科学通报 2010 年 第 55 卷 第 2 期：176 ~ 181
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

华南下寒武统地层的 Mo 同位素组成特征及其古海洋环境意义

温汉捷[①], 张羽旭[①②], 樊海峰[①], 胡瑞忠[①]

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, 贵阳 550002;
② 中国科学院研究生院, 北京 100049
E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

2009-04-09 收稿, 2009-05-31 接受
国家重点基础研究发展计划(编号：2007CB411402)、国家自然科学基金(批准号: 40773034, 40873014)、中国科学院“西部之光”项目和大陆动力学国家重点实验室开放基金资助项目

摘要 Mo 同位素是近 10 年来发展起来的新的非传统稳定同位素之一, 由于其特殊的同位素分馏机制, 使之成为研究古海洋和大气环境的良好指标. 通过对中国南方典型下寒武统剖面的 Mo 同位素组成的测定, 推断寒武纪早期海水的$\delta^{97/95}$Mo 值应大于 1.4‰, 并且较为稳定, 而剖面上 Mo 同位素组成的变异与沉积环境的氧化还原变化有关. 结合已有的数据, 整个地史时期海水的 Mo 同位素演化模型被构建, 其同位素组成变化基本与大气氧的演化一致.

关键词
Mo 同位素
同位素分馏
古海洋
黑色页岩
华南

Mo 是现代海洋中含量最高的过渡金属元素(~105 nmol/kg)[1,2], 由于高价态 Mo 的稳定范围较宽且有易溶于水的性质, 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. 现代大洋海水中的 MoO_4^{2-}具有相对保守的地球化学行为, 滞留时间达到 800 ka, 这使得全球海水中的 Mo 能够充分均匀混合[1]. 这一性质也使得 Mo 在海洋中的地球化学行为具有全球性的特点. 同时, 全球现代海水的观测也显示 Mo 在海水中具有十分均一的同位素组成, 其$\delta^{97/95}$Mo 值约为 1.55‰ ± 0.17‰, 并且无论在现代海水表面还是深海, 其同位素组成都是一致的[3~5].

在 Mo 的海洋地球化学循环中, 海水的氧化还原条件和 Mo 同位素体系的分馏特性是决定海水中 Mo 同位素组成的最重要因素. 现代海洋 Mo 的输入主要有河流(1.8×10^8 mol/a)和海底热液作用(0.2×10^8 mol/a), Mo 的储库可能为有氧沉积物(0.9×10^8 mol/a)和缺氧沉积物(0.2×10^8~0.8×10^8 mol/a)[6,7]. 在海洋环境中 Mo 易被沉积物表面的铁锰氢氧化物所俘获(如海底的锰结核), 在铁锰氢氧化物的吸附过程中, 海水和铁锰氢氧化物间会产生较大的同位素分馏, 达到 2‰($\Delta^{97/95}Mo_{Seawater\text{-}Mn\ nodule}$)[3,4,8]. 在这一过程中, 轻同位素在氧化沉积物中富集, 造成了海水富集重同位素的现象. 如果假定由陆壳进入海洋及由海洋进入沉积物的 Mo 通量是稳定的, 那么地史时期有氧沉积物比例的变化将决定海水的 Mo 同位素组成, 而有氧沉积物比例的大小则与大气氧的变化以及海洋系统的氧化还原状态密切相关[9]. 因此, 海水 Mo 同位素组成有潜力成为研究地史时期大气-海洋-沉积物之间地球化学演化及相互作用的重要桥梁, 具有重要意义.

在地史时期, 两个关键阶段为研究者所关心: 晚太古代到早元古代时期和新元古代到早古生代时期.

英文版见: Wen H J, Zhang Y X, Fan H F, et al. Mo isotopes in the Lower Cambrian formation of southern China and its implications on paleo-ocean environment. Chinese Sci Bull, 2009, 54: 4756—4762, doi: 10.1007/s11434-009-0446-2

研究表明, 这两个阶段大气氧都曾剧烈地变化, 从而导致了整个海洋系统也发生了一系列相应的变化[10,11]. 这种变化也反映在海洋系统中海水 Mo 含量变化和 Mo 同位素组成的明显变化. 因此, 通过 Mo 同位素的研究, 有可能恢复当时的大气和海洋环境, 第一个阶段已有较多的 Mo 同位素研究, 我们最近测定了震旦纪-早寒武世黑色岩系中的 Mo 同位素组成, 为限定地质历史时期海水的 Mo 同位素组成提供了新的信息, 结合其他已发表的数据, 可粗略构建地质历史时期海水 Mo 的演化, 以及大气氧含量变化对海洋系统的作用.

