

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

周 炼¹, 周红兵², 李 莱¹, 王 峰¹, Corey Archer³

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. 华中师范大学化学学院, 湖北武汉 430079

3. Department of Earth Sciences, University of Bristol, Bristol, BS8 1RJ, UK

摘要: 通过对扬子克拉通古大陆边缘不同时期沉积岩的 Mo 同位素进行测定, 结合 Mo 微量元素组成, 对古大陆边缘 Mo 的自生作用规律进行了研究, 并根据 Mo 丰度对原始有机碳堆积速率进行了计算. 结果表明, 其原始有机碳堆积速率在 0.17~0.67 mmol/m²/day 之间. 利用已建立的现代大陆边缘 $\delta^{87}\text{Mo}$ 与有机碳埋藏速率模型, 对该区不同时期沉积岩的有机碳埋藏速率进行恢复. 结果表明, 扬子克拉通显生宙不同时期沉积岩的有机碳埋藏速率有较大的变化范围(0.43~2.87 mmol/m²/day), 并与原始有机碳堆积速率具有明显的相关性, 因此, $\delta^{87}\text{Mo}$ 有可能成为评价有效烃源岩的潜在指标.

关键词: Mo 同位素; 有机碳埋藏速率; 古大陆边缘.

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2007)06-0759-08

收稿日期: 2007-08-05

Molybdenum Isotope Signatures from Yangtze Craton Continental Margin and Its Indication to Organic Burial Rate

ZHOU Lian¹, ZHOU Hong-bing², LI Mo¹, WANG Feng¹, Corey Archer³

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

2. College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China

3. Department of Earth Sciences, University of Bristol, Bristol, BS8 1RJ, UK

Abstract: The paper presents the molybdenum isotope data, along with the trace element content, to investigate the geochemical behavior of authigenic Mo during long-term burial in sediments in continental margin settings of Yangtze craton, as well as their indication to the burial of original organic carbon. The burial rate of original organic carbon was estimated on the basis of the amount of sedimentary sulphur (TS content), whilst the carbon loss by aerobic degradation was estimated according to calculated Mn contents. On these points, the original organic carbon flux was calculated, exhibiting a large range of variation (0.17–0.67 mmol/m²/day). The strong correlation between sedimentary Mo isotope values and organic carbon burial rates previously proposed on the basis of the investigations on modern ocean sediments, was also used here to estimate the organic carbon burial rate. The data gained through this model showed that organic carbon burial rates have large variations, ranging from 0.43–2.87 mmol/m²/day. Although the two sets of data gained through different geochemical records in the Yangtze craton show a deviation of one order of magnitude, they do display a strong correlation. It is thus tempting to speculate that the Mo isotope signature of sediments may serve as a tracer for the accumulation rate of original organic carbon in the continental margin sediments.

Key words: molybdenum isotope; organic carbon burial rate; ancient continental margin setting.

基金项目: 中国石油化工股份有限公司海相油气勘探前瞻性项目(No. G0800-06-ZS-319); 教育部项目(B07039, 1RT0441).

作者简介: 周炼(1964–), 男, 博士, 副教授, 主要从事同位素地球化学与古环境研究. E-mail: lianzhou@cug.edu.cn

随着多接收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)分析技术的发展,使得对过渡元素同位素的精确测定成为可能.尽管在国际上对过渡元素的研究只有短短几年的时间,但大量成果表明,过渡元素同位素可以有效的提供生物圈与地圈的相互作用、全球变化、太阳系与地球物质的早期演化等方面的信息,并作为同位素地球化学的一个崭新研究领域而得到广泛的应用(Beard *et al.*, 1999; Marechal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000; Barling *et al.*, 2001; Jiang *et al.*, 2002; Arnold *et al.*, 2004).

Mo 是氧化环境下能稳定存在的为数不多的几个过渡金属元素之一.在海洋中,它主要以 MoO_4^{2-} 的形式存在,具有较大的溶解度($\sim 110 \text{ nM}$)以及较长的平均滞留时间($\sim 0.8 \text{ Ma}$) (Emerson and Husted, 1991).在还原条件下,其化学形式发生了变化,由 MoO_4^{2-} 向 MoS_4^{2-} 转变(以硫化物形式存在).特别是在有 H_2S 存在的情况下,溶解态 Mo 迅速变为颗粒态而沉降,并进入还原状态的沉积岩中(Shimmiel and Price, 1986).在这个转变过程中,Mo 同位素也发生了明显的分馏,从氧化环境较轻的同位素组成($\delta^{88}\text{Mo} \sim -0.7\%$),到缺氧条件(静海沉积)较重的同位素组成($\delta^{88}\text{Mo} \sim +2.3\%$).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的.值得注意的是,在缺氧黑色页岩中,Mo 浓度明显富集,并与有机碳存在明显的对应关系.同时,最近的研究成果表明(Siebert *et al.*, 2006),现代沉积物的 $\delta^{88}\text{Mo}$ 与有机质埋藏也有明显的相关性.因此, $\delta^{88}\text{Mo}$ 已被作为示踪全球碳循环的一个潜在指标,得到人们的广泛关注.

