

Mo 稳定同位素研究进展

张羽旭^{1,2}, 温汉捷¹, 樊海峰^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 随着表面热离子质谱 (TIMS) 和多接收器电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 的广泛应用以及同位素分析方法的改进, 近 10 年来非传统稳定同位素 (Cu, Zn, Fe, Se, Mo, Cr, Hg 等) 的研究得到迅速发展。其中, 由于 Mo 同位素的分馏明显受氧化还原条件的控制, 使其在指示古环境及古气候的变化方面有独特的地球化学指示意义。同时, Mo 同位素在指示成矿物质来源和海洋 Mo 循环等方面也取得较大成果。因此, Mo 同位素地球化学研究已成为国际地学领域的一个前沿和热点。本文综合前人的研究成果, 结合近期自己的工作, 论述了 Mo 同位素地球化学研究领域的一些重要进展, 详细介绍了 Mo 同位素的化学分离、提纯和质谱分析技术, 并对其应用前景进行了展望。

关键词: Mo 稳定同位素; 氧化还原; 同位素分馏; 地球化学示踪

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)05-0457-08

Advances in the study of Mo stable isotope geochemistry

ZHANG Yu-xu^{1,2}, WEN Han-jie¹ and FAN Hai-feng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstracts: With the improvement of analytical methods and the development of thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) and multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), the researches on geochemistry of non-traditional stable isotopes (Cu, Zn, Fe, Se, Mo, Cr, Hg) have made tremendous progress in the past ten years. Redox conditions are the primary reasons for Mo isotope fractionation, so Mo isotopic fractionation has been successfully employed to explain the evolution of paleo-environment. Mo isotopic fractionation studies have yielded considerable results in explaining ore fluids in ore deposits and Mo cycling in ocean. Mo stable isotope geochemistry is therefore becoming a new frontier subject in earth sciences. Based on summarizing the previous researches and synthesizing the authors' results of Mo isotope studies, this paper deals with the main advances in the study of Mo stable isotopes with the particular emphasis placed on the separation of Mo from the sample, the determination method and correction for instrumental mass-dependent isotopic fractionation of the isotope tracer sample, and the application prospects of the Mo stable isotopes in earth sciences.

Key words: Mo stable isotope; redox-sensitive element; isotope fractionation; geochemical tracer

从 20 世纪 60~70 年代开始, 国外研究者就尝试测量了地球上一些矿物和岩石中 Mo 的同位素组成 (Murthy, 1962, 1963; Crouch *et al.*, 1964; Wetherill, 1964)。限于当时的测试手段以及对 Mo 地球化学行为的理解水平, 很难准确评价

同位素组成的真实变化及其地质意义。TIMS 的发展使得其同位素的分析精度提高, 研究逐渐增多。近年来, 新一代多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 在同位素地球化学中的广泛应用, 使得高精度测量十分难电离元素 (如 Cu、

收稿日期: 2008-04-03; 修订日期: 2008-05-28

基金项目: 国家重点基础研究项目 (2007CB411402); 国家自然科学基金资助项目 (40773034); 中国科学院“西部之光”项目; 贵州省自然科学基金资助项目

作者简介: 张羽旭 (1974-), 男, 博士研究生, 从事矿床地球化学和非传统稳定同位素研究; 通讯作者: 温汉捷, 男, 研究员, 从事矿床地球化学和非传统稳定同位素研究, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn.

Zn、Fe、Hg、W、Se、Cr、Mo 等)的同位素组成成为现实。Mo 同位素研究也随着 MC-ICP-MS 的应用而广泛开展起来,它在示踪古环境演化、示踪成矿物质来源、解释元素循环等方面取得了较好的研究成果(Anbar *et al.*, 2001; Barling *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2001; McManus *et al.*, 2002; Siebert *et al.*, 2003; Wieser *et al.*, 2003; Arnold *et al.*, 2004; Malinovsky *et al.*, 2005; Siebert *et al.*, 2005, 2006; Nägler *et al.*, 2005; Pearce *et al.*, 2006; Poulson *et al.*, 2006; Malinovsky *et al.*, 2007)。Anbar 等(2004)在“Geochemistry of non-traditional stable isotopes”一书中已对 Mo 同位素的分析测试技术、地质样品的同位素分馏及其机制以及应用前景做了综述,然而,近 3 年来,随着 Mo 同位素分析技术的成熟以及同位素理论体系的完善,其研究进展十分迅速。基于此,在综合前人研究成果的基础上,结合近期笔者的工作,本文对近年来 Mo 同位素地球化学研究的各个方面加以综述,并期望推动我国在这一领域的研究。

1 Mo 的地球化学性质

Mo 在元素周期表中位于第 5 周期第 6 副族,原子序数为 42,原子量为 95.94,最外层电子结构为 $4d^5 5s^1$,有 ^{92}Mo 、 ^{94}Mo 、 ^{95}Mo 、 ^{96}Mo 、 ^{97}Mo 、 ^{98}Mo 、 ^{100}Mo 7 个稳定同位素,丰度分别为 14.84%、9.25%、15.92%、16.68%、9.55%、24.13%、9.63%。Mo 是多价金属(有 IV、V、VI),在还原条件下以 Mo(IV)、Mo(V)存在,在氧化条件下以 Mo(VI)存在,在溶液中主要以 MoO_4^{2-} 形式迁移。它在正常海水(氧化环境)中有较高的浓度和非常长的滞留时间($\sim 0.8 \text{ Ma}$),是过渡族元素中最长的(Morris, 1975; Collier, 1985; Emerson and Husted, 1991; Morford and Emerson, 1999)。海水中 Mo 的主要来源为陆源被风化和侵蚀的含 Mo 岩石、矿物(约占 90%)和低温热液输入的 Mo 约占 10%(McManus *et al.*, 2002; Siebert *et al.*, 2003)。不论是在氧化环境还是还原环境下,Mo 都能从海水中被移走。在还原条件下形成的沉积物中的 Mo 浓度与有机碳的浓度成正相关关系,但在强还原环境下特别是有