1 样品和方法

根据目前沉积学的研究成果, 新元古代至早寒武世扬子地台的古地理可划分为 3 个带, 即自西北向东南分别为内部台地、过渡带、斜坡与深水盆地, 它们之间的界线沿 NE-SW 向延伸[12,13]. 本研究所涉及贵州遵义黄家湾和织金戈仲伍下寒武统牛蹄塘组剖面在早寒武世古地理图上属于与广海相连的开放型海盆的内部台地相沉积. 样品分别采自上述两个剖面, 主要是震旦系和寒武系过渡部位的样品. 所有样品均在新鲜露头上采集, 由于钾质斑脱岩层较软而疏松, 露头表层易于风化及遭受外界碎屑物质混染, 因而在样品采集过程中首先挖掘至凝灰岩的新鲜位置, 而后采集新鲜样品.

样品的化学前处理采用改进的阴、阳离子树脂交换柱法, 详细的实验过程和方法见文献[14]. 所有分析样品溶样后, 在化学分离前后各取一份溶液测试微量元素, 以评估总体的回收率和基质的去除效果. 根据目前的评估, Mo 的回收率总体达到 97.49%±0.27%, 而基质(如主要的同重元素或分子离子 Fe, Mn, Zr, Ru 等)的去除率基本接近 100%, 保证了在化学前处理过程可能带来的质量分馏效应以及在质谱测定过程中的基质效应. 钼同位素测试分别在西北大学大陆动力学国家重点实验室的 Nu MC-ICP-MS 上测定和法国岩石学地球化学研究中心(CNRS-CRPG)的 Isoprobe MC-ICP-MS 上进行. 进样系统采用膜去溶进样技术. 用“Sample-Standard Bracketing”方式校正质量歧视, 内部测试精度达到 ± 0.1‰. 由于目前没有认可的钼同位素国际标样, 我们用新标定的 NIST SRM 3134, Merck, JMC 和 Aldrich 作为内部同位素标准. 以 JMC 作为同位素参照标准, 其δ定义为: $\delta^{97/95}$Mo (‰) = [(^{97}Mo/^{95}Mo) sample/ (^{97}Mo/^{95}Mo)$_{std}$−1] ×1000.

2 结果

测试结果见表 1. Mo 同位素组成变化较大, 其$\delta^{97/95}$Mo 值变化于−0.3‰~1.4‰, 总变化为 1.7‰, 略大于 Lehmann 等人[15]和 Wille 等人[16]报道的下寒武统黑色岩系的值. 对比图 1 列出的典型 Mo 储库的同位素组成, 除一个磷块岩样品外, 两个地区的牛蹄塘组剖面样品与现代和古代静海相沉积物的 Mo 同位素组成范围基本一致, 而与氧化相沉积物的 Mo 同位素组成截然不同. 剖面由下至上, 在牛蹄塘组下伏的震旦纪白云岩中, 其$\delta^{97/95}$Mo 值为 0.69‰, 而在牛蹄塘组下部磷块岩中(戈仲伍地区)其$\delta^{97/95}$Mo 值为−0.3‰, 显示了强烈的负漂移. 在磷块岩上部和黑色页岩过渡部位, Mo 同位素组成显示了迅速地增加,

表 1 遵义和戈仲伍牛蹄塘组剖面底部 Mo 同位素组成 [a)]

样号	样品类型	采样位置	Mo 含量/ppm	$\delta^{97/95}$Mo(‰)
JPD-06	碳质硅质岩	HJ[b)]	17.2	0.45±0.06
xiaozhu-26	碳质硅质岩	HJ	241	0.53±0.03
xiaozhu-28	碳质硅质岩	HJ	131	0.39±0.11
JPD-03	碳质页岩	HJ	27.3	0.41±0.06
xiaozhu-30	钾质斑脱岩	HJ	393	0.36±0.10
xiaozhu-31	钾质斑脱岩	HJ	121	0.31±0.08
GZW-02-33	钾质斑脱岩	GZW [c)]	11.3	0.67±0.06
JPD-01	钾质斑脱岩, 富含黄铁矿团块	HJ	25.3	1.31±0.10
GZW-02-32	磷块岩, 与上伏钾质斑脱岩接触	GZW	6.20	1.40±0.06
xiaozhu-32	磷块岩	HJ	64.9	0.44±0.10
GZW-02-24	磷块岩	GZW	6.41	–0.31±0.05
xiaozhu-33	灯影组白云岩	HJ-DY [d)]	2.61	0.69±0.06

