

文章编号: 0253-2697(2024)04-0718-37 DOI:10.7623/syxb202404009

综述

# 非常规同位素在石油地质学中的应用与 油气地球化学新进展

朱光有 艾依飞 李婷婷 王萌 陈玮岩 张志遥 赵坤 李茜 张岩 段鹏珍 石军

(中国石油勘探开发研究院 北京 100083)

**摘要:**近年来,油气地球化学与成藏学科在新技术、新方法和新思路的引领下快速发展,在指导万米深层油气、非常规油气和复杂油气藏的勘探与开发方面发挥了重要作用。其中,金属同位素(非传统稳定同位素)、卤族同位素、高维度稳定同位素(团簇同位素、三氧同位素、多硫同位素及分子内同位素)等非常规同位素体系受到学界高度关注,并成为地球化学学科中发展最为迅猛的方向之一。传统同位素技术进一步升级换代,C、H、O、S、N同位素系列分析技术依然发挥着主要功能;卤族、Si等同位素分析技术正在快速兴起;成藏年代学分析步入油气藏精准定年新时代;新的有机化学分析手段使得新化合物的发现成为可能,而这些新化合物的发现为研究油气成因提供了新证据。随着油气勘探对象的复杂程度提高,对油气地球化学研究的需求将愈加强烈,新技术的研发和应用将是未来油气地球化学与成藏学科科研工作者的重要使命。

**关键词:**金属同位素;团簇同位素;高维度同位素;卤族同位素;成藏年代学;白云岩

中图分类号: TE132.4

文献标识码: A

## Application of unconventional isotopes in petroleum geology and new progress in petroleum geochemistry

Zhu Guangyou Ai Yifei Li Tingting Wang Meng Chen Weiyang Zhang Zhiyao  
Zhao Kun Li Xi Zhang Yan Duan Pengzhen Shi Jun

(PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In recent years, the disciplines of petroleum geochemistry and hydrocarbon accumulation have developed rapidly under the guidance of new technologies, new methods and new ideas, and have played important roles in guiding the exploration and development of ultra-deep, unconventional, and complex oil-gas reservoirs. Among them, the unconventional isotope systems such as metal isotope (non-traditional stable isotope), halogen isotope, and high-dimensional stable isotopes (clumped isotope, triple oxygen isotope, polysulfide isotope and intramolecular isotope) have attracted great attention from the academic community and demonstrate one of the most rapid development directions of geochemistry. With the further upgrading of traditional isotope technologies, the analysis technologies of C, H, O, S and N isotope series are still playing a major role. Halogen and silicon isotopes are emerging rapidly. Geochronological study of hydrocarbon accumulation has entered a new era of accurate dating of oil-gas reservoirs. New analysis methods of organic chemicals have made it possible to discover new compounds, and this discovery has provided a new evidence for studying the genesis of oil and gas. With the increasing complexity of oil-gas exploration targets, it is more urgent to carry out the research of petroleum geochemistry. In the future, the research and development and application of new technologies will be the important mission for researchers in the field of petroleum geochemistry and hydrocarbon accumulation.

**Key words:** metal isotope; clumped isotope; high-dimensional isotope; halogen isotope; geochronology of hydrocarbon accumulation; dolomite

**引用:**朱光有,艾依飞,李婷婷,王萌,陈玮岩,张志遥,赵坤,李茜,张岩,段鹏珍,石军.非常规同位素在石油地质学中的应用与油气地球化学新进展[J].石油学报,2024,45(4):718-754.

**Cite:** ZHU Guangyou, AI Yifei, LI Tingting, WANG Meng, CHEN Weiyang, ZHANG Zhiyao, ZHAO Kun, LI Xi, ZHANG Yan, DUAN Pengzhen, SHI Jun. Application of unconventional isotopes in petroleum geology and new progress in petroleum geochemistry[J]. Acta Petrolei Sinica, 2024, 45(4): 718-754.

**基金项目:**国家自然科学基金重点项目(No. 42230812)和中国石油天然气集团有限公司重大项目“海相碳酸盐岩成藏理论与勘探技术研究”(2021DJ05)资助。

**第一作者及通信作者:**朱光有,男,1973年9月生,2003年获石油大学(华东)博士学位,现为中国石油勘探开发研究院教授级高级工程师,主要从事深层油气地质与地球化学成藏研究工作。Email: zhuguangyou@petrochina.com.cn

非常规同位素体系包括金属同位素(非传统稳定同位素)、卤族同位素和高维度稳定同位素[团簇同位素(clumped isotope)、三氧同位素、多硫同位素及分子内同位素]等,是目前地球科学发展最为迅猛的方向之一。油气地球化学与成藏学是应用化学、物理的原理与分析方法,研究地质体中有机质及其所生成石油天然气的富集特征的一门应用基础学科,也是一门立足于实验分析和地质实践的交叉学科。利用各种油气地球化学信息来解决油气的来源与成因、生成、运移、聚集和成藏过程等关键问题,是石油地质学的核心内容。油气地球化学分析技术与地震技术、测井技术并称为油气勘探的“三驾马车”,在石油工业中发挥了极为重要的作用。近10年来,随着分析测试技术发展,油气地球化学与成藏学研究呈现出快速发展的势头,其中,非常规同位素技术被快速引入到石油地质学中,带动了一些关键地质问题的解决;随着U-Pb等同位素定年技术的成熟,成岩、成储、成藏年代学研究步入精准新时代;新的有机化学分析手段使得新化合物的发现成为可能。笔者通过系统梳理近年来油气地球化学与成藏学的新进展,以期进一步拓展研究手段和视野,激发学科发展活力,为超深层油气、非常规油气和复杂油气藏的勘探与开发发挥更为重要的核心作用。特别地,随着万米深层勘探建议<sup>[1]</sup>提出并引起各方面关注,非常规同位素技术在积极推动塔里木盆地塔科1井和四川盆地深地川科1井等万米深井的研究工作中也将发挥更大作用。

## 1 非常规同位素技术及其在石油地质学中的应用

传统的稳定同位素地球化学研究主要针对利用气态源同位素质谱测试的C、H、O、N和S同位素系列,而其他的稳定同位素体系统称为非传统稳定同位素。由于非传统稳定同位素体系中绝大多数属于金属元素,因此也称为金属稳定同位素;但其中还包含B、Si、Se、Cl、Br、I等非金属元素,故又称为非常规稳定同位素<sup>[2]</sup>。随着高维度稳定同位素的逐渐兴起,其与非传统稳定同位素合并统称为非常规稳定同位素。

近年来,非常规稳定同位素地球化学研究在实验分析技术方法、同位素分馏机理、物源示踪、环境重建、元素循环以及找油找气找矿应用等方面均产出了一系列高水平科研论文和成果,推动了同位素学科的高速发展。在石油地质学研究中,传统稳定同位素发挥了极大的作用,非常规稳定同位素研究则刚刚起步,笔者从非常规稳定同位素的分馏机理、同位素示踪应用效果与进展成果等方面进行总结,以期推动非常规稳定

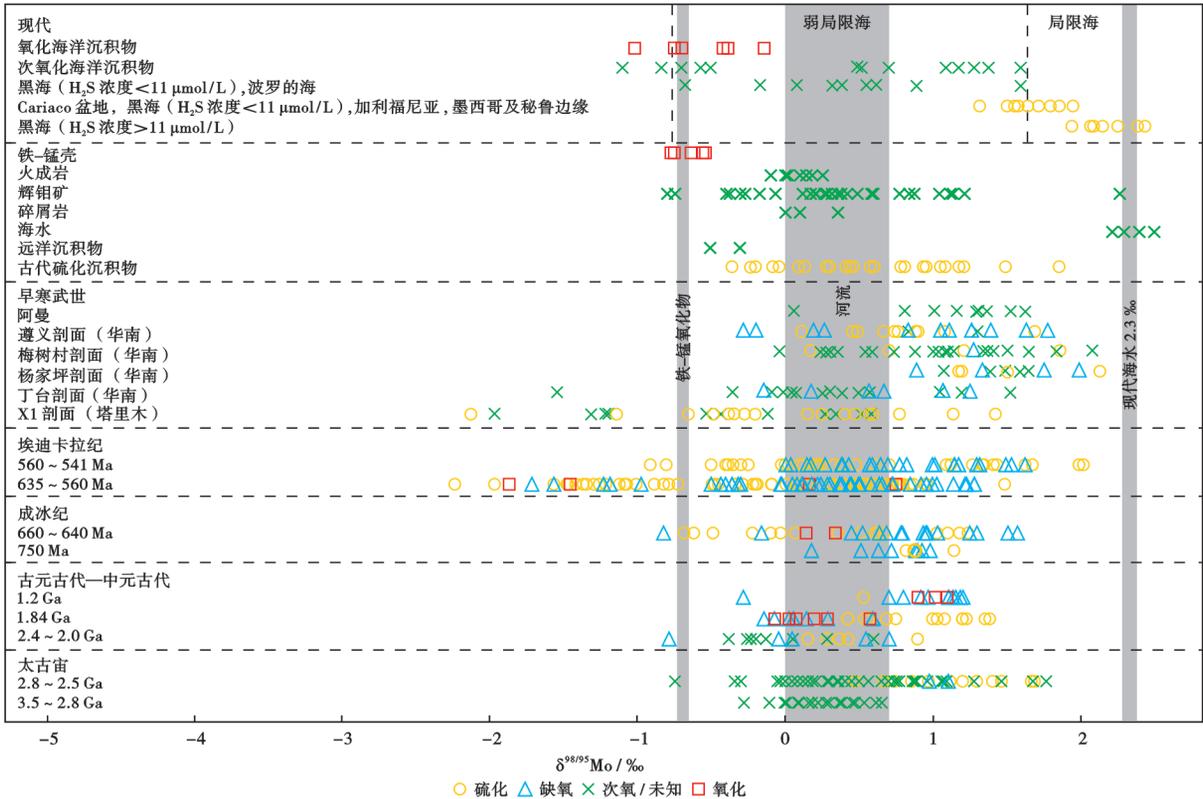
同位素在油气地质学科的发展,推动万米深层油气勘探重大工程顺利实施。

### 1.1 金属稳定同位素体系

#### 1.1.1 Mo同位素

Mo是一种生物必需的微量元素,也是一种氧化还原敏感元素<sup>[3]</sup>。现代海水中Mo主要以钼酸根离子( $\text{MoO}_4^{2-}$ )形式存在,化学性质保守且稳定,在海水中的居留时间约为440ka,大于海水混合的平均时间(约为1500a),因此,Mo在海水中的浓度是相对均一的(约为110nmol/L)<sup>[4-5]</sup>,并且现代海水中Mo同位素组成也是均一的( $\delta^{98}\text{Mo}$ 为 $2.34\% \pm 0.10\%$ )。海水中的Mo同位素组成受氧化还原条件影响<sup>[6]</sup>,氧化水体中溶解态Mo会因锰氧化物颗粒的吸附作用而被缓慢移除,这一过程中会优先聚集轻Mo同位素,使得残留的溶解态Mo储库中富集重Mo同位素,所产生的分馏约为3%<sup>[7]</sup>;弱氧化水体中的溶解态Mo会被铁氧化物或氢氧化物吸附,所产生的分馏介于0.8%~2.2%,分馏值取决于铁赋存的矿物相类型<sup>[8]</sup>。与前二者相比,硫化水体中 $\text{MoO}_4^{2-}$ 中的氧原子会被硫原子代替,所形成的产物( $\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$ ,X取值为1~4)会更加容易被有机质等吸附,快速进入下伏沉积物中<sup>[9-10]</sup>。实验研究表明,当水体中的 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度大于 $11\mu\text{mol/L}$ 时, $\text{MoO}_4^{2-}$ 大多会转化为 $\text{MoS}_4^{2-}$ <sup>[11]</sup>,这一过程在沉积物与海水之间产生的分馏较小或无分馏<sup>[12]</sup>,此时沉积物记录的Mo同位素组成非常接近海水的Mo同位素组成<sup>[13]</sup>。然而,这种情况迄今仅在高度局限的硫化-缺氧盆地有报道,如黑海<sup>[13-14]</sup>。因此,受 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度影响,硫化沉积物的Mo同位素组成通常被认为反映的是海水中Mo同位素组成的最小值。

基于以上氧化还原特性,Mo同位素目前已被广泛用于追踪地质历史时期全球古海洋的氧化还原水平<sup>[6,15-17]</sup>或局部水体的氧化还原状态<sup>[18]</sup>。不同时期的Mo同位素组成所呈现的差异性变化是对同时期古水体氧化还原演化的直接响应<sup>[16-17,19-33]</sup>(图1)。太古宙古老沉积岩的Mo同位素组成记录了由低值( $\delta^{98/95}\text{Mo} < 0.7\%$ )向高值( $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 约为1.7%)的演化过程,反映了从太古宙早期近乎完全缺氧的海洋环境向太古宙晚期发生轻微氧化的转化<sup>[34-35]</sup>。古元古代与中元古代沉积岩中的Mo同位素组成相似,可能反映了当时水柱的缺氧程度相当<sup>[26]</sup>。埃迪卡拉纪沉积岩中的Mo同位素值具有变化范围大、波动显著的特征,反应了当时水体氧化还原的空间异质性以及由 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度与氧化物吸附作用造成的分馏作用<sup>[24-25]</sup>。全球不同地区下寒武统的Mo同位素组成呈现出明显变重的趋势,Mo同位素峰值接近现代海水(约为2.3%),这被认为是地球历史上海洋的氧化程度首次接近于现代海洋水平<sup>[17]</sup>。



注:早寒武世数据引自文献[19-23];埃迪卡拉纪与成冰纪数据引自文献[16,24-25];古元古代—中元古代数据引自文献[17,26-27];太古宙数据引自文献[17];其他数据引自文献[28-33]。

图1 Mo同位素组成的分布特征

Fig. 1 Distribution characteristics of Mo isotopic composition

Mo同位素的组成除用于推断富含有机质泥岩沉积期古海洋的氧化还原条件外,最新研究表明,其有望成为石油示踪剂并可用于石油污染研究<sup>[36]</sup>。美国西部Phosphoria含油气系统的原油/沥青质分离物和二叠系富有机质泥岩的Mo同位素组成表明,未受到储层生蚀变[生物降解、水洗、热化学硫酸盐还原反应(TSR)]过程影响的原油的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 为1.1‰~1.4‰,而受到轻度生物降解/水洗作用影响的原油的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 分布范围更广(1.0‰~1.7‰)<sup>[36]</sup>。TSR作用通过氧化还原反应将含有轻Mo同位素的外部流体引入到油藏中,从而降低了原油的 $\delta^{98}\text{Mo}$ <sup>[37]</sup>。生物降解作用可能通过动力学同位素效应在微生物降解过程中重新捕获其他原油释放的具有不同同位素组成的Mo,从而导致原始原油中 $\delta^{98}\text{Mo}$ 变化<sup>[38]</sup>。另外,未受到TSR作用蚀变的原油的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与 $\delta^{34}\text{S}$ 呈显著的负相关性,这反映 $\delta^{98}\text{Mo}$ 随热成熟度的增加而降低,可能与脱金属反应、新有机金属化合物的形成有关<sup>[39]</sup>。

### 1.1.2 U同位素

优质烃源岩的形成主要受沉积期的古海洋环境条件控制,认清不同类型烃源岩的特征与形成古环境对提高规模油气的勘探效益具有重要意义<sup>[40]</sup>。前人的研究多依赖于气体稳定同位素、氧化还原敏感型元素

以及矿物学等常规研究手段。近年来,非传统金属U同位素的研究与应用得到迅速发展,已逐渐成为研究古气候与古海洋环境的可靠指标,对于石油地质勘探领域有着十分重要的应用前景与价值<sup>[24,41-42]</sup>。

U作为氧化还原敏感元素,在自然界中存在4种正价态: $\text{U}^{3+}$ 、 $\text{U}^{4+}$ 、 $\text{U}^{5+}$ 和 $\text{U}^{6+}$ 。通常 $\text{U}^{3+}$ 和 $\text{U}^{5+}$ 极不稳定,容易被氧化成为 $\text{U}^{4+}$ 和 $\text{U}^{6+}$ ,发生氧化还原反应时会发生显著的U同位素分馏<sup>[43]</sup>。近年来,在多通道接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)技术和双稀释剂法的双重加持下,U同位素的测量精度大大提高<sup>[44]</sup>,测试精度从 $\pm 4\%$ 提高到 $\pm 0.1\%$ ,从而对氧化还原条件下海水U同位素分馏机理<sup>[45-47]</sup>和循环<sup>[48]</sup>的认识更加清晰。目前主要采用碳酸盐岩、黑色页岩和铁锰结核等海相沉积物的U同位素来估算古海水的U同位素组成,并结合 $\delta^{238}\text{U}$ 的垂向漂移趋势来重建古氧化还原环境变化过程<sup>[24,41,49-58]</sup>(表1)。

统计前人研究成果,建立了碳酸盐岩、黑色页岩和铁锰结核指示地质历史时期中氧化还原状态的原理模型(图2)。首先,假设海相碳酸盐岩的 $\delta^{238}\text{U}$ 与海水的 $\delta^{238}\text{U}$ 相同[图2(a)],当地球还原作用增强时,海水中重的U同位素( $^{238}\text{U}$ )会进入黑色页岩等还原沉积物中,导致海水中 $^{238}\text{U}$ 含量降低,海水的 $\delta^{238}\text{U}$ 减小,而

表 1 U 同位素在重建地质历史时期中环境与生命协同演化过程的应用

Table 1 Application of U isotopes in reconstructing the co-evolution process of environment and life in geological history

U 同位素的地质应用	应用结果	后续研究方向	文献
重建地质历史时期中环境与生命协同演化过程	① 碳酸盐岩 海相碳酸盐岩的 U 同位素已成为定性确定古海洋氧化状态的重要工具,并可作为定量示踪全球氧化还原状态转化时间、持续时间和程度的指标	需要考虑成岩等作用影响因素,成岩作用分馏效应校正需进一步研究	[24,49-52]
	② 黑色页岩 黑色页岩的 U 同位素极好地保存了原始沉积环境中的 U 同位素组成	需要准确扣除局部分馏信号;U 同位素可以与其他指示氧化还原的示踪剂联合使用,从而提高准确性和可靠性	[41,53-58]

与之对应的黑色页岩的  $\delta^{238}\text{U}$  偏正,黑色页岩与海水间的  $\delta^{238}\text{U}$  差值为 0.6‰[图 2(b)];当地球氧化作用增强时,海水中轻的 U 同位素( $^{235}\text{U}$ )会进入铁锰结核等氧化沉积物中,导致海水中  $^{238}\text{U}$  含量升高,海水  $\delta^{238}\text{U}$  增大,而与之对应的铁锰结核的  $\delta^{238}\text{U}$  偏负,铁锰结核与海水间的  $\delta^{238}\text{U}$  差值为 -0.2‰<sup>[42]</sup>[图 2(c)]。

需要注意的是,因溶解于深水的  $\text{U}^{6+}$  难以全部还

原为  $\text{U}^{4+}$  而进入缺氧沉积物,与碳酸盐岩相比,黑色页岩中的  $\delta^{238}\text{U}$  在记载全球海水  $\delta^{238}\text{U}$  信息的同时,还指示局部水体的氧化还原状态,所以在用黑色页岩的  $\delta^{238}\text{U}$  来恢复古海洋的氧化还原状态之前需去除局部水体的分馏信号。黑色页岩的  $\delta^{238}\text{U}$  不能直接代表古海水的  $\delta^{238}\text{U}$ ,二者的分馏系数  $\Delta^{238}\text{U}$  为 0.6‰,即黑色页岩与海水间的  $\delta^{238}\text{U}$  差值为 0.6‰<sup>[53]</sup>。

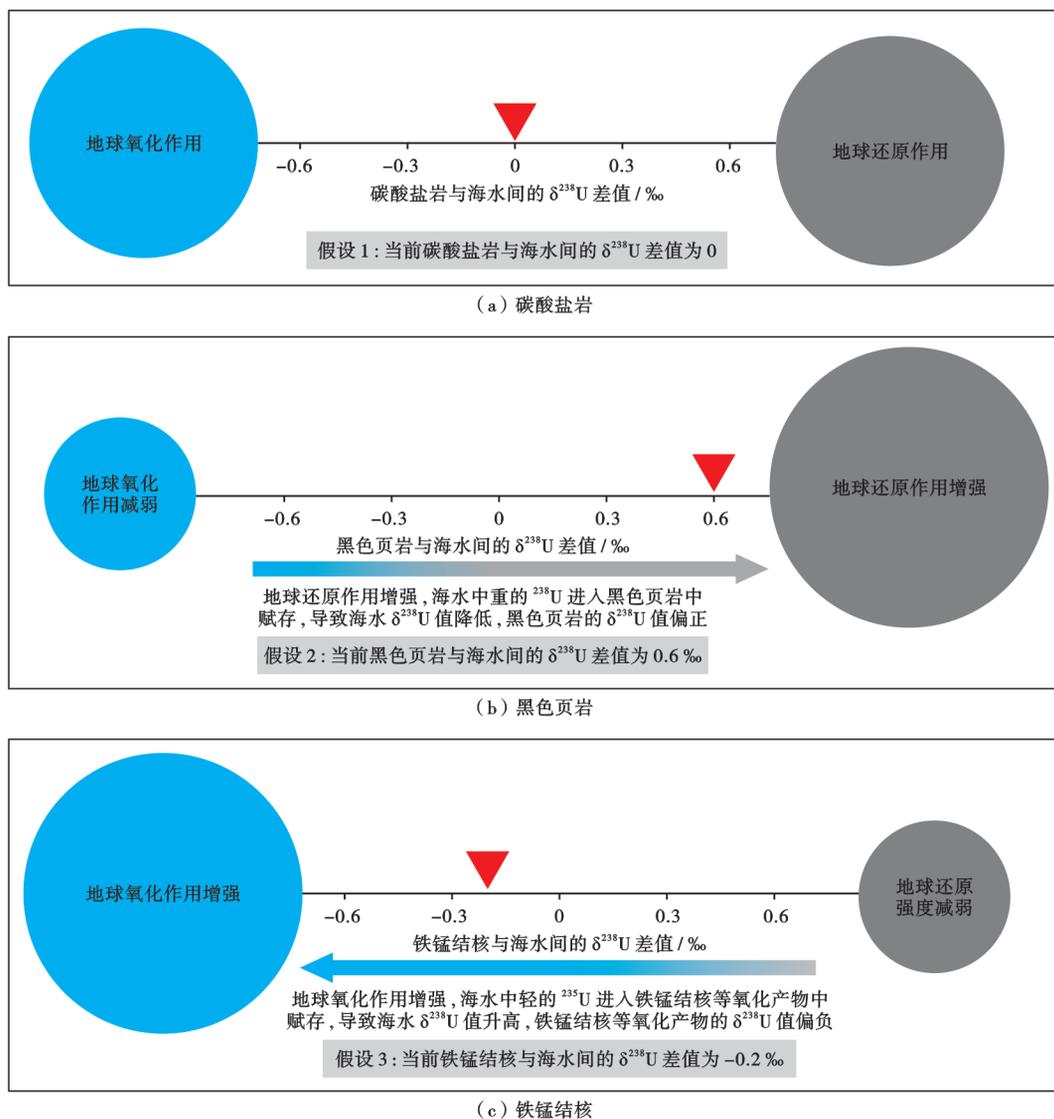


图 2 碳酸盐岩、黑色页岩和铁锰结核指示地质历史时期氧化还原状态的原理模型(据文献[42]修改)

Fig. 2 Conceptual model using carbonate rocks, black shales and ferromanganese nodules to indicate redox state in geological history

### 1.1.3 Fe 同位素

Fe 是地球和其他行星的主要成分,对氧化还原条件变化敏感,在低温和高温环境中参与并控制多种生物和非生物的氧化还原过程。Fe 还是一种重要的生命元素,参与了多种生物地球化学过程和地质过程<sup>[2]</sup>。Fe 可与多种重要的元素和配位体成键,形成硫化物、氧化物、硅酸盐矿物和水合物。Fe 具有 4 种稳定同位素(<sup>54</sup>Fe、<sup>56</sup>Fe、<sup>57</sup>Fe 和 <sup>58</sup>Fe),其丰度占比分别为 5.84%、91.76%、2.12% 和 0.28%<sup>[59]</sup>。Fe 同位素在众多非传统稳定同位素体系研究中起步较早,目前,Fe 同位素是较为成熟的稳定同位素体系之一。 $\delta$  通常代表样品相对于国际标准物质(IRMM-14)的千分偏差。大多数关于 Fe 同位素组成的研究集中在 2 种最丰富的同位素 <sup>56</sup>Fe 和 <sup>54</sup>Fe 中,Fe 同位素组成用  $\delta^{56}\text{Fe}$  表示;一些研究报道将 <sup>57</sup>Fe/<sup>54</sup>Fe 表示为  $\delta^{57/54}\text{Fe}$ ,将 <sup>57</sup>Fe/<sup>56</sup>Fe 表示为  $\delta^{57/56}\text{Fe}$ 。迄今为止,观测到的 Fe 同位素的变化都遵循质量依赖的分馏趋势( $\delta^{56}\text{Fe} = \delta^{57}\text{Fe} \times 0.678$ )。目前,Fe 同位素的测量主

要采用 MC-ICP-MS 技术,该技术成熟,可实现高精度测量<sup>[2]</sup>。

统计发现,地球物质的  $\delta^{56}\text{Fe}$  总体分布在  $-3.5\text{‰} \sim 3.1\text{‰}$ ,Fe 同位素可在多种过程中产生分馏,包括氧化还原过程、生物过程、硫化物结晶沉淀过程、风化过程、高温地质过程(地幔交代、部分熔融和岩浆分异过程)等<sup>[1,60]</sup>。其中,最大程度的 Fe 同位素分馏归因于氧化还原效应<sup>[61]</sup>:溶解在地表水中的  $\text{Fe}^{2+}$  通常经过非生物和生物过程氧化形成铁氧化物,导致氧化铁(赤铁矿、针铁矿和磁铁矿)中较重的 Fe 同位素富集,同位素分馏系数为  $1.0\text{‰} \sim 3.5\text{‰}$ <sup>[62-63]</sup>;在缺氧条件下, $\text{Fe}^{2+}$  会优先以 FeS 相或黄铁矿的形式沉淀到沉积物中,促进沉积物中较轻的 Fe 同位素积累,其同位素分馏系数为  $-0.3\text{‰} \sim -3.0\text{‰}$ <sup>[64-65]</sup>。Anbar 等<sup>[66]</sup>对海水中 Fe 同位素的地球化学循环做了系统总结(图 3)。海水中的 Fe 源主要有气溶胶、河流、地下水、大陆架孔隙水、热液流体及蚀变洋壳等,铁汇主要有铁锰结壳和海洋沉积物等。

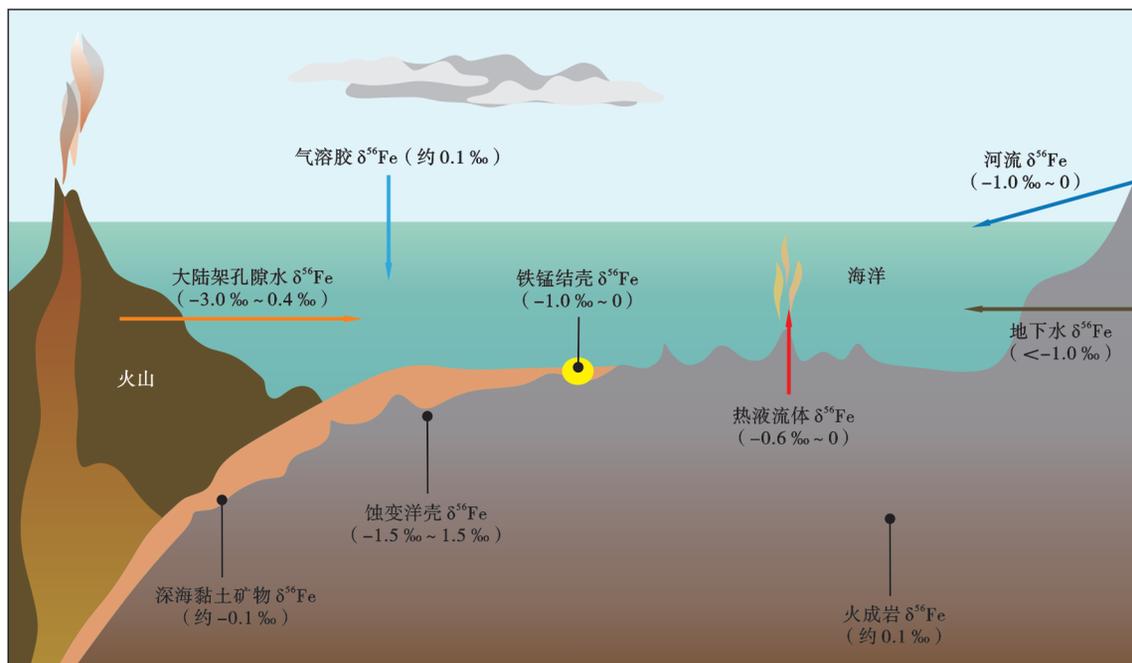


图 3 海洋中 Fe 同位素的地球化学循环(据文献<sup>[66]</sup>)

