

文章编号: 0258-7106(2014)03-0497-14

$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 分馏及其地质应用*

徐林刚^{1,2}

(1 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;

2 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083)

摘要 铀是自然界中天然存在的最重的放射性元素。传统观点认为 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 是不分馏的,但近些年的研究发现自然界中铀同位素分馏 $\delta^{238/235}\text{U}$ 可达1.3‰,远大于多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)的测试精度 $\pm 0.2\%$ (2σ)。铀同位素的分馏机制与核场效应有关,自然界中最大的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 分馏发生在氧化性沉积物(形成于氧化环境下的大洋锰结核富集轻铀同位素)和还原性沉积物(形成于还原环境下的黑色页岩富集重铀同位素)中,次氧化性沉积物和海水中 $\delta^{238/235}\text{U}$ 的分馏则小于前两者。由于具有对氧化-还原环境较敏感的特性,铀同位素被认为是理想的反演古海洋及古大气氧化还原环境变化的手段之一。 $\delta^{238/235}\text{U}$ 在形成于不同氧化-还原环境的高温型铀矿床(比如岩浆型)和低温型铀矿床(比如砂岩型)之间存在明显的同位素分馏,此特征可以作为确定铀矿床类型的重要依据。铀同位素分馏现象的发现,提示人们在实际应用Pb-Pb体系进行年轻地质体高精度测年时需要考虑到铀同位素分馏对测年精确度的影响。文章对近年来有关 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的研究成果做了详细介绍,以推动铀同位素体系在地球科学领域的研究和应用。

关键词 地球化学; 铀同位素; 同位素分馏; 核场效应; 氧化还原环境; 黑色页岩; 高精度 U-Pb 测年

中图分类号: P597+.1

文献标志码: A

$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope fractionation in nature and its geological applications

XU LinGang^{1,2}

(1 MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 State Key Laboratory of Geo-Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract

Uranium is the heaviest radioactive element in nature. The $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratio has long been considered invariant in nature; nevertheless, it has been proved in recent years that the $\delta^{238/235}\text{U}$ fractionation between euxinic and oxic sediments can reach up to 1.3‰, much higher than the analytical precision of $\pm 0.2\%$ (2σ) for the multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS). Experimental results and theoretical calculation indicate that the mechanism of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ fractionation is a mass-independent, volume-dependent fractionation mechanism called Nuclear Field Shift. The largest isotope variations found in nature are between oxidized and reduced depositional environments, with seawater and suboxic sediments falling in between. Heavy $\delta^{238/235}\text{U}$ values were observed for black shales precipitated under reducing environments. In contrast, light

* 本文得到中央级公益性科研院所基本科研业务费项目(编号:K1205)、地质过程与矿产资源国家重点实验室开放课题基金项目(编号:GPMR2011)、国土资源大调查项目(编号:12120114034301, 1212011220869)和人力资源和社会保障部留学人员科技活动择优资助项目的联合资助

第一作者简介 徐林刚,男,1981年生,博士,助理研究员,从事矿床学与同位素地球化学研究。Email: xulingang@sina.com

收稿日期 2013-05-29; 改回日期 2014-05-18。苏杭编辑。

$\delta^{238/235}\text{U}$ isotope compositions were observed for manganese crust representing for oxidized sedimentary environment. Due to the redox-sensitive property, U isotope fractionation is a promising proxy for paleo-redox conditions of the Earth's oceanic system and atmosphere. Moreover, U isotope fractionations were observed between redox sensitive high temperature and low temperature uranium deposits (represented by magmatic and sandstone type, respectively), which can be applied to ore genesis identification and ore-forming process studies. The $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratio is a cornerstone of the high-precision U series dating that defines the absolute age of the solar system. The discovery of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ variations in nature implies that the U isotope fractionation should be considered during high-precision U-Pb dating, especially for young U-bearing minerals. The author here provides an overview of the uranium geochemistry and its isotope system with the purpose of promoting applications both as the redox proxy and the indicator of ore genesis.

Key words: geochemistry, uranium isotope, isotope fractionation, nuclear field shift, redox environment, black shale, high resolution U-Pb geochronology

铀(Uranium)是自然界中天然存在的最重的一种放射性元素。十八世纪晚期首次发现自然界中铀的存在。铀具有核裂变特性,可作为核燃料,目前世界上约14%的电力来自于核能发电。高纯度的铀(纯度>90%)称为武器级高浓缩铀,主要用于制造核武器。基于铀在能源和国际安全方面的重要性,针对铀的资源开发和技术革新都是国际关注的敏感领域。此外,铀还具有重要的科学研究价值,比如铀同位素体系定年技术是目前最成熟的地质年代学研究手段之一,被广泛应用于天体和地球上多种地质体测年。由于受到测试精度的限制,一直以来人们认为自然界中 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 不具有分馏效应,传统的铀系测年技术也是建立在这个理论基础上的。然而,随着多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)技术的日渐成熟,已经发现多种过渡金属元素(比如Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Cd、Tl、Hg)的同位素在特定地质环境下具有一定的分馏效应,测试技术的革新促使地学界掀起了研究重金属同位素的热潮。近年来,人们认识到 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 在不同地质体中与钼、铁等稳定同位素类似,也存在分馏现象。这种新认识需要人们思考铀同位素的分馏机制并重新评估其地质应用。

近年来,国外学者已经对铀同位素体系及其应用进行了研究,并获得了很大进展,而中国在这方面的研究尚未开展。本文对近年来与 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 有关的研究成果加以综述,目的是对 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 研究的新进展以及可能的地质应用做些介绍,以推动中国在这一领域的发展。