a) 样品由下至上代表沿剖面向上; b) HJ 代表黄家湾牛蹄塘组; c) GZW 代表戈仲伍牛蹄塘组; d) HJ-DY 代表黄家湾震旦系灯影组

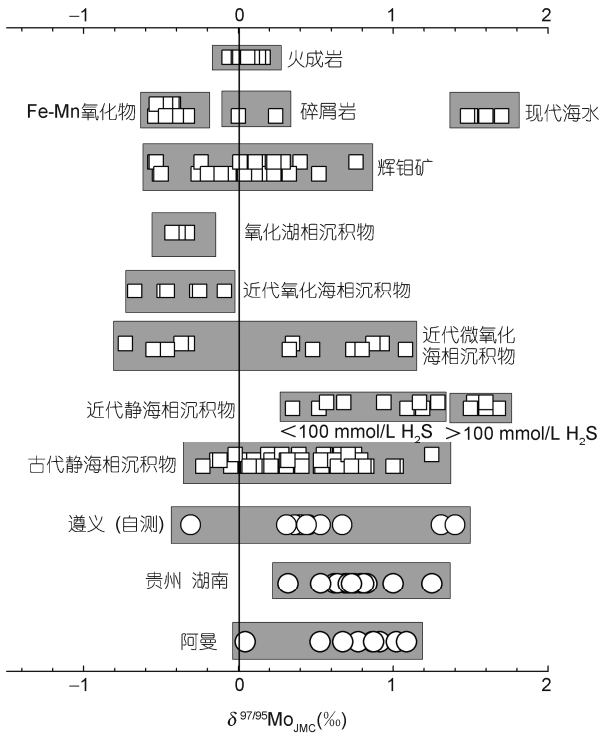

图 1 自然地质样品 Mo 同位素分布

引自文献 [9,15~17]

$\delta^{97/95}$Mo 从 0.3‰ 增加至 1.4‰. 其中的一个磷块岩(与上覆钾质斑脱岩层接触)和钾质斑脱岩样品, $\delta^{97/95}$Mo 分别为 1.3‰和 1.4‰. 而剖面往上的黑色页岩中, 其$\delta^{97/95}$Mo 值变小而趋于稳定, 变化范围从 0.39‰到 0.53‰.

3 讨论

Anbar[17]和 Neubert 等人[18]的研究表明, 在现代静海相环境中, 特别是当硫化氢的浓度大于一定阈值时, 底层水中的 Mo 或水岩界面中孔隙水中的 Mo 将与硫化氢充分反应形成 MoS_4^{2-}而沉淀下来, 这一过程将没有或只有很小的同位素分馏(<0.5‰). 同时, 另一个重要的发现是, 到目前为止, 还没有发现现代沉积物样品的 Mo 同位素组成高于现代海水(尽管机理还是不清楚的)[9,17]. 因此, 我们能够用静海相沉积岩样品 Mo 同位素组成的最大值近似代表当时海水的下限. 按照这一假设, 在磷块岩与黑色页岩过渡部位中异常高的$\delta^{97/95}$Mo 值接近于当时海水 Mo 同位素组成的最小值. 这一结论也得到 Lehmann 等人[15]和 Wille 等人[16]测试数据的支持, 他们分别在遵义牛蹄塘组和阿曼 Ara 群的黑色页岩中发现最高的$\delta^{97/95}$Mo 值分别为 1.25‰和 1.1‰, 接近于我们测定的最大值.