Fig. 3 Geochemical cycling of iron isotopes in the ocean

Fe 同位素在高温地质过程、成矿作用、地圈与生物圈的演化及相互作用等众多领域都有着非常重要的示踪作用,且其研究程度也比较高<sup>[1,60]</sup>。其中,分析条带状铁建造、黑色页岩黄铁矿、碳酸盐岩等古代海相沉积岩和矿物的 Fe 同位素组成,对了解海水氧化还原条件具有重要意义<sup>[67]</sup>。近年来,围绕地球早期大气演化发生的 2 次显著的氧气含量增高事件,即太古宙、元古宙边界发生的大氧化事件和新元古代氧化事件,众多研究展现了 Fe 同位素对海洋氧化还原条件的响

应<sup>[68-70]</sup>。值得注意的是,该类研究对解决古海洋生产力水平<sup>[71]</sup>、有机质富集机理和优质烃源岩发育这一系列石油地质学关键问题也至关重要。早寒武世广泛的海侵事件、真核生物至原核生物的演化及寒武纪生命大爆发为优质烃源岩的发育奠定了充分的物质基础,然而早寒武世古海洋环境与生物辐射之间的演化关系一直存在激烈的争议<sup>[72-73]</sup>。塔里木盆地西北缘下寒武统玉尔吐斯组黑色页岩的 Fe 同位素和黄铁矿 S 同位素分析显示,该时期古海洋环境呈现缺氧铁化—硫

化—铁化的演化趋势。地质历史时期的 Fe 同位素统计<sup>[74]</sup>及海水硫酸盐浓度数值计算<sup>[75]</sup>表明,新元古代大氧化事件后,海水虽相对氧化,但未达到现今海水的氧化水平。

#### 1.1.4 Ni 同位素

Ni 在元素周期表中位于第 4 周期第 8 族,属过渡族金属元素,是地球的主要组成元素。Ni 有 5 种稳定同位素:<sup>58</sup>Ni、<sup>60</sup>Ni、<sup>61</sup>Ni、<sup>62</sup>Ni 和 <sup>64</sup>Ni,其同位素组成常被报道为  $\delta^{60/58}$  Ni。相较于其他元素,Ni 同位素研究在地球化学领域发展较为滞后,研究工作多集中于技术研发及应用潜力探索。当前,中国已建立 Ni 同位素的高精度测试方法<sup>[76]</sup>,且汇总了不同储库的 Ni 同位素组成<sup>[77]</sup>。自然界中的 Ni 存在 Ni<sup>0</sup>、Ni<sup>1+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Ni<sup>4+</sup> 共计 5 种价态,但 Ni<sup>2+</sup> 本质上是其唯一的自然氧化态,故 Ni 的氧化还原性质并不是控制其同位素分馏的重要决定因素。由于 Ni 作为生物所需的微量元素,对酶起着关键作用,因此可能成为早期生命和环境协同演化研究的有利工具。

Ni 同位素变化的主要过程包括吸附作用、化学沉淀和生命活动等。橄榄石淋洗实验表明,初始矿物溶解产生的同位素分馏在 0.1‰ 以内,水铁矿、针铁矿、蒙脱石、方解石、硫化物矿物均倾向于吸附轻的 Ni 同位素<sup>[78-79]</sup>。铁氧化物吸附实验表明,随着 pH 值降低,水铁矿晶格中的 Ni 比例逐渐增加,Ni 同位素分馏方向发生转变,矿物更倾向于吸附重的 Ni 同位素,而在水铁矿发生相转变的成岩过程中,约有 30% 的 Ni 损失且不发生同位素分馏<sup>[80-81]</sup>。Fujii 等<sup>[82]</sup>分别从理论和实验角度探究并发现了无机 Ni 与有机配体之间的 Ni 同位素分馏可达 2.5‰。现代海洋中 Ni 同位素的质量守恒模型已建立<sup>[83]</sup>,海水平均的 Ni 同位素组成为 1.3‰,Ni 的输入通量主要包括河流输入(0.80‰)和深海输入(3.03‰),大气沉降通量极小,可忽略;输出通量主要为深海黏土矿物(1.62‰)和富有机质沉积(1.12‰),在碳酸盐沉积与缺氧沉积中的量级较低。Ni 在海洋中的停留时间(约为 21 ka)长于在海水中的混合时间(1~2 ka)。

利用 Ni 同位素可对早期生命与环境的协同演化开展研究,在“雪球地球事件”和“大氧化事件”(GOE)的研究中取得了重要成果。大气中 CH<sub>4</sub> 的主要来源是产甲烷菌的新陈代谢,而 Ni 是与产甲烷菌新陈代谢相关的关键辅酶因子<sup>[84]</sup>。基于 Ni 元素在产甲烷菌生命活动中的重要性,国内外学者利用 Ni 同位素建立了“雪球地球事件”及 GOE 与 Ni 的生物地球化学循环之间的关系。地质证据表明,Marinoan“雪球地球事件”冰期(约 635 Ma 前)中 CH<sub>4</sub> 的排放可能为冰川融

化和全球变暖提供了正反馈,但 CH<sub>4</sub> 的起源尚不清楚。对华南地区南沱组上部同沉积期黄铁矿的 Ni 同位素和稀土总量(YREE)组成的研究表明,在海洋的消冰恢复过程中,含硫海水中产生的甲基硫化物为 CH<sub>4</sub> 的生成提供了原料,使得 Marinoan“雪球地球事件”末期的 CH<sub>4</sub> 生成活跃<sup>[77]</sup>。通常认为,诱发 GOE 事件的重要因素为大气中 CH<sub>4</sub> 浓度的下降<sup>[85]</sup>。中太古代和古元古代冰川沉积物的 Ni 稳定同位素记录了 Ni 流向海洋的风化反应过程。尽管海水中 Ni 的输入通量因大陆地壳 Ni 含量的降低而快速下降,硫化物的风化作用仍能为海水带来少量的 Ni 输入通量,这对维持足量的 CH<sub>4</sub> 生产、防止冰期加剧,同时使氧气含量上升,至关重要<sup>[86]</sup>。

#### 1.1.5 Hg 同位素

Hg 及其同位素是新兴的地球化学指标,被广泛用于示踪古代火山活动<sup>[87-88]</sup>(或热液活动<sup>[89]</sup>)和海洋氧化还原状态<sup>[90]</sup>。Hg 在现代大气中主要以气态元素汞(Hg<sup>0</sup>)的形式存在,可以进行长距离运移且在大气中混合均匀<sup>[91-96]</sup>(图 4)。Hg<sup>0</sup> 在大气中可被氧化为二价汞(Hg<sup>2+</sup>),并通过干/湿沉降从大气中转移至海洋等生态系统中<sup>[97]</sup>。除了大气沉降,热液活动形成的高温流体也向海水中输送大量的 Hg。另外,Hg 还可以通过河流携带的陆源碎屑(如黏土矿物和有机物等)输入到海水中,并以溶解态 Hg<sup>0</sup>、溶解态 Hg<sup>2+</sup>、甲基汞和汞化合物的形式存在于海水中<sup>[98]</sup>。溶解态 Hg<sup>2+</sup> 可以还原为 Hg<sup>0</sup> 并重新释放到大气中,也可以通过海水中悬浮颗粒物的吸附作用被转移到沉积物中<sup>[99]</sup>,其吸附量通常与海洋的初级生产力呈正比。在海洋沉积物中,Hg 倾向于与有机质和硫元素结合为稳定的络合物<sup>[100]</sup>,海洋沉积物中 Hg 的主要赋存相为有机汞络合物。黏土矿物具有大表面积和高表面电荷,也能吸附 Hg<sup>2+</sup>,使得陆源汞对浅海沉积物有显著贡献。而 Hg 与硫元素具有高亲和力,使硫化物成为 Hg 在富营养化条件下的主要赋存相<sup>[101]</sup>。因此,汞的富集程度有可能记录地表汞储库的波动和环境扰动。

Hg 有 7 种稳定同位素:<sup>196</sup>Hg、<sup>198</sup>Hg、<sup>199</sup>Hg、<sup>200</sup>Hg、<sup>201</sup>Hg、<sup>202</sup>Hg 和 <sup>204</sup>Hg,其在自然界中的丰度占比分别为 0.155%、10.040%、16.940%、23.140%、13.170%、29.730% 和 6.820%<sup>[102]</sup>。由于 Hg 具有活跃的化学性质,其在自然界中有多种同位素分馏,主要包括质量分馏(MDF,通常表示为  $\delta^{199}$  Hg、 $\delta^{200}$  Hg、 $\delta^{201}$  Hg、 $\delta^{202}$  Hg)和非质量分馏(MIF,通常表示为  $\Delta^{199}$  Hg、 $\Delta^{201}$  Hg、 $\Delta^{200}$  Hg)。其中,非质量分馏又可分为奇数非质量分馏( $\Delta^{199}$  Hg、 $\Delta^{201}$  Hg)和偶数非质量分馏( $\Delta^{200}$  Hg)<sup>[92,103]</sup>。由于 Hg 的质量分馏可以发生在自然界绝大多数的物理、化学

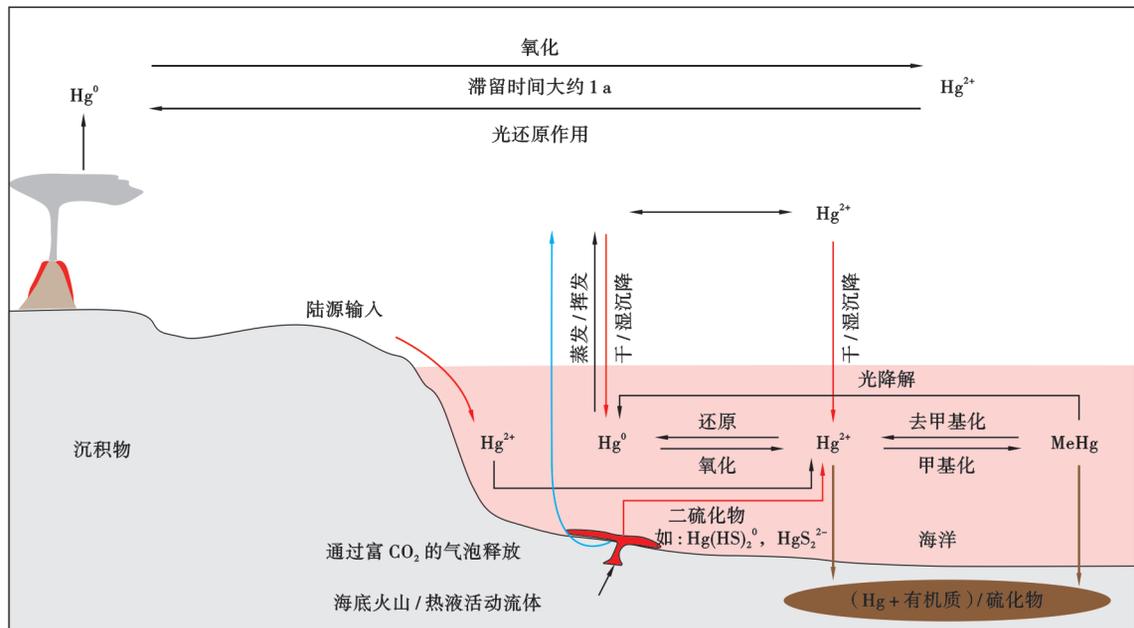


图4 地表环境下汞在各圈层间的循环过程(据文献[91-96]修改)

Fig. 4 Mercury cycling between circles in the surface environment

和生物过程中<sup>[92]</sup>,因此 Hg 的质量分馏并不能直接用于识别汞的来源。目前研究认为, Hg 的非质量分馏仅发生在特定的光化学反应过程中,奇数非质量分馏可以对 Hg 的来源提供精确的信息。现代和古代不同储库研究表明,在火山活动和热液活动中, Hg 具有较小的、接近于 0 的非质量分馏值<sup>[96,104]</sup>。此外,在氧化条件下,受光还原作用影响,海水中的  $\text{Hg}^{2+}$  通常导致剩余反应物的 Hg 同位素非质量分馏值偏正<sup>[105]</sup>;在硫化条件下,尽管硫化物配体可导致海水中剩余  $\text{Hg}^{2+}$  的同位素非质量分馏值偏负<sup>[106]</sup>,但在 Hg 赋存到海洋沉积物中时通常表现出 Hg 同位素( $\Delta^{199}\text{Hg}$ )值偏正<sup>[107-108]</sup>。海洋物质(沉积物和生物体)倾向于表现为正的  $\Delta^{199}\text{Hg}$  非质量分馏值,而陆源物质(包括煤、土壤、沉积物和植物)由于吸收了大气中的  $\text{Hg}^0$ ,倾向于表现为负的  $\Delta^{199}\text{Hg}$  非质量分馏值<sup>[109]</sup>。

Hg 在不同储库中的表现形式使得应用 Hg 及其同位素组成可以有效示踪古代火山活动、海洋环境变化和陆地侵蚀过程。目前, Hg 同位素组成已经被广泛应用在分析环境污染、矿床成因以及与火山/热液有关的重大地质事件中,其在不同储库中的扰动可以被记录下来<sup>[110-111]</sup>。近年来,部分研究显示,黑色页岩中显著富集 Hg 元素<sup>[112-113]</sup>,特别是当黑色页岩沉积期发生强烈的热液/火山活动时,会导致 Hg 显著富集<sup>[89,114]</sup>。而黑色页岩作为石油勘探中的烃源岩, Hg 同位素组成在追踪油气来源和对比方面可能具有潜力<sup>[115]</sup>。由于自然界的 Hg 同位素分馏可以发生在多个物理、化学

过程中,仅有少部分的非质量分馏代表特定的光化学过程,因此,应用 Hg 同位素去追踪和对比油气源存在很大的不确定性,未来还需要深入研究 Hg 及其同位素在流体迁移、特别是烃类物质迁移中的变化过程。

#### 1.1.6 Cu 同位素

Cu 有 2 个稳定同位素,分别是  $^{63}\text{Cu}$  和  $^{65}\text{Cu}$ ,其丰度占比分别为 69.1% 和 30.9%<sup>[116]</sup>。Cu 在自然界中存在  $\text{Cu}^0$ 、 $\text{Cu}^{1+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  3 种价态。 $\text{Cu}^{1+}$  是硫化物矿物中常见的形式(如黄铜矿、斑铜矿等), $\text{Cu}^{2+}$  则在氧化条件下形成次生的氧化物和氢氧化物。对水生光合微生物而言,Cu 作为毒性物质或营养物质取决于其浓度。另外,Cu 可形成具有不同配位数的络合物。这些性质使得 Cu 同位素在自然界中可以产生相对较大的同位素分馏值(可接近 10‰)<sup>[117-118]</sup>。因 Cu 对环境变化敏感且积极参与生命活动,Cu 同位素可作为揭示古海洋海水硫化、氧化、还原等状态与生命演化事件之间的关系及其对古生产力的控制作用的有效指标,可利用 Cu 同位素重建古老烃源岩的发育机制。

Cu 同位素变化的主要过程包括氧化还原条件的变化、矿物表面和有机物的吸附、无机和有机配体的络合、浮游生物的生物分馏等。实验研究表明, $\text{Cu}^{1+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  物质之间的氧化还原反应是 Cu 同位素分馏的主要过程<sup>[118-119]</sup>。因 Cu 具有强亲硫性,当底水或孔隙水中含有  $\text{H}_2\text{S}$  时,Cu 可与之结合生成硫化物沉积。当无氧化还原状态变化时,Cu 在沉淀过程中优先吸收重同位素。在还原过程中,析出的  $\text{Cu}^{1+}$  比溶解的  $\text{Cu}^{2+}$  的同位素组成轻

3‰~5‰。在悬浮颗粒或可沉降颗粒的吸附与沉降过程中,Cu 同位素的分馏方向取决于有机物或无机物表面的种类。实验表明,<sup>65</sup>Cu 在生物细胞表面亏损,而在氢氧化物表面则富集<sup>[120]</sup>。与非生物反应不同,无论实验条件如何,细胞都会优先吸收较轻的<sup>63</sup>Cu<sup>[121]</sup>。上述过程共同控制了海洋纵向剖面 and 沉积物中的 Cu 含量及其同位素组成<sup>[122]</sup>。在现代海洋 Cu 同位素的质量守恒模型中<sup>[122-124]</sup>,海水的平均 Cu 同位素丰度为 0.7‰~0.9‰,海洋 Cu 通量的输入主要包括河流输入(0.68‰)、大气沉降(0)和热液输入(0),氧化沉积物(Fe-Mn 氧化物)和缺氧富有机质沉积物的沉积量则均为轻的 Cu 同位素输出(0.30‰)。现代海洋中 Cu 的停留时间约为 5 ka,长于海水的混合时间(1~2 ka)。在强氧化地表环境,氧化风化作用中形成的次生矿物或次生矿物对 Cu 的吸附作用会使得淋滤液中富集<sup>65</sup>Cu<sup>[125]</sup>,流体相汇入海洋从而改变海水的 Cu 同位素组成,因此 Cu 同位素可成为示踪古环境大气氧化状态的潜力指标。

目前,利用 Cu 同位素重建古环境的研究大都集中在早寒武世<sup>[126-131]</sup>(表 2)。元古宙,有机质的生成与埋藏过程都发生于海洋,因此古海洋环境演化是影响烃源岩

发育的重要因素。而目前,古海洋的氧化还原环境存在较大争议。研究发现,元古宙黑色页岩记录的 Cu 同位素变化与 GOE 密切相关(2.45~2.32 Ga)<sup>[126]</sup>;以约 2.3 Ga 为时间界限,富有机质黑色页岩中的 Cu 同位素组成出现明显的正漂移,其由负值为主逐渐转为正值;推测该正漂移与大气中氧含量的变化相关,GOE 使得氧化风化作用增强,Cu 的风化输入通量增加,继而发生 Cu 同位素的正漂移现象。另外,大量的铁建造在 GOE 前沉积,因铁氧化物在沉淀过程中倾向于吸附重 Cu 同位素,从而使得海水中的 Cu 同位素组成偏轻,Cu 同位素与 Fe 同位素的耦合变化也验证了古老烃源岩中 Cu 同位素组成发生变化的过程。Zavina-James 等<sup>[127]</sup>报道了 2.5 Ga 碳酸盐岩和泥岩沉积地层的高分辨率<sup>65</sup>Cu 记录,揭示了一个明显的负  $\delta^{65}\text{Cu}$  值偏移。在排除沉积后蚀变和非生物氧化还原反应后,研究者认为该记录反映了低 CH<sub>4</sub> 条件下的好氧 CH<sub>4</sub> 生长。大多数依赖 Cu 的代谢被认为是在 GOE 之后进化的<sup>[132]</sup>,但该研究结果支持了依赖 Cu 的好氧 CH<sub>4</sub> 的生长约出现在 2.5 Ga,这与 GOE 之前预测的需氧生态系统存在的模型一致。

表 2 Cu 同位素作为示踪剂在古环境研究中的应用进展

Table 2 Progress in the application of Cu isotope as tracer in the study of palaeoenvironment

地质时代	记录样本	分馏机理	应用实例	文献
古元古代	黑色页岩	氧化风化作用	响应了 2.45~2.32 Ga 前的“大氧化事件”	[126]
古元古代	碳酸盐岩和泥岩	生物氧化还原作用	支持了依赖 Cu 的好氧 CH <sub>4</sub> 约在 2.5 Ga 出现的认识	[127]
中元古代	黑色页岩	氧化还原作用	评估了中元古代有机碳占总碳埋藏的比例	[128]
新太古代—古元古代	含铁建造	氧化还原作用	认为在含铁建造中不适用 Cu 同位素来重建太古宙—元古宙海洋和大气的氧化还原演化趋势	[129]
早寒武世	黑色页岩	氧化还原作用	支持了新元古代—寒武纪过渡期存在高氧作用的认识	[130]
早寒武世	黑色页岩	氧化还原作用	重建早寒武世黑色页岩形成的古海洋环境	[131]

Lv 等<sup>[128]</sup>报道了中国华北地区下马岭组黑色页岩中 Zn 同位素和 Cu 同位素数据,其自生组分中富集 Cu 的特征与现代海洋沉积物中生物自生 Cu 的特征相似,缺氧条件下沉积物的 Zn 同位素比值普遍高于碎屑沉积物,表明在同时期海洋中存在轻 Zn 输出,结合以往报道的 Mo 同位素数据,推断中元古代有机碳占总碳埋藏量的比例约为现今的 1/2。有机质的埋藏可能是由于大火成岩省的磷输入增加,初级生产力提高,刺激了假设的 1.4 Ga 的大气-海洋氧合作用。Ackerman 等<sup>[130]</sup>对捷克波西米亚地块 Teplá-Barrandian 单元的 2 个新元古界—寒武系黑色页岩组开展了 Cu、Zn、Cr 和 Re-Os 同位素组成的对比研究,结果表明,Cu、Zn 的输入受不同比例的富金属自生源和低金属陆源的控制。富金属黑色页岩中的自生 Cu 同位素( $\delta^{65}\text{Cu}$ )为 0.61‰ ± 0.34‰,与现代海洋中的值无明显差异,支持了从 0.56 Ga 开始 Cu 向海洋的输入增

加和新元古代—寒武纪过渡期的高氧作用。

除黑色页岩外,前寒武系因缺氧而广泛发育含铁建造。然而,Thibon 等<sup>[129]</sup>对新太古界—古元古界经典含铁建造的研究发现,与富 Fe 或 Mn 地层相比,富 Fe 地层明显是原生海洋 Cu 贫乏储层,且没有记录明显的 Cu 同位素分馏,因此认为含铁建造中 Cu 的稳定同位素组成不适合用于重建太古宙—元古宙海洋和大气的氧化还原演化趋势。2023 年,Ai 等<sup>[131]</sup>结合塔里木盆地寒武系玉尔吐斯组氧化还原敏感元素富集及 Cu 同位素变化特征,分析了早寒武世古海洋的氧化还原环境,认为 Cu 同位素偏负的原因为缺氧环境下硫化物的络合,推断早寒武世为缺氧环境且出现相对的缺氧—弱氧化—缺氧—弱氧化的沉积旋回。

#### 1.1.7 Zn 同位素

Zn 有 5 个稳定同位素:<sup>64</sup>Zn、<sup>66</sup>Zn、<sup>67</sup>Zn、<sup>68</sup>Zn 和 <sup>70</sup>Zn,研究中通常用  $\delta^{66/64}\text{Zn}$  表示 Zn 同位素组成。Zn

有  $Zn^0$  和  $Zn^{2+}$  两种价态,在自然界中主要以  $Zn^{2+}$  价态存在。 $Zn$  常存在于铁镁硅酸盐和铁氧化物等矿物中,岩石的风化作用使得部分  $Zn$  从固体相进入流体相,当被黏土矿物、Fe-Mn 氧化物、有机物吸附后可富集于沉积物中。在海洋体系中, $Zn$  是仅次于 Fe 的海洋生物必需的营养元素,在高营养盐、低叶绿素海区则是限制浮游生物生长和控制海洋初级生产力的主要因素之一,进而造成大气  $CO_2$  含量变化,影响全球氧气含量和海洋氧化水平<sup>[133]</sup>。自然界中  $Zn$  同位素( $\delta^{66}Zn$ )的变化较大(-5.44%~6.93%)<sup>[134]</sup>。与 Cu 同位素类似, $Zn$  同位素同样可揭示古海洋氧化还原环境与生命演化之间的关系及作为评价古生产力的有效指标,在油气地质理论与勘探领域极具应用潜力。

$Zn$  同位素分馏的主要过程包括矿物表面和生物表面的吸附过程、沉淀过程、生物活动过程。自然界中, $Zn$  与无机胶体之间的交换反应十分复杂。Bryan 等<sup>[135]</sup>、Juillot 等<sup>[136]</sup> 和 Pokrovsky 等<sup>[137]</sup> 通过实验定量研究了  $Zn$  在被针铁矿、赤铁矿等铁锰矿物吸附过程中的同位素分馏作用,结果表明,影响  $Zn$  同位素分馏的因素包括溶液的 pH 值和固体表面  $Zn$  络合物的结构,重的  $Zn$  同位素优先被吸附。Gélabert 等<sup>[138]</sup> 和 John 等<sup>[139]</sup> 通过藻类培养实验发现:藻类表面的  $Zn$  同位素组成比营养液更重,原因是  $Zn^{2+}$  在水溶液中形成  $Zn(H_2O)_6^{2+}$ ,当吸附至硅藻表面时,可与羟基等形成四配位化合物, $Zn-O$  键长变短、键能增加,重的  $Zn$  同位素因倾向富集于强化学键而吸附在藻类表面。Maréchal 等<sup>[140]</sup> 通过实验发现,在菱铁矿沉淀过程中,分馏系数( $\alpha$ )接近 1,且温度对其不产生明显的影响。硫化物的实验研究和实测结果<sup>[141-142]</sup> 均表明,硫化物

的结晶沉淀过程存在  $Zn$  同位素分馏,轻的  $Zn$  同位素优先在沉淀矿物中富集,而流体中则富集重的  $Zn$  同位素。与吸附作用不同,硅藻在生物活动中优先吸收轻的  $Zn$  同位素,从而产生  $Zn$  同位素分馏<sup>[143]</sup>。在现代海洋  $Zn$  同位素的质量守恒模型中<sup>[122,144]</sup>,深层海水的  $\delta^{66}Zn$  为 0.5‰,海洋  $Zn$  通量的输入主要包括河流输入( $\delta^{66}Zn$  为 0.33‰)和大气沉降( $\delta^{66}Zn$  为 0.24‰),海底热液在现阶段的研究并不十分清晰;输出主要为氧化沉积物(Fe-Mn 氧化物, $\delta^{66}Zn$  为 0.90‰)和缺氧富有机质沉积物( $\delta^{66}Zn$  为 -0.09‰)。

$Zn$  是一种重要的生命必需的微量元素,海水中的  $Zn$  含量因海洋“生物泵”作用在深度上呈梯度变化。已有研究对地质样品中的  $Zn$  同位素组成与海洋初级生产力之间的关系展开了论证<sup>[133,144-145]</sup>,记录样本主要包括深海铁锰结核和碳酸盐岩。现代大洋中铁锰结核的  $Zn$  同位素分析结果显示, $Zn$  同位素变化呈全球分带的规律,且其变化与  $Zn$  含量无关,而与海洋初级生产力相对应<sup>[145]</sup>。Pichat 等<sup>[133]</sup> 研究了太平洋深海钻孔中近 175 ka 的碳酸盐岩组分的  $Zn$  同位素组成,通过 O 同位素指示冰期和间冰期后,发现  $\delta^{66}Zn$  值从冰期到间冰期发生正漂移,造成这种现象的原因推测为海洋初级生产力的浮动。随着冰期与间冰期的交替变换,海洋的温流循环改变了营养盐等物质的分布,从而影响了海洋生产力。冰期和间冰期的周期变化被 O 同位素所记录,随之变化的初级生产力则被对其敏感的  $Zn$  同位素所记录。以上研究均表明,海洋铁锰结核和碳酸盐岩的  $Zn$  同位素组成有望成为记录海洋生产力变化的潜力指标。 $Zn$  同位素在古环境研究中的示踪应用进展<sup>[131,143,146-151]</sup> 总结于表 3。

表 3  $Zn$  同位素作为示踪剂在古环境研究中的应用进展

Table 3 Progress in the application of  $Zn$  isotope as tracer in the study of palaeoenvironment