1 自然界中铀的地球化学行为

铀在元素周期表中为ⅢB族锕系放射性同位素,原子序数92,相对原子量为238.03。目前已发现质量数在226和242之间的铀同位素共16个。自然界中存在3种铀同位素: ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U ,天然铀是这3种同位素的混合物,比例分别占99.275%、0.72%和0.0054%,这3种同位素均具有放射性,半衰期分别为4468 Ma、703.8 Ma和0.248 Ma(Weyer et al., 2008)。铀在地壳中广泛分布,目前已经在200多种矿物中发现铀的存在。其中,沥青铀矿和钾钒铀矿是2种最常见的含铀矿物。铀的地壳丰度为 2.5×10^{-6} 。地球上各种地质体中的铀含量很不均匀,比如花岗岩中的 $\epsilon(\text{U})$ 比较高,平均 3.5×10^{-6} ,土壤中的 $\epsilon(\text{U})$ 为 $0.7 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6}$,海水中的 $\epsilon(\text{U})$ 则相对较低,平均为 $(13.9 \pm 0.9) \text{ nmol/L}$ (Chen et al., 1986)。铀具有+3,+4,+5和+6四种价态,其中+4和+6价化合物相对稳定。在现代大洋中,铀主要以稳定的碳酸铀酰离子 UO_2^{2+} 和 CO_3^{2-} 的形式存在(Djogic et al., 1986)。铀在海洋中为一种保守元素,滞留时间为0.32~0.56 Ma,由于铀在海水中的滞留时间比海水充分混合的时间(约1 ka)长得多,因此,现代大洋海水中的铀含量非常均一。虽然海水中的铀含量较低,但由于海水的总量大,导致现代大洋中含铀的总量达到约19 Tmol(Dunk et al., 2002)。

对于铀在现代海洋中的循环,前人进行了大量研究(Morford et al., 1999; Dunk et al., 2002; Henderson et al., 2003)。Dunk 等(2002)对海洋中的铀循环进行了定量分析,认为现代大洋中的铀主要有 3 种来源。其主要来源包括陆源碎屑物质、海底地下水和陆源尘埃,其中,河流搬运的陆源碎屑物质是铀的最主要来源(图 1)。Dunk 等(2002)经计算认为每年海洋中铀的补给量总共约为 (53 ± 17) Mmol/a,其中,河流携带的陆源碎屑物质含铀约 (42.0 ± 14.5) Mmol/a,海底地下水携带的铀约为 (9.3 ± 8.7) Mmol/a,陆源尘埃携带的铀总量约为 (1.8 ± 1.1) Mmol/a。生物成因的碳酸盐、还原性沉积物和次氧化性沉积物是海洋系统中最重要 3 个含铀储库,并且它们含铀的总量基本相当,分别为 (13.3 ± 5.6) Mmol/a、 (11.6 ± 6.0) Mmol/a 和 (15.3 ± 10.6) Mmol/a。此外,海底热液蚀变的玄武

岩、生物成因硅藻土以及铁锰结核等也含有小部分铀(Dunk et al., 2002)。还原性沉积物一般形成于受限制的深水沉积盆地中或者近海岸生物原始产率较高的地带,其分布范围比现代大洋中次氧化环境的分布范围小得多,虽然铀在还原性沉积物中的富集程度比在次氧化性沉积物中的富集程度高一个数量级,但由于其分布范围有限,这 2 种环境中所保存的铀的总质量基本一致(Barnes et al., 1990; Klinkhammer et al., 1991)。

与钼、铁等其他过渡金属元素的同位素不同,铀所有的同位素都具有放射性。 ^{234}U 是 ^{238}U 放射性衰变的子体。 ^{238}U 和 ^{235}U 经过一系列 α 和 β 衰变分别最终衰变成稳定的子体 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb (图 2)。利用放射性衰变的性质,铀同位素体系被广泛应用于地质测年中。根据半衰期的不同,铀系测年的应用领域也有所不同,U-Pb 体系由于具有较长的半衰期而广泛应用于古老地质体的测年,衰变过程产生的一系列子体因半衰期比较短(比如 ^{231}Pa 、 ^{230}Th)可以用来对比较年轻的地质体进行测年(Porcelli et al., 2011)。

2 铀同位素的分馏

传统的同位素分馏理论是建立在“不同的同位素具有完全相同的电子能,只是动能部分不同”的理论基础上(Urey, 1947)。区别于氧、硫等传统稳定同位素的质量分馏(mass-dependent),实验和理论计算认为,铀的同位素分馏是非质量分馏,并与核场效应(Nuclear Field Shift)有关。Bigeleisen (1996; 1998)研究发现了核场效应,传统观点认为电子能相同的原因是不同质量的原子核均被当成点电荷处理,当原子序数比较小时,这个近似处理是合理的,但是随着原子序数的增大,这种近似方法产生的误差会被逐渐放大。也就是说,重同位素不仅动能部分不同,其电子能部分也不同。事实上,所有的原子都具有核场效应,只是轻同位素分馏过程中核场效应产生的分馏很小,几乎可以忽略不计,而重同位素的分馏过程中电子能部分产生的分馏超过了动能部分产生的分馏,成为同位素分馏的主要原因(刘耘等, 2008)。例如, Schauble (2007)通过系统计算,证实了核场效应对 Hg 和 Tl 等重金属同位素的分馏具有至关重要的作用,核场效应产生的同位素分馏效应达到了 3‰,而质量效应产生的同位素分馏效应仅为 0.5‰~1‰。氧化态重金属离子(Tl^{3+} 和 Hg^{2+})