然而, Lehmann 等人[15]鉴于 Ni-Mo 富集层中 Mo 同位素的组成十分均一(0.70‰ ± 0.14‰, 2σ), 认为其$\delta^{97/95}$Mo 值代表了当时海水的 Mo 同位素组成. 进一步的, Wille 等人[16]断定在从 PC-C 界线开始的不到 2 Ma 的时间内, 海水 Mo 同位素经历了几次转变, 从寒武系最底部向上, $\delta^{97/95}$Mo 值变化于 0.7‰ ~1.25‰ ~0.04‰ ~1.0‰ ~0.7‰, 经历了 2 次正漂移和 1 次负漂移后, 海水的 Mo 同位素回归到寒武系最底部的组成. 同时, 一个重要的结论是寒武纪早期的海水继承了中元古代时期海洋 Mo 同位素($\delta^{97/95}$Mo= ~ 0.8‰)的基本特征, 并且这种变化具有全球性. 然而, Jiang 等人[19, 20]认为 Lehmann 等人[15]用底层海水中 H_2S 浓度的变化模式无法回答有的黑色页岩样品比当时的海水还富集重 Mo 同位素的原因. 因为在强还原环境中当 H_2S 浓度高达一定阈值时, 底层海水中 Mo 只以 MoS_4^{2-}形式存在, 此时沉积物的 Mo 同位素组成才与海水的值相同. 当 H_2S 浓度变低时, 底层海水中 Mo 会以 MoS_4^{2-}和 MoO_4^{2-}两种形式存在, 根据同位素分馏规律, 此时沉积物的 Mo 同位素组成只会比海水的轻.

尽管存在这些争论, 一些证据显示: (1) 显生宙的大气氧水平虽然是波动的, 但从寒武纪开始, 其大气氧已接近现代大气氧水平的 80%以上, 明显区别于元古代的大气氧水平(8% ~ 15%)[10]. 可以设想, 两个时期古海洋环境以及对应的海洋 Mo 的地球化学循环应有大的区别[21]. 显然, Wille[16]认为元古代与寒武纪时早期海洋 Mo 同位素一致的结论是值得怀疑的; (2) Scott 等人[22]研究进一步证明, 在约 551 Ma 开始, 静海相沉积物的 Mo 含量和 Mo/C_{org} 比太古代和元古代有显著的提高, 一方面反映了大气氧的增高加强了陆源风化 Mo 的输入, 另一方面也代表了海底氧化沉积比例的急剧扩大从而建立了海洋化学循环系统, 这也是导致寒武纪生命大爆发的重要原因. 因此, 在寒武纪早期整个海洋系统是明显有别于太古代与元古代时期; (3) 在短时间尺度内海洋 Mo 的同位素组成可能会波动, 然而如此大的波动, 从 1.25‰到 0.04‰, 并且具有全球效应[16], 这意味着海洋系统从接近现代海洋环境快速转换到几乎从表面到深海都强烈还原的环境, 这才能保持海水 Mo 基本没有分馏而全部沉淀下来, 使得沉积物具有接近陆

源碎屑的 Mo 同位素组成, 显然这没有得到其他地球化学证据的支持[6,23]; (4) 更为重要的是, Lemann 等人[15]和 Wille 等人[16]均将 Ni-Mo 层作为寒武系的底界, 这是与事实不符的. 通常在遵义地区 Ni-Mo 层之下有 1 ~ 5 m 左右的黑色页岩及薄层状的斑脱岩层和磷块岩, 并且寒武系地层与下伏的震旦系地层为假整合接触; 在织金地区, 黑色页岩以下的寒武系互层磷块岩-白云岩(戈仲伍组)厚度达到 15 m 左右并且与震旦系地层为整合接触. 因此, 将 Ni-Mo 层的 Mo 同位素组成作为 PC-C 界线的海水 Mo 同位素组成是不恰当的; (5) 钾质斑脱岩是火山灰掉落到海洋中沉积后蚀变而成, 在世界范围内的早寒武世地层中多有分布, 如阿曼、加拿大、澳大利亚、俄罗斯等, 在中国南方也广泛分布[24~26]. 这些火山灰层是火山喷发和事件地层的对比标志, 代表了地壳构造相对活动的基本地质背景, 也可能反映了海洋沉积环境的变化. 因此, 从钾质斑脱岩过渡到黑色页岩, 其 $\delta^{97/95}$Mo 值的高度变化可能正是这种基本地质背景的反映.