古大陆边缘位于洋盆边缘,是海洋与陆生生物圈的结合带,具有较高的营养物质,也有利于有机碳的富集,使其具有全球碳库存的特征.同时,它也是烃源岩聚集的优良场所.因此,研究古大陆边缘水体的含氧量并探讨有机质埋藏量的变化,对了解地质历史时期的碳循环和指导油气勘查具有重要的研究意义.本文通过对扬子克拉通古大陆边缘沉积岩的 Mo 同位素及微量元素进行测定,对不同时期原始有机碳堆积速率进行估算.同时,在已建立的现代大陆边缘 $\delta^{88}\text{Mo}$ 与有机碳埋藏速率模型的基础上,对研究区不同时期沉积岩的有机碳埋藏速率进行了恢复,为利用正演法评估古大陆边缘有机碳埋藏量的研究起到抛砖引玉的作用.

1 样品及分析方法

扬子克拉通北缘西乡—碑坝小区,在构造上位于大巴山弧形断裂以南,扬子克拉通北缘向北突出的弧形地带,是扬子北缘中晚元古代的隆起区.研究区扬子克拉通盖层包括震旦系—侏罗系,最早盖层沉积为早震旦世的南沱组冰积岩.震旦纪—中三叠世地层为典型的扬子克拉通沉积,以海相为主.晚三叠世—中侏罗世为陆相地层.上述盖层沉积大多可与三峡地区扬子克拉通标准地层剖面对比(高山, 1989; 陕西省区域地质志, 1989).

本文研究的样品采自扬子克拉通古大陆边缘西乡—碑坝地区(图 1),样品主要为粒度较细的泥质岩(包括板岩和千枚岩).野外采集的样品,首先经鄂式破碎机粗碎,然后缩分为 2~4 份,将其中的一份用玛瑙罐研磨机细碎.在一定量的样品中加入 $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 混合酸,放置 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 的电热板上,溶解 48 h,直至样品完全溶解.利用 Bi-o-Rad AG-MP1 阴离子树脂分离方法,消除大量基体和 Zr 和 Ru 等同量异位素对 Mo 同位素的干扰.利用英国 Bristol 大学地球科学系同位素实验室 MC-ICP-MS (Neptune) 对 Mo 同位素进行测定.为了尽可能的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}Mo , ^{100}Mo)测定 Mo 同位素组成. $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 比值测定标准偏差一般小于 0.05% (2σ).本文 Mo 同位素结果用 ^{88}Mo 方式表示,采用相对于 Johnson Matthey ICP (JMC) Mo 标准溶液

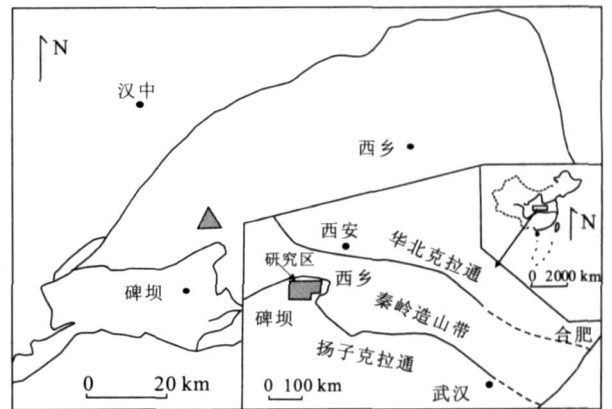


图 1 扬子克拉通北缘西乡—碑坝地区取样地点示意图(据高山, 1989 修改)

Fig. 1 Map of the study area showing the approximate locations of the investigated sites from the north margin of Yangtze craton

表 1 扬子克拉通北缘碎屑沉积岩 Mo 同位素和微量元素数据

Table 1 Mo isotope and trace element compositions of clastic sediments from the north margin of Yangtze craton

样品号	4513	4335	4348	4607	4618	4814	4820	4915	4919
时代	Є ₁	O ₂	S ₁	D ₃	C ₁	P ₂	P ₂	T ₃	J ₁
CaO (%)	2.04	7.69	0.55	6.78	21.81	11.68	0.95	0.45	1.4
Al ₂ O ₃ (%)	18.03	10.9	16.8	22.38	16.1	14.9	32.01	18.08	15.66
TiO ₂ (%)	0.69	0.58	0.73	0.79	0.63	0.55	3.11	1.05	1.37
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	26.13	18.79	23.01	28.33	25.56	27.09	10.29	17.22	11.43
CaO/Al ₂ O ₃	0.11	0.71	0.03	0.3	1.35	0.78	0.03	0.02	0.09
MnO (%)	0.04	0.04	0.07	0.05	0.07	0.1	0.01	0.03	0.11
Total S (%)	0.77	0.746	0.899	0.453	0.363	2.019	1.798	0.371	0.804
TOC (%)	0.77	0.865	0.401	0.587	0.534	1.522	0.853	0.934	0.58
U (μg/μg)	2.8	2.7	2.8	2.5	2	5.3	1.1	2.4	12
Mo (μg/μg)	0.96	0.53	0.3	0.4	0.26	3.07	21.92	0.31	0.31
U/Mo	2.92	5.09	9.33	6.25	7.69	1.73	0.05	7.74	38.71
Mo/Al	0.053	0.049	0.018	0.018	0.016	0.206	0.685	0.017	0.020
U/Al	0.152	0.247	0.164	0.109	0.126	0.354	0.034	0.132	0.072
δ ⁹⁸ Mo (‰)	0.28	0.72	-0.2	-0.49	-0.65	1.87	0.97	0.21	-0.11
2σ (%)	0.11	0.08	0.06	0.05	0.05	0.03	0.02	0.06	0.09