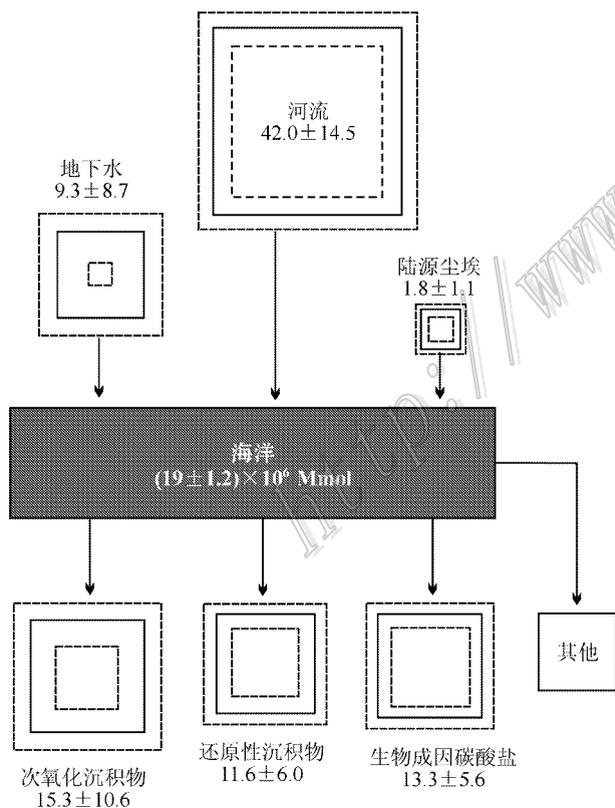


图 1 现代海洋中的铀循环(方框大小代表铀在各地质体中的比例,虚线代表误差,单位:Mmol/a)(据 Dunk et al., 2002 修改)

Fig. 1 Sources and sinks of U to and from the ocean (The area of each flux box represents magnitude proportions. The dashed lines indicate the uncertainty in the flux. Unit: Mmol/a)(modified after Dunk et al., 2002)

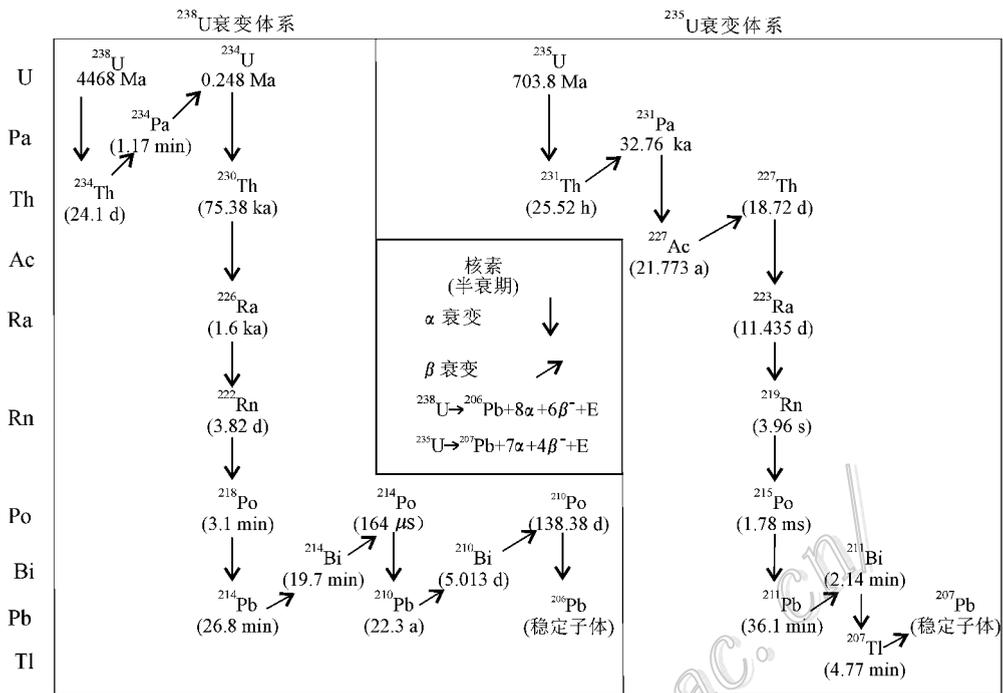


图 2 ²³⁸U 和 ²³⁵U 衰变体系(据 Porcelli et al. , 2011)

Fig. 2 The ²³⁸U and ²³⁵U decay series(after Porcelli et al. , 2011)

比还原态重金属离子(Tl⁺和 Hg⁰)更倾向于富集重同位素。对于铀同位素,核场效应导致重铀同位素更倾向于富集在还原相当中。

Lovely 等(1991)和 Zheng 等(2002a)认为,铀同位素的分馏原因与微生物还原作用将易溶的 U⁶⁺ 还原成难溶的 U⁴⁺ 有关。Rademacher 等(2006)通过实验发现,在还原条件下轻铀同位素更容易从溶体中富集到还原性沉积物中,并解释这种同位素分馏的原因是同位素动力学分馏导致的。然而,Weyer 等(2008)通过系统分析各种地质体的铀同位素,发现重δ^{238/235}U同位素一般在黑色页岩中出现,比如黑海黑色页岩,其 Δδ^{238/235}U(δ^{238/235}U_{黑色页岩} - δ^{238/235}U_{海水})达到 0.4‰。自然界中最大的δ^{238/235}U分馏发生在氧化性沉积物(铁锰结核)和还原性沉积物(黑色页岩)之间,达到约 1.3‰,次氧化性沉积物和海水中δ^{238/235}U的分馏则小于前两者(图3)铀同位素变化规律反映了与氧化还原环境变化的良好相关性,而生物还原作用下的动力学分馏机制则很难予以解释。铀同位素的分馏特征与 Schauble(2006; 2007)的理论计算结果非常一致,认为核场效应是导致重金属元素同位素分馏的最主要原因。在平衡

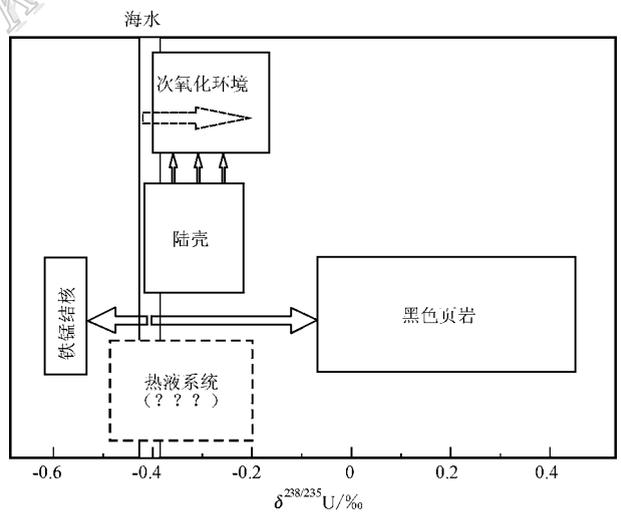


图 3 现代海洋系统中的铀同位素分馏 (据 Weyer et al. , 2008)