地质时代	记录样本	分馏机理	应用实例	文献
新元古代	碳酸盐岩	生物过程	冰期事件之后海洋的生产力状态恢复	[146]
新元古代末期	碳酸盐岩	生物过程	反映了海洋表面初级生产力的变化	[143]
埃迪卡拉纪	碳酸盐岩	吸附过程		
新元古代晚期	碳酸盐岩	吸附过程	限定了埃迪卡拉纪早期陆源输入的营养物质如 P 元素等的变化过程	[147-148]
埃迪卡拉纪	碳酸盐岩	吸附过程		
泥盆纪	碳酸盐岩	吸附过程	限定了晚泥盆世 Frasnian-Famennian 期生物大灭绝事件陆源风化加强而海洋输入增加的现象	[149]
二叠纪—三叠纪	碳酸盐岩	生物过程 吸附过程	指示了火山爆发事件带来大量陆源物质的轻 $Zn$ 同位素输入和初级生产力的恢复	[150]
白垩纪	碳酸盐岩	吸附过程	指示了岩浆 $Zn$ 的输入、富有机质沉积物中 $Zn$ 埋藏比例及在海底再氧化过程中先期埋藏的 $Zn$ 释放	[151]
早寒武世	黑色页岩	生物过程	反映了海洋表面初级生产力的变化	[131]

Kunzmann 等<sup>[146]</sup> 分析了记录在碳酸盐岩样本中的新元古代“雪球事件”后  $Zn$  同位素组成的变化,并利用  $Zn$  同位素表征了冰期后的古海洋生产力状态。

在退冰期,随着海洋初级生产力的快速恢复,海洋中的浮游藻类生物大量吸收轻的  $Zn$  同位素,使得海水中的  $Zn$  同位素值偏重,并被记录于白云岩中,其中,轻

的 Zn 同位素代表了冰期后强烈风化作用输入的亏损  $\delta^{66}\text{Zn}$ 。John 等<sup>[143]</sup>对南澳大利亚埃迪卡拉系 Nuccaleena 组盖帽碳酸盐岩的 Zn 同位素和 Cd 同位素组成进行了测定,重新对盖帽碳酸盐岩的 Zn 同位素进行解释后认为,Zn 同位素分馏不能归因于以往的生物中轻的 Zn 同位素的埋藏,也没有发生在硫化物的去除 Zn 的过程中,而是发生在有机质清除 Zn 的过程中,有机质来源于冰川消退期生长在海洋表面的初级生产者。Ai 等<sup>[131]</sup>对塔里木盆地寒武系玉尔吐斯组的 Zn 同位素组成的分析表明,Zn 同位素整体呈增大的趋势指示了初级生产力的逐渐恢复,造成了有机质埋藏率的增加。

Zn 同位素组成的变化也可示踪古海洋的氧化还原条件的改变。约 94 Ma 前,在晚白垩世的“海洋缺氧事件 2”(OAE2)期间,全球古环境和地球化学发生重大变化,富有机质页岩广泛沉积,海洋中输入养分的增加是产生和维持有机质高埋藏率的关键。Sweere 等<sup>[151]</sup>以 OAE2 期间的碳酸盐岩为记录样本开展了 Zn 同位素组成研究,结果表明,低 Zn 同位素值的漂移可能与岩浆 Zn 的输入、Zn 埋在富有机质沉积物中的比例变化,以及在 OAE2 期间广泛的海底再氧化过程中先期埋藏的 Zn 释放有关。

火山事件和陆源输入也是改变海洋环境的重要因素。Liu 等<sup>[150]</sup>通过测定二叠系—三叠系碳酸盐岩的 Zn 同位素组成发现,在二叠纪末期生物大灭绝事件前约 35 ka 呈现出 0.5‰ 的 Zn 同位素负漂移,同时伴随着 Zn 含量的增高,这指示火山爆发事件带来大量陆源物质的轻 Zn 同位素输入。而在生物灭绝后约 360 ka, Zn 同位素发生 1.0‰ 的正漂移,原因是海洋初级生产力迅速恢复,生物优先吸收轻的 Zn 同位素及海洋缺氧共同造成了 Zn 同位素正漂移。Wang 等<sup>[149]</sup>以晚泥盆世 Frasnian-Famennian 期(372 Ma)生命大灭绝事件前后的碳酸盐岩为记录样本,结合 Zn 同位素和放射性 Sr 同位素研究发现,在生物大灭绝事件前同样有明显的陆源风化作用加强、海洋 Zn 同位素输入增加的现象。Fan 等<sup>[147]</sup>和 Yan 等<sup>[148]</sup>对埃迪卡拉系碳酸盐岩中 Zn 同位素组成的研究很好地限定了埃迪卡拉纪早期陆源输入的营养物质(如 P 等)的变化过程。

#### 1.1.8 Li 同位素

Li 是非常规同位素家族中质子数最小的金属元素,有 2 个稳定同位素: $^6\text{Li}$  和  $^7\text{Li}$ ,其丰度占比分别为 7.59% 和 92.41%<sup>[152]</sup>,二者之间高达 16.7% 的质量差使其在自然界中存在显著分馏。得益于快速高精度的测试方法和不同地质储库中 Li 同位素组成的巨大差异(-20‰~40‰),目前 Li 同位素的应用领域涵盖了

从地表风化过程到地幔流体-矿物之间的相互作用,其中,表生风化作用与石油地质学密切相关。地质历史时期有机碳的埋藏是烃源岩形成的关键因素,大陆硅酸盐的风化强度可控制古海洋中营养物质的输入通量,继而影响海洋生产力,最终作用于有机碳埋藏及烃源岩发育。

岩石的化学风化作用主要涵盖 2 个方面,包括原生矿物的溶解和次生矿物的形成。由于风化作用发生在温度较低的表生环境下,因此原生矿物的溶解不易发生 Li 同位素分馏。在次生矿物生成过程中,溶解态的  $\text{Li}^+$  或形成水合物  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ,或代替  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等离子进入次生矿物晶格。由于重的 Li 同位素会优先耦合具有高键能的低配位化合物,因此  $^7\text{Li}$  优先进入水体(四配位),而  $^6\text{Li}$  则被留存在次生矿物中(六配位)<sup>[153]</sup>。除了次生矿物的生成过程外,矿物对 Li 的吸附作用也可能是 Li 同位素分馏的原因。实验表明,三水铝石和黏土矿物对 Li 的吸附过程存在明显的 Li 同位素分馏<sup>[154]</sup>,其优先吸附轻的 Li 同位素。

基于上述研究,Bouchez 等<sup>[155]</sup>建立了风化过程中 Li 同位素的稳态分馏模型。该模型包含 2 个不同阶段:初始阶段从矿物开始溶解到全部溶解,该过程中 Li 同位素不发生分馏;第 2 阶段,次生矿物形成或吸附使得 Li 同位素分馏明显,轻的  $^6\text{Li}$  倾向于与固相结合,导致流体相中富集重的 Li 同位素<sup>[156]</sup>。分馏作用的大小取决于风化作用的强度。对于河流中的溶解态 Li 同位素,当风化作用强度极高时,次生矿物因与水体接触时间较长而充分反应,继而再次溶解,轻的 Li 同位素从次生矿物中得以释放,导致低的 Li 同位素组成;当风化作用强度极低时,物理剥蚀率较大,被剥蚀的物质缺少足够的时间溶解, Li 同位素不发生分馏作用,对应稳态分馏模型的初始阶段;而在稳定的中等风化作用强度下, Li 同位素可经历完整的 2 个阶段,导致明显的 Li 同位素分馏。对于河流中的颗粒态 Li 同位素,风化作用强度与 Li 同位素的组成呈反比。综上所述,大陆硅酸盐岩的风化作用强度越强,河流域的 Li 同位素组成越轻。

现代海水中的 Li 同位素组成约为 31‰,海洋 Li 通量的输入主要来自河水溶解 Li(Li 同位素组成平均约为 23‰)、洋中脊热液流体(Li 同位素组成平均约为 7‰)和俯冲回流(Li 同位素组成平均约为 22‰);输出主要为反风化作用下洋中脊玄武岩蚀变和自生黏土矿物的形成(Li 同位素组成平均约为 15‰),其被认为是造成海洋中 Li 同位素组成大于输入端 Li 同位素组成的原因<sup>[157]</sup>。在地质历史中,任何阶段 Li 输入和输出的变化都会导致海水中 Li 同位素组成的变化。Li 在海水

中为保守元素,停留时间约为 1 Ma,长于在海水中的混合时间(1~2 ka),因此可用古海水的记录来示踪表生风化作用及其带来的气候改变,分析古环境与生物的协同演化。

相较于其他元素,例如放射性元素 Sr 受海相碳酸盐影响,Os 受氧化还原环境影响,稳定同位素 Mg、Ca、Si 等受生物过程影响,Li 因具有分馏程度大、高度富集于硅酸盐岩、氧化还原价态单一、不受生物过程干扰等关键优势<sup>[158-159]</sup>,成为示踪大陆硅酸盐风化作用的绝佳指标。在海相碳酸盐岩中,Li 同位素的分馏作用相对稳定且在沉淀并进入碳酸盐岩的过程中具有对温度和盐度等因素不敏感的特点,使其在记录地史时期环境演化方面具有独到的优势<sup>[160]</sup>。近年来,碳酸盐岩中的 Li 同位素多被用于研究地质历史时期重大的气候变化事件<sup>[160-164]</sup>(表 4)。Kalderon-Asael 等<sup>[161]</sup>通过分析全球超百个地层单元中海相碳酸盐岩的 Li 同位素组成,建立了从 3 Ga 年前至今的海水 Li 同位素可靠记录。海水中  $\delta^7\text{Li}$  值随时间的变化表明,黏土矿物的形成方式在整个地球历史上发生了重大变化,

表现为陆地上生成的黏土矿物逐渐增加,而海洋中形成的黏土矿物逐渐减少,该转变很可能是因植物等生物在海洋和陆地上的大量出现并逐渐占据数量优势所致。在海相碳酸盐岩和碎屑页岩中发现的约 -3‰ 的 Li 同位素偏移佐证了风化侵蚀作用在古新世—始新世极热期(PETM,约在 55.9 Ma)加剧<sup>[162]</sup>。在二叠纪—三叠纪生物灭绝事件前后,海水的 Li 同位素组成有显著的负漂移,这反映了由西伯利亚大火成岩省喷发导致的全球变暖和酸雨引起的大陆风化作用显著增强,可能导致海洋富营养化、缺氧、酸化和生态扰动,最终导致在二叠纪末期发生大灭绝事件<sup>[163]</sup>。Lechler 等<sup>[164]</sup>和 von Strandmann 等<sup>[160]</sup>均通过碳酸盐岩中的 Li 同位素示踪了海洋缺氧事件(OAE1,120 Ma;OAE2,93.5 Ma)。大量  $\text{CO}_2$  进入大气所导致的温度突然上升通常被认为是海洋缺氧事件(OAEs)的主要触发因素。全球变暖引发大陆风化作用加剧和水循环加速,向沿海地区输送更多的营养物质,刺激了生物生产力,因此 Li 同位素的负漂移可表征海洋缺氧事件,其与 C 同位素负偏移所指示的特征相一致。

表 4 Li 同位素作为示踪剂在古环境研究中的应用进展

Table 4 Progress in the application of Li isotope as tracer in the study of palaeoenvironment

地质时代	记录样本	分馏机理	应用领域	文献
自 3 Ga 至今	碳酸盐岩	矿物形成或吸附	示踪风化强度	[161-162]
古近纪	碎屑岩	矿物形成或吸附		
二叠纪	碳酸盐岩	矿物形成或吸附	示踪生物灭绝事件	[163]
白垩纪	碳酸盐岩	矿物形成或吸附	示踪海洋缺氧事件	[160,164]

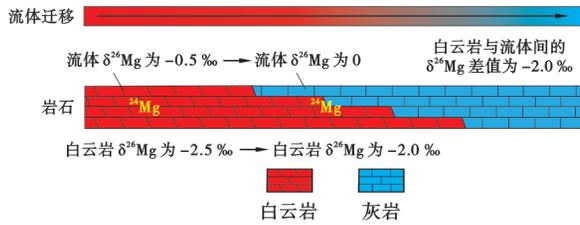
### 1.1.9 Mg 同位素

碳酸盐岩储层具有丰富的油气资源,其储量占全球油气储量的 50%,产量占 60%,而其中白云岩储层的产量占比约高达 50%<sup>[165-166]</sup>。由于白云岩的成因存在争议,对白云岩储层的预测具有很大的不确定性,因此对白云岩成因开展研究有着非常重要的理论和实际意义<sup>[167-168]</sup>。Mg 同位素是白云石化流体的直接示踪剂,可有效示踪富  $\text{Mg}^{2+}$  来源及流体迁移规律,在研究白云石化的流体性质<sup>[169]</sup>、流体来源<sup>[170]</sup>及白云岩形成机理<sup>[171-173]</sup>方面具有显著的优势。

首先,白云岩中含有丰富的 Mg 元素可供实验分析,且白云岩的 Mg 同位素受成岩作用影响较小,能够较好地保留原始的地球化学信息<sup>[174]</sup>;其次,在地表低温环境下,白云石形成过程中 Mg 同位素表现出的显著分馏效应可指示白云石化过程中 Mg 的来源<sup>[175-176]</sup>;再者,Mg 元素是构成白云岩的核心元素<sup>[177]</sup>,直接参与了白云岩形成的全过程,白云石化过程中 Mg 同位素发生分馏<sup>[178-180]</sup>,轻的 Mg 同位素( $^{24}\text{Mg}$ )优先进入白云石晶格,促使迁移流体中的 Mg 同位素( $\delta^{26}\text{Mg}$ )值

在瑞利分馏作用下沿流体流动方向逐渐变重<sup>[181-183]</sup>。倘若白云岩的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值具有空间梯度变化,那么  $\delta^{26}\text{Mg}$  值的波动过程可用于确定白云石化过程中富 Mg 流体的来源和流体流动方向<sup>[184-185]</sup>。

Mg 同位素示踪白云石化流体迁移规律的具体原理为:Mg 元素是构成白云岩的核心元素,直接参与了白云岩形成的全过程。在交代白云石化过程中,沿着富 Mg 流体的迁移方向,伴随着富含  $\text{Mg}^{2+}$  的流体置换灰岩中的  $\text{Ca}^{2+}$ ,轻的 Mg 同位素( $^{24}\text{Mg}$ )会优先进入白云石晶格,而富 Mg 流体中的 Mg 同位素( $\delta^{26}\text{Mg}$ )会逐渐变重<sup>[186]</sup>。使用 -2.0‰ 作为白云岩与流体之间的分馏系数(即白云岩与流体中的  $\delta^{26}\text{Mg}$  之差),该分馏系数主要适用于近地表成岩环境下形成的白云岩,而在较高温度下的深埋成岩体系中,则使用更小的分馏系数<sup>[180]</sup>。沿着富 Mg 流体的迁移方向,流体的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值会逐渐增大,当分馏系数保持在 -2.0‰ 时,白云岩中的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值会逐渐变大,故白云岩  $\delta^{26}\text{Mg}$  值逐渐增大的方向代表了富 Mg 流体的来源和流体的流动方向(图 5)。



注:白云石化过程中白云石化流体和白云岩的 Mg 同位素组成沿流体迁移路径逐渐富集。

图 5 Mg 同位素示踪白云石化过程中流体迁移的动态模型  
Fig. 5 Dynamic model of fluid migration during dolomitization traced by Mg isotope

李茜等<sup>[172]</sup>利用  $\delta^{26}\text{Mg}$  对四川盆地洗象池组白云岩进行了示踪,建立了 3 种不同白云石化过程的模式: $\delta^{26}\text{Mg}$  向下变重——近源渗透回流白云石化模式<sup>[187]</sup> [图 6(a)]、 $\delta^{26}\text{Mg}$  向下不变——远源渗透回流白云石化模式 [图 6(b)] 和  $\delta^{26}\text{Mg}$  向下变轻——萨布哈白云石化模式 [图 6(c)], 并将洗象池组白云岩的  $\delta^{26}\text{Mg}$  与地层旋回叠置,发现  $\delta^{26}\text{Mg}$  的转折点无论是数值还是地层趋势均与沉积旋回的界面一致,即  $\delta^{26}\text{Mg}$  的变化趋势与沉积旋回存在耦合关系。李茜等<sup>[172]</sup>认为洗象池组白云岩的形成主要受控于海平面的变迁;海平面较低时,主要发生近地表萨布哈(或蒸发)白云石化作用;海平面上升时,主要

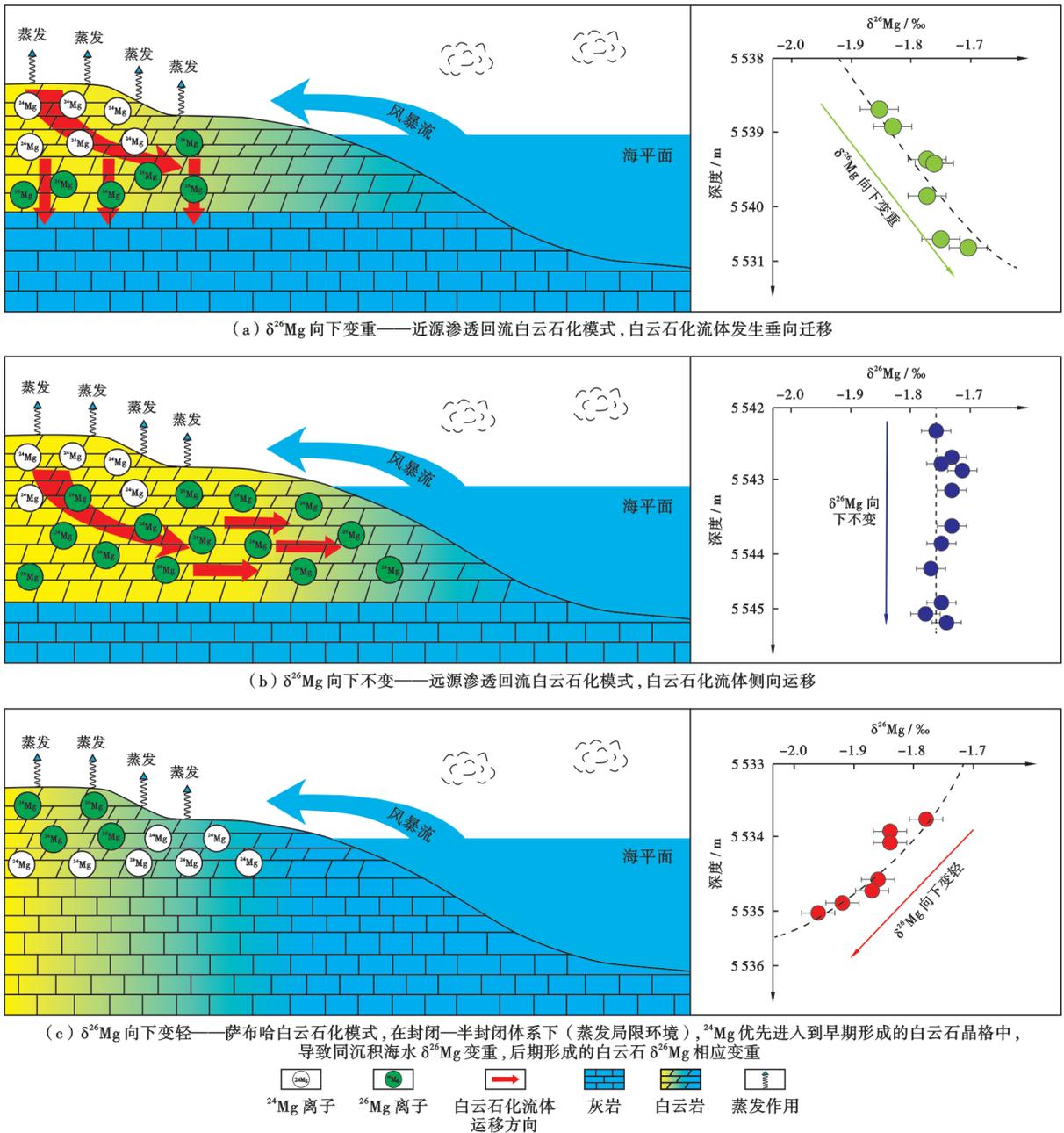


图 6 不同白云石化过程中 Mg 同位素的变化趋势(据文献<sup>[187]</sup>修改)

Fig. 6 Variation trends of Mg isotopes in different dolomitization processes

发生渗透回流白云石化作用;近源渗透回流白云石化作用阶段,白云石化流体从旋回顶部流向底部,有利于形成厚层状白云岩;远源渗透回流白云石化作用阶段,白云石化流体进行横向迁移,有利于形成大规模展布的白云岩。

值得注意的是,李茜等<sup>[172]</sup>建立的3种不同白云石化过程的模式主要针对早期的白云石化过程,并未涉及埋藏期白云岩的成因分析。李茜等<sup>[173]</sup>对塔里木盆地鹰山组的研究发现,埋藏期白云石化过程中 $\delta^{26}\text{Mg}$ 在垂向上不符合向下变重、向下变轻或向下不变的趋势,而是通常呈波动变化,这种波动可能是由于地层遭受了埋藏压实作用,赋存在孔隙空间内的富Mg流体

在压力作用下通过晶间孔隙和构造裂缝进行层内运移,孔隙内的流体不同于准同生期海水,具有不均一性,导致 $\delta^{26}\text{Mg}$ 在垂向上发生波动。

对不同时代及类型的白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 进行统计分析显示,白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 整体上分布在 $-3.25\text{‰} \sim -0.38\text{‰}$ ,变化幅度约为 $3\text{‰}$ <sup>[171,176]</sup>。新生代白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 $-3.46\text{‰} \sim -0.38\text{‰}$ ;中生代白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 $-2.49\text{‰} \sim -0.45\text{‰}$ ;古生代白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 $-3.25\text{‰} \sim -0.55\text{‰}$ ;前寒武纪白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 $-3.02\text{‰} \sim -0.50\text{‰}$ 。 $\delta^{26}\text{Mg}$ 与白云岩的形成时代及类型无明显相关性<sup>[170-174,177-179,181,183-184,186-210]</sup>(图7)。

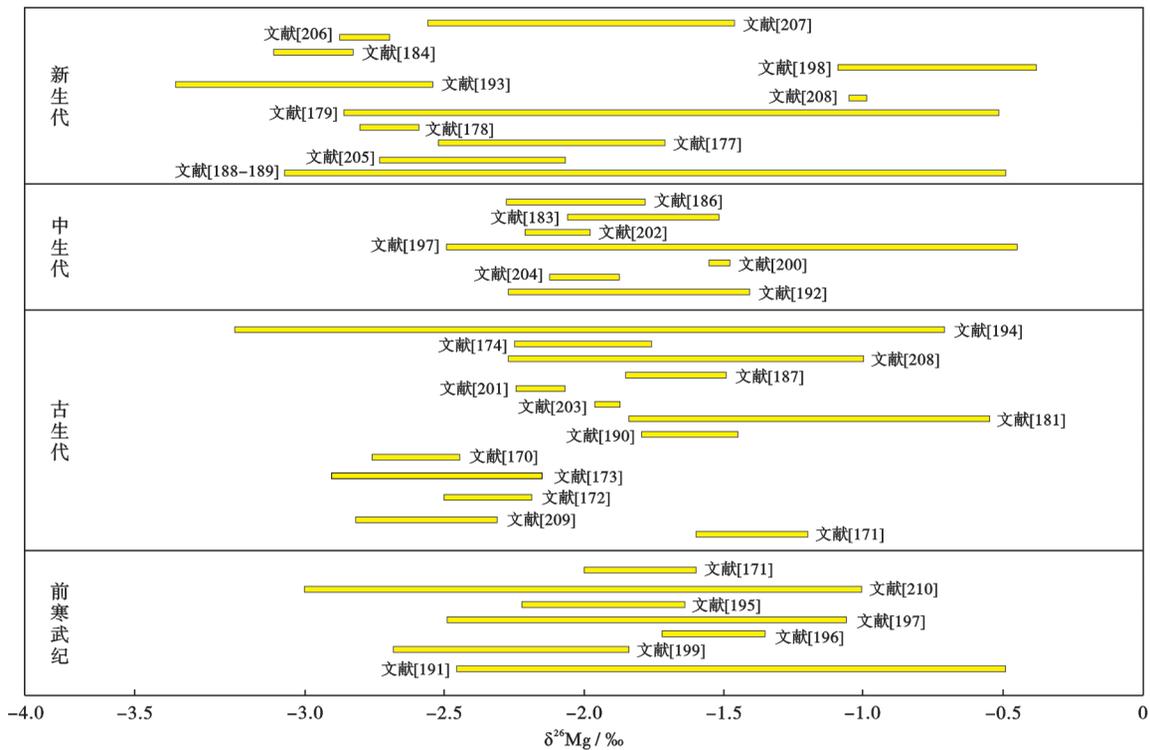


图7 不同时代白云岩的Mg同位素组成(数据来源于文献<sup>[170-174,177-179,181,183-184,186-210]</sup>)

Fig. 7 Mg isotopic composition of dolomite in different ages

#### 1.1.10 V同位素

V在元素周期表中位于第4周期第5副族,在自然界中呈多价态( $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 及 $\text{V}^{2+}$ 等),是重要的过渡金属元素<sup>[211]</sup>。V有2个稳定同位素,即 $^{50}\text{V}$ 和 $^{51}\text{V}$ ,其丰度占比分别为0.24%和99.76%。中国已建立高效的V分离纯化流程,且拥有国际较高的测试精度<sup>[212]</sup>。氧化环境下,V主要以钒酸根形式溶于水体中,极易被铁氧化物、锰(氢)氧化物和黏土矿物吸附<sup>[213]</sup>;在还原条件下,V通常呈 $\text{V}^{3+}$ 存在于磁铁矿等铁氧化物中,也常以多价态存在于钒酸盐( $\text{V}^{5+}$ )、硫化物( $\text{V}^{4+}$ )、硅酸盐( $\text{V}^{3+}$ 或 $\text{V}^{4+}$ )及磷酸盐(如磷钙钒矿, $\text{V}^{5+}$ )中<sup>[214]</sup>。V在原油、沥青、沥青砂及黑色页岩<sup>[214-215]</sup>中也有富集。基于V的多价态性质及在各类样品中的

富集状态,V同位素可用于恢复古海洋的氧化还原状态和原油形成过程,因此V同位素的研究在石油地质学中有广阔的应用前景。

上白垩统海相石油沥青质样品的V同位素丰度分析结果显示,海相石油沥青质的 $^{50}\text{V}$ 同位素丰度比无机来源的 $^{50}\text{V}$ 同位素丰度高出3.5%<sup>[216]</sup>,推测石油沥青质中V的最终来源可能是溶于海水中的V离子(如 $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ 形式),V同位素发生分异的原因可能是烃源岩干酪根在成岩演化过程中受到地球化学反应的影响,也可能是成岩之前的原始海洋生物作用。而石油沥青质中的 $^{50}\text{V}$ 同位素丰度与烃源岩干酪根中相似,说明二者当中的V具有相同或相似且固定的海相生物来源。烃源岩干酪根及伴生石油沥青质的V同

位素组成可用于油-源对比。Ventura 等<sup>[215]</sup>对来自不同地质时代、不同烃源岩的原油测定了 V 同位素( $\delta^{51}\text{V}$ )组成,碳酸盐岩、硅质碎屑岩的  $\delta^{51}\text{V}$  与 V 浓度的投点分布差别明显,这说明  $\delta^{51}\text{V}$  或由烃源岩继承而来,或在成岩早期伴随金属元素富集堆积而来。Gao 等<sup>[39]</sup>研究发现,随着成熟度增加,同成因非生物降解原油中的  $\delta^{51}\text{V}$  和 V 浓度都会降低,原因可能是在脱金属化过程中会优先失去  $\delta^{51}\text{V}$ ,或在新形成的 V 有机金属化合物中加入了  $\delta^{51}\text{V}$ ,同时,温度变化也可能引起同位素分馏。另外, $\delta^{51}\text{V}$  与  $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$  二者之间具有一定相关关系,可能反映沉积环境的氧化还原条件。Fan 等<sup>[217]</sup>应用 V 同位素作为古氧化还原指标重建了埃迪卡拉纪晚期全球海水的 V 同位素组成,该时期海水的 V 同位素组成比现今轻得多,证明陆架地区存在广泛的缺氧条件。

## 1.2 卤族等其他同位素

### 1.2.1 卤族元素及其同位素

在具有地球化学意义的卤素元素(F、Cl、Br 和 I)中,只有 Cl 和 Br 有 2 种稳定同位素。Cl 的同位素共计 24 种,其中稳定同位素仅由  $^{35}\text{Cl}$  和  $^{37}\text{Cl}$  组成,二者的比例约为 3 : 1<sup>[218]</sup>。Cl 在自然环境中大多以氯离子( $\text{Cl}^-$ )形式存在,这意味着氯参与氧化还原反应是非常有限的。针对 Cl 元素,国际公认的标准是海水的 Cl 同位素比率[以标准海洋氯化物(SMOC)<sup>[219]</sup>为标样]。迄今为止,报道的自然界中 Cl 同位素的分馏机制多样,主要包括:盐类从水溶液中析出结晶发生的平衡分馏<sup>[220]</sup>;由于轻的 Cl 同位素具有较高的平移速度,Cl 同位素沿浓度梯度扩散而发生的不平衡分馏<sup>[221-222]</sup>;受带负电荷膜控制的离子过滤分馏(常在 Cl 同位素为负值的孔隙流体中发挥作用)<sup>[222]</sup>;火山脱气过程中 Cl 损失造成的分馏<sup>[221]</sup>;有机质降解、水-岩反应、变质作用和蛇纹石化等化学过程造成的分馏<sup>[223-224]</sup>。