(lot 602332B)的方法计算,表示如下:

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

利用中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室 ICP-MS (POEMS III)对微量元素进行分析,分析精度在 5% ~ 15%之间.利用华中师范大学化学系元素分析仪(Vario EL IID)对总有机碳(TOC)和总硫(TS)进行测定.对于 TOC 测定,首先用稀盐酸对样品进行溶解,以除去无机碳,然后利用元素分析仪(Vario EL IID)对 TOC 进行测定.TOC 分析精度优于 0.3%, TS 分析精度优于 0.5%.分析结果见表 1.

2 结果与讨论

2.1 古大陆边缘 Mo 的自生作用

Mo 在海洋中主要以 MoO₄²⁻的形式存在,许多学者(Bertine and Turekian, 1973; Brumsack and Gieskes, 1983; Calvert and Pedersen, 1993; Crusius et al., 1996; Helz et al., 1996; Morford and Emerson, 1999; Siebert et al., 2003)认为,缺氧沉积岩和锰结壳是海洋中 Mo 主要的储存库.在氧化沉积岩中,大约有一半的 Mo 来自海洋(Bertine and Turekian, 1973), Mo 的富集与 HS⁻具有明显的相关性(Shimmield and Price, 1986; Emerson and Huested, 1991; Calvert and Pedersen, 1993),因

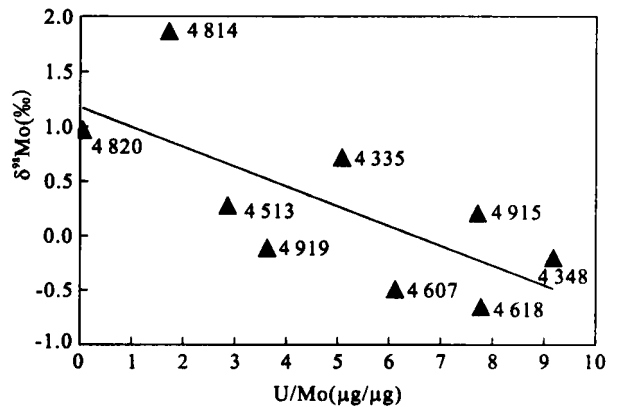
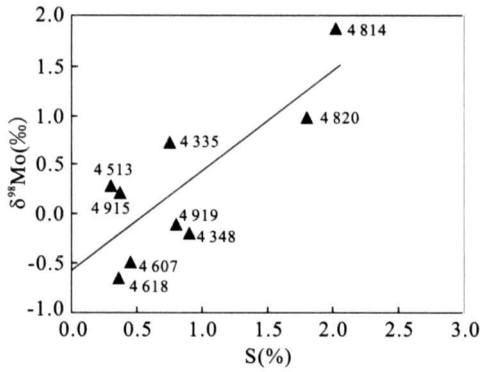
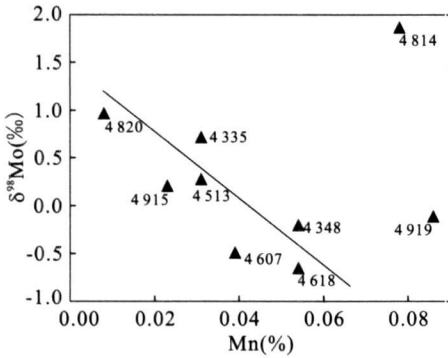


图 2 δ⁹⁸Mo 与 U/Mo 比值相关图

Fig. 2 δ⁹⁸Mo plotted as a function of U/Mo ratio

此,Zheng et al. (2000)推测 Mo 的自生作用与空隙水硫化物的浓度明显相关.与 Mo 的地球化学性质相似,U 在海水中平均滞留时间为 0.5 Ma (Ku et al., 1977; Dunk et al., 2002),并在氧化条件中具有较好的保守性.U 在海水中的浓度为 13 nM 的时候,以 U(VI)碳酸盐岩化合物的形式存在(Ku et al., 1977).但是,在微生物作用下,可溶的 U(VI)会发生还原反应,向不溶的 U(IV)转化(Cochran et al., 1986).由于这个还原反应几乎发生在大陆架环境水—沉积物界面,因此,相对于氧化环境,缺氧沉积岩的 U 浓度较高(Mo et al., 1973; Calvert and Pedersen, 1993; Dunk et al., 2002).在这个过程中,U 的富集与有机碳颗粒有一定的相关性

图 3 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与 S 含量相关图Fig. 3 $\delta^{98}\text{Mo}$ plotted as a function of total S content图 4 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与 Mn 含量相关图Fig. 4 $\delta^{98}\text{Mo}$ plotted as a function of Mn content

(Anderson *et al.*, 1998), 因此, U 可以作为有机碳向海底迁移的指示剂 (Anderson *et al.*, 1989, 1998; Zheng *et al.*, 2002).