Fig. 3 U isotope fractionation within the present-day ocean cycle(after Weyer et al. , 2008)

状态下,体积分馏(volume-dependent)将是质量分馏(mass-dependent)的 2 倍以上。核场效应理论还认为还原态铀(U⁴⁺)更容易富集重铀同位素,这种理论的计算结果与传统的质量分馏计算结果相反。通

过理论计算, Schauble (2006) 认为 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 在 U^{4+} 和 U^{6+} 之间的分馏将达到 1‰, 结果与 Weyer 等 (2008) 实验室获得的同位素分馏结果基本一致。

次氧化环境下沉积物的铀同位素分馏程度相对较低, 接近海水但是比海水铀同位素值略重。静水还原沉积物与次氧化沉积物之间的铀同位素分馏则比较明显。次氧化性沉积物是形成于缺氧环境 ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 为 0.2~2 mL/L) 并且在沉积水体中没有自由态 H_2S 的存在, 而静水还原环境是一种水体缺氧 ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} < 0.2$ mL/L) 并且有自由态 H_2S 存在的环境 (Tyson et al., 1991)。

铀在这 2 种环境中的富集机制并不相同, 不同的富集机制可能是导致两者之间铀同位素分馏的原因。比如次氧化沉积物一般会在沉积物与水体的交界面以下变得还原性更强 (Klinkhammer et al., 1991; Morford et al., 1999; McManus et al., 2005), 在这种情况下, 铀在一定深度以下被还原, 并且与其他氧化还原敏感元素 (比如 Mo、Re 等) 一起沉淀下来, 铀从沉积物孔隙水中运移并在还原环境中沉淀下来, 可能也会导致铀同位素发生分馏作用 (Morford et al., 1999; Zheng et al., 2002b; McManus et al., 2005)。

现代海水与海洋铁锰沉积物也存在明显的铀同位素分馏现象。Weyer 等 (2008) 分析了现代大洋锰结核的铀同位素, 发现锰结核与海水相比富集轻铀同位素, $\delta^{238/235}\text{U}$ 为 $-0.54\text{‰} \sim -0.62\text{‰}$, 说明锰结核在从海水中沉淀下来时, 发生了大约 $-0.1\text{‰} \sim -0.2\text{‰}$ 的铀同位素分馏。铀的这种同位素分馏特征与钼同位素相似, 氧化环境下的铁锰沉积物同样富集轻钼同位素 (Barling et al., 2001; Siebert et al., 2003)。氧化环境下, 铁锰沉积物中钼同位素的分馏非常强烈, 而与钼同位素相比, 铀同位素虽然具有类似的分馏特征, 但其分馏程度不如钼同位素明显。钼同位素的分馏机制被认为与钼被吸附到锰的氧化物或者氢氧化物表面的平衡分馏有关 (Barling et al., 2001; Siebert et al., 2003; Goldberg et al., 2009)。Wasylenki 等 (2010) 和 Brennecke 等 (2011) 认为, 由于溶解相和吸附相铀的 U-O 配位层不同, 导致了铀被铁-锰的氢氧化物吸附, 其中, 轻铀同位素更容易被吸附到铁锰沉积物中。目前, 对氧化环境下锰氧化物中铀同位素分馏机制的研究还比较少, 需要更多的理论和实验加以证实。

3 铀同位素的分析测试技术

在上世纪, Cowan 等 (1976) 和 Arden (1977) 和 Tatsumoto 等 (1980) 率先尝试利用热离子质谱 (TIMS) 技术对含铀样品进行铀同位素研究, 但测试精度不高, 影响了铀同位素的应用。近年来, 在 MC-ICPMS 技术和双稀释剂法的支持下, 使传统技术的测试精度从 $\pm 4\text{‰}$ 提高到了 $\pm 0.2\text{‰}$, 从而发现了原来认为不分馏的铀同位素也具有分馏的现象。

根据应用领域的不同, 铀同位素的表达方式也有所区别, 比如 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值被广泛应用于水循环示踪 (Andersen et al., 2007; Riotte et al., 2003)。为了研究 ^{235}U 在自然界中的分馏特征, 一般采用与传统同位素类似的表达方式:

$$\delta^{238/235}\text{U} = \frac{(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{样品}} - (^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{标准}}}{(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{标准}}} \times 1000$$

在上世纪 80 年代, 位于比利时的欧盟标准物质与测试研究所 (IRMM) 便尝试开发 IRMM-072 系列标准物质用于铀同位素的测试, 之后一系列标准物质被开发出来并获得广泛应用 (Rosman et al., 1987)。Richter 等 (2008) 利用高纯度的 ^{233}U 和 ^{236}U 制备了双稀释剂同位素标准物质 IRMM-3636, 利用这种双稀释剂对含铀样品以及国际其他标准物质进行标定, 标定结果具有很高的精确度, 因此认为 IRMM-3636 是测定 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 理想的双稀释剂。利用 IRMM-3636 ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂, Richter 等 (2010) 对传统的 NBS SRM 960 (NBL CRM112a) 标准物质在国际上多个实验室进行了重新测定, 将 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值从原来的 137.88 重新标定为 137.837, 这一值比传统的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值低了 0.031% (图 4)。