H_2S 参与下(如现在的黑海 [H_2S] $> 100 \mu\text{mol/kg}$),Mo 能较快地进入硫化物相形成沉积物,反映出很好的自身富集能力(Bertine, 1972; Shimmield and Price, 1986; Emerson and Husted, 1991; Morford and Emerson, 1999; 高剑峰等, 2005)。在还原环境下 Mo 形成沉积物从海水中去除的通量占每年从海水中去除 Mo 总量的 10%~50%(Emerson and Husted, 1991; Siebert *et al.*, 2003; Arnold *et al.*, 2004; Reitz *et al.*, 2007)。在氧化条件下,Mo 能被锰氧化物吸附,据海水中 Mo 循环模型估计,大约 47%~85%的 Mo 是通过与 Mn 的氧化物(包括含 Mn 氧化物的沉积物、含 Mn 的颗粒物和铁锰结核瘤状物)有关的深海沉积物吸附去除的(Shimmield and Price, 1986; Morford and Emerson, 1999; Reitz *et al.*, 2007)。Barling 和 Arnold(2004)等做了在不同的 pH 值和吸附时间下 Mo 被 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附所产生的同位素分馏实验,实验结果见表 1 和表 2。实验表明:由于 Mn 氧化物吸附产生的 Mo 同位素分馏使吸附在 Mn 氧化物上的 Mo 富轻同位素,而留在溶液中的 Mo 富重同位素。

Mo 是氧化还原敏感元素,它的地球化学行为主要受氧化还原条件的控制(Barling *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2003)。在不同的 Eh 和 pH 值下,Mo 在海水中(Mo-H₂O-S 体系)的存在形态如图 1 所示(Anbar, 2004)。Mo 在不同的缺氧环境中其地球化学行为是完全不同的,在氧化条件下发生的同位素分馏使被吸附在氧化物中的 Mo 较富轻同位素,在强还原条件下发生的同位素分馏较使沉积下来的 Mo 较富重同位素,弱还原条件下次之。

表 1 在不同的 pH 值下由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 的吸附引起的 Mo 同位素分馏(吸附时间 48 h)
Table 1 Fraction of Mo due to $\delta\text{-MnO}_2$ adsorption at different pH values(adsorption time = 48 h)

pH 值	$\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}/\text{‰}$		
	初始溶液值	48 h 后溶液中的值	48 h 后 $\delta\text{-MnO}_2$ 中的值
7.5	-0.45	+1.25	-0.57
8.5	-0.45	+1.13	-0.70

表 2 在不同的时间内由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 的吸附引起的 Mo 同位素分馏(pH 值为 8.5)
Table 2 Fraction of Mo due to $\delta\text{-MnO}_2$ adsorption in different adsorption time spans(pH = 8.5)

$\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{JMC}}/\text{‰}$	吸附时间/h	2.3	4	6	12	24	48	96
	初始溶液值		-0.45	-0.45	-0.45	-0.45	-0.45	-0.45
吸附后溶液值		+0.40	+0.55	+0.59	+0.66	+0.73	+0.65	+0.94

2 Mo 稳定同位素分析测试技术

2.1 地质样品中 Mo 的化学分离和提纯

Mo 有 ^{92}Mo 、 ^{94}Mo 、 ^{95}Mo 、 ^{96}Mo 、 ^{97}Mo 、 ^{98}Mo 、 ^{100}Mo 共 7 个稳定同位素,而 Zr 有 ^{92}Zr 、 ^{94}Zr 、 ^{96}Zr 3 个稳定同位素与之同

重 Ru 有 ^{96}Ru 、 ^{98}Ru 、 ^{100}Ru 3 个稳定同位素与之同重,Fe 和 Mn 能与同位素分析仪器使用的载气 Ar 形成 $^{57}\text{Fe}^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}^+$ 等干扰离子团(见表 3)。因此在进行 Mo 同位素分析之前,都必须对样品中的 Mo 进行分离和提纯,以达到:①最大限度的回收 Mo,避免在化学分离过程中可能存在的质量分馏效应,同时也对样品(特别是超低含量样品)进行 Mo

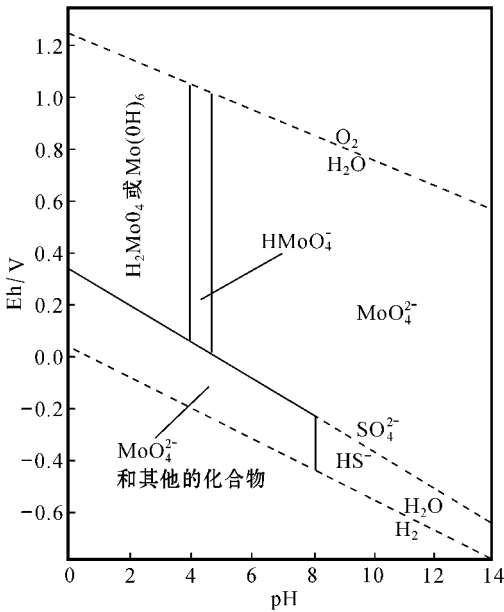


图 1 Mo 在海水中 (Mo-H₂O-S 体系) 的存在形态

Fig. 1 Modes of occurrence of Mo in seawater (Mo-H₂O-S system)