已有研究表明, 现代沉积岩和贫氧海相盆地沉积岩的有机碳 C_{org} 与 Mo 含量之间存在明显的正相关 (Brumsack, 1986; Werne *et al.*, 2002). 但是, 这种正相关也有可能受陆源沉积物、碳酸钙和蛋白石的稀释影响. 因此, 一般采用 Al、Ti 对 Mo 进行校正. 这是由于 Al、Ti 往往不会在海洋沉积物中自生富集. 假定陆源的 Al、Ti 完全来自地壳中铝硅酸盐, 那么, Al、Ti 含量可以代表碎屑组分的含量并用来扣除其它元素的碎屑背景 (Wilde *et al.*, 2004). 当然, 在风化过程中有机碳的丢失和改变, 也会使得 C_{org} 与 Mo 之间的相关性不明显.

从表 1 可以发现, 扬子克拉通古大陆边缘不同时期沉积岩的 Mo/Al 和 U/Al 没有明显的相关性, 在 Central California 和 Chile 等大陆边缘沉积岩中也有类似的情况 (Wilde *et al.*, 2004). 这说明, 在自生过程中, Mo 和 U 的富集过程并不是同步的. 与 U

富集带相比, 通常 Mo 富集带要相对滞后. 此外, U/Mo 比值与底层水体含氧量存在一定程度的正相关. 因此, U/Mo 比值可以作为判断水体含氧量的一个潜在指标 (McManus *et al.*, 2006). 有意思的是, 本研究区不同时期沉积岩的 U/Mo 比值与 $\delta^{98}\text{Mo}$ 存在一定程度的负相关 (图 2), 进一步表明 U/Mo 比值有可能作为指示水体含氧量的替代指标.

从图 3 可以看出, 扬子克拉通古大陆边缘沉积岩的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与总 S 含量也具有一定的正相关. 特别是晚二叠世 2 个沉积岩 (4814, 4820) 具有明显的自生 Mo 富集 (表 1), 其总硫的含量也最大. 这似乎表明, 主导自生过程的硫酸盐还原作用与 Mo 同位素分馏具有一定的相关性, 这在其它海相盆地中, 也有类似的结果 (Algeo and Lyons, 2006). 由于在还原条件下, Mo 的自生作用往往与可溶解硫化物的浓度有关. 当溶解硫化物超过 $0.05 \mu\text{m}$ 时, Mo 容易从孔隙流体中运移出来, 使得大陆边缘缺氧海相沉积岩具有较高的 Mo 含量. 图 4 表明, 除 4814 和 4919 外, 大部分样品 Mn 含量与 $\delta^{98}\text{Mo}$ 存在一定程度的负相关, 表明有机物质在早期矿化过程中, 随着沉积物内部的氧化—还原条件的变化, Mn、Mo 等元素在孔隙水—固相沉积物发生迁移和富集过程是不同步的.

2.2 Mo 同位素与有机埋藏速率

丰富的有机质 (表层水生产力) 是有机碳埋藏量增加的基本条件. 因此, 一般研究认为, 初级生产力的繁盛与有机碳埋藏量具有明显的相关性 (Herbert *et al.*, 1986; Bralower and Thierstein, 1984). 然而, 缺氧底层水的还原条件对有机碳保存的影响也非常重要, 缺氧环境中有机碳被分解的可能性要比在氧化条件下小. 因此, 海相烃源岩的形成往往与缺氧环境有关.

Bralower and Thierstein (1984) 对黑海的研究表明, 在缺氧沉积物中, 有机碳埋藏速率仅仅占初级生产力的 5%. 这是由于从有机颗粒通过透光层进入水底的过程中, 有机颗粒一直在进行降解, 并随着深度越深, 有机碳到达海底的浓度越少 (Suess, 1980). 有机碳埋藏量含义是单位时间内单位面积上埋藏的有机碳的质量 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{a}$). 对有机碳埋藏量的估算, 主要涉及到总有机碳 (TOC), 沉积速率 v (m/Ma) 和干密度 ρ (g/cm^3) 等, 一般可以用以下方程表示:

