Li, M., et al., 2007. Molybdenum isotope signatures from Yangtze craton continental margin and its indication to organic burial rate. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(6): 759—766 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 蔡立国,饶丹,潘文蕾,等,2005.川东北地区普光气田成藏模式研究.石油实验地质,27(5):462—467.
- 戴金星,王庭斌,宋岩,1997.中国大中型气田形成条件与分布规律.北京:地质出版社.
- 丁振举,刘从强,姚书振,等,2000.海底热液沉积物稀土元素组成及其意义.地质科技情报,19(1):27—35.
- 甘克文,1982.世界含油、气盆地的基本类型及其远景评价.石油学报,3(增刊):24—33.
- 郭彤楼,田海芹,2002.南方中—古生界油气勘探的若干地质问题及对策.石油与天然气地质,23(3):244—247.
- 姜乃煌,1988.我国陆相原油的钒镍含量和钒镍比探讨.石油与天然气地质,9(1):73—76.
- 金强,田海芹,戴俊生,2001.微量元素组成在固体沥青—源岩对比中的应用.石油实验地质,23(3):285—290.
- 金强,翟庆龙,2003.裂谷盆地的火山热液活动和油气生成.地质科学,38(3):342—349.
- 李胜荣,高振敏,2000.湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪.中国科学(D辑),30(2):169—174.
- 刘光祥,陶静源,潘文蕾,等,2002.川东北及川东区天然气成因类型探讨.石油实验地质,24(6):512—516.
- 刘文均,郑荣才,李元林,等,1999.花垣铅锌矿床中沥青的初步研究:MVT铅锌矿床有机地化研究(I).沉积学报,17(1):19—23.
- 潘爱芳,赫英,2008.鄂尔多斯盆地石油的稀土元素地球化学特征.中国稀土学报,26(3):374—380.
- 王兰生,苟学敏,刘国瑜,等,1997.四川盆地天然气的有机地球化学特征及其成因.沉积学报,15(2):49—53.
- 张斌,赵喆,张水昌,等,2007.塔里木盆地和四川盆地海相烃源岩成烃演化模式探讨.科学通报,52(增刊1):108—114.
- 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.地球科学—中国地质大学学报,32(6):759—766.