的富集；②最大限度的去除可能对测量过程中产生同位素干扰的元素。目前有 3 种方法可分离和提纯地质样品中的 Mo，包括：阴、阳离子交换树脂双柱法 (Anbar *et al.*, 2001; Barling *et al.*, 2001)、螯合树脂单柱法 (Malinovsky *et al.*, 2005) 和改进后的阴阳离子交换树脂双柱法 (Pietruszka *et al.*, 2006)。

表 3 Mo 同位素质谱分析过程中可能的同重元素干扰
Table 3 Major potential interferences during Mo isotope spectrographic analysis

质量数	Mo	Zr	Ru	可能的分子离子干扰
92	14.84%	17.17%		³⁸ Ar ⁵⁴ Fe ⁺
94	9.25%	17.33%		⁵⁶ Fe ³⁸ Ar ⁺ , ⁵⁴ Fe ⁴⁰ Ar ⁺
95	15.92%			⁵⁵ Mn ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁵⁷ Fe ³⁸ Ar ⁺
96	16.68%	2.78%	5.52%	⁵⁶ Fe ⁴⁰ Ar ⁺
97	9.55%			⁵⁷ Fe ⁴⁰ Ar ⁺
98	24.13%		1.88%	⁵⁸ Fe ⁴⁰ Ar ⁺
100	9.63%		12.60%	

(1) 阴、阳离子交换树脂双柱法

阴、阳离子交换树脂双柱法是报道最早的较为成熟的方法 (Anbar *et al.*, 2001; Barling *et al.*, 2001)。这种方法是先将样品进行 500℃ 灰化 (无有机质或有机质较少的样品不用灰化) 然后用 HF 和 HNO₃ 溶解样品，待样品完全溶解后蒸干并配成 6 mol/L 的 HCl 溶液，再用 AG1-X8 阴离子树脂交换柱分离 Zr 和大部分阳离子 (Zr 和大部分阳离子不被吸附在阴离子树脂上，而 Mo 则被吸附在阴离子树脂上)。由于 Fe 在高浓度的 HCl 溶液中形成了 FeCl₄⁻ 阴离子，因而阴离子树

脂柱不能有效去除 Fe，用 1 mol/L 的 HCl 洗脱阴离子树脂交换柱得到的是 Mo 和 Fe 的混合溶液。将 Mo 和 Fe 的混合溶液蒸干并配成 1.5 mol/L 的 HCl 溶液，用 AG50W-X8 阳离子树脂交换柱分离 Fe 和剩下的阳离子 (Fe 和剩下的其他少量阳离子被吸附在阳离子树脂上，而 Mo 则不)，最后将所得的纯化 Mo 溶液蒸干并配成溶液后就可可在 TIMS 或 MC-ICP-MS 上测定同位素了。

(2) 螯合树脂单柱法

螯合树脂单柱法是 Malinovsky 等 (2005) 提出的一种分离和提纯地质样品中 Mo 的方法。这种方法是先将样品先进行 500℃ 灰化 (对有机质较多的样品，无有机质或有机质较少的样品不用灰化) 然后用王水把样品溶解完全，溶液蒸干并配成 0.3 mol/L 的 HNO₃ 溶液，把螯合树脂 (Chelex-100) 装入吸附柱中，先用 8 mol/L 的 NH₃ 洗涤，再用去离子水洗涤，然后用 0.3 mol/L 的 HNO₃ 平衡树脂，再把样品溶液装入吸附柱中使其被树脂吸附，先后用 0.07 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 HF 洗除杂质元素，最后用 6 mol/L 的 NH₃ 洗提收集 Mo 溶液，再把溶液蒸干并配成 0.3 mol/L 的 HNO₃ 溶液，然后在 TIMS 或 MC-ICP-MS 上测定同位素。

(3) 改进后的阴阳离子交换树脂双柱法

这一方法是 Pietruszka 等 (2006) 提出的一种改进后的阴阳离子交换树脂双柱法。该方法与第 1 种方法的不同之处就是在样品溶液通过阴离子树脂并用 6 mol/L 的 HCl 洗涤之后用 0.01 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 HF 混合溶液洗涤树脂，除去大部分的 Fe。

上述 3 种方法都能得到较好的分离纯化效果，相比较而言，改进后的阴阳离子交换树脂双柱法是目前较流行的方法，为大多数同位素实验室采用。然而，这些方法的一大缺点是需要用到大量的酸，如在阴离子柱洗脱 Mo 的过程中总计约需 170 mL 的 HCl 和 HNO₃，这给一些低含量的地质样品带来不可避免的污染。为此，我们通过 Mo 的洗脱过程的动力学实验，重新确定了最佳方案。实验方法：用标准 Mo 样品溶液通过阴离子树脂分离提纯，然后在洗脱过程中分段收集洗脱液 (共分 21 段，前面 8 段每段洗脱液为 5 mL，后面 13 段每段洗脱液为 10 mL，洗液组成是先用 120 mL 1 M HCl，然后用 50 mL 5 M HNO₃)。图 2 是阴离子树脂柱分步洗脱的实验曲线。从图 2 得出，洗脱顺序 2、3、4、5、6、7、8、9、17、18、19 回收的 Mo 回收率达到 97.7% (考虑到减少 1 M HCl 洗液后，最后用 5 M HNO₃ 洗脱时洗液中的 Mo(VI) 会比现在的高，因而取第 19 次而不取第 10 次)，这意味着用 45 mL HCl + 30 mL HNO₃ 已能满足分离纯化要求，有效地降低了洗脱液的用量。