$$f(\text{OC}) = \text{TOC} \times v \times \rho. \quad (1)$$

对原始初级生产力的恢复, 是利用正演法评价潜在有效烃源岩的重要内容. 虽然, TOC 通常被作为评价有效烃源岩的重要指标, 但是, 由于从初级生产力被埋藏的那一刻起, 有机质就开始了其矿化过程, 即早期的成岩过程, 主要包括有机碳的降解和无机碳的溶解与析出 (Stephen *et al.*, 2005). 因而, 在缺氧沉积岩中, 实际的有机碳埋藏量一般只占初级生产力的 3.5% (Middleburg, 1989; Martin and Bender, 1991), 这就是 TOC 往往只能作为残余有机碳的指标的原因. 有机质的降解一般按照以下顺序: 氧的浓度在沉积物表面以下迅速的减少, NO_3^- 的浓度在含氧层有所增加, 在含氧层下又不断降低. 随着氧和 NO_3^- 的消耗, MnO_2 含量降低, 溶解 Mn 增加. 再向深处, 溶解 Fe 增加, 全硫的含量随深度增加. 因此, 对原始有机碳埋藏 ($\text{TOC}_{\text{original}}$) 的估算主要考虑以下几个因素 (Vetö *et al.*, 1997), 即 MnO_2 氧化和硫酸盐还原过程中有机碳的消耗量, 如果不考虑有机碳在后期热作用中的损失, 原始有机碳 ($\text{TOC}_{\text{original}}$) 可以表示为:

$$\text{TOC}_{\text{original}} = \text{TOC}_{\text{残留}} + \text{TOC}_{\text{S}} + \text{TOC}_{\text{Mn}}. \quad (2)$$

TOC_{S} 和 TOC_{Mn} 分别表示为硫酸盐还原过程和 MnO_2 氧化过程中有机碳的消耗量.

已有研究表明 (Jorgensen, 2001), 早期成岩过程中有机碳浓度的减少, 主要是由于硫酸盐还原反应所致. 也有研究表明 (郑国侠等, 2006), 在硫酸还原作用中, 原始有机碳损失所占的份额在 25% ~ 70% 之间. 在该过程中, 随着有机碳的降解, 沉积岩中全硫的含量随深度增加, 同时产生的 H_2S 保留在沉积岩中, 主要以黄铁矿的形式存在, 但是其中一部分向上扩散而逸出. Vetö *et al.* (1995) 对大量缺氧孔隙水剖面 S^{2-} 和 SO_4^{2-} 的分析结果表明, 在没有生物扰动的沉积岩中, H_2S 逸出量很少超过 25% (Vetö *et al.*, 1995). 但是如果沉积岩具有 H-RICH 原油 ($\text{TOC} > 6\%$, $\text{HI} > 500$), 具有较少活性铁的情况下 ($\text{Fe} < 1\%$), H_2S 逸出量将超过 25%. 因此, 在硫酸还原过程中, 有机碳的损失量可以用以下公式表示:

$$\text{TOC}_{\text{S}} = \text{S} \times 0.75 \times 1.33. \quad (3)$$

Mn 还原过程中有机碳的损失 (TOC_{Mn}) (Vetö *et al.*, 1997) 可以表示为:

$$\text{TOC}_{\text{Mn}} = \text{Mn} \times 0.11. \quad (4)$$

根据公式 (1), 原始有机碳堆积速率表示为:

$$C_{\text{flux}} = \text{TOC}_{\text{original}} \times v \times \rho. \quad (5)$$

对沉积速率和干密度的确定, 需要与精细的生物地层学研究相配套. 研究区缺乏这些数据. 由于中生代浅层黏土和黏土泥灰岩的干密度一般为 2.19 g/cm^3 (Dudo and Odor, 1980). 也有研究表明, 第三纪沉积岩的干密度在 $2.17 \sim 2.44 \text{ g/cm}^3$ 之间 (Vetö *et al.*, 2007). 因此本文沉积岩的干密度取 2.60 g/cm^3 . 已有研究表明 (Vetö *et al.*, 2007), 第三纪地层沉积速率在 $6 \sim 22.7 \text{ m/Ma}$ 之间. 也有研究表明 (Vetö *et al.*, 1997), 早侏罗世缺氧沉积岩的沉积速率在 $15 \sim 48 \text{ m/Ma}$ 之间. 因此, 本文采用其平均值 32 m/Ma . 根据公式 (1) ~ (5) 对扬子克拉通北缘不同时期沉积岩原始有机碳埋藏速率 C_{flux} 进行了估算 (表 2), C_{flux} 在 $0.17 \sim 0.67 \text{ mmol/m}^2/\text{day}$ 范围内, 4820 和 4814 两个样品具有较高的 C_{flux} (分别为 0.50 和 $0.67 \text{ mmol/m}^2/\text{day}$).

研究表明, Mo 的积累与 TOC 以及海洋沉积系统中 S 的循环存在一定的相关性 (Erickson and Helz, 2000; Vorlicek and Helz, 2002; Wilde *et al.*, 2004). 因此, 在某种程度上, Mo 积累可以追溯有机碳的堆积速率. 但是, 将 Mo 含量作为定量的指示有机碳埋藏量的证据, 还需要考虑沉积速率、干密度等参数 (见上文), Mo 浓度对质量的积累速率比较敏感 (Siebert *et al.*, 2006). 值得注意的是, Siebert *et al.* (2006) 通过对大陆边缘沉积岩的 ^{88}Mo 与有机碳埋藏速率的研究结果表明, ^{88}Mo 作为定量确定有机碳埋藏速率的一个有利条件是不需要考虑沉积速率的影响, 而直接利用 ^{88}Mo 指示有机碳的埋藏速率. 虽然该模型只是一个初步的结果, 并略显粗略, 但是, 它却为利用 Mo 同位素定量地指示海相有机碳埋藏量提供了一个新的思路.