在 Weyer 等 (2008) 对铀同位素的研究中, 采用了法兰克福大学实验室标准物质 NBS SRM-950a, 该标准物质与 NBS SRM 960 具有相同的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值, 所不同的仅是 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 值有较大差别 ($> 2\%$), 因此, 在对比 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的应用方面具有可比性。实验结果显示, SRM-950a 的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值具有很高的稳定性, 并且与另外一种用于参考的标准物质 REIMEP-18a 以及花岗岩和 BIF 型铁矿具有明显的分馏 (图 5)。上述实验说明, 不论采用哪种实验室标准, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 分馏现象是显而易见的。

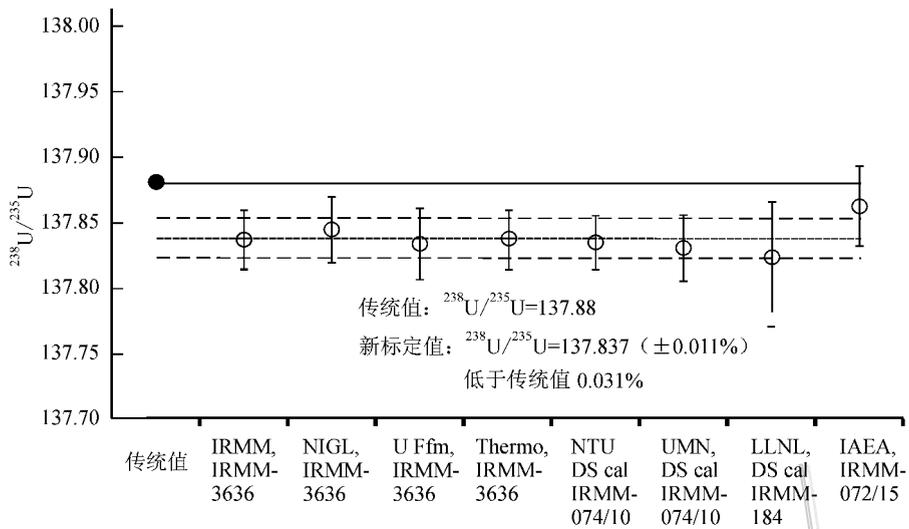


图 4 国际不同实验室获得的铀同位素标准物质 NBS SRM 960 (NBL112a) 的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 标准值 (据 Richter et al., 2010)

Fig. 4 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratios for NBS SRM 960 (NBL112a) measured by all contributing laboratories (after Richter et al., 2010)

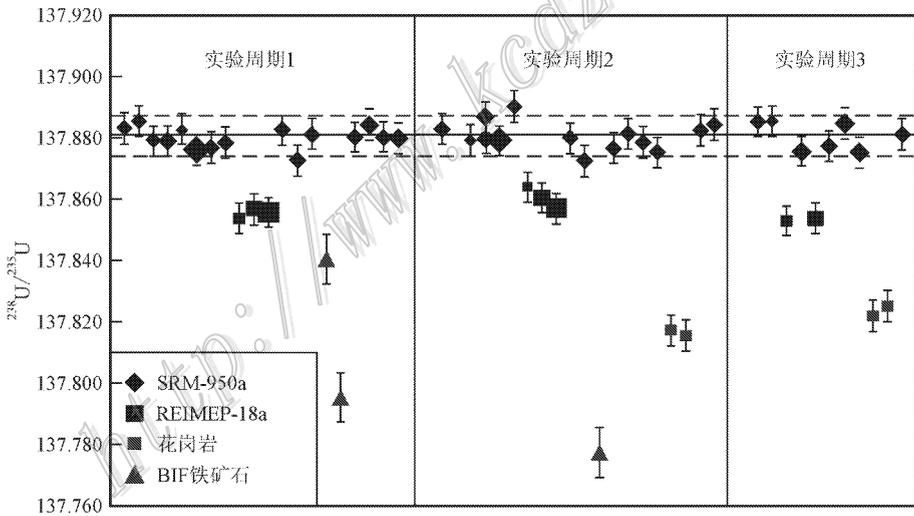


图 5 3 个实验周期中铀同位素标准物质 SRM-950a、REIMPE-18a、花岗岩和 BIF 铁矿石的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 实测值 (符号大小指示稀释剂/样品的比值) 据 Weyer et al., 2008)

Fig. 5 Three sessions of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope measurements of the U isotope standard SRM-950a, REIMPE-18a, a granite and BIFs ores (variablesymbol sizes indicating variable spike/sample ratios) (after Weyer et al., 2008)

4 铀同位素在自然界的分布规律

目前,由于对 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的研究刚刚起步,积累的原始数据还比较少。已有的研究主要围绕海洋体系中铀储库的“源”与“汇”展开,海洋中铀主要的

“源”是来自于大陆壳风化物质,“汇”主要是海洋中的沉积物 (Stirling et al., 2007; Weyer et al., 2008; Bopp IV et al., 2009, 2010; Brennecka et al., 2010a; Montoya-Pino et al., 2010; Tissot et al., 2012)。海水是地球上最主要的含铀储库之一, Weyer 等 (2008) 对夏威夷和百慕大的海水样品进

行了分析,获得的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 值非常一致,为 -0.39‰ ~ -0.42‰ ,平均 -0.41‰ ;代表大陆壳物质的花岗岩和玄武岩的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 值为 -0.20‰ ~ -0.46‰ ;3个珊瑚样品的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 值与海水基本一致,为 -0.40‰ ~ -0.46‰ ,说明有机体在形成和保存的过程中铀并没有产生明显的同位素分馏;黑色页岩是目前研究比较多的含铀海洋沉积物,相对于海水,黑色页岩在成岩过程中产生了明显的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 分馏,并且以富集重 $\delta^{238/235}\text{U}$ 同位素为特征,Weyer等(2008)对来自黑海以及中欧 Kupferschiefer 组的黑色页岩进行了测试, Montoya-Pino 等(2010)补充测试了黑海黑色页岩以及 Cenomanian-Turonian 期(约 93 Ma)全球缺氧事件期间及其前后黑色页岩的铀同位素,总体上以富集重铀同位素为特征, $\delta^{238/235}\text{U}$ 值为 -0.23‰ ~ $+0.43\text{‰}$,平均 0.06‰ 。次氧化性沉积物的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 值在海水缺氧环境下形成的黑色页岩之间, $\delta^{238/235}\text{U}$ 值为 -0.15‰ ~ -0.40‰ 。大洋中的锰结核是大洋中在氧化环境下沉积的产物, $\delta^{238/235}\text{U}$ 值为 -0.54‰ ~ -0.62‰ ,在沉积过程中与海水也发生了较明显的同位素分馏。目前, BIF 铁矿中的铀同位素是已经报道的铀同位素中最轻的, $\delta^{238/235}\text{U}$ 值为 -0.28‰ ~ -0.89‰ 。 Bopp IV 等(2009)和 Brennecke 等(2010a)系统对比了低温型铀矿(主要为砂岩型和黑色页岩型铀矿)和高温型铀矿(包括岩浆岩型、热液脉型和不整合型铀矿)中铀同位素分馏特征,发现低温型铀矿富集重铀同位素,