Br 和 Cl 元素具有相似的化学性质,但在同位素地球化学上却显示出显著的差异。资料显示,其差异原因来源于几个方面:氧化还原行为差异,Br 比 Cl 更容易氧化;离子半径差异,Br 离子半径比 Cl 离子半径略大;动力学效应差异,Br 比 Cl 重,因此扩散速度较慢<sup>[225-226]</sup>。

Br 由  $^{79}\text{Br}$  和  $^{81}\text{Br}$  两个同位素组成,其同位素丰度大致相同,国际公认的标准是海水的 Br 同位素比率[以标准海洋溴化物(SMOB)<sup>[227]</sup>为标样]。理论研究表明,Br 同位素的分馏因子远小于 Cl 同位素的分馏因子,但在理想条件下,Br 同位素的历史变化范围明显大于 Cl 同位素的变化范围<sup>[221,225]</sup>。

卤族稳定同位素(尤其是 Cl)高精度分析技术的不断完善使得识别天然样品中相对较小的 Cl 同位

素( $\delta^{37}\text{Cl}$ )变化成为可能。地球物质的  $\delta^{37}\text{Cl}$  值为  $-7.7\text{‰} \sim 12.0\text{‰}$ 。与其他指标结合,Cl 同位素地球化学特征的地质应用包括:有效指示钾盐矿床远景区,评估示踪地下水的来源和演化路径,示踪污染物源区和量化生物修复,探究矿化流体来源,指示行星演化、岩浆海洋脱气等过程<sup>[224,228]</sup>。其中,对油气研究最有价值和启发的是卤族同位素在蒸发岩中的应用。蒸发岩层系不仅富含矿产资源,还记录了沉积期的古环境、古气候和古海洋条件等信息,同时蒸发岩-碳酸盐岩共生体系在油气的生成、运移、保存和圈闭过程中也发挥着重要作用,如塔中隆起以中寒武统蒸发岩作为重要封盖层,蒸发岩的封盖作用是寒武系盐下油气勘探成功的关键要素之一。目前,仅少量研究利用  $\delta^{37}\text{Cl}$  分析了古盐湖的水体来源和预测钾盐矿床<sup>[229-230]</sup>;未来,卤族同位素示踪技术在解决蒸发岩-白云岩共生体系成因方面的应用值得深入研究。此外,卤族元素(Cl、Br 和 I)的含量分析为白云石化的流体盐度分析和海水氧化还原条件示踪提供了新思路,也突出了卤族同位素在碳酸盐岩沉积和低温成岩环境重建方面的强大潜力<sup>[231-232]</sup>。

### 1.2.2 其他非金属元素及其同位素

除卤族同位素外,B、Si 和 Se 等非金属稳定同位素的研究也愈发被关注。其中,B 具有中等挥发性,属于高度不相容的亲石元素,极易随熔体和含水流体迁移。B 有  $^{10}\text{B}$  和  $^{11}\text{B}$  两个稳定同位素,其组成表述为  $\delta^{11}\text{B}$ ,代表样品中  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  比值相对于标样(NIST SRM 951)的千分偏差。地球的  $\delta^{11}\text{B}$  为  $-70\text{‰} \sim 60\text{‰}$ 。 $\delta^{11}\text{B}$  在地球科学多个领域的研究中具有极其广泛的示踪作用,包括盆地沉积环境<sup>[233]</sup>、古盐度和古海洋 pH 值<sup>[228,234]</sup>、成矿流体演化和蒸发岩海陆相成因<sup>[228]</sup>。

Si 有  $^{28}\text{Si}$ 、 $^{29}\text{Si}$  和  $^{30}\text{Si}$  共计 3 个天然稳定同位素, $\delta^{29}\text{Si}$  和  $\delta^{30}\text{Si}$  分别代表样品中的  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  和  $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  相对于标样(NBS-28)的千分偏差。由于在自然界只出现  $\text{Si}^{4+}$  价态,且主要形成 Si—O 键化合物,既无变价,又不形成气态,因此 Si 在自然界很难出现像 H、O、S、N 那样显著的同位素分馏。目前,对于 Si 同位素普遍认为存在交换平衡分馏和动力学分馏 2 种分馏机制<sup>[235-237]</sup>。由于 Si 的交换平衡分馏在自然界中不明显,因此 Si 在自然界主要发生动力学分馏,尤其是在低温环境下,Si 同位素在化学风化、生物活动、矿物的溶解沉淀过程中可发生显著分馏<sup>[238-240]</sup>。比如,矿物在溶解和沉淀过程中的分馏主要是流体中硅质的析出引起流体硅酸浓度的变化,导致 Si 同位素不同程度地分馏<sup>[236]</sup>。初始硅质的沉淀是由于流体的硅酸浓度较高而富集轻的 Si 同位素,最后硅质的沉淀是由于流体

较低的硅酸浓度和温度,通常富集重的 Si 同位素。Si 同位素的这一特性使其被应用到矿床学<sup>[241]</sup>、表生地质过程<sup>[242]</sup>、生物地球化学过程、地质古环境<sup>[243-244]</sup> 研究等多个方面。Si 同位素在石油地质学领域主要应用于储层流体示踪。塔里木盆地古城地区在奥陶系碳酸盐岩储层中钻遇厚层硅质岩,硅质岩记录了古生界一次重要的成岩流体事件。Zhu 等<sup>[166]</sup>对这一地区 SiO<sub>2</sub> 层中的 Si、O、Sr 同位素等开展了分析, SiO<sub>2</sub> 的  $\delta^{30}\text{Si}$  值为 1.29‰~3.50‰、 $\delta^{18}\text{O}$  值为 20.21‰~27.50‰,且具有异常高的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值(0.709~0.714),  $\delta^{30}\text{Si}$ — $\delta^{18}\text{O}$  同位素模型揭示硅质岩形成与低温热液流体活动有关, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值指示富 Si 流体有来自深部壳源的贡献;研究明确了古城地区深部热流体活跃,深部来源的 SiO<sub>2</sub> 热液沿断裂自下而上进入奥陶系储集层,充填孔隙并导致岩石致密化和储集性能变差, $\delta^{30}\text{Si}$  值与  $\delta^{18}\text{O}$  值的有序变化方向对富 Si 流体的运移路径具有指示作用;通过地震识别技术刻画出 SiO<sub>2</sub> 的空间分布特征,实现了钻井有效避开 SiO<sub>2</sub> 分布区间和层段,提高了钻井成功率<sup>[166]</sup>。富 Si 流体事件的 Si 同位素地球化学研究对深部储层预测和油气勘探具有重要的指示作用。

Se 有  $^{74}\text{Se}$ 、 $^{76}\text{Se}$ 、 $^{77}\text{Se}$ 、 $^{78}\text{Se}$ 、 $^{80}\text{Se}$  和  $^{82}\text{Se}$  共计 6 种天然稳定同位素,其稳定同位素组成常用  $\delta^{82/76}\text{Se}$  表示,代表样品中的  $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$  值相对于标样(NIST SRM 3149)的千分偏差,其研究主要应用于矿床与沉积环境氧化还原条件的探索<sup>[245-247]</sup>。整体上,这些非传统的非金属稳定同位素在石油地质学中的应用尚处在探索阶段,如何将其所反映的古海洋环境与生-储-盖层发育及油气运聚机制有机结合,任重而道远。

### 1.3 高维度稳定同位素

#### 1.3.1 团簇同位素

团簇同位素是指分子中具有 2 种或 2 种以上稀有同位素的同位素异数体,可以是同一种元素或不同种元素被取代,例如,在水分子的 2 个  $^1\text{H}$  和 1 个  $^{16}\text{O}$  中,只要有 2 个原子被其他同位素取代,即为团簇同位素,也称为多取代同位素异数体(multiply-substituted isotopologues)<sup>[248]</sup>。团簇同位素在同位素异数体中的相对丰度极小,仅为  $10^{-6}$  级别,因此在过往的传统稳定同位素地球化学中常被忽略。随着高分辨率高精度同位素质谱分析技术的发展,团簇同位素的测定成为现实。基于团簇同位素物理化学性质的差异,如在键振动频率、零点能、近红外吸收光谱等方面,团簇同位素被广泛应用于古地温重建<sup>[249-250]</sup>、天然气形成温度分析<sup>[251-252]</sup>、天然气成因与来源分析<sup>[253-254]</sup> 等,也应用于生物地球化学、环境地球化学、考古学及地球行星科

学等相关问题<sup>[255-256]</sup>。

传统的气相色谱-同位素比值质谱联用仪分析技术(Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry, GC-IRMS)可用于测定 CO<sub>2</sub> 分子的某些团簇同位素,但其低分辨率、高背景电流和法拉第杯固有的 Johnson 噪音会影响更大范围的团簇同位素测定<sup>[257]</sup>。而相对质量分辨率更高(10 000~100 000)的热电离(TIM)、电感耦合等离子体(ICP)和离子回旋共振(ion cyclotron resonance)搭载质谱仪等分析技术,由于精度相对较低(为  $10^{-4}$ )或无适合的电子轰击离子源(EI 源),所以无法区分团簇同位素。红外吸收光谱与核磁共振技术也由于低精度及其他因素无法被广泛应用。

目前,基于多接收热电离质谱仪(MC-TIMS)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和高分辨率同位素比质谱仪等仪器的改进,包括多离子计数、可移动收集器、可切换电流放大器、超高真空、双聚焦等技术,高分辨率、高丰度和高灵敏度的双聚焦稳定同位素质谱仪已被广泛应用于团簇同位素的测定工作。双聚焦稳定同位素质谱仪主要有 MAT 253 Ultra 型(Thermo Fisher Scientific 公司生产)和 Panorama 型(Nu Instruments 公司生产)2 种,二者运行的相对质量分辨率分别可达 27 000<sup>[257]</sup> 和 40 000<sup>[258]</sup>。在一些化合物的测定上, Panorama 型仪器呈现出更高的精度,如对甲烷团簇同位素的测量精度为  $\pm 1.0\%$ ,而 MAT 253 Ultra 型仪器的测量精度为  $\pm 1.5\%$ 。采用这 2 种高分辨率、高精度测试仪器可对甲烷/乙烷等烃类分子、CO<sub>2</sub> 分子中的  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  和  $^{18}\text{O}/^{17}\text{O}$  等碎片离子、N<sub>2</sub>O 同位素异数体、惰性气体等挥发性和半挥发性分析物进行测定,其中, Panorama 型仪器仍以气体样品分析为主。目前,在油气地质学领域, MAT 253 Ultra 型仪器、Panorama 型仪器及其他一些分析技术多被应用于碳酸盐团簇同位素和甲烷团簇同位素研究,并取得了一系列丰硕的成果。

团簇同位素的应用基于同位素异数体之间的取代,受控于分子的热力学稳定性和分子受动力学控制的反应速率<sup>[259-260]</sup>。化学键中重同位素代替轻同位素时会降低化学键的振动频率,从而降低其零点能,双取代重同位素降低的振动能比单取代重同位素降低的振动能大两倍以上,而这里的量化标准是基于可观测的焓变与熵变进行解释的,即团簇同位素的取代受热力学影响,又称为热力学驱动力(thermodynamic driving force)<sup>[248]</sup>。在热力学驱动力影响下形成的同位素组成差异与温度之间的函数关系则成为稳定同位素地球化学研究的奠基石<sup>[261]</sup>,也是团簇同位素和分子内特

定位置同位素等测试技术得以发展的理论基础。

碳酸盐团簇同位素的测定一般是通过磷酸解碳酸盐生成  $\text{CO}_2$ , 而后利用高分辨率稳定同位素质谱仪测量同位素异数体  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  的信号值, 由于其质量数为 47, 通常以  $\Delta_{47}$  值表示和量化  $\text{CO}_2$  团簇同位素组成<sup>[248]</sup>。碳酸盐  $\Delta_{47}$  温度计基于均质同位素交换平衡建立, 其测量值仅与碳酸盐的形成温度有关, 排除了碳酸盐生长水体内同位素组成的干扰<sup>[262]</sup>, 因此受到大量关注, 并在过去 10 多年(2009—2022 年)里迅速发展, 尤其是自 MAT 253 型稳定同位素质谱仪分析技术发展以来。Schauble 等<sup>[263]</sup> 借助该技术建立了碳酸盐矿物形成温度与团簇同位素之间的联系; Wang 等<sup>[264]</sup>、Ghosh 等<sup>[265]</sup> 和 Eiler<sup>[248]</sup> 对  $\Delta_{47}$  与温度之间的理论表达式给予了更为精确和更大温度范围的定义。学者们以珊瑚、石笋、土壤、湖泊碳酸盐等为对象对古温度重建、古气候研究、生物灭绝事件、古高程重建(地壳隆升)、碳酸盐成岩环境和成岩作用、沉积盆地热演化历史和全球变化等相关问题进行了广泛研究<sup>[249, 266-267]</sup>。

$\text{CH}_4$  团簇同位素技术的应用始于热成因和生物成因  $\text{CH}_4$  形成温度的研究<sup>[251]</sup>。基于质量数为 18 的 2 种  $\text{CH}_4$  同位素异数体 ( $^{13}\text{CH}_3\text{D}$  和  $^{12}\text{CH}_2\text{D}_2$ ) 相对于随机分布状态  $\text{CH}_4$  团簇同位素的丰度 ( $\Delta_{18}$  值) 进行分析, 结果显示, 2 种成因  $\text{CH}_4$  的形成温度分别为  $157\sim 221\text{ }^\circ\text{C}$  和  $< 50\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[251]</sup>。Stopler 等<sup>[253]</sup> 进一步讨论了  $\text{CH}_4$  团簇同位素地质温度计在生物成因与热成因混合气方面的应用, 并根据形成温度区分了不同成因  $\text{CH}_4$  的来源和比例。中国学者也对此开展了进一步的研究, Shuai 等<sup>[254]</sup> 通过  $\text{CH}_4$  团簇同位素技术研究驳斥了松辽盆地天然气岩浆成因的说法, 天然气的形成温度 ( $167\sim 213\text{ }^\circ\text{C}$ ) 表明其为热成因, 天然气来源于过成熟烃源岩在高温埋藏条件下有机质的变质作用, 也可能存在非生物成因。Cai 等<sup>[268]</sup> 报道了生物  $\text{CH}_4$  的存在及其在低温下被 Mn 氧化物氧化, 所生成的极贫  $\delta^{13}\text{C}$  和富 Mn 方解石中具有高的  $\Delta_{47}$  值。 $\text{CH}_4$  团簇同位素潜在的应用还需要考虑同位素交换反应是否平衡, 这不仅体现在模拟实验中, 也存在于地质条件下<sup>[252, 269-270]</sup>。此外,  $\text{CH}_4$  团簇同位素可对天然气形成机制提供新的证据<sup>[271-273]</sup>。

### 1.3.2 三氧同位素

三氧同位素指标是基于 O 元素的 3 种同位素 ( $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$  和  $^{18}\text{O}$ ) 得到的高维度指标。由于  $\delta^{18}\text{O}$  与  $\delta^{17}\text{O}$  之间的质量分馏关系在不同物理、化学和生物过程中有微小的差别, 导致其 O 同位素组成并非落在一条固定的线上, 而是常常呈现出与期望的质量相关分馏关系线之间存在微小偏差, 这种差异被命名为 O 同位素异

常 ( $^{17}\text{O}$  异常)。 $^{17}\text{O}$  异常可用来指示物质的 O 同位素组成偏离期望分馏线的程度, 在本质上是  $^{17}\text{O}$  和  $^{18}\text{O}$  两种同位素之间的分馏关系偏离了参照的质量相关分馏线。目前, 一般使用  $\Delta^{17}\text{O}$  来表示不同物质的 O 同位素异常, 常用的  $\Delta^{17}\text{O}$  的计算式<sup>[274-275]</sup> 为:

$$\Delta^{17}\text{O} = (\delta^{17}\text{O} - \lambda \times \delta^{18}\text{O}) \times 1000 \quad (1)$$

其中

$$\delta^{17}\text{O} = 1000 \times \ln(1 + \delta^{17}\text{O}/1000) \quad (2)$$

$$\delta^{18}\text{O} = 1000 \times \ln(1 + \delta^{18}\text{O}/1000) \quad (3)$$

$\lambda$  表示三氧同位素组成中  $\delta^{17}\text{O}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  的期望斜率。理论上, 地球上不同物质的  $\lambda$  值介于  $0.50\sim 0.53$ 。在不同物理、化学和生物过程中,  $\lambda$  值并非一成不变, 而是在  $0.52$  附近的一定范围内变化<sup>[275]</sup>。

近年来, 在碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、硅酸盐及不同形态的水等含氧物质中, 三氧同位素指标的高精度测试技术均逐步趋于成熟。在此基础上, 三氧同位素指标在众多地质载体中均得到了不同程度的尝试应用, 为相关领域提供了一系列重要的新认识, 也将为传统石油地质学研究注入新的活力。例如, 在海相沉积的硫酸盐矿物中保留了光化学作用导致的非质量相关分馏过程的信号, 因此其三氧同位素指标被广泛用于估测古大气  $\text{O}_2$  浓度和总初级生产力<sup>[276-278]</sup>, 是了解地球大气和微生物生命演化的重要窗口, 为重建地质历史时期大气氧化还原状态和生物生产力提供了有效手段<sup>[279]</sup>。此外, 该指标与海洋氧化还原状态指标结合, 可能对深化全球尺度海洋-大气相互作用研究及生物演化动力机制的构建具有重要意义, 进而指示是否有利于沉积物中有机质的保存和后续油气资源的形成。碳酸盐的三氧同位素值通常与碳酸盐形成时母水的 O 同位素组成及沉积环境紧密相关<sup>[280-281]</sup>, 并受到后期成岩改造作用影响。目前, 该指标在海相碳酸盐领域的拓展应用未见报道, 预计将为揭示碳酸盐岩油气储层形成机制及示踪不同碳酸盐岩成因, 尤其是白云岩成因问题<sup>[282]</sup>, 提供全新的视角。

硅酸盐三氧同位素指标是页岩和其他沉积物中的硅酸盐矿物的重要示踪剂。由于其 O 同位素组成受成岩后期影响较小, 可用于揭示地质历史时期海洋温度和海水同位素组成<sup>[283-285]</sup>。进一步拓展至油气储集层的次生硅酸盐矿物及二氧化硅晶体, 三氧同位素指标将为指示矿物成因、地层水来源及油气成藏后的成岩改造作用提供证据。目前, 尽管三氧同位素指标在石油地质学中应用较少, 但随着研究的深入和向不同领域的持续拓展, 其与年代学和传统指标的结合将进一步丰富石油地质学研究领域的工具箱, 成为研究油气成储、成藏过程以及古老烃源岩和储集层埋藏演化

历史的重要手段。

### 1.3.3 多硫同位素

多硫同位素指标是基于多种稳定 S 同位素 ( $^{32}\text{S}$ 、 $^{33}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}$  和  $^{36}\text{S}$ ) 得到的不同高维度指标。与  $^{17}\text{O}$  异常相似,多硫同位素指标通常定义为物质的 S 同位素组成偏离期望分馏线的程度,通常有  $\Delta^{33}\text{S}$  和  $\Delta^{36}\text{S}$  两种指标应用于实际研究中,其计算式为:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - [(1 + \delta^{34}\text{S})^{0.515} - 1] \quad (4)$$

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - [(1 + \delta^{34}\text{S})^{1.9} - 1] \quad (5)$$

不同 S 同位素在物理、化学和生物过程中的分馏程度略有差异,最终导致沉积矿物中的 S 同位素组成不同。现代物质中硫化氢和硫酸盐的 S 同位素组成通常被用来示踪微生物的不同代谢途径<sup>[286-288]</sup>。在古环境研究中,含 S 矿物(主要是黄铁矿、硫酸盐矿物和有机结合硫)的多硫同位素组成常被用来重建古海洋的化学条件,从而推断当时海洋的氧化还原状态<sup>[289-290]</sup>,同时为地球不同圈层的 S 循环过程研究提供相关证据<sup>[291-293]</sup>。例如:黄铁矿中偏低的  $\Delta^{33}\text{S}$  值指示三叠纪末期的生物大灭绝事件可能与海洋的短暂缺氧事件有关<sup>[294]</sup>;在埃迪卡拉纪沉积的黄铁矿和硫酸盐矿物中,多硫同位素指标同样指示氧化还原状态发生显著变化,并影响生物的进化过程和衰亡<sup>[295]</sup>;"雪球地球事件"后的大规模黄铁矿形成及海洋硫酸根浓度降低反映了当时大气和海洋的氧化环境<sup>[296-297]</sup>;黄铁矿中异常的多硫同位素组成指示在距今约 260 Ma 的中一晚二叠世发生了间歇性富含有毒气体  $\text{H}_2\text{S}$  的海水上涌,导致这一时期的生物大规模灭绝<sup>[298-299]</sup>。此外,硫酸盐矿物中的多硫同位素指标还可用于指示海洋硫酸根浓度的变化,反映蒸发岩的风化程度及对应的大气  $\text{O}_2$  浓度。Siedenbergl 等<sup>[300]</sup> 研究显示,干酪根在成熟过程中释放的 S 同位素 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) 异常偏负对相关黄铁矿中的多硫同位素组成有较大影响。华南地区大塘坡组有机结合硫的 S 同位素分析结果为 Sturtian "雪球地球事件"后海洋硫循环中沉积黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值高于全球同期海水的  $\delta^{34}\text{S}$  值提供了解释<sup>[301]</sup>。海相沉积矿物中的多硫同位素指标可为揭示有机质的有利埋藏条件和保存时期(即海洋缺氧阶段)提供关键证据。

### 1.3.4 特定位置碳同位素

分子内的同位素效应包括分子中不等价结构位置上同位素取代的分馏作用,这类同位素通常称为特定位置同位素 (position-specific isotope 或 site-specific isotope)。目前,特定位置碳同位素只涉及奇数烷烃系列,如在丙烷分子中由于端元碳和中心碳原子位置差异造成的同位素分馏效应。这种分馏效应可用于反映同位素交换反应对于不同官能团(位置)的选择性差异,而

这种差异与温度有关<sup>[302]</sup>。

目前,用于特定位置同位素的测试仪器主要包括:在线裂解与气相色谱同位素比质谱联用仪 (GC-Py-GC-IRMS)<sup>[302-303]</sup>、高分辨率同位素比质谱仪(型号为 MAT 253 Ultra)<sup>[304-305]</sup> 和定量核磁共振仪 (Q-NMR)<sup>[306-307]</sup>。在 GC-Py-GC-IRMS 中,第 1 台气相色谱仪的功能是通过色谱升温程序将目标化合物进行分离,随后经过热解炉形成碎片;第 2 台色谱仪用于分离热解后的碎片分子,随后进入同位素比质谱仪进行测试,结合目标化合物与碎片离子之间的联系,计算特定位置同位素的数值,如丙烷分子端元位置的 C 同位素 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) 值<sup>[302]</sup> 和位置差值 (site preference)。定量核磁共振的技术原理为:不同位置的同种同位素的原子核在核磁共振波谱中会引起不同的化学位移,因此,在不破坏分子化学结构的前提下,核磁共振分析可以给出目标化合物分子在不同位置的同位素的相对丰度信息<sup>[308]</sup>。高分辨率同位素比质谱仪由于具有高分辨率和高精度的强大性能,可直接测定不同位置的同位素值<sup>[257]</sup>。

随着技术发展,特定位置同位素的准确测定结合分馏机理的研究已在相关科学问题的分析中得以广泛应用。同位素分馏机制可分为热力学平衡分馏与动力学分馏,前者被认为是可逆的、双向或多向的,后者一般为不可逆的、快速且不完全的。Webb 等<sup>[309]</sup> 基于 Urey-Bigeleisen 模型和 Path-Integral Methods (PIMD) 平衡分馏模型报道了  $^{13}\text{CH}_3\text{D}$  的  $\Delta_{18}$  值与温度的关系;Piasecki 等<sup>[304]</sup> 和 Cheng 等<sup>[310]</sup> 报道了热力学平衡分馏相关的理论模型。动力学分馏模型包括:Chung 等<sup>[311]</sup> 提出的气态烃碳同位素模型、Tang 等<sup>[312]</sup> 提出的量子力学模型和 Piasecki 等<sup>[313]</sup> 提出的热成因丙烷特定位置碳同位素演化模型。此外,Zhang 等<sup>[314]</sup> 通过对结合产丙烷母质的碳同位素非均质性开展研究,提出了油/沥青的二次裂解模型。

随着丙烷特定位置同位素分析技术的发展和运用,丁烷和更大烃类分子的研究也逐渐展开<sup>[315-317]</sup>,这为分析天然气成因和演化过程提供了更多的证据。例如,将特定位置同位素的测试技术应用于天然气成熟度评价和母质类型判别<sup>[318-319]</sup>,或作为地质温度计<sup>[306]</sup> 应用于判识无机成因气的形成机理<sup>[320]</sup> 和分析天然气形成与演化过程以及烃类微生物降解程度<sup>[321-322]</sup> 等相关问题中。

## 2 油气地球化学新进展

### 2.1 传统稳定同位素

石油与天然气的分子组成以碳氢化合物为主,也包括不同丰度的含 N、S、O 等杂原子的化合物,这是

沉积有机质在漫长的沉降和热演化过程中逐渐生成的。因此,化合物结构和同位素组成记录了油气生成、运聚及后期改造的地球化学信息。在油气地球化学不断发展完善的过程中,以C、H、S等元素为主,传统元素的稳定同位素分析长期占据统治地位,形成了丰富多样的参数体系并有效应用于油气勘探与研究。

### 2.1.1 C同位素

沉积环境与成烃母质影响着原油的C同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )组成,通过全油 $\delta^{13}\text{C}$ 值可初步划分原油是海相来源还是陆相来源。海相原油一般具有较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ ( $< -30\%$ ),湖相原油次之( $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-29.5\% \sim -28.0\%$ ),而与煤系地层相关的原油则具有较重的 $\delta^{13}\text{C}$ ( $-28\% \sim -24\%$ )<sup>[323]</sup>。全油的C同位素与其形成时代有一定关系。前寒武纪一新近纪,原油的C同位素总体具有逐渐增重的趋势,但在数个年代界限处发生了一定的波动,这表明C同位素的变化与保存下来的生物有机质的多样性有关<sup>[324]</sup>。随着测试精度的提高,全油C同位素的应用受到了一定质疑,这是由于次生蚀变等过程会造成不可忽略的影响,因此,有学者提出利用单体或组分的C同位素,如通过原油中类异戊二烯与正构烷烃等不同化合物之间的对比、饱和烃与芳香烃等不同组分之间的对比,进行更为精细的有机相和沉积环境等研究<sup>[325-326]</sup>,继而进一步利用单体烃的C同位素的精细对比,开展油-源对比及混源油来源和相对贡献的定量分析<sup>[327-328]</sup>,以及次生蚀变如热蚀变、生物降解、气侵混合等对原始油藏改造的研究<sup>[329-330]</sup>。总体来看,近年来针对C同位素的研究进展不显著。

天然气组成中的分子较为简单,分子结构可提供的地球化学信息有限,而利用单体烃的C同位素则可有效揭示天然气成因、来源、成熟度等丰富信息。例如:利用甲烷和乙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 来鉴别热成因有机气(煤型气或油型气)的技术得到了广泛的应用<sup>[331]</sup>;由于键能的差异,在天然气热演化过程中 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键优先断裂,导致甲烷、乙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 能够很好地指示天然气成熟度<sup>[331-332]</sup>。烷烃气单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 与碳数的倒数存在极好的线性关系<sup>[311]</sup>,但这一关系易受次生蚀变(如生物降解、混合作用等)影响,导致某一组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏离相关关系,并导致C同位素组成反转等现象<sup>[333-335]</sup>。在含油气盆地深层—超深层,高演化阶段的干酪根及高温条件下的原油在热裂解时均会产生 $\delta^{13}\text{C}$ 偏重的干气,这些干气在混入浅部油气藏、发生气侵的过程中,不可避免地会导致油气藏中伴生气的干燥系数增加、甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 偏重,烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$ 发生明显的倒转<sup>[336-337]</sup>,在确定了混合气性质的前提下可进行混源气贡献的定量分析<sup>[338-339]</sup>,这对于厘定深层天然气来