由于现代大陆架沉积岩 ^{88}Mo 与有机碳埋藏速率具有较好的相关性 ($\gamma = 0.90$) (Siebert *et al.*, 2006), 对于古大陆边缘的扬子克拉通北缘, 在不考虑后期成岩和热作用过程中有机碳损失的前提下, 假定该古大陆边缘与现代沉积岩具有相似或相近的沉积环境, 根据此模型, 对扬子克拉通古大陆边缘不同时期沉积岩的有机碳埋藏速率进行了初步估算. 表 2 显示, 扬子克拉通古大陆边缘有机碳埋藏速率 C_{burial} 具有较大的变化范围, 在 $0.43 \sim 2.87 \text{ mmol/m}^2/\text{day}$ 之间, 但是小于 California、Mexico、Peru 和 Chile 等大陆边缘沉积岩有机碳埋藏速率的变化范围 ($1.5 \sim 8.4 \text{ mmol/m}^2/\text{day}$) (McManus *et al.*, 2006). 晚二叠世两个样品 (4820 和 4814) 的 C_{burial}

表 2 原始有机碳堆积速率(C_{flux})和有机碳埋藏速率(C_{burial})的计算结果

Table 2 The results of the original organic carbon burial rate (C_{flux}) and organic carbon burial rate (C_{burial}) from $\delta^{88}\text{Mo}$ calculating model (Siebert *et al.*, 2006)

样品	时代	$\delta^{88}\text{Mo}_{std}$ (‰)	MnO(%)	S(%)	TOC(%)	TOC _S (%)	TOC _{Mn} (%)	TOC _{original} (%)	C_{flux} (mmol/m ² /day)	C_{burial} (mmol/(m ² ·day ⁻¹))
4513	E ₁	0.28	0.04	0.30	0.77	0.30	0.00	1.54	0.29	1.33
4335	O ₂	0.72	0.04	0.75	0.87	0.74	0.00	1.61	0.31	1.76
4348	S ₂	-0.2	0.07	0.90	0.40	0.90	0.01	1.30	0.25	0.86
4607	D ₃	-0.49	0.05	0.45	0.59	0.45	0.00	1.04	0.20	0.58
4618	C ₁	-0.65	0.07	0.36	0.53	0.36	0.01	0.90	0.17	0.43
4814	P ₃	1.87	0.10	2.02	1.52	2.01	0.01	3.54	0.67	2.87
4820	P ₂	0.97	0.01	1.80	0.85	1.79	0.00	2.65	0.50	2.00
4915	T ₃	0.21	0.03	0.37	0.93	0.37	0.00	1.31	0.25	1.26
4919	K ₁	-0.11	0.11	0.80	0.58	0.80	0.01	1.39	0.26	0.95

注: C_{flux} 采用公式(5)计算, 其中沉积速率为 32 m/Ma, 干密度为 2.6 g/cm³, C_{burial} 根据 Siebert *et al.* (2006) 模型计算。

分别为 2.0 mmol/m²/day 和 2.87 mmol/m²/day, 接近大陆边缘有机碳的矿化速率(1.6~4.23 mmol/m²/day)。

从图 5 中可以看出, 原始有机碳堆积速率 C_{flux} 和利用 $\delta^{88}\text{Mo}$ 模型估算的 C_{burial} (表 2), 虽然有一定差异, 但仍然具有明显的相关性($\gamma=0.95$)。因此, 利用 Siebert *et al.* (2006) 模型得到的有机碳埋藏速率 C_{burial} 似乎与原始有机碳堆积速率存在内在联系, 这给我们一个启示: 在建立适当的现代有机碳埋藏量与 $\delta^{88}\text{Mo}$ 模型的基础上, $\delta^{88}\text{Mo}$ 可以更直接的指示被实际埋藏下来的有机碳速率 C_{burial} , 并作为指示有效烃源岩的一个潜在指标。

需要指出的是, 本文利用公式(1)~(5)计算过程中, 还存在一些不确定性, 特别是对沉积速率的假

定。此外, 采用现代 $\delta^{88}\text{Mo}$ - C_{burial} 模型, 没有考虑到地区差异等因素的影响。因此, 本文对扬子克拉通古大陆边缘沉积岩有机碳埋藏速率的估算还略显粗略, 需要今后进一步完善。此外, 对不同历史时期是否经过了多次氧化-还原条件的变化和环境变化的扰动, 还需要结合精细的生物古地层资料进行考证。