2.2 质谱分析过程中同位素分馏效应校正

造成仪器分析的同位素比值结果与地质样品的真实值之间的偏差主要是 Mo 的分离提纯过程和仪器分析过程中产生的质量分馏效应。Mo 的分离提纯过程可能产生的同位素质量分馏效应可以通过提高 Mo 的回收率来解决 (如果回收率能接近或达到 100% 的话，则没有同位素质量分馏效应)。仪

器分析过程中产生的质量分馏效应主要是样品溶液进入仪器后由于离子化效应等物理和化学的过程引起的,校正这种分馏主要有 3 种方法。

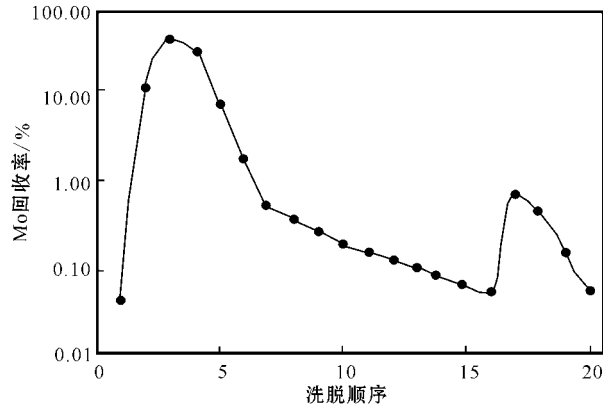


图 2 阴离子树脂交换柱分步洗脱的实验曲线

Fig. 2 Mo recovery graph for the subsection elution solutions passing through the anion exchange resin column

(1) Sample-standard bracketing

在早期的 Mo 同位素研究中使用这种仪器校正方法 (Murthy, 1962, 1963; Crouch and Tulpin, 1964) 具体操作过程是测一次标准,接着测一次样品,再测一次标准。该方法是基于一种假设,尽管样品和标准可能不是同时被分析,但仪器对样品和标准中的被测元素的分馏效应是相同的。这种方法不适用于 TIMS,但对用 MC-ICP-MS 是可行的。该方法早期的精度普遍不高,我们现在的精度 $\delta^{97/95}\text{Mo}$ 为 0.06‰ ($\pm 2\sigma$)。

(2) Element spike (元素稀释法)

MC-ICP-MS 还有一个好处就是能够使用“element spike” (元素稀释法)来校正由仪器引起的同位素质量分馏。在这种方法中,将一种同位素组成不相同的元素添加到样品中用以监测仪器的质量分馏 (Longerich *et al.*, 1987; Maréchal *et al.*, 1999)。

由于 Mo 还受到 Ru 和 Zr 这两个元素的同重干扰 (^{92}Zr 、 ^{94}Zr 、 ^{96}Zr 和 ^{96}Ru 、 ^{98}Ru 、 ^{100}Ru 都干扰 Mo 同位素的测定),如果在 Mo 的分离纯化过程中未能将其浓度降低到足够小的话,将会严重影响分析测定的结果。目前测定 Mo 同位素加入的是 Ru 和 Zr 这两个稀释元素来校正这两个元素引起的同重干扰和仪器的质量分馏。分析精度 $\delta^{95/97}\text{Mo}$ 可达到 $\pm 0.2\%$ ($\pm 2\sigma$) (Anbar *et al.*, 2001)。

(3) Isotopic double spike (同位素双稀释剂法)

“Isotopic double spike”是一种最严谨的方法,具体操作是在样品中加入被测元素的已知比值的两种同位素来作为“double spike” (同位素双稀释剂) (Wetherill, 1964; Siebert *et al.*, 2001)。这种加入样品溶液中的“double spike” (同位素双稀释剂)充当内标元素的作用,用来监测仪器的质量分馏情

况。由于加入的“double spike” (同位素双稀释剂)与被测元素是同一种元素,仪器对其的质量分馏效应也将与被测元素的质量分馏效应基本相同,因而能够起到很好的校正效果。

由于 Mo 的稳定同位素较多,因此更适合用“Isotopic double spike” (同位素双稀释剂)方法。Wetherill (1964) 曾用此方法分析过 Mo 同位素,采用 TIMS 和 ^{95}Mo - ^{98}Mo 这两个“double spike” (同位素双稀释剂),是最早报道使用这一方法的。这一方法不仅适合 TIMS 仪器,同时也适合 MC-ICP-MS 仪器。使用 ^{97}Mo 和 ^{100}Mo 作为“double spike” (同位素双稀释剂),用 MC-ICP-MS 测定 $\delta^{98/95}\text{Mo}$,分析精度能达到 $\pm 0.1\%$ ($\pm 2\sigma$) (McManus *et al.*, 2002; Siebert *et al.*, 2003)。

尽管同位素双稀释剂法 (Isotopic double spike)是目前最常用的校正分离提纯过程和仪器分析过程中产生的质量分馏效应的最好办法,但也存在一些困难,例如:同位素双稀释剂的准备较为困难,在样品和标准中添加合适的双稀释剂步骤繁多,后期的计算较为复杂。随着 MC-ICP-MS 设备的进一步完善,加上合适的仪器控制条件,在保证样品前处理过程中 Mo 的高回收率的条件下,目前用“Sample-standard bracketing”方法完全可以得到很高的精度。图 3 为我们用 2 个月时间测定的 NIST SRM 3134 的结果,根据 8 个不同时间段平均值计算,其内部精度 2σ 分别为 0.03‰ ($^{96}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$)、0.06‰ ($^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$) 和 0.08‰ ($^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$)。这一精度完全可以比拟同位素双稀释剂法。必须注意的是,在运用基于“Sample-Standard bracketing”方法校正设备本身带来的质量歧视时,必须仔细评估不同样品所带来的基质效应、浓度效应和介质效应等。在具体测试时,必须尽可能的进行分离纯化,同时尽量保持分析时样品与标准的浓度和介质一致。根据我们自己的测试和 Roux (2002) 的评估,在进行上述充分的实验条件保证情况下,可以获得满意的测试精度。同时,正如前面提到的,双稀释剂法可以校正纯化过程中可能发生的同位素分馏,而“Sample-Standard bracketing”方法则不能,因此,必须对每个样品的回收率进行评估,只有在保证回收率的情况下,才能获得理想的数据。