$\delta^{238/235}\text{U}$ 值为 -0.43‰ ~ 0.59‰ ,平均 0.09‰ ;而高温型铀矿则以富集轻铀同位素为特征,其 $\delta^{238/235}\text{U}$ 值为 -0.69‰ ~ -0.11‰ ,平均 -0.40‰ 。虽然已经获得的自然界样品的铀同位素数据还比较少,但是其同位素分馏规律已经清晰可见(图 6)。

5 铀同位素的地质应用

5.1 铀同位素分馏对 U-Pb 同位素测年的启示

由于测试技术的限制, Lounsbury (1956)和 Senftle 等(1957)估计 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值约为 139,到了上个世纪 70 年代,利用热离子质谱(TIMS)技术获得了 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值为 137.88,并认为这一值是恒定不变的,这也是高精度 Pb-Pb 测年方法的理论基础,被广泛应用于地质测年中(Cowan et al., 1976; Arden, 1977; Tatsumoto et al., 1980)。近年来, MC-ICPMS 技术使 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 测试精度大大提高,发现了 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值并不是恒定的。

用于定年矿物中不同的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 组成必定会导致 U-Pb 定年过程中 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄产生一定偏差。Weyer 等(2008)对这种误差进行了估测,比如 2 个同为 3 Ga 的锆石样品,如果其 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 组成在这 2 个样品形成时具有 1‰ 的差异,那么这种差异将会导致 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的表面年龄相差 1.6 Ma(图 7A)。这种误差在计算相对年轻的地质样品时更加明显,比如 2 个 10 Ma 的年轻锆石样品, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 同样在

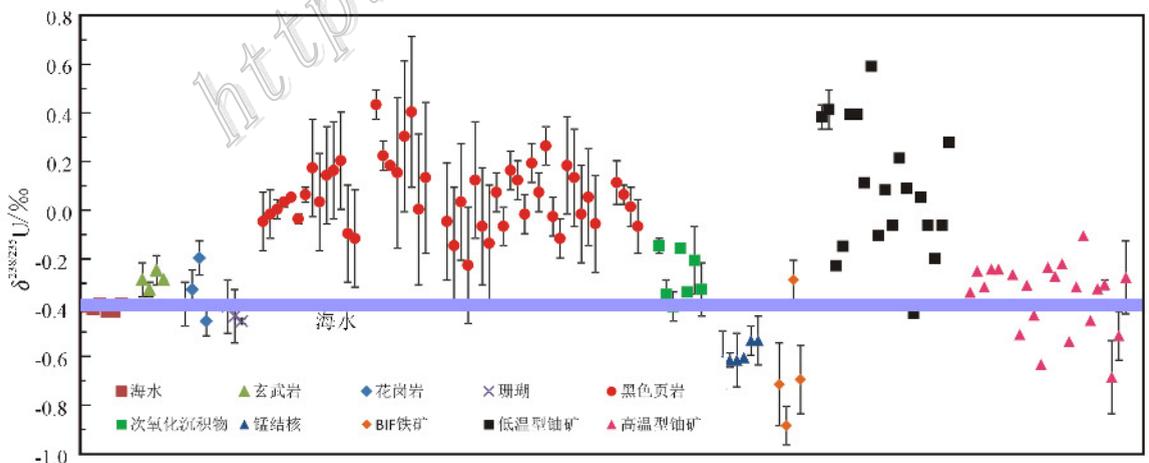


图 6 自然界各类铀储库的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 同位素组成(数据来源: Weyer et al., 2008; Bopp IV et al., 2009; Brennecke et al., 2010a; Montoya-Pino et al., 2010)

Fig. 6 $\delta^{238/235}\text{U}$ isotope composition of natural materials (data source: Weyer et al., 2008; Bopp IV et al., 2009; Brennecke et al., 2010a; Montoya-Pino et al., 2010)

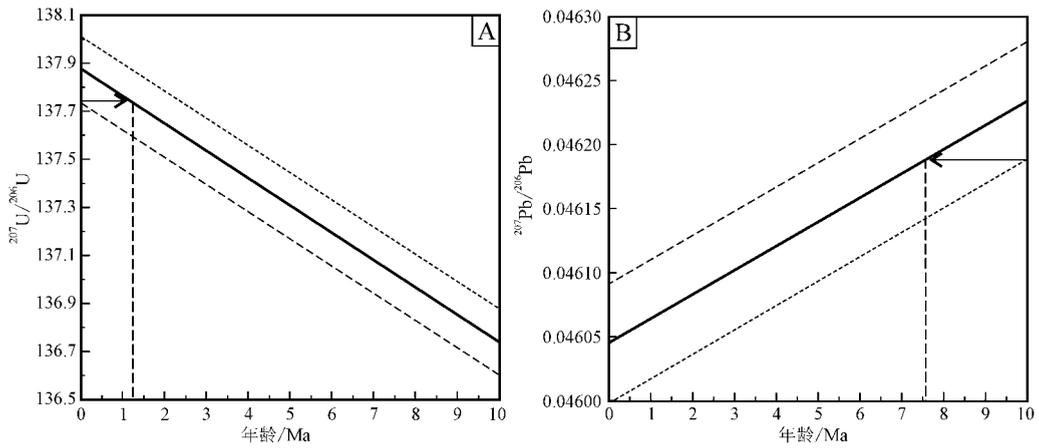


图 7 近 10 Ma 来 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 演化(A)以及 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值 1‰ 的差异所产生的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄差异(B) (据 Weyer et al. 2008)