3 结论

古大陆边缘位于洋盆边缘, 它是海洋与陆生生物圈的结合带, 具有较高的富营养环境, 有利于有机碳的富集, 因此, 它也是烃源岩聚集的优良场所。本文通过对扬子克拉通古大陆边缘沉积岩 Mo 同位素组成进行测定, 结合微量元素组成, 对古大陆边缘 Mo 的自生作用规律进行了研究。发现二叠纪晚期 Mo 同位素存在明显的异常, 并与 S 含量存在一定的对应关系, 暗示硫酸盐还原作用产生的 HS⁻ 是 Mo 富集与 $\delta^{88}\text{Mo}$ 分馏的内在驱动力。初步估算表明, 原始有机碳埋藏速率在 0.17~0.67 mmol/m²/day 之间, 基本接近现代沉积物有机碳的沉积速率。利用已建立的现代大陆边缘 $\delta^{88}\text{Mo}$ 与有机碳埋藏速率模型, 对该区不同时期沉积岩的有机碳埋藏速率进行恢复。结果表明, 扬子克拉通古大陆边缘不同时期沉积岩的有机碳埋藏速率在 0.43~2.87 mmol/m²/day 之间。虽然与原始有机碳堆积速率有一定差异, 但仍具有明显的相关性($\gamma=0.95$)。因此, Mo 同位素可以作为评价有效烃源岩的潜在指标。

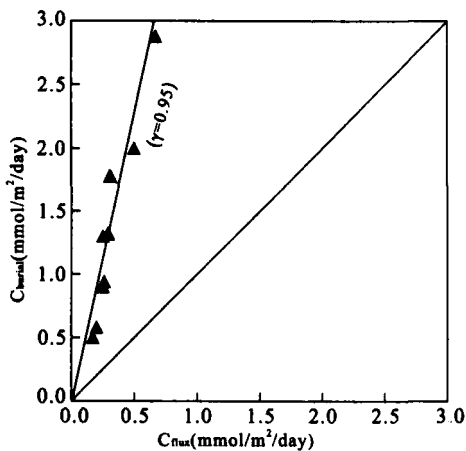


图 5 原始有机碳埋藏速率(C_{flux})与有机碳埋藏速率关系(C_{burial})

Fig. 5 The original carbon burial rate (C_{flux}) plotted as a function of organic carbon burial rate (C_{burial})

References

Algeo, T. J., Lyons, T. W., 2006. Mo-total organic carbon

- covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography*, 21, PA1016. doi: 10.1029/2004PA001112.
- Anderson, R. F., Leheray, A. P., Fleisher, M. Q., et al., 1989. Uranium deposition in Saanich Inlet sediments, Vancouver Island. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(9): 2205—2213.
- Anderson, R. F., Kumar, N., Mortlock, R. A., et al., 1998. Late-Quaternary changes in productivity of the southern ocean. *Journal of Marine Systems*, 17(1—4): 497—514.
- Arnold, G. L., Anbar, A. D., Barling, J., et al., 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in Mid-Proterozoic oceans. *Science*, 304(5667): 87—90.
- Barling, J., Arnold, G. L., Anbar, A. D., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(3—4): 447—457.
- Beard, B. L., Johnson, C. M., Cox, L., et al., 1999. Iron isotope biosignatures. *Science* 285(5435): 1889—1892.
- Bertine, K. K., Turekian, K. K., 1973. Molybdenum in marine deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(6): 1415—1434.
- Bralower, T. J., Thierstein, H. R., 1984. Low productivity and slow deep-water circulation in Mid-Cretaceous oceans. *Geology*, 12(10): 614—618.
- Brumsack, H. J., Gieskes, M., 1983. Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico. *Marine Chemistry*, 14(1): 89—106.
- Brumsack, H. J., 1986. The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. In: Summerhayes, C. P., Shackleton, N. J., eds., North Atlantic palaeoceanography. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, 21: 447—462.
- Bureau of Geology and Mineral Resources of Shaanxi Province, 1989. Shanxi regional geology. Geological Publishing House, Beijing, 1—258 (in Chinese).
- Calvert, S. E., Pedersen, T. F., 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*, 113(1—2): 67—88.
- Cochran, J. K., Carey, A. E., Sholkovitz, E. R., et al., 1986. The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediments and sediment pore waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(5): 663—680.
- Crusius, J., Calvert, S. E., Pedersen, T. F., et al., 1996. Rhenium and molybdenum enrichment in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1—4): 65—78.
- Dudo, A., Odor, L., 1980. Abetemetodesi melyseg es a kompacios viz mennyisegenek becslese a terfogatsuly ertekek segitsegevel (Dunantuli Kozephegyseg). *Foldt. Int. Evi. Jel.*, 1978: 291—299.
- Dunk, R. M., Mills, R. A., Jenkins, W. J., 2002. A reevaluation of the oceanic uranium budget for the Holocene. *Chemical Geology*, 190(1—4): 45—67.
- Emerson, S. R., Huested, S. S., 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marine Chemistry*, 34(3—4): 177—196.
- Erickson, B. E., Helz, G. R., 2000. Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 1149—1158.
- Gao, S., 1989. Structure, composition and evolution of the continental crust in the Qinling orogenic belt and its adjacent North China and Yangtze cratons (Dr. Sci. Thesis) China University of Geosciences, Wuhan, 20—50 (in Chinese with English abstract).
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 3631—3642.
- Herbert, T. D., Stallard, R. F., Fischer, A. G., 1986. Anoxic events, productivity rhythms and the orbital signature in a Mid-Cretaceous deep-sea sequence from central Italy. *Paleoceanography*, 1(4): 495—506.
- Isla, E., Masque, P., Palanques, A., et al., 2002. Sediment accumulation rates and carbon burial in the bottom sediment in a high-productivity area: Gerlache Strait (Antarctica). *Deep-Sea Research II: Topical Studies in Oceanography*, 49(16): 3275—3287.
- Jiang, S. Y., Woodhead, J., Yu, J. M., et al., 2002. A reconnaissance of Cu isotopic compositions of hydrothermal vein-type copper deposit, Jinman, Yunnan, China. *Chinese Science Bulletin*, 47: 247—250.
- Jorgensen, B. B., 2001. Mineralization of organic matter in seabed: The role of sulfate reduction. *Nature*, 296: 643—645.
- Ku, T. L., Knauss, K., Mathieu, G. G., 1977. Uranium in the open ocean: Concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Research*, 24(11): 1005—1017.