2.3 Mo 同位素参考物质及同位素表示方法

与其他稳定同位素一样,Mo 也采用 δ 值来表示。由于它存在多个稳定同位素,因此有不同的 δ 值来表示同位素的分馏,目前比较常用的是 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 和 $\delta^{97/95}\text{Mo}$ 以及 $\delta^{100/95}\text{Mo}$,其中最常用的是 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 和 $\delta^{97/95}\text{Mo}$ 。Mo 稳定同位素是新兴非常规同位素体系,因此,目前尚无国际认可的同位素标准参考物质。各个实验室采用的内部标准也各不相同,如采用 MOM (Mean Ocean Molybdenum) 的,有采用 Charleston ICP 标准 Mo 溶液的,目前多家实验室采用 JMC (Johnson Matthey Chemicals Ltd) 作为内部标准,然而其 JMC-Mo 的标准溶液也各不相同。由于所采用的标准不统一,造成 δMo 值没有一个统一的参考点,给 δMo 值的应用带来了很大的不便。随着 Mo 稳定同位素体系的不断发展,这样的问题将会进一步得到解决。根据最近初步的标定工作 (图 4),我们发现各个化

学公司出品的 ICP Mo 标准溶液相对于 NIST SRM 3134 ICP Mo 标准溶液基本一致,其同位素组成在测试的精度范围内,这意味着目前所有已知样品的 Mo 同位素值可以互相对比。也就是说,根据我们初步的标定结果, δMo_{NIST} 与 δMo_{JMC} 、 δMo_{Merck} 、 $\delta Mo_{Prolabo}$ 、 $\delta Mo_{Aldrich}$ 之间是相等的。Mo 稳定同位素 δ 值的表示方法如下: $\delta^{97/95} Mo = [(^{97/95} Mo)_{样品} - (^{97/95} Mo)_{标准}] / (^{97/95} Mo)_{标准} \times 1000$, $\delta^{98/95} Mo = [(^{98/95} Mo)_{样品} - (^{98/95} Mo)_{标准}] / (^{98/95} Mo)_{标准} \times 1000$, $\delta^{100/95} Mo = [(^{100/95} Mo)_{样品} - (^{100/95} Mo)_{标准}] / (^{100/95} Mo)_{标准} \times 1000$ 。本文推荐用 NIST SRM 3134 Mo 参考物质作为同位素标准。

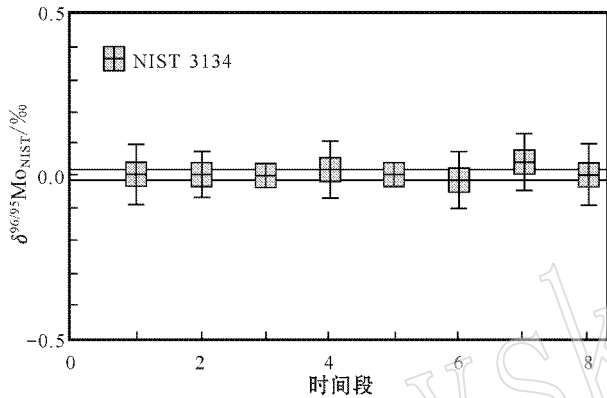


图 3 2 个月时间测定的 NIST SRM 3134 的结果

Fig. 3 Results of NIST SRM 3134 determination by the authors in two months

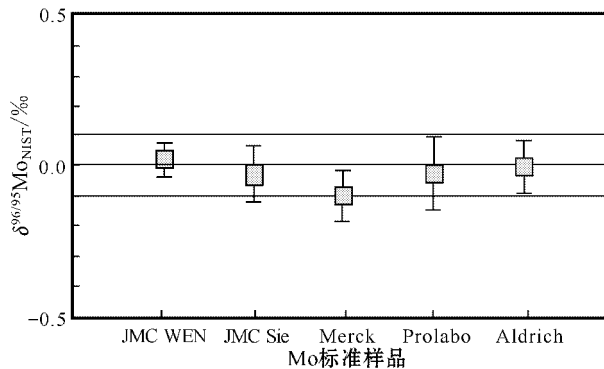


图 4 笔者最近对一些 Mo 标准溶液的初步标定结果

Fig. 4 Results of Mo standard solution determination by the authors

3 自然界中 Mo 同位素组成

自然界中 Mo 同位素的组成见图 5[均换算为 $\delta^{97/95} Mo_{NIST}$ 数据据 Anbar 等(2001, 2007)、Barling 等(2001)、Siebert 等(2001, 2003, 2005, 2006)、Wieser 等(2003)、Arnold

等(2004)、高剑峰等(2005)、Poulson 等(2006)、Malinovsky 等(2007)]。

3.1 火成岩

目前可用的火成岩样品较少。Siebert 等(2003)测定了玄武岩和花岗岩的 Mo 同位素组成,其中花岗岩的 $\delta^{97/95} Mo_{NIST}$ 变化于 0.06‰ 至 0.09‰,平均 0.08 ± 0.04 ‰,玄武岩的 $\delta^{97/95} Mo_{NIST}$ 为 -0.06 ‰ ~ $+0.16$ ‰,平均 0.04 ± 0.17 ‰。可见,在高温条件下 Mo 同位素并没有明显的分馏。