因此, 正如在现代海洋系统中, 在海洋 Mo 同位素组成一致的情况下, 不同的沉积环境将导致不同的分馏(如图 1 所示). 我们的测试结果表明, 最高的 $\delta^{97/95}$Mo 值可能代表此时出现硫化氢聚集而形成局部的硫化环境, 其沉积物保留了当时海水 Mo 同位素组成信息, 应为当时海水 Mo 同位素组成的下限值. 而测试的最负值(底部磷块岩)可能代表了较氧化的沉积环境. 而其他介于两者之间的样品, 代表了在整个沉积过程中局部环境的氧化还原而导致的变化或者与全球的海水性质变化有关. 这种变化可能与当时海平面的升降, 海水的循环模式, 海底热液输入的影响等有关[22]. 因此, 按照目前有限的数据, 我们推断寒武纪最早期(接近 PC-C 界线)海水的 $\delta^{97/95}$Mo 值略小于现代海水的值, 反映了寒武纪早期海水性质与元古代海水的巨大转变. 而 Lehmann 等人[15]测定的 Ni-Mo 矿层的 Mo 同位素值, 确实可能代表了 Ni-Mo 层沉积时海水的 Mo 同位素组成. 因此, 从 PC-C 界线的较高的 $\delta^{97/95}$Mo 值(~1.4‰)到 Ni-Mo 层沉积期较低的 $\delta^{97/95}$Mo 值(0.7‰), 根据 Anbar[17]的“Box Model”理论, 反映海底的无氧区域的扩张, 这也是与寒武纪时广泛分布的黑色页岩这一地质事实是符合的. 然而, 正如 Lehmann[15]的数据显示, 在 Ni-Mo 层之上的样品其 $\delta^{97/95}$Mo 值回复到 1.25‰水平, 反映了全球无氧区域重新回归到接近现代海洋的水平. 因此, 在寒武纪早期尽管海水的 Mo 同位素可能有波动, 然而应该在较短的时间范围内, 总体上应较稳定, 即从寒武纪开始海水的 Mo 同位素组成接近现代海洋水平, 而明显区别于元古代海洋[17]. 这一结论可能对讨论 PC-C 界线的一系列重大地质事件(如生命大爆发, 大洋缺氧事件等等)有较重要的意义.

根据我们的研究, 结合前人的研究数据, 我们将目前可用的数据综合到表 2, 来简要探讨整个地质历史时期海水的 Mo 同位素组成变化.

从表 2 可以看出, 早太古代(3.6 ~ 3.2 Ga)和中太古代(3.2 ~ 2.8 Ga)黑色页岩 $\delta^{97/95}$Mo 值为分别为 –0.05‰ ± 0.23‰和–0.14‰ ± 0.39‰, Mo 浓度变化于 0.62 ~ 3.21 ppm. 且绝大多数样品 Mo 含量低于 2 ppm; Siebert[29]结合 PGE 和 Re-Os 认为在太古代的时候, 大气和海洋还基本处于还原状态. 沉积物中的 Mo 是陆源碎屑沉积的结果, 此时海洋中没有 MoO_4^{2-}的出现, 海洋的 Mo 同位素组成基本与陆源碎屑相当.

然而, 在晚太古代(2.8 ~ 2.5 Ga)到早元古代(2.5 ~ 1.8 Ga)期间, Mo 同位素的组成发生了剧烈的变化. Wille 等人[30]的研究表明, 在 2.64~2.5 Ga 的 Ghaap 群的黑色页岩中, 从剖面底部往上, Mo 同位素组成从接近陆源碎屑的同位素组成(~ ± 0.2‰)波动变化, 有变重的趋势, 其中在剖面顶部, Mo 同位素组成达到最大值, $\delta^{97/95}$Mo 值为 1.15‰. 然而从 2.45~2.15 Ga, 黑色页岩的 Mo 同位素出现了一个转折, 其同位素组成与早中太古代类似, 同时 Mo 含量也明显减少. Canfield[11]总结了地质历史时期大气氧的变化, 认为在大约 2.45 Ga 左右, 大气和地球表面环境开始处于氧化状态, 然而在 2.0~1.8 Ga, 大气氧的水平又回复到低氧状态, 可能与 2.45 Ga 之前基本一致. 2.45~2.0 Ga 之间大气氧的水平还有疑问, 但总体可能是一次明显的波动增加.

因此, 在这一时期大的同位素分馏反映了这一时期大气已经处于氧化状态, 大陆氧化风化过程中, 氧化态 Mo 开始大量进入海洋, 可以为沉积的黑色页岩提供充足的 Mo 源, 与此同时海洋中开始出现铁锰氧化物等氧化性沉积物, 它们携带轻 Mo 同位素从海水中沉淀出来, 导致海水中 Mo 同位素变重.