Fig. 7 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age differences produced by $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratio within the last 10 Ma (A) and 1‰ fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (B) (after Weyer et al., 2008)

形成时具有 1‰ 的差异,其最终计算出来的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 表面年龄结果将产生 2.4 Ma 的差异(图 7B)。

富钙铝包体(Calcium-aluminum-rich inclusions, CAIs)是星体形成时最原始的物质,一直以来富钙铝包体的年龄都被认为最接近太阳系的真实年龄。Brennecka 等(2010b)对 Allende 陨石中的富钙铝包体的铀同位素进行了测定,发现其 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的值为 $(137.409 \pm 0.039) \sim (137.885 \pm 0.009)$,这种差异将会导致建立在 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$ 基础上的 Pb-Pb 同位素测年产生数百万年的误差。Brennecka 等(2010b)计算得出,如果 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值具有 3.5‰ 的误差,将会导致在 CAIs 的 Pb-Pb 测年中产生 5 Ma 的

误差(图 8)。

事实上自然界中并不是只有 CAIs 发生了铀同位素分馏,其他应用于高精度 Pb-Pb 定年的矿物同样也存在铀同位素分馏。目前众多文献中已经报道了大量的 U-Pb 年龄,但是大部分报道中对测年矿物的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 并不清楚,故只能推测被测矿物的铀同位素分馏程度以及对测年结果的影响。一般低温矿物相中的铀同位素分馏比较明显,比如磷灰石、金红石、榍石、热液锆石以及碳酸盐等。然而,如果高温变质相矿物的原岩是经历过明显的铀同位素分馏的沉积岩,那么这种高温变质矿物同样会产生比较明显的铀同位素变化(Weyer et al., 2008)。这一特征与铁同位素类似, Dauphas 等(2004)报道了格陵

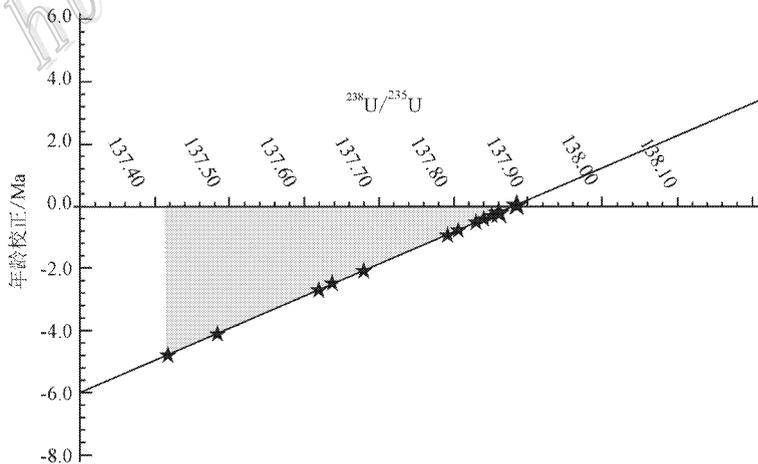


图 8 不同 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值所计算出的 Pb-Pb 年龄校正(据 Brennecka et al., 2010b)

Fig. 8 Pb-Pb age adjustment based on variable $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratios (after Brennecka et al., 2010b)

兰太古代 BIF 铁矿中铁同位素变化,并解释为继承了原始沉积岩的铁同位素特征。根据目前已知的铀同位素分馏程度,可以推测应用 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值为 137.88 获得的 Pb-Pb 测年年龄会有数百万年的误差,即使铀同位素分馏不是很明显的 2 个样品,比如 Weyer 等(2008)报道的 2 个花岗岩 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 差别仅为 0.26‰,同样会产生 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄误差在 0.42 Ma(10 Ma 的年轻锆石)~0.63 Ma(3 Ga 的老锆石)。Pb-Pb 测年技术是目前被广泛接受的、误差小于 1 Ma、用于研究早期太阳系活动的测年技术,然而, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 值并非恒定说明前人报道的测年数据可能存在数百万年的误差,因此,应用高精度 U-Pb 测年技术,尤其是应用年轻锆石或者其他含铀副矿物进行测年时,应该考虑到测年矿物的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 变化对测年结果的影响。

5.2 铀同位素在反演沉积环境中的应用

地球在形成演化过程中经历了若干次全球范围的大氧化事件,水圈和大气圈中氧含量的变化直接影响了生命的演化和地球上物质的循环以及全球环境的变化(Canfield, 2005; Holland, 2006; Anbar, 2008)。铀同位素与钼、铁等重稳定同位素类似,具有对氧化-还原环境变化敏感的特性,虽然铀同位素的这一特性近年来才被发现,但已经显示出其广泛的应用性(Montoya-Pino et al., 2010; Brennecka et al., 2010a)。目前,利用铀同位素反演古海洋氧化-还原沉积环境的理论体系已经建立,对铀同位素的应用研究也正蓬勃开展。