源与资源潜力评价有重要意义。页岩气中C同位素倒转的现象也较为常见,不同热演化阶段所产气体的混合、瑞利分馏和扩散作用及页岩气的解析都会引起C同位素的明显分馏,导致C同位素倒转<sup>[334,340-341]</sup>;此外,页岩气的 $\delta^{13}\text{C}$ 倒转在高产井中普遍,因此C同位素组成对于探究页岩气的富集<sup>[342]</sup>、演化<sup>[343]</sup>、保存<sup>[344]</sup>及产能预测<sup>[345]</sup>都有重要的指导意义。

### 2.1.2 H同位素

原油中H同位素的研究相对较少,一般用以辅助C同位素来实现原油成因研究、油源对比及某些次生改造的评价。这是由于某些生烃母质(如类脂物的H同位素组成)与其他类型母质有较大的区别,而这种差异被其形成的原油很好地继承,因此可结合原油的C同位素组成反推其生源信息。淡水和海水中的 $\delta\text{D}$ 有显著差异,这导致海相原油与湖相原油中的 $\delta\text{D}$ 也存在差异,但由于海相沉积往往会受陆源输入影响,因此 $\delta\text{D}$ 还不足以直接用于沉积环境的鉴别,仍需进一步探索<sup>[346]</sup>。目前,H同位素的应用研究已开展了一些模拟实验。例如:Duan等<sup>[347]</sup>利用正构烷烃H同位素的变化探究了不同演化阶段成岩水体的参与对沉积正构烷烃成因的影响;Murillo等<sup>[348]</sup>利用原油中的C、H同位素探索了混源油混合程度的定量分析;Vinnichenko等<sup>[349]</sup>探讨了热演化程度对于原油中正构烷烃C、H同位素的影响。

H同位素在分析天然气成因类型、成熟度、有机质沉积环境等方面的应用已很成熟<sup>[350-352]</sup>,对于天然气所经历的次生改造作用,如生物降解、多源混合、TSR等,也具有一定的指示意义<sup>[353-355]</sup>。烷烃气中的H同位素异常(如 $\delta\text{D}_1$ 和 $\delta\text{D}_2$ 发生倒转)也常用来探究不同源天然气的混合、同源不同成熟阶段天然气的混合、TSR过程中与水的 $\text{H}^+$ 交换及细菌氧化作用等次生改造<sup>[341,356-358]</sup>。

### 2.1.3 S同位素

原油中S同位素分析技术的快速发展主要受益于干酪根与单体烃S同位素的精准分析。作为全球S循环中的重要一环,原油中的有机S同位素为研究油气成因、油源对比及油气次生蚀变提供了重要信息<sup>[359-360]</sup>。研究表明,沉积物中的有机硫主要形成于微生物硫酸盐还原作用(BSR)和TSR。BSR反映了早成岩阶段低温环境下微生物参与的活动,或者是埋藏较浅的原始古油藏遭受生物降解和硫化作用<sup>[361]</sup>,会形成一系列有机硫化物,包括小分子的噻吩、四氢噻吩、多硫化物等,这些化合物与沉积地层中的黄铁矿、干酪根、硫酸盐等具有明显不同的 $\delta^{34}\text{S}$ 值<sup>[362-364]</sup>。TSR则反映较高的热力学条件下油气与硫酸盐之间发生的有机-无机相互作用,地层中还原态的硫、硫酸镁及硫酸盐接触

离子对(CIP)通过氧化烃类,形成丰富的硫醇、硫代金刚烷<sup>[365-367]</sup>、四氢噻吩、二苯并噻吩<sup>[368]</sup>等含硫化合物<sup>[369-371]</sup>,并形成低饱芳比的高硫原油<sup>[372-373]</sup>;同时,大量生成的 H<sub>2</sub>S 也会与烃类发生反应,形成不稳定硫化物,进一步氧化或裂解原油<sup>[374]</sup>。TSR 作用过程中,硫代金刚烷的浓度会不断增高,且与原油中的 S 同位素( $\delta^{34}\text{S}$ )值呈现正相关关系;苯并噻吩与二苯并噻吩类化合物富集<sup>34</sup>S 的速率不同,因此可用二者的  $\delta^{34}\text{S}$  分馏值来判断 TSR 作用程度<sup>[375]</sup>。此外,干酪根裂解生烃及油气在运移过程中基本不发生 S 同位素的分馏,而 BSR 作用和 TSR 作用则会显著改变油气中的 S 同位素组成,因此通过分析原油/天然气中的 H<sub>2</sub>S、储层沥青的 S 同位素值,辅以相关的生物标志物等有机地球化学分析,可有效地开展油-气-源对比工作<sup>[40,376-378]</sup>。

## 2.2 放射性同位素及其他同位素

### 2.2.1 Re-Os 定年技术

准确获取油气演化、成藏过程关键时刻的年代学精准数据是石油地质学关注的重点,这对于准确锁定油气富集区域、指导油气勘探至关重要。由于 Re 和 Os 属于亲有机质元素,烃源岩、原油和沥青中的 Re-Os 放射性同位素体系成为准确确定生油期、成藏期、热裂解破坏等的重要手段。若样品数据具有相似的初始 Os 比值且其 Re-Os 同位素体系保持封闭,可通过测试样品数据所构成的等时线斜率计算出样品的年龄<sup>[379]</sup>。自 Selby 等<sup>[380]</sup>报道利用 Re-Os 同位素对沥青进行定年以来,原油和沥青的 Re-Os 定年已被运用到全球范围的多个含油气盆地中。目前,Re-Os 同位素定年技术与<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar、K-Ar、Rb-Sr、Pb-Pb、(U-Th)/He 等放射性同位素定年技术一样<sup>[381-382]</sup>,已成为精确定年的新手段,受到业界关注。目前,许多学者已在四川盆地<sup>[383-385]</sup>和塔里木盆地<sup>[386]</sup>开展了探索工作,取得了一些新的认识和进展,在指导油气勘探和成藏认识等方面发挥了重要作用<sup>[387-388]</sup>。越来越多的数据显示,Re-Os 在含油气系统中的同位素体系特征及其地球化学行为存在不确定性。例如,原油中 Re 和 Os 的主要来源、Re 和 Os 在原油中的存在形式、各种地质过程中不同有机质相态之间 Re 和 Os 的传递与体系演化等会导致 Re-Os 等时线年龄的地质意义在解释上存在多解性。Re-Os 定年结果揭示的是生油时间、运移时间,还是成藏时间? 在一些研究中还存在一定争议。因此,在烃源岩—原油—焦沥青演化的一系列地质过程中,Re-Os 体系的传递和演化仍有待进一步深化研究<sup>[389]</sup>。

### 2.2.2 U-Pb 定年技术

碳酸盐矿物作为盆地流体活动的载体,广泛分布在含油气盆地的沉积地层中,记录了盆地经历的各种

流体活动,精确确定盆地流体活动历史及演化过程一直是挑战性和前沿性的研究方向<sup>[390]</sup>。碳酸盐矿物在形成过程中可以捕获自然界的 U 元素,使其成为一种潜在的 U-Pb 同位素定年对象<sup>[391]</sup>。早期碳酸盐矿物的 U-Pb 定年主要基于同位素稀释法,采用热电离质谱(TIMS)进行测定<sup>[392-394]</sup>,但该方法的前处理过程复杂,成功率低,无法对多期复杂流体的碳酸盐矿物进行精准定年。近年来,随着激光原位微区技术迅速发展,基于 193 nm 准分子激光器与电感耦合等离子体质谱仪联动(LA-ICP-MS)对碳酸盐矿物开展 U-Pb 定年已获得显著的成果。相较于同位素稀释法,LA-ICP-MS 技术具有空间分辨率高、分析速度快等优势,能快速得到 U-Pb 比值显著变化的大量数据。LA-ICP-MS 技术自应用于化石、方解石胶结物的 U-Pb 定年以来<sup>[395]</sup>,已在地质领域开展了广泛的应用,如确定洞穴石笋、钙质化石、钙质结核等的沉积作用<sup>[396-397]</sup>、成岩作用<sup>[392]</sup>和断裂活动<sup>[398-400]</sup>。近年来,方解石激光原位 U-Pb 同位素定年技术取得了快速发展,由其获得的绝对年龄能够定量分析多期方解石形成的先后序次,有效追踪流体活动时间,并指示油气运移聚集的关键时刻<sup>[401-403]</sup>。

在石油地质学领域,碳酸盐 U-Pb 定年技术同样具有巨大的应用潜力:①精确测定碳酸盐岩储层及其胶结物的发育期次和绝对年龄,揭示深部—超深部优质储层的发育、改造机制、有效成储时代和保存机理;②碳酸盐岩胶结物 U-Pb 定年技术结合流体包裹体及伴生沥青分析,可以综合分析油气成藏年代;③确定含油气盆地断裂体系的活动时代;④确定碳酸盐岩地层的沉积时代。

虽然碳酸盐 U-Pb 定年技术已经兴起并得到了广泛应用,但仍存在部分局限性:①碳酸盐矿物中 U 元素含量偏低,相对于锆石、磷灰石等 U-Pb 定年矿物差 1~2 个数量级,普通的电感耦合等离子体质谱仪难以满足测试需求。②碳酸盐矿物中普通 Pb 的含量高,导致实验成功率低;现有研究表明,碳酸盐矿物形成后易受后期流体或成岩作用影响,捕获自然界中的普通 Pb,而过高的普通 Pb 含量难以进行校正是导致实验失败的关键因素。③缺乏与基体匹配的碳酸盐矿物 U-Pb 定年标准物质;目前已报道的定年标准物质有 WC-1、DuffBrown Tank、ASH-15、JT 和 AHX-1A,但这些均为方解石 U-Pb 定年标样,缺乏白云石 U-Pb 定年的标准物质;目前,国内外实验室普遍采用的方解石 U-Pb 定年标样是 WC-1,当采用该方解石标样来校正白云石的 U-Pb 年龄时,剥蚀效率的差异会导致较大的不确定度和系统偏差<sup>[404]</sup>。与碳酸盐矿物相比,独居石中含有明显较高的 U、Th 和可忽略的 Pb 含量,可以获得一致的 U-Pb 年龄

和进行内部可靠性测试。独居石的 U-Pb 定年技术已成为确定低变质作用和热液流体流动事件精准年龄的有力工具,成功应用于含油气盆地流体事件定年,帮助理解盆地构造热演化史及油气成藏过程<sup>[405]</sup>。

### 2.2.3 其他技术

精细分析某些油气成藏过程参数的年龄信息可为油气成藏期的厘定提供依据。<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 同位素定年技术具有测量时间域宽、对象广泛等特点,是同位素热年代学研究的支柱技术<sup>[406]</sup>。由于油气充注会抑制伊利石生长,因此储层中伊利石的 K-Ar、<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 同位素测年结果可反映油气向圈闭充注的最大年龄。尽管这一同位素年龄为绝对年龄,但鉴于伊利石的观测可能存在偏差,其测年结果可能不完全反映油气充注事件且对于多期充注的地区也无能为力。对储层流体包裹体开展<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 测年同样可获得精确的年龄信息且可获得原生包裹体和次生包裹体的多期年龄数据,但该方法仅适用于石英矿物,且测试周期长、对样品要求较高<sup>[407-408]</sup>。

磷灰石和锆石的(U-Th)/He 定年已被广泛应用于恢复区域构造活动史、热演化史,以及进一步研究油气藏的调整改造。(U-Th)/He 定年是一种较为成熟的方法,但主要适用于碎屑岩或火山岩储层,对于碳酸盐岩层系而言,方解石的(U-Th)/He<sup>[409]</sup>定年和 Sm-Nd<sup>[410]</sup>同位素定年则更适用,尤其是用于厘定流体活动时间和油气运移充注时间,具有良好的应用前景<sup>[411-412]</sup>。此外,近年来兴起的微区原位分析具有简单、快速、高空间分辨率的特点,可从微米尺度示踪岩浆和热液的起源及演化过程,从而揭示微观尺度矿物所蕴含的地球化学信息<sup>[413]</sup>。已有研究表明,热液成因的硫化物具有很低的<sup>4</sup>He 扩散系数,能很好地保存<sup>4</sup>He,这为采用硫化物开展(U-Th)/He 同位素定年提供了可能<sup>[414]</sup>。

虽然上述方法多为间接的油气成藏定年方法,或

多或少存在一定的局限性,但综合多方法的分析结果可满足油气成藏年代研究的精度需求,为重建油气运聚、成藏和改造过程提供可靠信息。

## 2.3 有机化学分析新手段及新化合物的发现

### 2.3.1 化合物检测新技术

石油分子组成十分复杂,传统的气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)无法实现石油中单体化合物的完全分离和检测,因此,研究者从色谱和质谱 2 个方向进行改进,形成化合物检测新技术,其中,多维色谱中的全二维气相色谱飞行时间质谱(GC×GC TOF MS)分析和高分辨率傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)分析是认识石油复杂体系的最有效方法<sup>[415]</sup>。GC×GC TOF MS 具备分辨率高、灵敏度高、响应速度快和定性定量准确高等优点<sup>[415-416]</sup>。21 世纪以来,FT-ICR MS 被成功引入到石油分子组成的研究中<sup>[417]</sup>。磁场强度在 9.4 T 以上的 FT-ICR MS 分析结果在质荷比( $m/z$ )为 400 处的分辨率一般可达  $40 \times 10^4$  以上,并形成一门令人瞩目的石油学分支学科,即石油组学<sup>[418-419]</sup>。与其他质谱相比,FT-ICR MS 的优点在于可提供超高的质量分辨率和精确度,从而实现在分子层次上对石油组成提供详尽的元素和结构信息<sup>[420]</sup>。FT-ICR MS 还可与电喷雾电离源(ESI)、场电离(FD)、大气压激光电离(APLI)、大气压化学电离(APCI)和大气压光致电离(APPI)等各类软电离技术<sup>[421]</sup>及化学衍生方法联用<sup>[422-424]</sup>,软电离技术的优点在于石油分子基本不产生碎片离子,便于统计和分析数据。GC×GC TOF MS 和 FT-ICR MS 分析技术的应用实现了从分子层面认识石油的化学组成。

### 2.3.2 新化合物及地质意义

综合利用检测新技术,学者们发现并鉴定了一系列指示不同地质与地球化学意义的新型化合物(表 5)。

表 5 基于 GC×GC TOF MS 技术、化学衍生法和 FT-ICR MS 技术发现的地质体中新有机化合物及地质意义

Table 5 New organic compounds discovered in geological body based on analyses of GC×GC TOF MS, chemical derivation and FT-ICR MS, and their geological significance

序号	化合物类型	分析方法	地质与地球化学意义	文献
1	1—5 笼金刚烷类系列化合物	GC×GC TOF MS	高温热裂解作用	[366]
2	单硫代金刚烷	GC×GC TOF MS	高温热硫酸盐还原反应	[40]
3	多硫代金刚烷	GC×GC TOF MS	高温热硫酸盐还原反应	[367]
4	有机多硫化物	GC×GC TOF MS	母质输入	[367, 425]
5	乙基降金刚烷	GC×GC TOF MS	高温裂解和成熟度控制	[365]
6	蒾烷芳胺	GC×GC TOF MS	高温热裂解作用	[426]
7	双环单萜蒾烷	GC×GC TOF MS	高温热裂解作用	[426]
8	六氢二苯并噻吩	甲基化、脱甲基化反应和 FT-ICR MS	生物降解和细菌作用 硫酸盐还原反应	[422] [368]
9	硫醇化合物	迈克尔加成反应、FT-ICR MS 和 GC×GC TOF MS	高温热硫酸盐还原反应	[423-424]
10	镍卟啉、钒卟啉、铁卟啉和镓卟啉	FT-ICR MS	母质输入	[427-428]

利用 GC×GC TOF MS 技术已在油气产物中鉴定出多种新型化合物。在塔里木盆地寒武系凝析油中发现了含量高达 187 mg/g 的 1—5 笼金刚烷类系列化合物,指示深部原油经历了高度热裂解过程;此外,还鉴定出含量高达 28 mg/g 的 1—3 笼单硫代金刚烷、1—3 笼双硫代金刚烷类、1—2 笼三硫代金刚烷类和 1—2 笼四硫代金刚烷类系列化合物<sup>[365-366,372]</sup>,揭示原油经历了 TSR 作用。在塔里木盆地和田河气田石炭系和奥陶系的凝析油中检测到丰富的金刚烷及硫代金刚烷,结合 H<sub>2</sub>S 含量、C 同位素等化学指标认为,油气经历了 TSR 和热裂解等次生蚀变,并由低气藏温度背景推断,油气来源于深部寒武系<sup>[429]</sup>。

塔里木盆地在塔中地区奥陶系中发现的金刚烷类化合物的种类和浓度与气侵程度具有良好的相关性,这证明金刚烷类化合物是奥陶纪晚期气体充注的有效指示<sup>[378]</sup>。在塔里木盆地凝析油中检测出大量硫代金刚烷,包括完整的低聚硫代金刚烷、部分高聚硫代金刚烷和金刚烷硫醇系列共 76 种化合物<sup>[428]</sup>,硫代单金刚烷的高比值及易挥发硫代金刚烷的高相对丰度特征指示油样发生过运移,可有效应用于指示 TSR 作用强度及 TSR 是否为原位反应。

此外,在塔里木盆地和四川盆地的凝析油中还鉴定出一系列具有 3~6 个硫原子的链状和环状有机多硫化物,推测其为 H<sub>2</sub>S 阴离子或聚硫化物阴离子与古环境中低分子量醛类的亲核加成反应的产物,指示烃源岩母质的输入。在塔里木盆地深层原油中鉴定出蒞烷芳胺和双环单蒞烷(反式和顺式)<sup>[426]</sup>,可作为原油高温裂解的标志物。塔里木盆地深层原油中鉴定出的 2—3 笼乙基降金刚烷系列化合物是目前已知石油中热稳定性最高的烃类<sup>[365]</sup>,可作为原油高温裂解和成熟度的可靠指标。

基于甲基化、脱甲基化反应和 FT-ICR MS 技术,在塔里木盆地奥陶系深层稠油中已发现 4 种新型六氢二苯并噻吩化合物<sup>[368,422]</sup>,这些化合物由异戊二烯类前体在沉积早期与还原态 S 反应生成,指示生物降解和 BSR 过程。基于迈克尔加成衍生反应(Michael addition)和 FT-ICR MS 技术、GC×GC TOF MS 技术,塔里木盆地深层凝析油中还发现了碳数为 4~20 和等价双键数为 0~10 的丰富的硫醇化合物<sup>[423-424]</sup>,表明原油经历了严重的 TSR 蚀变和复杂的油气运移历程。

利用 FT-ICR MS 技术,已有学者在德州 Eagle Ford 低成熟页岩中发现了钒卟啉、镍卟啉、铁卟啉和镓卟啉,在塔里木盆地高成熟原油中发现并证实了痕量金属镍卟啉、钒卟啉<sup>[430]</sup>,这些金属卟啉指示了沉积早期叶绿素、血红素等生物母质的输入和还原性沉积环境<sup>[40,365-368,422-427,430]</sup>。

随着非常规油气、万米深层油气等勘探领域的不断拓展和研究深度的加强<sup>[431-435]</sup>,金属同位素、油气地球化学示踪等技术正发挥重要作用和价值。

### 3 结论与展望

(1) 非常规同位素技术在油气成烃、成储和成藏等地质关键问题中已得到初步应用。在烃源岩研究中,利用 Mo、Hg、Li、U、Fe、Cu、Zn 等金属同位素技术揭示了古海洋环境的演化机制及其与生产力的耦合关系,诸多应用实例已成功重建了黑色页岩的沉积环境、有机质保存过程和生产力水平,建立了泥页岩的发育模式及成烃机制,明确了万米深层优质烃源岩的分布规律。

(2) 在储层方面,Mg 同位素揭示了白云石化流体的演化、迁移路径,阐明了白云岩成因机理和成储机制;Si 同位素异常揭示了深部富 Si 热液流体的运移轨迹及控储机制,为碳酸盐岩储层预测提供了理论依据。Mg 同位素在成岩作用和后期热液改造中具有保守性。在埋藏成岩和改造过程中,各类白云岩与原岩的 Mg 同位素组成稳定,Mg 同位素示踪白云石化过程的灵敏度好,由此建立分馏模型并揭示厚层白云岩为多期白云石化过程叠合而成。Mg 同位素与沉积旋回的周期性变化可指示不同期次白云石化过程及白云石化流体运移方向,明确层序界面是流体侵入点。 $\delta^{30}\text{Si}$ — $\delta^{18}\text{O}$  同位素模型揭示硅质岩的形成与低温热液流体的持续活动有关。塔里木盆地古城地区的深部热流体活跃, $\delta^{30}\text{Si}$  与  $\delta^{18}\text{O}$  同位素值的有序变化指示了富硅流体的运移路径,而由此刻画出的有效储集层分布可提高钻井成功率。

(3) 在成烃、成藏方面,通过建立同位素多指标综合参数体系(如 Hg、Mo、V、Mg)可揭示油气的成因、来源和运聚成藏的精准时间,拓展传统与非传统同位素分析技术在油气勘探中的应用。团簇同位素已被广泛应用于古地温重建、天然气形成温度、天然气成因及来源等分析,成为当前研究的热点。

(4) 利用碳酸盐团簇同位素技术建立碳酸盐岩成岩环境与成岩作用、沉积盆地热历史与全球变化等的联系已成为关注重点。 $\text{CH}_4$  团簇同位素技术在地质温度计及分析生物成因与热成因混合气中的应用为天然气形成机制提供了新的证据。

(5) 利用碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、硅酸盐及不同形态的水等含氧物质开展三氧同位素指标的高精度测试技术在众多地质载体中均得到不同程度的尝试应用。这为相关领域提供了一系列重要的新认识,也将为传统石油地质学研究注入新的活力。多硫同位素将

为揭示海相沉积中有机质的有利埋藏和保存时期(即海洋缺氧阶段)提供关键证据。特定位置碳同位素的准确测定,结合分馏机理研究,使得这项技术得以广泛应用于相关科学问题的研究中。丙烷特定位置同位素分析技术得到发展和应用,丁烷和更大烃类分子的研究也逐渐展开,将为分析天然气成因和演化过程提供更多的证据。

(6) 随着 MC-ICP-MS 仪器及分析技术发展,非常规同位素成为一门新兴学科。以往的研究大多聚焦于物源示踪、环境重建、元素循环及找矿应用,而在传统石油地质学领域的研究和应用大多处于空白阶段。目前,大部分非常规同位素的分析技术及分馏机理已趋于成熟,非常规同位素分析在恢复古海洋生产力和海底氧化还原状态信息、重建烃源岩沉积的古海洋地球化学环境和海洋生产力状况、探讨有机质富集机理、揭示优质烃源岩沉积模式、示踪热液流体运移路径、预测碳酸盐岩储层、分析油气成因与来源等方面均有不同程度的探索应用。

(7) 基于非常规同位素分析技术在石油地质学领域的极大应用潜力可以预见,未来将会有更成熟的分馏机制和分析方法用于刻画优质烃源岩分布区,分析有效烃源灶成烃、成藏的耦合配置关系,评价有利的源-储-盖组合和勘探领域,落实油气资源潜力。通过学科交叉与融合,推动万米深层油气勘探高速发展。

**致谢** 本文在撰写过程中阅读了大量文献,限于篇幅,部分文献未能体现在参考文献中。由于涉及领域较多,可能部分内容总结不全面。在此向同位素和地球化学研究领域的各位同行和专家致谢!

#### 参 考 文 献

- [1] 闫磊,朱光有,王珊,等.塔里木盆地震旦系——寒武系万米超深层天然气成藏条件与有利区带优选[J].石油学报,2021,42(11),1446-1457.  
YAN Lei, ZHU Guangyou, WANG Shan, et al. Accumulation conditions and favorable areas for natural gas accumulation in the 10 000 meters ultra-deep Sinian-Cambrian in Tarim Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(11), 1446-1457.
- [2] 韦刚健,黄方,马金龙,等.近十年我国非传统稳定同位素地球化学研究进展[J].矿物岩石地球化学通报,2022,41(1):1-44.  
WEI Gangjian, HUANG Fang, MA Jinlong, et al. Progress of non-traditional stable isotope geochemistry of the past decade in China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2022, 41(1):1-44.
- [3] EMERSON S R, HUESTED S S. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1991, 34(3/4):177-196.
- [4] MORFORD J L, MARTIN W R, FRANÇOIS R, et al. A model for uranium, rhenium, and molybdenum diagenesis in marine sediments based on results from coastal locations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(10):2938-2960.
- [5] MILLER C A, PEUCKER-EHRENBRINK B, WALKER B D, et al. Re-assessing the surface cycling of molybdenum and rhenium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(22):7146-7179.
- [6] ARNOLD G L, ANBAR A D, BARLING J, et al. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in Mid-Proterozoic oceans[J]. *Science*, 2004, 304(5667):87-90.
- [7] BARLING J, ANBAR A D. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 217(3/4):315-329.
- [8] GOLDBERG T, ARCHER C, VANCE D, et al. Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr) oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(21):6502-6516.
- [9] HELZ G R, MILLER C V, CHARNOCK J M, et al. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(19):3631-3642.
- [10] VORLICEK T P, HELZ G R. Catalysis by mineral surfaces: implications for Mo geochemistry in anoxic environments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(21):3679-3692.
- [11] ERICKSON B E, HELZ G R. Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(7):1149-1158.
- [12] BRUCKER R L P, MCMANUS J, SEVERMANN S, et al. Molybdenum behavior during early diagenesis: insights from Mo isotopes[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2009, 10(6):Q06010.
- [13] NÄGLER T F, NEUBERT N, BÖTTCHER M E, et al. Molybdenum isotope fractionation in pelagic euxinia: evidence from the modern Black and Baltic Seas[J]. *Chemical Geology*, 2011, 289(1/2):1-11.
- [14] NEUBERT N, NÄGLER T F, BÖTTCHER M E. Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments: evidence from the modern Black Sea[J]. *Geology*, 2008, 36(10):775-778.
- [15] KENDALL B, CREASER R A, GORDON G W, et al. Re-Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollgorang formations, McArthur Basin, northern Australia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(9):2534-2558.
- [16] DAHL T W, CANFIELD D E, ROSING M T, et al. Molybdenum evidence for expansive sulfidic water masses in ~750Ma oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 311(3/4):264-274.
- [17] CHEN Xi, LING Hongfei, VANCE D, et al. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:7142.
- [18] SCHOLZ F, BAUM M, SIEBERT C, et al. Sedimentary molybdenum cycling in the aftermath of seawater inflow to the intermittently euxinic Gotland Deep, Central Baltic Sea[J]. *Chemical Geology*, 2018, 491:27-38.
- [19] ZHU Guangyou, LI Tingting, ZHAO Kun, et al. Mo isotope records from Lower Cambrian black shales, northwestern Tarim Basin (China): implications for the Early Cambrian ocean[J]. *GSA Bulletin*, 2022, 134(1/2):3-14.
- [20] WILLE M, NÄGLER T F, LEHMANN B, et al. Hydrogen sulphide release to surface waters at the Precambrian/Cambrian boundary[J]. *Nature*, 2008, 453(7196):767-769.