- Marechal, C. N., Telouk, P., Albaredo, F., et al., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1-4): 251-273.
- Martin, W. R., Bender, M., 1991. Benthic organic carbon degradation and biogenic silica dissolution in the central equatorial Pacific. *Deep-Sea Research*, 38: 1481-1516.
- McManus, J., William, M., Berelson, S. S., et al., 2006. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 4643-4662.
- Middleburg, J. J., 1989. A simple model for organic matter decomposition in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1577-1581.
- Mo, T., Suttle, A. D., Sackett, W. M., 1973. Uranium concentrations in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 35-51.
- Morford, J. L., Emerson, S. R., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 1735-1750.
- Shimmield, G. B., Price, N. B., 1986. The behavior of molybdenum and manganese during early sediment diagenesis: Offshore Baja California, Mexico. *Marine Chemistry*, 19(3): 261-280.
- Siebert, C., McManus, J., Bice, A., et al., 2006. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 241: 723-733.
- Siebert, C., Nägler, T. F., von Blanckenburg, F., et al., 2003. Molybdenum isotope records as a potential proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters*, 211: 159-171.
- Stephen, R. M., Bradley, B., Sageman, T. W. L., 2005. Organic carbon burial rate and the molybdenum proxy: Theoretical framework and application to Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event. *Paleoceanography*, 20, PA2002 doi: 10.1029/2004PA001068.
- Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans—surface productivity and oxygen utilization. *Nature* 288: 260-263.
- Veř, I., Demeny, A., Hertelendi, E., et al., 1997. Estimation of primary productivity in the Toarcian Tethys: A novel approach based on TOC, reduced sulphur and manganese contents. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132(1-4): 355-371.
- Veř, I., Hetenyi, M., Demeny, A., et al., 1995. Hydrogen index as reflecting sulphidic diagenesis in non-bioturbated shales. *Org. Geochem.*, 22: 299-310.
- Veř, I., Pěter, O., István, F., et al., 2007. Extension of carbon flux estimation to oxic sediments based on sulphur geochemistry and analysis of benthic foraminiferal assemblages: A case history from the Eocene of Hungary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 248: 119-144.
- Vorlicek, T. P., Helz, G. R., 2002. Catalysis by mineral surfaces: Implications for Mo geochemistry in anoxic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 3679-3692.
- Werne, J. P., Sageman, B. B., Lyons, T. W., et al., 2002. An integrated assessment of a “type euxinic” deposit: Evidence for multiple controls on black shale deposition in the Middle Devonian Oatka Creek Formation. *Am. J. Sci.*, 302: 110-143.
- Wilde, P., Lyons, T. W., Quinby-Hunt, M. S., 2004. Organic carbon proxies in black shales: Molybdenum. *Chemical Geology*, 206(3-4): 167-176.
- Zheng, G. X., Song, J. M., Dai, J. C., 2006. Migration and transformation of marine carbon and related chemical driving factors. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 17(4): 740-746 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y., Anderson, R. F., Van Geen, A., et al., 2002. Preservation of particulate non-lithogenic uranium in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 3085-3092.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 4165-4178.
- Zhu, X. K., ONions, R. K., Guo, Y., et al., 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163(1-4): 139-149.

附中文参考文献

- 高山, 1989. 秦岭造山带及其邻区大陆地壳结构、成分与演化的地球化学研究. 博士学位论文. 武汉: 中国地质大学, 20-50.
- 陕西省地质矿产局, 1989. 陕西省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1-258.
- 郑国侠, 宋金明, 戴纪翠, 2006. 海洋碳迁移转化与主要化学驱动因子的相互关系. 应用生态学报, 17(4): 740-746.