3.2 海水

Barling 等(2001)和 Siebert 等(2003)测定了一些海水样品的 Mo 同位素组成。正如 Mo 在海水中非常长的滞留时间性质所决定,Mo 在不同海水样品中的浓度保持高度的一致。在 3 个大洋和 Labrador 海海水样品的 Mo 浓度均为 0.011×10^{-6} , Mo 同位素组成也基本一致, $\delta^{97/95} Mo_{NIST}$ 值变化于 1.53‰ 至 1.67‰,平均 1.55 ± 0.17 ‰(2 σ)。可见,海水的 Mo 同位素组成十分均一。

3.3 海洋沉积物

Mo 同位素的分馏作用强烈依赖于它的氧化还原作用,因此沉积物中 Mo 同位素的变化可以反映古环境、古气候条件。鉴于这一原因,目前大部分的工作集中在测定不同沉积环境的沉积物的 Mo 同位素组成,以期获得古沉积环境的信息。

Fe-Mn 结核是大洋有氧沉积的产物,通常在 Fe-Mn 结核中均有较高的钼含量,变化于 $n \times 10^{-6}$ 至 $n \times 10^{-4}$ 之间。Mo 同位素组成显示富集轻同位素的特征,且较为均一, $\delta^{97/95} Mo_{NIST}$ 值变化于 -0.75 ‰ 至 -0.26 ‰。远洋粘土沉积物与 Fe-Mn 结核有相似的 Mo 同位素组成,变化于 -0.20 ‰ ~ -0.33 ‰。

3.4 热液矿物

Siebert 等(2001)发现热液辉钼矿的 $\delta^{98/95} Mo$ 为 -0.3 ‰; Anbar 等(2001)报道了辉钼矿样品的 $\delta^{98/95} Mo$ 为 0.3 ‰。Wieser 和 de Laeter(2003)研究 5 个不同地方的辉钼矿同位素组成,发现 $\delta^{98/95} Mo$ 的变化范围为 -0.5 ‰ ~ 0 ‰。而 Malinovsky 等(2007)发现辉钼矿的 $\delta^{97/95} Mo$ 变化范围 1.7‰,比之前文献中报道的范围大,测试的 19 个辉钼矿同位素的组成平均值为 0.26 ± 0.43 ‰。Wieser 和 de Laeter(2003)认为低温形成的辉钼矿可能存在较大的 Mo 同位素分馏,而高温成因的则没有。

3.5 静海沉积物(euxinic sediments)

静海沉积物(euxinic sediments)是在缺氧(anoxic)和有硫化物(sulphidic)的环境下形成的沉积物。黑海的海相页岩和不同地质时代的黑色页岩被公认为是静海沉积物,其中黑海被认为是最典型的静海沉积(Anbar, 2004)。由于 Mo 同位素的分馏主要由环境的氧化还原条件决定,目前对这些沉积物中 Mo 同位素信息的研究主要集中在示踪古环境、古气候条件方面。

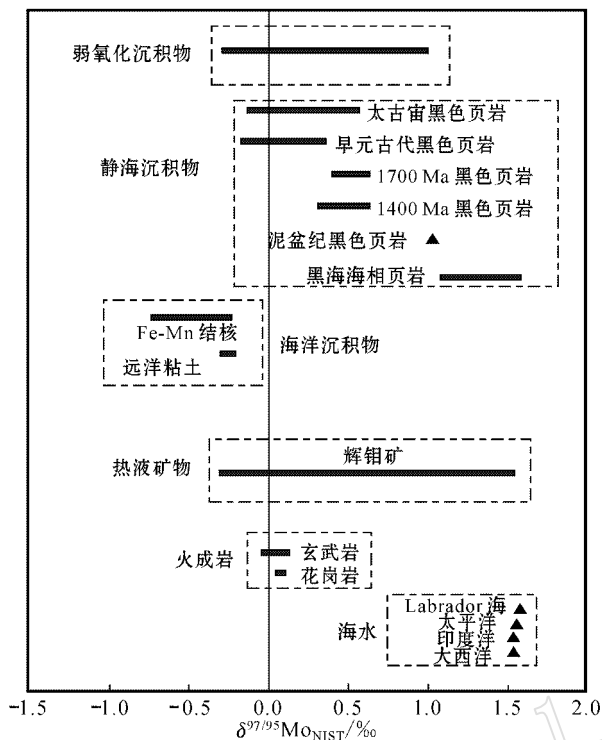


图 5 自然界 Mo 稳定同位素组成

Fig. 5 Mo stable isotope composition of natural samples

太古宙黑色页岩 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ 值为 $-0.14\text{‰} \sim +0.60\text{‰}$, Mo 含量范围为 $0.62 \times 10^{-6} \sim 6.01 \times 10^{-6}$, 大多数样品 Mo 含量低于 3.5×10^{-6} ; 早元古代的黑色页岩 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ 值为 $-0.22 \sim +0.40\text{‰}$, Mo 的含量范围 $0.56 \times 10^{-6} \sim 3.72 \times 10^{-6}$; 1700 Ma 的黑色页岩 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ 值为 $+0.41\text{‰} \sim +0.66\text{‰}$, Mo 含量为 $42 \times 10^{-6} \sim 52 \times 10^{-6}$; 1400 Ma 的黑色页岩 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ 值为 $+0.31\text{‰} \sim +0.67\text{‰}$, Mo 含量为 $11 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ (Arnold *et al.*, 2004; Siebert *et al.*, 2005; 高剑峰等, 2005); 泥盆纪黑色页岩的 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ 值为 $1.02\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ (Barling *et al.*, 2001) 黑海的海相页岩中的 Mo 含量为 $1 \times 10^{-6} \sim 127 \times 10^{-6}$, $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ 值为 $1.14\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$ 至 $1.52\text{‰} \pm 0.23\text{‰}$ (Barling *et al.*, 2001; Arnold *et al.*, 2004; Siebert *et al.*, 2005; 高剑峰等, 2005)。