- [21] XU Ligang, LEHMANN B, MAO Jingwen, et al. Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China; multi-proxy constraints on the paleoenvironment [J]. *Chemical Geology*, 2012, 318-319: 45-59.
- [22] WEN Hanjie, FAN Haifeng, ZHANG Yuxu, et al. Reconstruction of Early Cambrian ocean chemistry from Mo isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 1-16.
- [23] CHENG Meng, LI Chao, ZHOU Lian, et al. Marine Mo biogeochemistry in the context of dynamically euxinic mid-depth waters; a case study of the Lower Cambrian Niutitang shales, South China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 183: 79-93.
- [24] WEI Guangyi, PLANAVSKY N J, HE Tianchen, et al. Global marine redox evolution from the Late Neoproterozoic to the Early Paleozoic constrained by the integration of Mo and U isotope records [J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, 214: 103506.
- [25] CHENG Meng, LI Chao, CHEN Xi, et al. Delayed Neoproterozoic oceanic oxygenation: evidence from Mo isotopes of the Cryogenian Datangpo Formation [J]. *Precambrian Research*, 2018, 319: 187-197.
- [26] KENDALL B, GORDON G W, POULTON S W, et al. Molybdenum isotope constraints on the extent of Late Paleoproterozoic ocean euxinia [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 307(3/4): 450-460.
- [27] GILLEAUDEAU G J, SAHOO S K, OSTRANDER C M, et al. Molybdenum isotope and trace metal signals in an iron-rich Mesoproterozoic ocean; a snapshot from the Vindhyan Basin, India [J]. *Precambrian Research*, 2020, 343: 105718.
- [28] BARLING J, ARNOLD G L, ANBAR A D. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 193(3/4): 447-457.
- [29] SIEBERT C, NÄGLER T F, VON BLANCKENBURG F, et al. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 211(1/2): 159-171.
- [30] MALINOVSKY D, RODUSHKIN I, BAXTER D C, et al. Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICP-MS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 245(1/3): 94-107.
- [31] PIETRUSZKA A J, WALKER R J, CANDELA P A. Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS; an evaluation of matrix effects [J]. *Chemical Geology*, 2006, 225(1/2): 121-136.
- [32] WEN Hanjie, ZHANG Yuxu, FAN Haifeng, et al. Mo isotopes in the Lower Cambrian formation of southern China and its implications on paleo-ocean environment [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(24): 4756-4762.
- [33] DICKSON A J. A molybdenum-isotope perspective on Phanerozoic deoxygenation events [J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10(10): 721-726.
- [34] CANFIELD D E. The early history of atmospheric oxygen; homage to Robert M. Garrels [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2005, 33: 1-36.
- [35] SIEBERT C, KRAMERS J D, MEISEL 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 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(7): 1787-1801.
- [36] KENDALL B, WANG Su, LILLIS P, et al. Evaluation of the molybdenum isotope system as a petroleum tracer; the Phosphoria petroleum system, western U. S. A. [J]. *Chemical Geology*, 2023, 617: 121244.
- [37] KENDALL B, DAHL T W, ANBAR A D. The stable isotope geochemistry of molybdenum [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 683-732.
- [38] KING E K, PERAKIS S S, PETT-RIDGE J C. Molybdenum isotope fractionation during adsorption to organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 222: 584-598.
- [39] GAO Yongjun, CASEY J F, BERNARDO L M, et al. Vanadium isotope composition of crude oil; effects of source, maturation and biodegradation [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2018, 468(1): 83-103.
- [40] ZHU Guangyou, CHEN Feiran, WANG Meng, et al. Discovery of the Lower Cambrian high-quality source rocks and deep oil and gas exploration potential in the Tarim Basin, China [J]. *AAPG Bulletin*, 2018, 102(10): 2123-2151.
- [41] CHENG Meng, LI Chao, JIN Chengsheng, et al. Evidence for high organic carbon export to the Early Cambrian seafloor [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 287: 125-140.
- [42] 李茜, 朱光有, 李婷婷, 等. U 同位素分馏行为及其在环境地球科学中的应用进展 [J]. *地学前缘*, 2024, 31(2): 447-471.
- LI Xi, ZHU Guangyou, LI Tingting, et al. Uranium isotope fractionation and application of uranium isotopes in environmental geosciences—a review [J]. *Earth Science Frontiers*, 2024, 31(2): 447-471.
- [43] KRUPKA K M, SERNE R J. Geochemical factors affecting the behavior of antimony, cobalt, europium, technetium, and uranium in vadose zone sediments [R]. Richland; Pacific Northwest National Lab., 2002.
- [44] RICHTER S, ALONSO-MUNOZ A, EYKENS R, et al. The isotopic composition of natural uranium samples—measurements using the new  $n(^{233}\text{U})/n(^{236}\text{U})$  double spike IRMM-3636 [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 269(1/2): 145-148.
- [45] STIRLING C H, ANDERSEN M B, POTTER E K, et al. Low-temperature isotopic fractionation of uranium [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 264(1/2): 208-225.
- [46] WEYER S, ANBAR A D, GERDES A, et al. Natural fractionation of  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(2): 345-359.
- [47] TISSOT F L H, DAUPHAS N. Uranium isotopic compositions of the crust and ocean; age corrections, U budget and global extent of modern anoxia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 167: 113-143.
- [48] ANDERSEN M B, ELLIOTT T, FREYMUTH H, et al. The terrestrial uranium isotope cycle [J]. *Nature*, 2015, 517(7534): 356-359.
- [49] BRENNECKA G A, HERRMANN A D, ALGEO T J, et al. Rapid expansion of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(43): 17631-17634.
- [50] LAU K V, MAHER K, ALTINER D, et al. Marine anoxia and delayed Earth system recovery after the end-Permian extinction [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the*

- United States of America, 2016, 113(9): 2360-2365.
- [51] GILLEAUDEAU G J, ROMANIELLO S J, LUO Genming, et al. Uranium isotope evidence for limited euxinia in Mid-Proterozoic oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 521: 150-157.
- [52] ROONEY A D, CANTINE M D, BERGMANN K D, et al. Calibrating the coevolution of Ediacaran life and environment[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(29): 16824-16830.
- [53] KENDALL B, BRENECKA G A, WEYER S, et al. Uranium isotope fractionation suggests oxidative uranium mobilization at 2.50 Ga[J]. *Chemical Geology*, 2013, 362: 105-114.
- [54] KENDALL B, KOMIYA T, LYONS T W, et al. Uranium and molybdenum isotope evidence for an episode of widespread ocean oxygenation during the Late Ediacaran Period [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 156: 173-193.
- [55] YANG Shuai, KENDALL B, LU Xinze, et al. Uranium isotope compositions of Mid-Proterozoic black shales: evidence for an episode of increased ocean oxygenation at 1.36 Ga and evaluation of the effect of post-depositional hydrothermal fluid flow [J]. *Precambrian Research*, 2017, 298: 187-201.
- [56] WANG Xiangli, PLANAVSKY N J, HOFMANN A, et al. A Mesoarchean shift in uranium isotope systematics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 238: 438-452.
- [57] WANG Xiangli, OSSA F O, HOFMANN A, et al. Uranium isotope evidence for Mesoarchean biological oxygen production in shallow marine and continental settings[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 551: 116583.
- [58] LAU K V, HANCOCK L G, SEVERMANN S, et al. Variable local basin hydrography and productivity control the uranium isotope paleoredox proxy in anoxic black shales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 317: 433-456.
- [59] BEARD B L, JOHNSON C M. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar material[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(11/12): 1653-1660.
- [60] 何永胜, 胡东平, 朱传卫. 地球科学中铁同位素研究进展[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 54-71.
- HE Yongsheng, HU Dongping, ZHU Chuanwei. Progress of iron isotope geochemistry in geosciences [J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 54-71.
- [61] JOHNSON C M, BEARD B L, RODEN E E. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2008, 36: 457-493.
- [62] WELCH S A, BEARD B L, JOHNSON C M, et al. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(22): 4231-4250.
- [63] CROAL L R, JOHNSON C M, BEARD B L, et al. Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1227-1242.
- [64] 朱祥坤, 李志红, 唐索寒, 等. 早前寒武纪硫铁矿矿床 Fe 同位素特征及其地质意义——以山东石河庄和河北大川为例[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(5): 429-434.
- ZHU Xiangkun, LI Zhihong, TANG Suohan, et al. Fe isotope characteristics of early Precambrian pyrite deposits and their geological significance; examples from Shandong and Hebei Provinces[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(5): 429-434.
- [65] WU Lingling, DRUSCHEL G, FINDLAY A, et al. Experimental determination of iron isotope fractionations among  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ - $\text{FeS}_{\text{aq}}$ -Mackinawite at low temperatures; implications for the rock record [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 89: 46-61.
- [66] ANBAR A D, ROUXEL O. Metal stable isotopes in paleoceanography[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2007, 35: 717-746.
- [67] FAN Haifeng, ZHU Xiangkun, WEN Hanjie, et al. Oxygenation of Ediacaran ocean recorded by iron isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 80-94.
- [68] ZHANG Feifei, ZHU Xiangkun, YAN Bin, et al. Oxygenation of a Cryogenian ocean (Nanhua Basin, South China) revealed by pyrite Fe isotope compositions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 429: 11-19.
- [69] KUNZMANN M, GIBSON T M, HALVERSON G P, et al. Iron isotope biogeochemistry of Neoproterozoic marine shales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 209: 85-105.
- [70] FAN Haifeng, WEN Hanjie, HAN Tao, et al. Oceanic redox condition during the Late Ediacaran (551-541 Ma), South China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 238: 343-356.
- [71] SHEN Weibing, ZHU Xiangkun, YAN Bin, et al. Secular variation in seawater redox state during the Marinoan Snowball Earth event and implications for eukaryotic evolution[J]. *Geology*, 2022, 50(11): 1239-1244.
- [72] SAWAKI Y, TAHATA M, KOMIYA T, et al. Redox history of the Three Gorges region during the Ediacaran and Early Cambrian as indicated by the Fe isotope[J]. *Geoscience Frontiers*, 2018, 9(1): 155-172.
- [73] ZHANG Hongjie, FAN Haifeng, WEN Hanjie, et al. Oceanic chemistry recorded by cherts during the Early Cambrian Explosion, South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 558: 109961.
- [74] AI Yifei, ZHU Guangyou, LI Tingting, et al. Paleo-marine redox environment fluctuation during the Early Cambrian: insight from iron isotope in the Tarim Basin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 169277.
- [75] ZHU Guangyou, LI Tingting, HUANG Tianzheng, et al. Quantifying the seawater sulfate concentration in the Cambrian ocean [J]. *Frontiers in Earth Science*, 2021, 9: 767857.
- [76] LI Chaofeng, CHU Zhuyin, WANG Xuance, et al. A highly sensitive zirconium hydrogen phosphate emitter for Ni isotope determination using thermal ionization mass spectrometry [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2020, 41(6): 249-255.
- [77] ZHAO Zhouqiao, SHEN Bing, ZHU Jianming, et al. Active methanogenesis during the melting of Marinoan Snowball Earth[J]. *Nature Communication*, 2021, 12: 955.
- [78] GUEGUEN B, SORENSEN J V, LALONDE S V, et al. Variable Ni isotope fractionation between Fe-oxyhydroxides and implications for the use of Ni isotopes as geochemical tracers[J]. *Chemical Geology*, 2018, 481: 38-52.
- [79] SPIVAK-BIRNDORF L J, WANG Shuijiong, BISH D L, et al. Nickel isotope fractionation during continental weathering[J]. *Chemical Geology*, 2018, 476: 316-326.
- [80] WASYLENKI L E, HOWE H D, SPIVAK-BIRNDORF L J, et

- al. Ni isotope fractionation during sorption to ferrihydrite; implications for Ni in banded iron formations[J]. *Chemical Geology*, 2015, 400: 56-64.
- [81] WANG Shuijiong, WASYLENKI L E. Experimental constraints on reconstruction of Archean seawater Ni isotopic composition from banded iron formations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 206: 137-150.
- [82] FUJII T, MOYNIER F, DAUPHAS N, et al. Theoretical and experimental investigation of nickel isotopic fractionation in species relevant to modern and ancient oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(2): 469-482.
- [83] LITTLE S H, ARCHER C, MCMANUS J, et al. Towards balancing the oceanic Ni budget[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 547: 116461.
- [84] THAUER R K. Biochemistry of methanogenesis; a tribute to Marjory Stephenson[J]. *Microbiology*, 1998, 144(9): 2377-2406.
- [85] REINHARD C T, PLANAVSKY N J. Biogeochemical controls on the redox evolution of Earth's oceans and atmosphere[J]. *Elements*, 2020, 16(3): 191-196.
- [86] WANG Shuijiong, RUDNICK R L, GASCHNIG R M, et al. Methanogenesis sustained by sulfide weathering during the Great Oxidation Event[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(4): 296-300.
- [87] GRASBY S E, THEM II T R, CHEN Zhuoheng, et al. Mercury as a proxy for volcanic emissions in the geologic record[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 196: 102880.
- [88] SHEN Jun, FENG Qinglai, ALGEO T J, et al. Sedimentary host phases of mercury (Hg) and implications for use of Hg as a volcanic proxy[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 543: 116333.
- [89] ZHU Guangyou, WANG Pengju, LI Tingting, et al. Mercury record of intense hydrothermal activity during the Early Cambrian, South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2021, 568: 110294.
- [90] FAN Haifeng, FU Xuewu, WARD J F, et al. Mercury isotopes track the cause of carbon perturbations in the Ediacaran ocean[J]. *Geology*, 2021, 49(3): 248-252.
- [91] SCHROEDER W H, MUNTHE J. Atmospheric mercury—An overview[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 809-822.
- [92] BLUM J D, SHERMAN L S, JOHNSON M W. Mercury isotopes in earth and environmental sciences[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2014, 42: 249-269.
- [93] BAGNATO E, OLIVERI E, ACQUAVITA A, et al. Hydrochemical mercury distribution and air-sea exchange over the submarine hydrothermal vents off-shore Panarea Island (Aeolian arc, Tyrrhenian Sea)[J]. *Marine Chemistry*, 2017, 194: 63-78.
- [94] BERGQUIST B A. Mercury, volcanism, and mass extinctions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(33): 8675-8677.
- [95] SELIN N E. Global biogeochemical cycling of mercury; a review[J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 2009, 34: 43-63.
- [96] SHEN Jun, YU Jianxin, CHEN Jiubin, et al. Mercury evidence of intense volcanic effects on land during the Permian-Triassic transition[J]. *Geology*, 2019, 47(12): 1117-1121.
- [97] LAMBORG C H, FITZGERALD W F, O'DONNELL J, et al. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(7): 1105-1118.
- [98] MASON R P, FITZGERALD W F. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1993, 40(9): 1897-1924.
- [99] LAMBORG C, BOWMAN K, HAMMERSCHMIDT C, et al. Mercury in the anthropocene ocean[J]. *Oceanography*, 2014, 27(1): 76-87.
- [100] RAVICHANDRAN M. Interactions between mercury and dissolved organic matter—A review[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(3): 319-331.
- [101] DUAN Yuhang, HAN D S, BATCHELOR B, et al. Synthesis, characterization, and application of pyrite for removal of mercury[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 490: 326-335.
- [102] BLUM J D, BERGQUIST B A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388(2): 353-359.
- [103] YIN Runsheng, FENG Xinbin, LI Xiangdong, et al. Trends and advances in mercury stable isotopes as a geochemical tracer[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2014, 2: 1-10.
- [104] SHERMAN L S, BLUM J D, NORDSTROM D K, et al. Mercury isotopic composition of hydrothermal systems in the Yellowstone Plateau volcanic field and Guaymas Basin sea-floor rift[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 279(1/2): 86-96.
- [105] ZHENG Wang, HINTELMANN H. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(22): 6704-6715.
- [106] ZHENG Wang, GILLEAUDEAU G J, KAH L C, et al. Mercury isotope signatures record photic zone euxinia in the Mesoproterozoic ocean[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(42): 10594-10599.
- [107] CHEN Jiubin, HINTELMANN H, FENG Xinbin, et al. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 90: 33-46.
- [108] ŠTOK M, BAYA P A, HINTELMANN H. The mercury isotope composition of Arctic coastal seawater[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2015, 347(7/8): 368-376.
- [109] THIBODEAU A M, BERGQUIST B A. Do mercury isotopes record the signature of massive volcanism in marine sedimentary records? [J]. *Geology*, 2017, 45(1): 95-96.
- [110] 冯新斌, 尹润生, 俞奔, 等. 汞同位素地球化学概述[J]. *地学前沿*, 2015, 22(5): 124-135.  
FENG Xinbin, YIN Runsheng, YU Ben, et al. A review of Hg isotope geochemistry[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 124-135.
- [111] 郑旺, 赵亚秋, 孙若愚, 等. 汞的稳定同位素分馏机理[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2021, 40(5): 1087-1106.  
ZHENG Wang, ZHAO Yaqiu, SUN Ruoyu, et al. The mechanism of mercury stable isotope fractionation; a review[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(5): 1087-1106.
- [112] ZHU Guangyou, ZHAO Kun, LI Tingting, et al. Anomalously

- high enrichment of mercury in Early Cambrian black shales in South China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2021, 216: 104794.
- [113] ZHAO Kun, ZHU Guangyou, MENG Xianghao, et al. Enrichment of mercury in the Lower Cambrian sedimentary successions by submarine hydrothermal venting[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2022, 240: 105439.
- [114] ZHU Guangyou, WANG Pengju, LI Tingting, et al. Nitrogen geochemistry and abnormal mercury enrichment of shales from the lowermost Cambrian Niutitang Formation in South China: implications for the marine redox conditions and hydrothermal activity[J]. *Global and Planetary Change*, 2021, 199: 103449.
- [115] 朱光有, 张怀顺, 汤顺林, 等. 塔里木盆地海相原油汞同位素组成特征[J]. *天然气地球科学*, 2021, 32(3): 347-355.
- ZHU Guangyou, ZHANG Huaishun, TANG Shunlin, et al. Characteristics of mercury isotopic composition of marine crude oil in Tarim Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2021, 32(3): 347-355.
- [116] SHIELDS W R, GOLDICH S S, GARNER E L, et al. Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1965, 70(2): 479-491.
- [117] MARÉCHAL C, ALBARÈDE F. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(9): 1499-1509.
- [118] ZHU Xiangkun, GUO Y, WILLIAMS R, et al. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200(1/2): 47-62.
- [119] EHRlich S, BUTLER I, HALICZ L, et al. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS[J]. *Chemical Geology*, 2004, 209(3/4): 259-269.
- [120] POKROVSKY O S, VIERS J, EMNOVA E E, et al. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: possible structural control[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(7): 1742-1757.
- [121] NAVARRETE J U, BORROK D M, VIVEROS M, et al. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(3): 784-799.
- [122] LITTLE S H, VANCE D, WALKER-BROWN C, et al. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 125: 673-693.
- [123] LITTLE S H, VANCE D, MCMANUS J, et al. Copper isotope signatures in modern marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 212: 253-273.
- [124] VANCE D, ARCHER C, BERMIN J, et al. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274(1/2): 204-213.
- [125] MATHUR R, RUIZ J, CASSELMAN M J, et al. Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Cañariaco Norte porphyry copper deposit, northern Peru[J]. *Mineralium Deposita*, 2012, 47(7): 755-762.
- [126] FRU E C, RODRÍGUEZ N P, PARTIN C A, et al. Cu isotopes in marine black shales record the Great Oxidation Event[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(18): 4941-4946.
- [127] ZAVINA-JAMES N A V, ZERKLE A L, STEELE R C J, et al. A copper isotope investigation of methane cycling in Late Archaean sediments[J]. *Precambrian Research*, 2021, 362: 106267.
- [128] LV Yiwen, LIU Sheng'ao. Cu and Zn isotopic evidence for the magnitude of organic burial in the mesoproterozoic ocean[J]. *Journal of Earth Science*, 2022, 33(1): 92-99.
- [129] THIBON F, Blichert-Toft J, Albarede F, et al. A critical evaluation of copper isotopes in Precambrian iron formations as a paleoceanographic proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 264: 130-140.
- [130] ACKERMAN L, PAŠAVA J, ŠÍPKOVÁ A, et al. Copper, zinc, chromium and osmium isotopic compositions of the Teplá-Barandian unit black shales and implications for the composition and oxygenation of the Neoproterozoic-Cambrian ocean[J]. *Chemical Geology*, 2019, 521: 59-75.
- [131] AI Yifei, ZHU Guangyou, LI Tingting, et al. Copper and zinc isotopes trace the evolution of the Ediacara-Early Cambrian paleo-ocean redox condition in the Tarim Basin, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 150: 105588.
- [132] ZERKLE A, HOUSE C, BRANTLEY S. Biogeochemical signatures through time as inferred from whole microbial genomes[J]. *American Journal of Science*, 2005, 305(6/8): 467-502.
- [133] PICHAT S, DOUCHET C, ALBARÈDE F. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 210(1/2): 167-178.
- [134] 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 等. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, 32(6): 651-688.
- ZHU Xiangkun, WANG Yue, YAN Bin, et al. Developments of non-traditional stable isotope geochemistry[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, 32(6): 651-688.
- [135] BRYAN A L, DONG Shuofei, WILKES E B, et al. Zinc isotope fractionation during adsorption onto Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 157: 182-197.
- [136] JUILLOT F, MARÉCHAL C, PONTHEIU M, et al. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(19): 4886-4900.
- [137] POKROVSKY O S, VIERS J, FREYDIER R. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291(1): 192-200.
- [138] GÉLABERT A, POKROVSKY O S, VIERS J, et al. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: surface complexation and Zn isotope fractionation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(4): 839-857.
- [139] JOHN S G, GEIS R W, SAITO M A, et al. Zinc isotope fractionation during high-affinity and low-affinity zinc transport by the marine diatom *Thalassiosira oceanica*[J]. *Limnology and Oceanography*, 2007, 52(6): 2710-2714.
- [140] MARÉCHAL C N, SHEPPARD S M F. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30°C and 50°C[J]. *Geochimica et Cos-*

- mochimica Acta, 2002, 66(15A): A484.
- [141] ARCHER C, VANCE D. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(5): 656-665.
- [142] JOHN S G, ROUXEL O J, CRADDOCK P R, et al. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269(1/2): 17-28.
- [143] JOHN S G, KUNZMANN M, TOWNSEND E J, et al. Zinc and cadmium stable isotopes in the geological record: a case study from the post-snowball Earth Nuccaleena cap dolostone [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2017, 466: 202-208.
- [144] LITTLE S H, VANCE D, MCMANUS J, et al. Key role of continental margin sediments in the oceanic mass balance of Zn and Zn isotopes [J]. *Geology*, 2016, 44(3): 207-210.
- [145] MARÉCHAL C, NICOLAS E, DOUCHET C, et al. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2000, 1(5): 1015.
- [146] KUNZMANN M, HALVERSON G P, SOSSI P A, et al. Zn isotope evidence for immediate resumption of primary productivity after snowball Earth [J]. *Geology*, 2013, 41(1): 27-30.
- [147] FAN Haifeng, ZHANG Hongjie, XIAO Chaoyi, et al. Large Zn isotope variations in the Ni-Mo polymetallic sulfide layer in the Lower Cambrian, South China [J]. *Gondwana Research*, 2020, 85: 224-236.
- [148] YAN Bin, ZHU Xiangkun, HE Xuexian, et al. Zn isotopic evolution in Early Ediacaran ocean: a global signature [J]. *Precambrian Research*, 2019, 320: 472-483.
- [149] WANG Xun, LIU Sheng'ao, WANG Zhengrong, et al. Zinc and strontium isotope evidence for climate cooling and constraints on the Frasnian-Famennian (~ 372 Ma) mass extinction [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2018, 498: 68-82.
- [150] LIU Sheng'ao, WU Huaichun, SHEN Shuzhong, et al. Zinc isotope evidence for intensive magmatism immediately before the end-Permian mass extinction [J]. *Geology*, 2017, 45(4): 343-346.
- [151] SWEERE T C, DICKSON A J, JENKYNS H C, et al. Isotopic evidence for changes in the zinc cycle during Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous) [J]. *Geology*, 2018, 46(5): 463-466.
- [152] ROSMAN K J R, TAYLOR P D P. Isotopic compositions of the elements 1997 (technical report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1998, 70(1): 217-235.
- [153] HUH Y, CHAN L H, EDMOND J M. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 194(1/2): 189-199.
- [154] WIMPENNY J, COLLA C A, YU Ping, et al. Lithium isotope fractionation during uptake by gibbsite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 168: 133-150.
- [155] BOUCHEZ J, VON BLANCKENBURG F, SCHUESSLER J A. Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone [J]. *American Journal of Science*, 2013, 313(4): 267-308.
- [156] WIMPENNY J, GÍSLASON S R, JAMES R H, et al. The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(18): 5259-5279.
- [157] VON STRANDMANN P A E P, KASEMANN S A, WIMPENNY J B. Lithium and lithium isotopes in Earth's surface cycles [J]. *Elements*, 2020, 16(4): 253-258.
- [158] KISAKÜREK B, JAMES R H, HARRIS N B W. Li and  $\delta^7\text{Li}$  in Himalayan rivers: proxies for silicate weathering? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(3/4): 387-401.
- [159] LEMARCHAND E, CHABAUX F, VIGIER N, et al. Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(16): 4612-4628.
- [160] VON STRANDMANN P A E P, JENKYNS H C, WOODFINE R G. Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2 [J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(8): 668-672.
- [161] KALDERON-ASAEL B, KATCHINOFF J A R, PLANAVSKY N J, et al. A lithium-isotope perspective on the evolution of carbon and silicon cycles [J]. *Nature*, 2021, 595(7867): 394-398.
- [162] VON STRANDMANN P A E P, JONES M T, WEST A J, et al. Lithium isotope evidence for enhanced weathering and erosion during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum [J]. *Science Advances*, 2021, 7(42): 4224.
- [163] SUN He, XIAO Yilin, GAO Yongjun, et al. Rapid enhancement of chemical weathering recorded by extremely light seawater lithium isotopes at the Permian-Triassic boundary [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(15): 3782-3787.
- [164] LECHLER M, VON STRANDMANN P A E P, JENKYNS H C, et al. Lithium-isotope evidence for enhanced silicate weathering during OAE 1a (Early Aptian Selli event) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 432: 210-222.
- [165] WARREN J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations [J]. *Earth-Science Reviews*, 2000, 52(1/3): 1-81.
- [166] ZHU Guangyou, ZHAO Kun, YU Huimin, et al. Silicon isotopic constraints on the genesis of cherts in the Ordovician sedimentary succession in Tarim Basin, western China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2021, 215: 104795.
- [167] VAHRENKAMP V C, SWART P K. New distribution coefficient for the incorporation of strontium into omite and its implications for the formation [J]. *Geology*, 1990, 18(5): 387-391.
- [168] MACHEL H G. Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal [M] // BRAITHWAITE C J R, RIZZI G, DARKE G. The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs. London: The Geological Society of London, 2004: 7-63.
- [169] 朱光有, 李茜. 白云岩成因类型与研究方法进展 [J]. *石油学报*, 2023, 44(7): 1167-1190.
- ZHU Guangyou, LI Xi. Progress in genetic types and research methods of dolomite [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2023, 44(7): 1167-1190.
- [170] 朱光有, 李茜, 李婷婷, 等. 镁同位素示踪白云石化流体迁移路径——以四川盆地石炭系黄龙组为例 [J]. *地质学报*, 2023, 97(3): 753-771.
- ZHU Guangyou, LI Xi, LI Tingting, et al. Magnesium isotope trace dolomitization fluid migration path: a case study of the Carboniferous Huanglong Formation in the Sichuan Basin [J].