在中元古代, Mo 同位素的变化比较稳定, 其最高的 $\delta^{97/95}$Mo 值为 0.67‰, 考虑到它的误差, Arnold 等人[21]认为这一时期海水的 Mo 同位素组成可能为

表 2 地史时期沉积岩的 Mo 同位素组成

年代/Ma	Mo/ppm	$\delta^{97/95}$Mo(‰)	Max	Min	来源
太古宙					
3600~3200	1.68±1.38	0.08±0.17	0.23	–0.05	文献[24]
3200~2800	1.065±0.87	0.17±0.36	0.39	–0.14	文献[24]
2800~2500	2.471±3.74	0.37±0.52	1.15	–0.18	文献[24]
元古宙					
~ 2300	1.39±3.11	–0.08±0.26	0.07	–0.23	文献[24]
~ 1700	47.0±14.1	0.54±0.35	0.66	0.41	文献[18]
~ 1400	22.4±19.3	0.55±0.29	0.67	0.31	文献[18]
显生宙					
寒武纪(~540)	265±881	0.53±0.74	1.40	–0.29	文献[13, 14], 自测
泥盆纪(~380)	134	1.02±0.11	1.02		文献[3]
二叠纪(~258)	188±456	0.47±0.74	1.22	0.21	文献[4]
侏罗纪(~183)	10.1±9.6	0.89±0.23	1.43	0.53	文献[27]
近代(~<60 Ma)					
氧化沉积物	304±422	–0.43±0.27	–0.09	–0.67	
微氧沉积物	20.9±70.6	0.24±1.29	1.08	–0.73	文献[9, 28]
无氧沉积物	34.4±1.0	0.97±1.04	1.60	0.35	
静海相沉积物	136±136	1.28±0.42	1.68	1.09	
现代海水	0.011	1.55±0.17	1.70	1.48	文献[3, 4]

0.8‰. 这一状态可能一直持续到新元古代, 我们测试的震旦纪白云岩样品也基本在这个范围.

正如前面提到的, 大致从寒武纪开始, 大气和海水发生了明显的变化. 我们测试的样品中$\delta^{97/95}$Mo 范围从–0.3‰ ~ 1.4‰, 总变化为 1.7‰, 其分馏略小于现代海水与铁锰氢氧化物之间 Mo 同位素分馏. 这反映了寒武纪时期大气氧可能已基本达到现在的大气氧水平. 寒武纪后的 Mo 同位素数据还不多, 但一个总的趋势, 可以发现各个阶段缺氧沉积物的$\delta^{97/95}$Mo 最大值基本稳定在 1.1‰左右, 反映了整个显生宙海水的 Mo 同位素组成基本是一致的[3,15,16,27,31,32].

由此可以推断, 海洋氧化似乎是一个从 2600 Ma 至今的持续过程. 与大气氧演化对应, 在地史演化的两个最关键阶段, 海洋 Mo 同位素组成戏剧性的升高, 显示了大气氧的增加和海洋氧化环境的扩展. 尽管在短时间尺度, 海洋系统有幕式缺氧事件的发生, 然而从长时间尺度, 我们构造的海洋 Mo 演化模型与大气氧演化是一致的. 总之, Mo 同位素体系可以提供整个海洋缺氧程度的信息以及对应的大气氧演化程度. 这种应用需要不断的了解自然界及实验室 Mo 同位素分馏机制. 同时高分辨的剖面研究以及与其它地球化学指标的结合, 将有助于我们更深入了解在短时间尺度下海洋的演化, 以及判断反映的信息是全球的或区域性的.

致谢 感谢法国 CRPG-CNRS 实验室 Céline Fournier 以及西北大学大陆动力学国家重点实验室戴梦宁提供的技术支持.