由上面的数据可以看出, 太古宙黑色页岩、早元古代黑色页岩 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ 值都较低, Mo 的浓度也低; 从 1700 Ma 的黑色页岩到现在黑海海相页岩的 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ 值和 Mo 的浓度都在持续升高。由此可以推断, 海洋似乎是从 1700 Ma 或 1400 Ma 氧化至今的一个持续过程, 并且在此后有幕式缺氧事件发生, 如早侏罗纪缺氧事件。

3.6 弱氧化沉积物 (suboxic sediments)

弱氧化沉积物 (suboxic sediments) 是 Siebert 等 (2003) 提出的, 它表示一种还原的海盆沉积物 ($\text{O}_2 < 5 \mu\text{mol/kg}$ 且缺少硫化物)。如 San Pedro and Santa Monica basins 和 Chile mar-

gin, 其 $\delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ 值变化范围较大, 介于有氧沉积物 (Fe-Mn 结核、远洋粘土沉积物) 和现代静海沉积物之间。

4 Mo 同位素分馏机理

海洋 Fe-Mn 结核中有较高的 Mo 含量, Mo 同位素组成为富集轻同位素。Barling 等 (2004) 做了在不同的 pH 值和吸附时间下 Mo 被 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附所产生的同位素分馏实验, Wasylenko 等 (2006) 做了 Mo 被 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附所产生的同位素分馏与环境温度关系的实验。实验表明: 由于 Mn 氧化物的吸附产生的 Mo 同位素分馏使吸附在 Mn 氧化物上的 Mo 富轻同位素, 而留在溶液中的 Mo 富重同位素, 且 Mo 同位素分馏的分馏系数几乎不受环境 pH 值和温度的影响。据此推断, 海洋中含 Mn 氧化物的沉积物、含 Mn 氧化物的颗粒物和铁锰结核、结核的 Mo 同位素的分馏可能与 Fe、Mn 氧化物的物理吸附有关。当海洋环境由氧化条件转变为还原条件, 特别是有 HS^- 参与的条件下, MoO_4^{2-} 就会转变为 MoS_4^{2-} 并进入还原状态的沉积物中。在这个转变过程中, Mo 同位素发生了分馏, 分馏的大小与还原程度的强弱有关, 强还原条件下 (存在游离 H_2S) 沉积物的 Mo 同位素组成与海水的 Mo 同位素组成相差较小, 弱还原条件下, 沉积物的 Mo 同位素组成与海水 Mo 同位素组成的分馏要较大一些 (高剑峰等, 2005)。这种分馏可能是由 MoO_4^{2-} 转变为 MoS_4^{2-} 所产生的。热液矿床的 Mo 同位素分馏机理比较复杂, 还未有成熟的报道。

5 Mo 同位素地球化学示踪

5.1 示踪古环境的演变

由于较特殊的地球化学性质, Mo 同位素可作为地球大气和海洋系统古氧化还原条件的示踪剂。地球上大气和海洋什么时候开始富氧以及其氧浓度的变化规律是关于生命起源和地球环境演化很重要的研究内容。许多地球化学和沉积学的证据表明大气氧浓度从 24~18 亿年前就开始升高, 但海洋氧的变化过程还不清楚 (Arnold *et al.*, 2004)。地质历史上 Mo 的地球化学循环主要受环境的氧化还原条件所控制。2.2 Ga 富氧大气形成前大部分 Mo 都还保存在地壳岩石中 (随着大气氧浓度的不断增加, Mo 开始被氧化成钼酸盐并随河流迁移到海洋中), 之后 Mo 在海洋中的浓度受海洋的氧化还原程度控制 (Mo 在海水中的浓度随海水的氧化程度增强而增大)。海水 Mo 同位素的组成与海洋缺氧程度呈正相关关系, 海洋沉积物的 Mo 同位素组成与海水 Mo 同位素组成和沉积环境的缺氧程度也有相关性。根据黑海和 Cariaco 海盆的静海沉积物 (黑色页岩) 的 Mo 同位素与海水 Mo 同位素的分馏现象, Anbar 等 (2007) 认为可用不同地质时代的黑色页岩中 Mo 同位素的组成来示踪当时的海水 Mo 同位素组成, 从而可反演当时海洋的氧化程度和缺氧程度。

Mo 同位素体系可能提供海洋氧化程度和缺氧程度的信息,但这种应用还需要不断完善的 Mo 同位素分馏机制的支持。

5.2 示踪成矿物质的来源

目前 Mo 同位素在示踪成矿物质的来源方面的报道还比较少,主要是由于对于高温矿床还未见有明显的 Mo 同位素分馏,而对低温热液矿床的 Mo 同位素分馏机理还不了解。因此,要评价 Mo 同位素对矿床成因的指示作用,一方面需要继续探索 Mo 同位素的分馏机理,另一方面也需要选择合适的样品,并综合考查地质背景、沉积环境、形成温度等多方面的因素。

5.3 示踪海洋 Mo 的循环

海洋 Mo 的输入主要有河流 ($1.8 \times 10^8 \text{ mol/a}$) 和低温热液风化作用 ($0.2 \times 10^8 \text{ mol/a}$), Mo 的储库可能为有氧沉积物 ($0.9 \times 10^8 \text{ mol/a}$) 和缺氧沉积物 ($0.2 \times 10^8 \sim 0.8 \times 10^8 \text{ mol/a}$)。Barling 等(2001)根据这些有关 Mo 全球地球化学循环的基础数据合理地解释了现代由陆壳进入海洋及由海洋进入含氧沉积物和静海沉积物的 Mo 的循环。Arnold 等(2004)采用同样的方法合理解释了中元古代海洋 Mo 的全球源汇问题。