- Acta Geologica Sinica, 2023, 97(3): 753-771.
- [171] ZHU Guangyou, LI Xi, LI Tingting, et al. Genesis mechanism and Mg isotope difference between the Sinian and Cambrian dolomites in Tarim Basin [J]. Science China Earth Sciences, 2023, 66(2): 334-357.
- [172] 李茜, 朱光有, 李婷婷, 等. 川中地区寒武系洗象池组白云岩 Mg 同位素特征与成因机制 [J]. 石油学报, 2022, 43(11): 1585-1603.
- LI Xi, ZHU Guangyou, LI Tingting, et al. Mg isotopic characteristics and genetic mechanism of dolomite of Cambrian Xixiangchi Formation in central Sichuan Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(11): 1585-1603.
- [173] 李茜, 朱光有, 李婷婷, 等. 塔里木盆地鹰山组白云岩成因与 Mg 同位素证据 [J]. 地学前缘, 2023, 30(4): 352-375.
- LI Xi, ZHU Guangyou, LI Tingting, et al. Genesis of dolostone of the Yingshan Formation in Tarim Basin and Mg isotope evidence [J]. Earth Science Frontiers, 2023, 30(4): 352-375.
- [174] HU Zhongya, HU Wenxuan, LIU Chuan, et al. Conservative behavior of Mg isotopes in massive dolostones: from diagenesis to hydrothermal reworking [J]. Sedimentary Geology, 2019, 381: 65-75.
- [175] HOEFS J. Isotope Fractionation processes of selected elements [M] // HOEFS J. Stable isotope geochemistry. Berlin: Springer Cham, 2015.
- [176] TENG Fangzhen. Magnesium isotope geochemistry [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2017, 82(1): 219-287.
- [177] HIGGINS J A, SCHRAG D P. Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(17): 5039-5053.
- [178] FANTLE M S, HIGGINS J. The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: implications for the geochemical cycles of Ca and Mg [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 142: 458-481.
- [179] BLÄTTLER C L, MILLER N R, HIGGINS J A. Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 419: 32-42.
- [180] LI Weiqiang, BEARD B L, LI Chengxiang, et al. Experimental calibration of Mg isotope fractionation between dolomite and aqueous solution and its geological implications [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 157: 164-181.
- [181] PENG Yang, SHEN Bing, LANG Xianguo, et al. Constraining dolomitization by Mg isotopes: a case study from partially dolomitized limestones of the Middle Cambrian Xuzhuang Formation, North China [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2016, 17(3): 1109-1129.
- [182] AHM A S C, BJERRUM C J, BLÄTTLER C L, et al. Quantifying early marine diagenesis in shallow-water carbonate sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 236: 140-159.
- [183] BIALIK O, WANG Xiaomin, ZHAO Shugao, et al. Mg isotope response to dolomitization in hinterland-attached carbonate platforms: outlook of  $\delta^{26}\text{Mg}$  as a tracer of Basin restriction and seawater Mg/Ca ratio [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 235: 189-207.
- [184] HIGGINS J A, BLÄTTLER C L, LUNDSTROM E A, et al. Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 220: 512-534.
- [185] KIMMIG S R, NADEAU M D, SWART P K, et al. Mg and Sr isotopic evidence for basin wide alteration of early diagenetic dolomite in the Williston Basin by ascending crustal fluids [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 311: 198-225.
- [186] LI Weiqiang, BIALIK O M, WANG Xiaomin, et al. Effects of early diagenesis on Mg isotopes in dolomite: the roles of Mn (IV)-reduction and recrystallization [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 250: 1-17.
- [187] NING Meng, LANG Xianguo, HUANG Kangjun, et al. Towards understanding the origin of massive dolostones [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2020, 545: 116403.
- [188] CARDER E A, GALY A, MCKENZIE J A, et al. Magnesium isotopes in bacterial dolomites: a novel approach to the dolomite problem [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement, 2005, 69(10): A213.
- [189] CARDER E A, GALY A, MCKENZIE J A, et al. Magnesium isotopic evidence for widespread microbial dolomite precipitation in the geological record [C] // American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco: AGU, 2005: 1527.
- [190] JACOBSON A D, ZHANG Zhaofeng, LUNDSTROM C, et al. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 297(3/4): 446-452.
- [191] POKROVSKY B G, MAVROMATIS V, POKROVSKY O S. Co-variation of Mg and C isotopes in Late Precambrian carbonates of the Siberian Platform: a new tool for tracing the change in weathering regime? [J]. Chemical Geology, 2011, 290(1/2): 67-74.
- [192] GESKE A, ZORLU J, RICHTER D K, et al. Impact of diagenesis and low grade metamorphism on isotope ( $\delta^{26}\text{Mg}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) and elemental (Ca, Mg, Mn, Fe and Sr) signatures of Triassic sabkha dolomites [J]. Chemical Geology, 2012, 332-333: 45-64.
- [193] MAVROMATIS V, MEISTER P, OELKERS E. Using stable Mg isotopes to distinguish dolomite formation mechanisms: a case study from the Peru Margin [J]. Chemical Geology, 2014, 385: 84-91.
- [194] LAVOIE D, JACKSON S, GIRARD I. Magnesium isotopes in high-temperature saddle dolomite cements in the Lower Paleozoic of Canada [J]. Sedimentary Geology, 2014, 305: 58-68.
- [195] LIU Xiaoming, TENG Fangzhen, RUDNICK R L, et al. Massive magnesium depletion and isotope fractionation in weathered basalts [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 135: 336-349.
- [196] HUANG Kangjun, SHEN Bing, LANG Xianguo, et al. Magnesium isotopic compositions of the Mesoproterozoic dolostones: implications for Mg isotopic systematics of marine carbonates [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 164: 333-351.
- [197] GESKE A, GOLDSTEIN R H, MAVROMATIS V, et al. The magnesium isotope ( $\delta^{26}\text{Mg}$ ) signature of dolomites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 149: 131-151.
- [198] GESKE A, LOKIER S, DIETZEL M, et al. Magnesium isotope composition of sabkha porewater and related (Sub-)Recent stoichiometric dolomites, Abu Dhabi (UAE) [J]. Chemical Geology, 2015, 393-394: 112-124.
- [199] LI Fangbing, TENG Fangzhen, CHEN Jitao, et al. Constraining ribbon rock dolomitization by Mg isotopes: implications for the

- 'dolomite problem'[J]. *Chemical Geology*, 2016, 445: 208-220.
- [200] HU Zhongya, HU Wenxuan, WANG Xiaomin, et al. Resetting of Mg isotopes between calcite and dolomite during burial metamorphism: outlook of Mg isotopes as geothermometer and seawater proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 208: 24-40.
- [201] 王坤, 胡素云, 刘伟, 等. 塔里木盆地古城地区上寒武统热液改造型储层形成机制与分布预测[J]. *天然气地球科学*, 2017, 28(6): 939-951.  
WANG Kun, HU Suyun, LIU Wei, et al. The formation mechanism and distribution prediction of the hydrothermal reformed reservoir of the Upper Cambrian in Gucheng area, Tarim Basin, China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2017, 28(6): 939-951.
- [202] 王小敏, 胡忠亚, 李伟强. 东地中海黎凡特盆地白垩纪阿尔布期白云岩成因研究[J]. *高校地质学报*, 2018, 24(5): 681-691.  
WANG Xiaomin, HU Zhongya, LI Weiqiang. Genesis of the Albian dolomite in Levant Basin, east Mediterranean: a case study of the Givat Ye'arim Formation and Soreq Formation near Jerusalem, Israel[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2018, 24(5): 681-691.
- [203] 李斌, 彭军, 夏青松, 等. 塔北地区寒武系下丘里塔格群白云石化模式[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2019, 49(2): 310-322.  
LI Bin, PENG Jun, XIA Qingsong, et al. Dolomitization model of Lower Qilutige Group in Tabei area[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2019, 49(2): 310-322.
- [204] 钱一雄, 武恒志, 周凌方, 等. 川西中三叠统雷口坡组三段—四段白云岩特征与成因——来自于岩相学及地球化学的约束[J]. *岩石学报*, 2019, 35(4): 1161-1180.  
QIAN Yixiong, WU Hengzhi, ZHOU Lingfang, et al. Characteristic and origin of dolomites in the third and fourth members of Leikoupo Formation of the Middle Triassic in NW Sichuan Basin: constraints in mineralogical, petrographic and geochemical data[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(4): 1161-1180.
- [205] LI Qian, LI Long, ZHANG Yuanyuan, et al. Oligocene incursion of the Paratethys seawater to the Junggar Basin, NW China: insight from multiple isotopic analysis of carbonate[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 6601.
- [206] MURRAY S T, HIGGINS J A, HOLMDEN C, et al. Geochemical fingerprints of dolomitization in Bahamian carbonates: evidence from sulphur, calcium, magnesium and clumped isotopes[J]. *Sedimentology*, 2021, 68(1): 1-29.
- [207] SHALEV N, BONTOGNALI T R R, VANCE D. Sabkha dolomite as an archive for the magnesium isotope composition of seawater[J]. *Geology*, 2021, 49(3): 253-257.
- [208] AZMY K, LAVOIE D, WANG Zhengrong, et al. Magnesium isotope and REE compositions of Lower Ordovician carbonates from eastern Laurentia: implications for the origin of dolomites and limestones[J]. *Chemical Geology*, 2013, 356: 64-75.
- [209] LI Xi, ZHU Guangyou, LI Tingting, et al. Conservative behavior of Mg isotopes in dolomite during diagenesis and hydrothermal alteration: a case study in the Lower Cambrian Qilutige Formation, Gucheng area, Tarim Basin[J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 148: 105540.
- [210] AHM A S C, MALOOF A C, MACDONALD F A, et al. An early diagenetic deglaciation origin for basal Ediacaran "cap dolostones"[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 506: 292-307.
- [211] 黄方, 吴非. 钒同位素地球化学综述[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 94-101.  
HUANG Fang, WU Fei. A review of vanadium isotope geochemistry[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 94-101.
- [212] WU Fei, QI Yuhuan, YU Huimin, et al. Vanadium isotope measurement by MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2016, 421: 17-25.
- [213] MORFORD J L, EMERSON S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(11/12): 1735-1750.
- [214] SCHUTH S, HORN I, BRÜSKE A, et al. First vanadium isotope analyses of V-rich minerals by femtosecond laser ablation and solution-nebulization MC-ICP-MS[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 81: 1271-1286.
- [215] VENTURA G T, GALL L, SIEBERT C, et al. The stable isotope composition of vanadium, nickel, and molybdenum in crude oils[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 59: 104-117.
- [216] PREMOVIC P I, TONSA I R, LÓPEZ L, et al. The vanadium isotopic constitution of petroleum asphaltenes, La Luna Formation (Venezuela)[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2000, 80(1/2): 153-155.
- [217] FAN Haifeng, OSTRANDER C M, AURO M, et al. Vanadium isotope evidence for expansive ocean euxinia during the appearance of Early Ediacara biota[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 567: 117007.
- [218] HAYNES W M, LIDE D R, BRUNO T J. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 97th ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [219] KAUFMANN R S. Chlorine in ground water: stable isotope distribution[D]. Tucson: The University of Arizona, 1984.
- [220] EASTOE C J. Stable chlorine isotopes in arid non-marine basins: instances and possible fractionation mechanisms[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 74: 1-12.
- [221] GIUNTA T, ADER M, EGGENKAMP H G M, et al. Chlorine and bromine stable isotope compositions and formation water characterization[C] // EAGE Workshop on Petroleum Geochemistry in Operations and Production. Doha: EAGE, 2016: 1-5.
- [222] BARNES J D, SHARP Z D. Chlorine isotope geochemistry[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 345-378.
- [223] SELVERSTONE J, SHARP Z D. Chlorine isotope behavior during prograde metamorphism of sedimentary rocks[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 417: 120-131.
- [224] 刘茜, 王奕青, 魏海珍. 稳定氯同位素地球化学研究进展[J]. *地学前缘*, 2020, 27(3): 29-41.  
LIU Xi, WANG Yijing, WEI Haizhen. Advances in stable chlorine isotope geochemistry[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(3): 29-41.
- [225] EGGENKAMP H G M, BAGHERI R, ADER M, et al. Application of Cl and Br stable isotope variations in understanding origin of aqueous fluids in sedimentary basins[C] // EAGE Workshop on Petroleum Geochemistry in Operations and Production. Doha: EAGE, 2016: 1-5.
- [226] EGGENKAMP H G M. Why are variations in bromine isotope compositions in the Earth's history larger than chlorine isotope compositions? [J]. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin - Polonia Sectio AAA*, 2016, 70: 185-195.
- [227] EGGENKAMP H G M, COLEMAN M L. Rediscovery of classical methods and their application to the measurement of stable

- bromine isotopes in natural samples [J]. *Chemical Geology*, 2000, 167(3/4):393-402.
- [228] WEI Haizhen, ZHAO Yao, LIU Xi, et al. Evolution of paleo-climate and seawater ph from the Late Permian to postindustrial periods recorded by boron isotopes and B/Ca in biogenic carbonates[J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, 215:103546.
- [229] 谭红兵. 塔里木盆地西部古盐岩地球化学与成钾预测研究[D]. 北京:中国科学院研究生院, 2005.  
TAN Hongbing. Geochemical research on ancient salt rock and prospect of sylvite deposite formation in western Tarim Basin [D]. Beijing: University of Chinese Academy of sciences, 2005.
- [230] 张智礼, 孟凡巍, 蔡习尧, 等. 新疆塔里木板块巴楚隆起区寒武系石盐氯同位素研究[J]. *微生物古生物学报*, 2013, 30(3):239-243.  
ZHANG Zhili, MENG Fanwei, CAI Xiyao, et al. Middle Cambrian halite chlorine isotope in the Bachu uplift of Tarim block, Xinjiang, northwestern China [J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 2013, 30(3):239-243.
- [231] WANG Lichao, HU Wenxuan, WANG Xiaolin, et al. Halogens (Cl, Br, and I) geochemistry in Middle Triassic carbonates; implications for salinity and diagenetic alteration of I/(Ca + Mg) ratios[J]. *Chemical Geology*, 2020, 533:119444.
- [232] LIU Yini, NGIA N R, HU Mingyi, et al. Evaluation of the properties of dolomitization fluids and diagenetic alterations of Mg/Ca ratios in carbonate rocks in the Cambrian series-2 to Miaolingian strata in central uplift belt, Tarim Basin; constraints from halogens, REEs and isotope geochemistry[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 144:105838.
- [233] ZHAO Yao, WEI Haizhen, LIU Xi, et al. Isotope evidence for multiple sources of B and Cl in Middle Miocene (Badenian) evaporites, Carpathian Mountains [J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 124:104819.
- [234] CLARKSON M O, KASEMANN S A, WOOD R A, et al. Ocean acidification and the Permo-Triassic mass extinction [J]. *Science*, 2015, 348(6231):229-232.
- [235] GRANT F S. The geological significance of variations in the abundances of the isotopes of silicon in rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1954, 5(5):225-242.
- [236] 丁悌平, 蒋少涌, 万德芳, 等. 硅同位素地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1994.  
DING Tiping, JIANG Shaoyong, WAN Defang, et al. Silicon isotope geochemistry[M]. Beijing: Geology Press, 1994.
- [237] YU Huimin, LI Yuanhong, GAO Yongjun, et al. Silicon isotopic compositions of altered oceanic crust; implications for Si isotope heterogeneity in the mantle [J]. *Chemical Geology*, 2018, 479:1-9.
- [238] DING T, WAN D, WANG C, et al. Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yangtze River, China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(2):205-216.
- [239] FRINGS P J, CLYMANS W, FONTORBE G, et al. The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget [J]. *Chemical Geology*, 2016, 425:12-36.
- [240] OPFERGELT S, BURTON K W, VON STRANDMANN P A E P, et al. Riverine silicon isotope variations in glaciated basaltic terrains; implications for the Si delivery to the ocean over glacial-interglacial intervals [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 369-370:211-219.
- [241] 邓碧平, 刘显凡, 朱建军, 等. 壳幔混染成矿机制的稀有气体同位素及硅同位素证据——以滇西富碱斑岩型多金属矿区为例 [J]. *吉林大学学报:地球科学版*, 2014, 44(6):1856-1868.  
DENG Biping, LIU Xianfan, ZHU Jianjun, et al. Noble gas isotope and silicon isotope evidences of crustmantle mixing ore-formation mechanism: exemplified by the alkali-rich porphyry polymetallic deposits in western Yunnan, China [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2014, 44(6):1856-1868.
- [242] 丁悌平, 万德芳, 李金城, 等. 硅同位素测量方法及其地质应用 [J]. *矿床地质*, 1988, 7(4):90-96.  
DING Tiping, WAN Defang, LI Jincheng, et al. The analytic method of silicon isotopes and its geological application [J]. *Mineral Deposits*, 1988, 7(4):90-96.
- [243] 蒋少涌, 丁悌平, 万德芳, 等. 辽宁弓长岭古代条带状硅铁建造(BIF)的硅同位素组成特征 [J]. *中国科学(B辑)*, 1992, (6):626-631.  
JIANG Shaoyong, DING Tiping, WAN Defang, et al. Silicon isotopic composition of the Archean Banded Iron Formation (BIF) in Gongchangling, Liaoning Province [J]. *Scientia Sinica (Series B)*, 1992, 6:626-631.
- [244] 李延河, 万德芳, 蒋少涌, 等. 云南梅树村前寒武系—寒武系界线剖面的硅同位素研究 [J]. *地球学报*, 1994(1/2):75-84.  
LI Yanhe, WAN Defang, JIANG Shaoyong, et al. Silicon isotope study on the Meishucun Precambrian-Cambrian boundary section, Yunan Province [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1994, (1/2):75-84.
- [245] WEN Hanjie, CARIGNAN J. Selenium isotopes trace the source and redox processes in the black shale-hosted Se-rich deposits in China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(6):1411-1427.
- [246] WEN Hanjie, CARIGNAN J, CHU Xuelei, et al. Selenium isotopes trace anoxic and ferruginous seawater conditions in the Early Cambrian [J]. *Chemical Geology*, 2014, 390:164-172.
- [247] 朱建明, 谭德灿, 王静, 等. 硒同位素地球化学研究进展与应用 [J]. *地学前缘*, 2015, 22(5):102-114.  
ZHU Jianming, TAN Decan, WANG Jing, et al. Application and progress in selenium stable isotope geochemistry [J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5):102-114.
- [248] EILER J M. "Clumped-isotope" geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 262(3/4):309-327.
- [249] SPENCER C, KIM S T. Carbonate clumped isotope paleothermometry: a review of recent advances in CO<sub>2</sub> gas evolution, purification, measurement and standardization techniques [J]. *Geosciences Journal*, 2015, 19(2):357-374.
- [250] HENKES G A, PASSEY B H, GROSSMAN E L, et al. Temperature evolution and the oxygen isotope composition of Phanerozoic oceans from carbonate clumped isotope thermometry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 490:40-50.
- [251] STOLPER D A, LAWSON M, DAVIS C L, et al. Formation temperatures of thermogenic and biogenic methane [J]. *Science*, 2014, 344(6191):1500-1503.
- [252] DOUGLAS P M J, STOLPER D A, SMITH D A, et al. Diverse origins of Arctic and subarctic methane point source emissions identified with multiply-substituted isotopologues [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 188:163-188.
- [253] STOLPER D A, MARTINI A M, CLOG M, et al. Distinguis-

- hing and understanding thermogenic and biogenic sources of methane using multiply substituted isotopologues[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 161: 219-247.
- [254] SHUAI Y, ETIOPE G, ZHANG Suichang, et al. Methane clumped isotopes in the Songliao Basin (China): new insights into abiotic vs. biotic hydrocarbon formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 482: 213-221.
- [255] ZHANG Laiming, WANG Chengshan, WIGNALL P B, et al. Deccan volcanism caused coupled  $\delta^{13}\text{C}$  and terrestrial temperature rises, and pre-impact extinctions in northern China[J]. *Geology*, 2018, 46(3): 271-274.
- [256] STAUDIGEL P T, SWART P K, POURMAND A, et al. Boiled or roasted? Bivalve cooking methods of early Puerto Ricans elucidated using clumped isotopes[J]. *Science Advances*, 2019, 5(11): eaaw5447.
- [257] EILER J M, CLOG M, MAGYAR P, et al. A high-resolution gas-source isotope ratio mass spectrometer[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 335: 45-56.
- [258] YOUNG E D, RUMBLE III D, FREEDMAN P, et al. A large-radius high-mass-resolution multiple-collector isotope ratio mass spectrometer for analysis of rare isotopologues of  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and other gases[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 401: 1-10.
- [259] UREY H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1947: 562-581.
- [260] BIGELEISEN J, MAYER M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1947, 15(5): 261-267.
- [261] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- ZHENG Yongfei, CHEN Jiangfeng. Stable isotope geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [262] EILER J M. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2011, 30(25/26): 3575-3588.
- [263] SCHAUBLE E A, GHOSH P, EILER J M. Preferential Formation of  $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$  bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(10): 2510-2529.
- [264] WANG Zhengrong, SCHAUBLE E A, EILER J M. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(23): 4779-4797.
- [265] GHOSH P, ADKINS J, AFFEK H, et al.  $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$  bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(6): 1439-1456.
- [266] 刘嘉庆, 李忠, 颜梦珂, 等. 塔里木盆地塔中地区下奥陶统白云岩的成岩流体演化: 来自团簇同位素的证据[J]. *石油与天然气地质*, 2020, 41(1): 68-82.
- LIU Jiaqing, LI Zhong, YAN Mengke, et al. Diagenetic fluid evolution of dolomite from the Lower Ordovician in Tazhong area, Tarim Basin: clumped isotopic evidence[J]. *Oil & Gas Geology*, 2020, 41(1): 68-82.
- [267] MEYER K W, PETERSEN S V, LOHMANN K C, et al. Biogenic carbonate mercury and marine temperature records reveal global influence of Late Cretaceous Deccan Traps[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5356.
- [268] CAI Chunfang, LI Kaikai, LIU Dawei, et al. Anaerobic oxidation of methane by Mn oxides in sulfate-poor environments[J]. *Geology*, 2021, 49(7): 761-766.
- [269] XIA Xinyu, GAO Yangli. Kinetic clumped isotope fractionation during the thermal generation and hydrogen exchange of methane[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 248: 252-273.
- [270] DONG Guannan, XIE Hao, FORMOLO M, et al. Clumped isotope effects of thermogenic methane formation: insights from pyrolysis of hydrocarbons[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 303: 159-183.
- [271] CAO Xiaobin, BAO Huiming, PENG Yangbo. A kinetic model for isotopologue signatures of methane generated by biotic and abiotic  $\text{CO}_2$  methanation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 249: 59-75.
- [272] TYNE R L, BARRY P H, LAWSON M, et al. Rapid microbial methanogenesis during  $\text{CO}_2$  storage in hydrocarbon reservoirs[J]. *Nature*, 2021, 600(7890): 670-674.
- [273] ONO S, RHIM J H, RYBERG E C. Rate limits and isotopologue fractionations for microbial methanogenesis examined with combined pathway protein cost and isotopologue flow network models[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 325: 296-315.
- [274] MILLER M F. Isotopic fractionation and the quantification of  $^{17}\text{O}$  anomalies in the oxygen three-isotope system: an appraisal and geochemical significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(11): 1881-1889.
- [275] BAO Huiming, CAO Xiaobin, HAYLES J A. Triple oxygen isotopes: fundamental relationships and applications[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2016, 44: 463-492.
- [276] BAO Huiming, THIEMENS M H, FARQUHAR J, et al. Anomalous  $^{17}\text{O}$  compositions in massive sulphate deposits on the Earth[J]. *Nature*, 2000, 406(6792): 176-178.
- [277] BAO Huiming, LYONS J R, ZHOU Chuanming. Triple oxygen isotope evidence for elevated  $\text{CO}_2$  levels after a Neoproterozoic glaciation[J]. *Nature*, 2008, 453(7194): 504-506.
- [278] LIU Peng, LIU Jingjun, JI Aoshuang, et al. Triple oxygen isotope constraints on atmospheric  $\text{O}_2$  and biological productivity during the Mid-Proterozoic[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(51): e2105704118.
- [279] CAO Xiaobin, BAO Huiming. Small triple oxygen isotope variations in sulfate: mechanisms and applications[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2021, 86(1): 463-488.
- [280] SHA Lijuan, MAHATA S, DUAN Pengzhen, et al. A novel application of triple oxygen isotope ratios of speleothems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 270: 360-378.
- [281] WOSTBROCK J A G, SHARP Z D. Triple oxygen isotopes in silica-water and carbonate-water systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2021, 86(1): 367-400.
- [282] VASCONCELOS C, MCKENZIE J A, BERNASCONI S, et al. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures[J]. *Nature*, 1995, 377(6546): 220-222.
- [283] BINDEMAN I N. Triple oxygen isotopes in evolving continental crust, granites, and clastic sediments[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2021, 86(1): 241-290.

- [284] ZAKHAROV D O, MARIN-CARBONNE J, ALLEON J, et al. Triple oxygen isotope trend recorded by Precambrian cherts: a perspective from combined bulk and in situ secondary ion probe measurements[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2021, 86(1): 323-365.
- [285] KANZAKI Y, BINDEMAN I N. A possibility of  $^{18}\text{O}$ -depleted oceans in the Precambrian inferred from triple oxygen isotope of shales and oceanic crust [J]. *Chemical Geology*, 2022, 604: 120944.
- [286] CANFIELD D E. Biogeochemistry of sulfur isotopes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, 43(1): 607-636.
- [287] CANFIELD D E, FARQUHAR J, ZERKLE A L. High isotope fractionations during sulfate reduction in a low-sulfate euxinic ocean analog[J]. *Geology*, 2010, 38(5): 415-418.
- [288] GOMES M L, HURTGEN M T. Sulfur isotope fractionation in modern euxinic systems: implications for paleoenvironmental reconstructions of paired sulfate-sulfide isotope records [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 157: 39-55.
- [289] FARQUHAR J, WING B A. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 213(1/2): 1-13.
- [290] JOHNSTON D T, FARQUHAR J, WING B A, et al. Multiple sulfur isotope fractionations in biological systems: a case study with sulfate reducers and sulfur disproportionators[J]. *American Journal of Science*, 2005, 305(6/8): 645-660.
- [291] FIKE D A, GROTZINGER J P. A paired sulfate-pyrite  $\delta^{34}\text{S}$  approach to understanding the evolution of the Ediacaran-Cambrian sulfur cycle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(11): 2636-2648.
- [292] HURTGEN M T, PRUSS S B, KNOLL A H. Evaluating the relationship between the carbon and sulfur cycles in the later Cambrian ocean: an example from the Port au Port Group, western Newfoundland, Canada [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 281(3/4): 288-297.
- [293] JOHNSTON D T. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle[J]. *Earth-Science Reviews*, 2011, 106(1/2): 161-183.
- [294] LUO Genming, RICHOSZ S, VAN DE SCHOOTBRUGGE B, et al. Multiple sulfur-isotopic evidence for a shallowly stratified ocean following the Triassic-Jurassic boundary mass extinction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 231: 73-87.
- [295] WU N, FARQUHAR J, FIKE D A. Ediacaran sulfur cycle: insights from sulfur isotope measurements ( $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\delta^{34}\text{S}$ ) on paired sulfate-pyrite in the Huqf Supergroup of Oman [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 352-364.
- [296] SANSJOFRE P, CARTIGNY P, TRINDADE R I F, et al. Multiple sulfur isotope evidence for massive oceanic sulfate depletion in the aftermath of Snowball Earth[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 12192.
- [297] KUNZMANN M, BUI T H, CROCKFORD P W, et al. Bacterial sulfur disproportionation constrains timing of Neoproterozoic oxygenation[J]. *Geology*, 2017, 45(3): 207-210.
- [298] ZHANG Guijie, ZHANG Xiaolin, HU Dongping, et al. Redox chemistry changes in the Panthalassic Ocean linked to the end-Permian mass extinction and delayed Early Triassic biotic recovery[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(8): 1806-1810.
- [299] ZHANG Guijie, ZHANG Xiaolin, LI Dandan, et al. Widespread shoaling of sulfidic waters linked to the end-Guadalupian (Permian) mass extinction[J]. *Geology*, 2015, 43(12): 1091-1094.
- [300] SIEDENBERG K, STRAUSS H, PODLAHA O, et al. Multiple sulfur isotopes ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ ) of organic sulfur and pyrite from Late Cretaceous to Early Eocene oil shales in Jordan [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 125: 29-40.
- [301] CAI Chunfang, LYONS T W, SUN Peng, et al. Enigmatic super-heavy pyrite formation: novel mechanistic insights from the aftermath of the Sturtian Snowball Earth [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 334: 65-82.
- [302] GILBERT A, YAMADA K, SUDA K, et al. Measurement of position-specific  $^{13}\text{C}$  isotopic composition of propane at the nanomole level [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 177: 205-216.
- [303] LI Yun, ZHANG Lin, XIONG Yongqiang, et al. Determination of position-specific carbon isotope ratios of propane from natural gas [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 119: 11-21.
- [304] PIASECKI A, SESSIONS A, PETERSON B, et al. Prediction of equilibrium distributions of isotopologues for methane, ethane and propane using density functional theory [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 190: 1-12.
- [305] XIE Hao, PONTON C, FORMOLO M J, et al. Position-specific hydrogen isotope equilibrium in propane [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 238: 193-207.
- [306] LIU Changjie, LIU Peng, MCGOVERN G P, et al. Molecular and intramolecular isotope geochemistry of natural gases from the Woodford Shale, Arkoma Basin, Oklahoma [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 255: 188-204.
- [307] LIU Changjie, MCGOVERN G P, LIU Peng, et al. Position-specific carbon and hydrogen isotopic compositions of propane from natural gases with quantitative NMR [J]. *Chemical Geology*, 2018, 491: 14-26.
- [308] JULIEN M, NUN P, ROBINS R J, et al. Insights into mechanistic models for evaporation of organic liquids in the environment obtained by position-specific carbon isotope analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(21): 12782-12788.
- [309] WEBB M A, MILLER III T F. Position-specific and clumped stable isotope studies: comparison of the Urey and path-integral approaches for carbon dioxide, nitrous oxide, methane, and propane [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(2): 467-474.
- [310] CHENG Bingqing, CERIOTTI M. Direct path integral estimators for isotope fractionation ratios [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(24): 244112.
- [311] CHUNG H M, GORMLY J R, SQUIRES R M. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1/3): 97-104.
- [312] TANG Y, PERRY J K, JENDEN P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(15): 2673-2687.
- [313] PIASECKI A, SESSIONS A, LAWSON M, et al. Analysis of the site-specific carbon isotope composition of propane by gas source isotope ratio mass spectrometer[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 188: 58-72.
- [314] ZHANG Lin, LI Yun, JIANG Wenmin, et al. Position-specific carbon isotopic composition of thermogenic propane: insights from pyrolysis experiments[J]. Organic Geochemistry, 2022, 166: 104379.
- [315] GILBERT A, YAMADA K, YOSHIDA N. Exploration of intramolecular  $^{13}\text{C}$  isotope distribution in long chain n-alkanes ( $\text{C}_{11}$ - $\text{C}_{31}$ ) using isotopic  $^{13}\text{C}$  NMR[J]. Organic geochemistry, 2013, 62: 56-61.
- [316] JULIEN M, GOLDMAN M J, LIU Changjie, et al. Intramolecular  $^{13}\text{C}$  isotope distributions of butane from natural gases[J]. Chemical Geology, 2020, 541: 119571.
- [317] CESAR J, EILER J, DALLAS B, et al. Isotope heterogeneity in ethyltoluenes from Australian condensates, and their stable carbon site-specific isotope analysis [J]. Organic Geochemistry, 2019, 135: 32-37.
- [318] PIASECKI A, SESSIONS A, LAWSON M, et al. Position-specific  $^{13}\text{C}$  distributions within propane from experiments and natural gas samples[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 220: 110-124.
- [319] GILBERT A, LOLLAR B S, MUSAT F, et al. Intramolecular isotopic evidence for bacterial oxidation of propane in subsurface natural gas reservoirs[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(14): 6653-6658.
- [320] SUDA K, GILBERT A, YAMADA K, et al. Compound-and position-specific carbon isotopic signatures of abiogenic hydrocarbons from on-land serpentinite-hosted Hakuba Happo hot spring in Japan[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 206: 201-215.
- [321] JULIEN M, ZHAO Yu, MA Rouping, et al. Re-evaluation of the  $^{13}\text{C}$  isotope fractionation associated with lipids biosynthesis by position-specific isotope analysis of plant fatty acids[J]. Organic Geochemistry, 2022, 174: 104516.
- [322] LI Xiaoqiang, MCGOVERN G P, HORITA J. Kinetics of propane cracking and position-specific isotope fractionation: insights into the origins of natural gases[J]. Organic Geochemistry, 2021, 155: 104234.
- [323] HUNT J M. Petroleum geochemistry and geology[M]. 2nd ed. New York: W. H. Freeman Company, 1996.
- [324] ANDRUSEVICH V E, ENGEL M H, ZUMBERGE J E, et al. Secular, episodic changes in stable carbon isotope composition of crude oils[J]. Chemical Geology, 1998, 152(1/2): 59-72.
- [325] MURRAY A P, SUMMONS R E, BOREHAM C J, et al. Biomarker and n-alkane isotope profiles for Tertiary oils: relationship to source rock depositional setting[J]. Organic Geochemistry, 1994, 22(3/5): 521-542.
- [326] CESAR J, BECKER V, MAYER B. Organic and isotope geochemistry analysis of petroleum condensates from the unconventional portion of the Montney Formation, Western Canada [J]. Fuel, 2020, 282: 118879.
- [327] WHITICAR M J, SNOWDON L R. Geochemical characterization of selected Western Canada oils by  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$  compound specific isotope correlation (CSIC)[J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(9): 1127-1161.
- [328] CHEN Jianping, DENG Chunping, LIANG Digang, et al. Mixed oils derived from multiple source rocks in the Cainan oilfield, Junggar Basin, northwest China. Part II: artificial mixing experiments on typical crude oils and quantitative oil-source correlation[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(7): 911-930.
- [329] VIETH A, WILKES H. Deciphering biodegradation effects on light hydrocarbons in crude oils using their stable carbon isotopic composition: a case study from the Gullfaks oil field, offshore Norway [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(3): 651-665.
- [330] GEORGE S C, BOREHAM C J, MINIFIE S A, et al. The effect of minor to moderate biodegradation on  $\text{C}_5$  to  $\text{C}_9$  hydrocarbons in crude oils[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(12): 1293-1317.
- [331] 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. 天然气地球科学, 1993, 4(2/3): 1-40.  
DAI Jinxing. Carbon and hydrogen isotope characteristics of natural gas and identification of various types of natural gas[J]. Natural Gas Geoscience, 1993, 4(2/3): 1-40.
- [332] WHITICAR M J. Correlation of natural gases with their sources[M]// MAGOON L B, DOW W G. The petroleum system—from source to trap. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1994: 261-284.
- [333] DAI Jinxing, GONG Deyu, NI Yunyan, et al. Stable carbon isotopes of coal-derived gases sourced from the Mesozoic coal measures in China[J]. Organic Geochemistry, 2014, 74: 123-142.
- [334] HAO Fang, ZOU Huayao, LU Yongchao. Mechanisms of shale gas storage: implications for shale gas exploration in China[J]. AAPG bulletin, 2013, 97(8): 1325-1346.
- [335] ZHANG Shuichang, HE Kun, HU Guoyi, et al. Unique chemical and isotopic characteristics and origins of natural gases in the Paleozoic marine formations in the Sichuan Basin, SW China: Isotope fractionation of deep and high mature carbonate reservoir gases[J]. Marine and Petroleum Geology, 2018, 89: 68-82.
- [336] ZHU Guangyou, ZHANG Zhiyao, ZHOU Xiaoxiao, et al. The complexity, secondary geochemical process, genetic mechanism and distribution prediction of deep marine oil and gas in the Tarim Basin, China [J]. Earth-Science Reviews, 2019, 198: 102930.
- [337] ZHU Guangyou, LI Jingfei, CHI Linxian, et al. The influence of gas invasion on the composition of crude oil and the controlling factors for the reservoir fluid phase[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(3): 2710-2725.
- [338] 刘文汇, 徐永昌. 天然气的混合类型及其判识[J]. 天然气地球科学, 1992, 3(1): 18-24.  
LIU Wenhui, XU Yongchang. Mixed types of natural gas and their identification[J]. Natural Gas Geoscience, 1992, 3(1): 18-24.
- [339] ZHANG Zhiyao, ZHU Guangyou, ZHANG Yijie, et al. The origin and accumulation of multi-phase reservoirs in the east Tabei uplift, Tarim Basin, China[J]. Marine and Petroleum Geology,