参考文献

1 Morris A W. Dissolved molybdenum and vanadium in the northeast Atlantic Ocean. Deep-Sea Res, 1975, 22: 49—54
2 Collier R W. Molybdenum in the northeast Pacific-ocean. Limnol Oceanogr, 1985, 30: 1351—1354
3 Barling J, Arnold G L, Anbar A D. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. Earth Planet Sci Lett, 2001, 193: 447—457
4 Siebert C, Nagler T F, von Blanckenburg F, et al. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. Earth Planet Sci Lett, 2003, 211: 159—171
5 Nakagawa Y, Firdaus M L, Norisuye K, et al. Precise Mo isotopic analysis on Pacific and Antarctic seawater. Goldschmidt Conference Abstracts, 2008. A670
6 Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 1735—1750

7 Siebert C, McManus J, Bice A, et al. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. Earth Planet Sci Lett, 2006, 241: 723—733
8 Barling J, Anbar A D. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. Earth Planet Sci Lett, 2004, 217: 315—329
9 Anbar A D, Rouxel O. Metal stable isotopes in paleoceanography. Ann Rev Earth Planet Sci, 2007, 35: 717—746
10 Berner R A, Beerling D J, Dudley R, et al. Phanerozoic atmospheric oxygen. Ann Rev Earth Planet Sci, 2003, 31: 105—134
11 Canfield D E. The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M Garrels. Ann Rev Earth Planet Sci, 2005, 33: 1—36
12 Steiner M, Wallis E, Erdtmann B D, et al. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils-insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution. Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol, 2001, 169: 165—191
13 Zhu M, Zhang J, Steiner M, et al. Sinian-Cambrian stratigraphic framework for shallow-to-deep-water environments of the Yangtze Platform: An integrated approach. Prog Nat Sci, 2003, 13: 951—960
14 张羽旭, 温汉捷, 樊海峰. 地质样品中 Mo 同位素测试前处理方法研究. 分析化学, 2009, 37: 356—363
15 Lehmann B, Nägler T F, Holland H D, et al. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. Geology, 2007, 35: 403—406
16 Wille M, Nagler T F, Lehmann B, et al. Hydrogen sulphide release to surface waters at the Precambrian/Cambrian boundary. Nature, 2008, 453: 767—769
17 Anbar A D. Molybdenum stable isotopes: Observations, Interpretations and Directions. Rev Mineral Geochem, 2004, 55: 429—454
18 Neubert N, Naegler T F, Boettcher M E. Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments: Evidence from the modern Black Sea. Geology, 2008, 36: 775—778
19 Jiang S Y, Zhao K D, Li L, et al. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater: Comment. Geology, 2008, e158—159
20 蒋少涌, 凌洪飞, 赵葵东, 等. 华南寒武纪早期牛蹄塘组黑色岩系中 Ni-Mo 多金属硫化物矿层的 Mo 同位素组成讨论. 岩石矿物学杂志, 2008, 27: 341—345
21 Arnold G L, Anbar A D, Barling J, et al. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in Mid-Proterozoic oceans. Science, 2004, 304: 87—90
22 Scott C, Lyons T W, Bekker A, et al. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. Nature, 2008, 452: 456—459
23 Meyer K M, Kump L R. Oceanic euxinia in earth history: Causes and consequences. Ann Rev Earth Planet Sci, 2008, 36: 251—288
24 Amthor J E, Grotzinger J P, Schroder S, et al. Extinction of Cloudina and Namacalathus at the Precambrian-Cambrian boundary in Oman. Geology, 2003, 31: 431—434
25 Zhang J, Zhu M, Yang A, et al. Stratigraphic implications of Sinian to Early Cambrian volcanic ash beds on the Yangtze Platform. Prog Nat Sci, 2004, 14: 72—76
26 周明忠, 罗泰义, 李正祥, 等. 遵义牛蹄塘组底部凝灰岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地质意义. 科学通报, 2008, 53: 104—110
27 Pearce C R, Cohen A S, Coe A L, et al. Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the Early Jurassic. Geology, 2008, 36: 231—234
28 Poulson R L, Siebert C, McManus J, et al. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments. Geology, 2006, 34: 617—620
29 Siebert C, Kramers J D, Meisl T, et al. PGE, Re-Os, and Mo isotope systematics in Archean and early Proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early Earth. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69: 1787—1801
30 Wille M, Kramers J D, Nagler T F, et al. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 71: 2417—2435
31 Pearce C R, Cohen A S, Coe A L, et al. Changes in the extent of marine anoxia during the Early Jurassic: Evidence from molybdenum isotopes. Goldschmidt Conference Abstracts, 2006. A476
32 周炼, 周红兵, 李茉, 等. 杨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, 2007, 32: 759—766