6 存在问题及发展前景

Mo 同位素体系已经在矿床学、海洋学、环境学等研究领域显示出优越性。它可用于示踪海洋古氧化还原条件和指示海洋 Mo 的循环,并有可能指示海洋中生物活动的存在及分布规律,指示热液矿床的形成和演化过程等。但目前 Mo 同位素没有统一的标准样品,对 Mo 同位素分馏机制(特别是热液矿床中 Mo 的分馏机制)了解得还不全面,比较缺少 Mo 同位素分馏机制方面实验数据的有力支持,这些都限制了 Mo 同位素体系的发展。现在对 Mo 同位素的研究主要集中在海洋方面,今后除继续对海洋 Mo 同位素研究外,在加强对 Mo 同位素分馏机制的研究的同时,也应加强对陆源 Mo 同位素的研究,甚至是其他星球 Mo 同位素的研究。相信随着分析测试技术的进一步提高和对 Mo 同位素分馏机制的进一步了解,Mo 同位素体系有望在大气和海洋中氧的演化历史研究及现代水体(特别是湖泊、海洋)氧化还原状态研究和示踪成矿物质来源等方面发挥更大的作用,成为具有巨大应用前景的地球化学工具。

References

Anbar A D. 2004. molybdenum stable isotopes: observations, interpretations and directions[J]. *Mineralogical Society of America*, 55: 429~454.

Anbar A D, Knab K A and Barling J. 2001. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICP-MS[J]. *Anal. Chem.*, 73: 1425~1431.

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.

Anbar A D and Rouxel O. 2007. Metal stable isotopes in Paleocyanography[J]. *Earch Planet. Sci.*, 35: 717~746.

Barling J and Anbar A D. 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 217: 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.

Bertine K K. 1972. The deposition of molybdenum in anoxic waters[J]. *Mar. Chem.*, 1: 43~53.

Collier R W. 1985. Molybdenum in the northeast Pacific Ocean[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 30: 1351~1354.

Crouch A C and Tulpin T A. 1964. Isotopic composition and the atomic weight of naturally occurring molybdenum: a possible reflexion of the creation process[J]. *Nature*, 202: 1282~1284.

Emerson S R and Huested S S. 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater[J]. *Mar. Chem.*, 34(3~4): 177~196.

Longerich H P, Fryer B J and Strong D F. 1987. Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Spectrochim. Acta*, 42: 39~48.

Malinovsky D, Hammarlund D, Ilyashuk B, *et al.* 2007. Variations in the isotopic composition of molybdenum in freshwater lake systems[J]. *Chemical Geology*, 236(3~4): 181~198.

Malinovsky D, Rodushkin I, Baxter D C, *et al.* 2005. Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICP-MS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 245: 94~107.

Maréchal C N, Telouk P and Albarede F. 1999. precise analysis of copper and zinc isotopic composition by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.*, 156: 251~273.

McManus J, Nägler T F, Siebert C, *et al.* 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation: Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 3: 2002GC000356.

Morford J L and Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 1735~1750.

Morris A W. 1975. Dissolved molybdenum and vanadium in the north-east Atlantic Ocean[J]. *Deep-Sea Res.*, 22: 49~54.

Murthy V R. 1962. Isotopic anomalies of molybdenum in some iron meteorites[J]. *J. Geophys. Res.*, 67: 905~907.

Murthy V R. 1963. Elemental and isotopic abundances of molybdenum in some meteorites[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 1171~1178.

Nägler T F, Siebert C, Lüschen H, *et al.* 2005. Sedimentary Mo isotope record across the Holocene fresh-brackish water transition of the Black Sea[J]. *Chemical Geology*, 219(1~4): 283~295.

Pearce C R, Cohen A S, Coe A L, *et al.* 2006. Changes in the extent of marine anoxia during the Early Jurassic: Evidence from molybdenum

- isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 70(18 , Supplement 1) : A476 ~ 4 662.
- 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 , Nägler T F , *et al.* 2007. Atypical Mo isotope signatures in eastern Mediterranean sediments [J]. *Chemical Geology* , 245 : 1 ~ 8.
- Shimmield G B and Price N B. 1986. The behavior of molybdenum and manganese during early sediment diagenesis-Offshore Baja California , Mexico [J]. *Mar. Chem.* , 19 : 261 ~ 280.
- 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) : 1 787 ~ 1 801.
- Siebert C , McManus J , Bice A , *et al.* 2006. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 241(3 ~ 4) : 723 ~ 733.
- Siebert C , Nägler 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(1 ~ 2) : 159 ~ 171.
- Siebert C , Nägler T F and Kramers J D. 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Geochem. Geophys. Geosys.* , 2 : 2000GC000124.
- Wasylenki L E , Anbar A D and Gordon G W. 2006. Temperature dependence of Mo isotope fractionation during adsorption to δ -MnO₂ : implications for the paleoredox proxy [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 70(Suppl. 1) : A691.
- Wetherill G W. 1964. Isotopic composition and concentration of molybdenum in iron meteorites [J]. *J Geophys. Res.* , 69 : 4 403 ~ 4 408.
- Wieser M E and de Laeter J R. 2003. A preliminary study of isotope fractionation in molybdenites [J]. *International Journal of Mass Spectrometry* , 225(2) : 177 ~ 183.

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 : 203 ~ 204.