- 2018, 98: 533-553.
- [340] CHENG Bin, XU Jianbing, DENG Qian, et al. Methane cracking within shale rocks: a new explanation for carbon isotope reversal of shale gas[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 121: 104591.
- [341] FENG Ziqi, HAO Fang, TIAN Jinqiang, et al. Shale gas geochemistry in the Sichuan Basin, China[J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 232: 104141.
- [342] LI Wenbiao, LU Shuangfang, LI Junqian, et al. Geochemical modeling of carbon isotope fractionation during methane transport in tight sedimentary rocks[J]. *Chemical Geology*, 2021, 566: 120033.
- [343] LU Shuangfang, LI Jijun, XUE Haitao, et al. Pyrolytic gaseous hydrocarbon generation and the kinetics of carbon isotope fractionation in representative model compounds with different chemical structures [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2019, 20(4): 1773-1793.
- [344] LI Wenbiao, LU Shuangfang, LI Junqian, et al. Concentration loss and diffusive fractionation of methane during storage: implications for gas sampling and isotopic analysis[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 101: 104562.
- [345] LI Wenbiao, LI Junqian, LU Shuangfang, et al. Evaluation of gas-in-place content and gas-adsorbed ratio using carbon isotope fractionation model: a case study from Longmaxi shales in Sichuan Basin, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2022, 249: 103881.
- [346] SCHOELL M. Recent advances in petroleum isotope geochemistry[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 645-663.
- [347] DUAN Yi, WU Yingzhong, XING Lantian, et al. Experimental simulation study on the influence of diagenetic water medium on sedimentary *n*-alkanes and their respective hydrogen isotopes [J]. *Fuel*, 2020, 272: 117704.
- [348] MURILLO W A, HORSFIELD B, GARCIN Y, et al. Compound-specific  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values of *n*-alkanes as a tool to unravel complex petroleum mixtures in the South Viking Graben, Norway [J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 152: 104167.
- [349] VINNICHENKO G, JARRETT A J M, VAN MALDEGEM L M, et al. Substantial maturity influence on carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in sedimentary rocks[J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 152: 104171.
- [350] DAI Jinxing, ZOU Caineng, DONG Dazhong, et al. Geochemical characteristics of marine and terrestrial shale gas in China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 76: 444-463.
- [351] LU Shuangfang, FENG Guoqi, SHAO Mingli, et al. Kinetics and fractionation of hydrogen isotopes during gas formation from representative functional groups[J]. *Petroleum Science*, 2021, 18(4): 1021-1032.
- [352] LOTFY N M, QTEISHAT A, FAROUK S, et al. Geochemical characteristics and genetic types of Ordovician tight gas in the Risha gas field, eastern Jordan based on carbon and hydrogen isotope compositions[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 143: 105810.
- [353] 刘全有, 金之钧, 刘文汇, 等. 四川盆地东部天然气地球化学特征与 TSR 强度对异常碳、氢同位素影响[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(3): 471-480.
- LIU Quanyou, JIN Zhijun, LIU Wenhui, et al. TSR impact on abnormal carbon and hydrogen stable isotopes in sour natural gas from marine carbonate gas fields in the eastern Sichuan Basin[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(3): 471-480.
- [354] HUANG Shipeng, DUAN Shufu, WANG Zecheng, et al. Affecting factors and application of the stable hydrogen isotopes of alkane gases[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2019, 46(3): 518-530.
- [355] LI Shaojie, GUO Xiaowen, ZHENG Lunju. Carbon-hydrogen isotopic systematics of gases generated in semi-closed hydrous pyrolysis of type I source rock with the presence of formation water: implications for gas isotope partitioning under supercritical conditions[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 142: 105735.
- [356] DAI Jinxing, XIA Xinyu, QIN Shengfei, et al. Origins of partially reversed alkane  $\delta^{13}\text{C}$  values for biogenic gases in China[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(4): 405-411.
- [357] LIU Quanyou, WU Xiaoqi, WANG Xiaofeng, et al. Carbon and hydrogen isotopes of methane, ethane, and propane: a review of genetic identification of natural gas[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 190: 247-272.
- [358] KANG Xun, HU Wenxuan, TAN Jinqiang, et al. Hydrogen isotopic responses to thermochemical oxidation of light hydrocarbon gases in deep clastic reservoirs of the Junggar Basin, China [J]. *Chemical Geology*, 2021, 563: 120052.
- [359] WERNE J P, HOLLANDER D J, BEHRENS A, et al. Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: a precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(10): 1741-1751.
- [360] CAI Chunfang, ZHANG Chunming, CAI Liulu, et al. Origins of Palaeozoic oils in the Tarim Basin: evidence from sulfur isotopes and biomarkers[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3/4): 197-210.
- [361] MÉHAY S, ADAM P, KOWALEWSKI I, et al. Evaluating the sulfur isotopic composition of biodegraded petroleum: the case of the Western Canada Sedimentary Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(4): 531-545.
- [362] LEWAN M D. Sulphur-radical control on petroleum Formation rates[J]. *Nature*, 1998, 391(6663): 164-166.
- [363] CAI Chunfang, WORDEN R H, WOLFF G A, et al. Origin of sulfur rich oils and  $\text{H}_2\text{S}$  in Tertiary lacustrine sections of the Jinxian sag, Bohai Bay Basin, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(7): 1427-1444.
- [364] AMRANI A. Organosulfur compounds: molecular and isotopic evolution from biota to oil and gas[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2014, 42: 733-768.
- [365] ZHU Guangyou, WANG Meng, ZHANG Ying, et al. Higher ethanodiamondoids in petroleum[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 4996-5000.
- [366] ZHU Guangyou, ZHANG Ying, WANG Meng, et al. Discovery of high-abundance diamondoids and thiadiamondoids and severe TSR alteration of well ZS1C condensate, Tarim Basin, China

- [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(7): 7383-7392.
- [367] ZHU Guangyou, ZHANG Ying, ZHANG Zhiyao, et al. High abundance of alkylated diamondoids, thiadiamondoids and thioaromatics in recently discovered sulfur-rich LS2 condensate in the Tarim Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 123: 136-143.
- [368] ZHU Guangyou, WANG Meng, ZHANG Tongwei. Identification of polycyclic sulfides hexahydrodibenzothiophenes and their implications for heavy oil accumulation in ultra-deep strata in Tarim Basin [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 78: 439-447.
- [369] WORDEN R H, SMALLEY P C, CROSS M M. The influence of rock fabric and mineralogy on thermochemical sulfate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2000, 70(5): 1210-1221.
- [370] ZHANG Tongwei, AMRANI A, ELLIS G S, et al. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H<sub>2</sub>S initiation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(14): 3518-3530.
- [371] 张水昌, 帅燕华, 何坤, 等. 硫酸盐热化学还原作用的启动机制研究 [J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 739-748.  
ZHANG Shuichang, SHUAI Yanhua, HE Kun, et al. Research on the initiation mechanism of thermochemical sulfate reduction (TSR) [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3): 739-748.
- [372] ZHU Guangyou, WANG Meng, ZHANG Ying, et al. Low-molecular-weight organic polysulfanes in petroleum [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(6): 6770-6773.
- [373] ZHU Guangyou, LI Jingfei, WANG Meng, et al. Formation and distribution of ethanodiamondoids in deeply buried marine oil from the Tarim Basin, China [J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 162: 104327.
- [374] 张水昌, 帅燕华, 朱光有. TSR 促进原油裂解成气: 模拟实验证据 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2008, 38(3): 307-311.  
ZHANG Shuichang, SHUAI Yanhua, ZHU Guangyou. TSR promotes the formation of oil-cracking gases: evidence from simulation experiments [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2008, 51(3): 451-455.
- [375] AMRANI A, DEEV A, SESSIONS A L, et al. The sulfur-isotopic compositions of benzothiophenes and dibenzothiophenes as a proxy for thermochemical sulfate reduction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 84: 152-164.
- [376] CAI Chunfeng, XIANG Lei, YUAN Yuyang, et al. Sulfur and carbon isotopic compositions of the Permian to Triassic TSR and non-TSR altered solid bitumen and its parent source rock in NE Sichuan Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 105: 1-12.
- [377] ZHU Guangyou, MILKOV A V, ZHANG Zhiyao, et al. Formation and preservation of a giant petroleum accumulation in superdeep carbonate reservoirs in the southern Halahatang oil field area, Tarim Basin, China [J]. *Aapg Bulletin*, 2019, 103(7): 1703-1743.
- [378] ZHU Guangyou, ZHANG Zhiyao, MILKOV A V, et al. Diamondoids as tracers of late gas charge in oil reservoirs: example from the Tazhong area, Tarim Basin, China [J]. *Fuel*, 2019, 253: 998-1017.
- [379] 蔡长娥, 邱楠生, 徐少华. Re-Os 同位素测年法在油气成藏年代学的研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2014, 29(12): 1362-1371.  
CAI Chang'e, QIU Nansheng, XU Shaohua. Advances in Re-Os isotopic dating in geochronology of hydrocarbon accumulation [J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(12): 1362-1371.
- [380] SELBY D, CREASER R, DEWING K, et al. Evaluation of bitumen as a <sup>187</sup>Re-<sup>187</sup>Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: a test case from the Polaris MVT deposit, Canada [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235(1/2): 1-15.
- [381] GE Xiang, SHEN Chunbo, SELBY D, et al. Apatite fission-track and Re-Os geochronology of the Xuefeng uplift, China: temporal implications for dry gas associated hydrocarbon systems [J]. *Geology*, 2016, 44(6): 491-494.
- [382] 邱华宁, 吴河勇, 冯子辉, 等. 油气成藏 <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 定年难题与可行性分析 [J]. *地球化学*, 2009, 38(4): 405-411.  
QIU Huaning, WU Heyong, FENG Zihui, et al. The puzzlemo and feasibility in determining emplacement ages of oil/gas reservoirs by <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar techniques [J]. *Geochimica*, 2009, 38(4): 405-411.
- [383] GE Xiang, SHEN Chuanbo, SELBY D, et al. Neoproterozoic-Cambrian petroleum system evolution of the Micang Shan uplift, northern Sichuan Basin, China: insights from pyrobitumen rhenium-osmium geochronology and apatite fission-track analysis [J]. *AAPG Bulletin*, 2018, 102(8): 1429-1453.
- [384] SHI Chunhua, CAO Jian, SELBY D, et al. Hydrocarbon evolution of the over-mature Sinian Dengying reservoir of the Neoproterozoic Sichuan Basin, China: insights from Re-Os geochronology [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 122: 104726.
- [385] SU Ao, CHEN Honghan, FENG Yuexing, et al. Dating and characterizing primary gas accumulation in Precambrian dolomite reservoirs, central Sichuan Basin, China: insights from pyrobitumen Re-Os and dolomite U-Pb geochronology [J]. *Precambrian Research*, 2020, 350: 105897.
- [386] WU Luya, JIN Zhijun, LIU Keyu, et al. Evolution of a deeply-buried oil reservoir in the north Shuntuoguole low uplift, Tarim Basin, western China: insights from molecular geochemistry and Re-Os geochronology [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, 134: 105365.
- [387] GE Xiang, SHEN Chuanbo, SELBY D, et al. Petroleum-generation timing and source in the northern Longmen Shan thrust belt, southwest China: implications for multiple oil-generation episodes and sources [J]. *AAPG Bulletin*, 2018, 102(5): 913-938.
- [388] GE Xiang, SHEN Chuanbo, SELBY D, et al. Petroleum evolution within the Tarim Basin, northwestern China: insights from organic geochemistry, fluid inclusions, and rhenium-osmium geochronology of the Halahatang oil field [J]. *AAPG Bulletin*, 2020, 104(2): 329-355.
- [389] 刘俊杰, 李杰, 田辉, 等. 油藏 Re-Os 定年研究进展与展望 [J]. *岩石学报*, 2022, 38(6): 1621-1629.  
LIU Junjie, LI Jie, TIAN Hui, et al. Research progress and prospects for the Re-Os dating of petroleum systems [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(6): 1621-1629.
- [390] 刘恩涛, ZHAO Jianxin, 潘松圻, 等. 盆地流体年代学研究新技术: 方解石激光原位 U-Pb 定年法 [J]. *地球科学*, 2019, 44(3): 698-712.

- LIU Entao, ZHAO Jianxin, PAN Songqi, et al. A new technology of basin fluid geochronology: in-situ U-Pb dating of calcite [J]. *Earth Sciences*, 2019, 44(3): 698-712.
- [391] MOORBATH S, TAYLOR P N, ORPEN J L, et al. First direct radiometric dating of Archaean stromatolitic limestone [J]. *Nature*, 1987, 326(6116): 865-867.
- [392] SMITH P E, FARQUHAR R M, HANCOCK R G. Direct radiometric age determination of carbonate diagenesis using U-Pb in secondary calcite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1991, 105(4): 474-491.
- [393] JAHN B M, CUVELLIER H. Pb-Pb and U-Pb geochronology of carbonate rocks: an assessment [J]. *Chemical Geology*, 1994, 115(1/2): 125-151.
- [394] WOODHEAD J, HELLSTROM J, MAAS R, et al. U-Pb geochronology of speleothems by MC-ICPMS [J]. *Quaternary Geochronology*, 2006, 1(3): 208-221.
- [395] LI Qiong, PARRISH R R, HORSTWOOD M S A, et al. U-Pb dating of cements in Mesozoic ammonites [J]. *Chemical Geology*, 2014, 376: 76-83.
- [396] DROST K, CHEW D, PETRUS J A, et al. An image mapping approach to U-Pb LA-ICP-MS carbonate dating and applications to direct dating of carbonate sedimentation [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, 19(12): 4631-4648.
- [397] MONTANO D, GASPARRINI M, GERDES A, et al. In-situ U-Pb dating of Ries Crater lacustrine carbonates (Miocene, South-West Germany): implications for continental carbonate chronostratigraphy [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 568: 117011.
- [398] ROBERTS N M W, WALKER R J. U-Pb geochronology of calcite-mineralized faults: absolute timing of rift-related fault events on the northeast Atlantic margin [J]. *Geology*, 2016, 44(7): 531-534.
- [399] GOODFELLOW B W, VIOLA G, BINGEN B, et al. Palaeocene faulting in SE Sweden from U-Pb dating of slickenfibres calcite [J]. *Terra Nova*, 2017, 29(5): 321-328.
- [400] YANG Peng, WU Guanghui, NURIEL P, et al. In situ LA-ICPMS U-Pb dating and geochemical characterization of fault-zone calcite in the central Tarim Basin, northwest China: implications for fluid circulation and fault reactivation [J]. *Chemical Geology*, 2021, 568: 120125.
- [401] COOGAN L A, PARRISH R R, ROBERTS N M W. Early hydrothermal carbon uptake by the upper oceanic crust: insight from in situ U-Pb dating [J]. *Geology*, 2016, 44(2): 147-150.
- [402] NURIEL P, WEINBERGER R, KYLANDER-CLARK A R C, et al. The onset of the Dead Sea transform based on calcite age-strain analyses [J]. *Geology*, 2017, 45(7): 587-590.
- [403] CONG Fuyun, TIAN Jinqiang, HAO Fang, et al. Calcite U-Pb ages constrain petroleum migration pathways in tectonic complex basins [J]. *Geology*, 2022, 50(6): 644-649.
- [404] GUILLONG M, WOTZLAW J F, LOOSER N, et al. Evaluating the reliability of U-Pb laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) carbonate geochronology: matrix issues and a potential calcite validation reference material [J]. *Geochronology*, 2020, 2(1): 155-167.
- [405] ZHU Guangyou, LIU Huichuan, ZI Jianwei, et al. Using monazite U-Pb geochronology of Precambrian shales to constrain fluid flow and hydrocarbon accumulation events of a petroliferous basin [J]. *Gondwana Research*, 2023, 115: 107-115.
- [406] 陈文, 万渝生, 李华芹, 等. 同位素地质年龄测定技术及应用 [J]. *地质学报*, 2011, 85(11): 1917-1947.
- CHEN Wen, WAN Yusheng, LI Huaqin, et al. Isotope geochronology: technique and application [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(11): 1917-1947.
- [407] TOHVER E, WEIL A B, SOLUM J G, et al. Direct dating of carbonate remagnetization by  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  analysis of the smectite-illite transformation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274(3/4): 524-530.
- [408] MARK D F, PARNELL J, KELLEY S P, et al.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of oil generation and migration at complex continental margins [J]. *Geology*, 2010, 38(1): 75-78.
- [409] POWELL J W, SCHNEIDER D A, DESROCHERS A, et al. Low-temperature thermochronology of Anticosti Island: a case study on the application of conodont (U-Th)/He thermochronology to carbonate basin analysis [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 96: 441-456.
- [410] UYSAL I T, ZHAO Jianxin, GOLDING S D, et al. Sm-Nd dating and rare-earth element tracing of calcite: implications for fluid-flow events in the Bowen Basin, Australia [J]. *Chemical Geology*, 2007, 238(1/2): 63-71.
- [411] COPELAND P, WATSON E B, URIZAR S C, et al. Alpha thermochronology of carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(18): 4488-4511.
- [412] QIU Nansheng, CHANG Jian, ZUO Yunhui, et al. Thermal evolution and maturation of Lower Paleozoic source rocks in the Tarim Basin, northwest China [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(5): 789-821.
- [413] 李超, 孙鹏程, 孟会明, 等. 一种新的稀有金属矿床定年技术: 微区原位 Sm-Nd 定年 [J]. *岩石学报*, 2022, 38(2): 445-454.
- LI Chao, SUN Pengcheng, MENG Huiming, et al. A new age determination technique for rare metal deposits: in situ Sm-Nd dating [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(2): 445-454.
- [414] 付山岭, 赵成海. 原位 U-Th/He 同位素定年技术研究进展及其低温矿床学应用前景 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1): 1-13.
- FU Shanling, ZHAO Chenghai. Progress of in situ U-Th/He isotopic dating technique and its application to low temperature deposits [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 1-13.
- [415] BOJKOVIC A, VERMEIRE F H, KUZMANOVIC M, et al. Analytics driving kinetics: advanced mass spectrometric characterization of petroleum products [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(1): 6-59.
- [416] RUÜGER C P, TIEMANN O, NEUMANN A, et al. Review on evolved gas analysis mass spectrometry with soft photoionization for the chemical description of petroleum, petroleum-derived materials, and alternative feedstocks [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(22): 18308-18332.
- [417] QIAN Kuangnan, RODGERS R P, HENDRICKSON C L, et al. Reading chemical fine print: resolution and identification of 3000 nitrogen-containing aromatic compounds from a single electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass

- spectrum of heavy petroleum crude oil[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(2): 492-498.
- [418] LOZANO D C P, THOMAS M J, JONES H E, et al. Petroleomics: tools, challenges, and developments[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2020, 13: 405-430.
- [419] WALTERS C C, HIGGINS M B. Petroleomics[M]// WILKES H. *Hydrocarbons, oils and lipids: diversity, origin, chemistry and fate*. Berlin: Springer Cham, 2020: 311-337.
- [420] SHI Quan, ZHANG Yahe, CHUNG K H, et al. Molecular characterization of fossil and alternative fuels using electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: recent advances and perspectives[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(22): 18019-18055.
- [421] CHO Y, AHMED A, ISLAM A, et al. Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2015, 34(2): 248-263.
- [422] WANG Meng, ZHAO Suoqi, CHUNG K H, et al. Approach for selective separation of thiophenic and sulfidic sulfur compounds from petroleum by methylation/demethylation[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(2): 1083-1088.
- [423] WANG Meng, ZHAO Suoqi, LIU Xuxia, et al. Molecular characterization of thiols in fossil fuels by Michael addition reaction derivatization and electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(19): 9837-9842.
- [424] ZHU Guangyou, WANG Ping, WANG Meng, et al. Occurrence and origins of thiols in deep strata crude oils, Tarim Basin, China[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 3(11): 2499-2509.
- [425] ZHU Guangyou, WANG Meng, CHI Linxian, et al. Discovery and molecular characterization of organic caged compounds and polysulfanes in Zhongba81 crude oil, Sichuan Basin, China[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(6): 6811-6821.
- [426] WANG Meng, ZHU Guangyou, MILKOV A V, et al. Comprehensive molecular compositions and origins of DB301 crude oil from deep strata, Tarim Basin, China[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(6): 6799-6810.
- [427] ZHENG Fang, HSU C S, ZHANG Yahe, et al. Simultaneous detection of vanadyl, nickel, iron, and gallium porphyrins in marine shales from the Eagle Ford Formation, South Texas[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(10): 10382-10390.
- [428] 朱光有, 王瑞林, 王霆, 等. 塔里木盆地深层海相原油中硫代金刚烷系列化合物的鉴定[J]. *地球科学*, 2023, 48(2): 398-412.
- ZHU Guangyou, WANG Ruilin, WANG Ting, et al. Identification of thiadiamondoids in oil samples from Tazhong uplift, Tarim Basin[J]. *Earth Sciences*, 2023, 48(2): 398-412.
- [429] ZHU Guangyou, ZHANG Ying, ZHOU Xiaoxiao, et al. TSR, deep oil cracking and exploration potential in the Hetianhe gas field, Tarim Basin, China[J]. *Fuel*, 2019, 236: 1078-1092.
- [430] 朱光有, 王萌. 原油中痕量金属卟啉分子组成分析新方法[J]. *沉积学报*, 2023, 41(2): 610-618.
- ZHU Guangyou, WANG Meng. Novel approach for molecular characterization of trace metalloporphyrins in crude oils[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2023, 41(2): 610-618.
- [431] ZHU Guangyou, ZHANG Zhiyao, JIANG Hua, et al. Evolution of the Cryogenian cratonic basins in China, paleo-oceanic environment and hydrocarbon generation mechanism of ancient source rocks, and exploration potential in 10,000 m-deep strata[J]. *Earth-Science Reviews*, 2023, 244(12): 104506.
- [432] DAI Jinxing, ZOU Caineng, LIAO Shimeng, et al. Geochemistry of the extremely high thermal maturity Longmaxi shale gas, southern Sichuan Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 74: 3-12.
- [433] ZHU Guangyou, WANG Tongshan, XIE Zengye, et al. Giant gas discovery in the Precambrian deeply buried reservoirs in the Sichuan Basin, China: Implications for gas exploration in old cratonic basins[J]. *Precambrian Research*, 2015, 262: 45-66.
- [434] 戴金星. 中国煤成气大气田及气源[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- DAI Jinxing. Giant coal-derived gas fields and their gas sources in China[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [435] ZHANG Zhiyao, ZHU Guangyou, CHEN Weiyan, et al. Cryogenian-Cambrian tectono-sedimentary evolution, paleoclimate and environment effects, and formation of petroleum resources in the Tarim block[J]. *Earth-Science Reviews*, 2023, 248: 104623.

(收稿日期 2023-05-07 改回日期 2023-11-30 编辑 雷永良)