铀同位素体系不但广泛应用于地质年代学研究,近年来在反演古海洋沉积环境方面也取得了巨大突破。虽然铀同位素是放射性同位素,与钼稳定同位素不同,但是铀和钼同位素的分馏机制却具有相似性,都与氧化-还原沉积环境的变化密切相关。自然界中的铀有 U^{6+} 和 U^{4+} 两种价态,在氧化性溶液中,铀以可溶的 $(\text{U}^{6+}\text{O}_2)_2^{+}$ 形式与碳酸盐形成稳定的集合体,比如现代海水中铀的存在方式是 $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{-}$ 。而在缺氧的环境中, U^{6+} 被还原形成难溶的 U^{4+} 化合物,由于溶解度下降,铀在沉积物中沉淀下来(Langmuir, 1978)。Weyer 等(2008)系统分析了不同地质体中铀同位素的组成特征,发现现代海水的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 值非常均一($-0.41\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$),并且与代表大陆壳物质的花岗岩($-0.35\text{‰} \pm 0.21\text{‰}$)和现代海底珊瑚($-0.41\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$)基本一致,说明大陆风化作用以及生物作用

都不会导致铀同位素发生明显分馏。代表氧化性沉积物的铁锰结核具有非常轻的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 特征($-0.59\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$),与其明显不同的是,形成于还原环境下的黑色页岩均具有明显的重 $\delta^{238/235}\text{U}$ 的特征($-0.05\text{‰} \sim +0.43\text{‰}$)。而次氧化性沉积物的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 值则处于黑色页岩和海水之间($-0.13\text{‰} \sim -0.40\text{‰}$)。由此可见,铀与钼很类似,同位素分馏在氧化性沉积物和静水还原沉积物之间非常明显。铀在氧化性沉积物中被吸附到铁锰氧化物或氢氧化物表面并富集轻铀同位素,而易溶的 U^{6+} 在缺氧环境下被还原成难溶的 U^{4+} 的过程则导致重铀同位素富集。虽然钼和铀都是氧化-还原敏感元素并且在海洋体系中具有相似的地球化学行为(Colodner et al., 1995; Algeo et al., 2004; Tribouillard et al., 2006),但是两者的同位素在氧化和还原环境中的分馏程度以及分馏机理并不完全相同。在还原环境下,铀同位素发生非常明显的同位素分馏,并富集重同位素,但是钼同位素则没有或者仅有很小的同位素分馏;溶液中的钼在 H_2S 的参与下从钼酸盐相(MoO_4^{2-})完全转化为硫化钼酸盐相(MoS_4^{2-}),而铀则不会与硫化物发生反应,大量的铀从还原环境沉淀下来。但在氧化环境和次氧化环境下,铀同位素仅发生很不明显的分馏,而氧化环境下钼则表现出非常明显的同位素分馏,次氧化环境下钼同位素的分馏程度变化也很大(Poulson et al., 2006)。虽然现代地球上静水还原沉积环境(比如黑海)非常少,但在地球演化的多个地质历史时期曾出现全球性缺氧事件(Algeo et al., 2004),这种缺氧事件导致大量铀和钼以及其他氧化-还原敏感元素在沉积物中富集。铀和钼 2 种同位素对氧化-还原环境的变化非常敏感,但是分馏规律又明显不同,因此,联合应用这 2 种同位素将是反演全球古氧化-还原环境非常有效的手段。

5.3 海洋中的铀循环

Morford 等(1999)建立了海洋中铀循环的基本模型,认为海洋中铀最主要的来源是陆源碎屑物质,最主要的含铀沉积物为沉积在大陆边缘的含有机质的次氧化性沉积物。根据同位素平衡理论,在这种模型中,如果风化作用和河流的搬运作用不会产生铀同位素分馏,那么陆源碎屑物质和大陆边缘的次氧化性沉积物的铀同位素组成应该基本一致。事实上,Weyer 等(2008)的铀同位素实验结果与该模型推断的结果基本一致,产于大陆边缘次氧化环境下

的黑色页岩与代表陆源碎屑物质的花岗岩和玄武岩的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 都在 -0.3% 左右。虽然还原环境下的黑色页岩和铁锰结核都存在明显的铀同位素分馏现象,但这 2 种沉积物在海洋体系中仅占很小一部分,因此,对次氧化性沉积物中的铀同位素分馏影响很小。Morford 等(1999)的模型仅考虑了影响海洋中铀循环的最主要的“源”和“汇”,实际上,海洋系统中的铀循环很复杂,海底热液体系以及对洋壳的热液蚀变作用都会对铀同位素平衡产生一定影响。虽然在 Weyer 等(2008)的研究中,未对海底热液系统中铀同位素的平衡做深入探讨,但推断海洋热液系统对铀同位素分馏并未产生太大影响,否则次氧化沉积物中的铀同位素应该与花岗岩和玄武岩等陆壳物质中铀同位素产生分馏现象。

根据同位素平衡理论,静水还原沉积物与氧化性沉积物相对量的改变必然会导致海水中的铀同位素发生变化,而这种变化会被同时期海底沉积物记录下来。利用这一原理,铀同位素可以成为研究古海洋氧化-还原环境变化的有效手段。Arnold 等(2004)曾通过对比现代与元古代黑色页岩中的铀同位素来反演元古代海洋沉积环境;Montoya-Pino 等(2010)利用相似的研究方法首次建立了现代和白垩纪缺氧事件(OAE2,约 93 Ma)期间大洋中铀质量平衡方程,认为与现代大洋相比 OAE2 早期大洋处于轻度缺氧环境,该时期全球大洋缺氧环境的范围至少是现在的 3 倍以上(图 9)。

5.4 铀同位素反演成矿环境

铀矿床产出的地质背景多样, Brennecke 等(2010a)根据其形成温度和形成的氧化-还原状态,将铀矿床归纳为 3 大主要类型:①低温型铀矿床,包括砂岩型铀矿床以及碳硅泥质岩(黑色页岩)型铀矿床。这类矿床多形成于潜水面以下,当富含 U^{6+} 的低温、氧化性流体遇到富含有机物、硫化物、碳氢化合物等还原性介质, U^{6+} 被还原成 U^{4+} 并沉淀下来(Nash et al., 1981)。②高温型铀矿床,主要包括不整合型铀矿床、热液脉状铀矿床、侵入岩型铀矿床、变质核杂岩型铀矿床以及角砾岩型铀矿床。该类矿床是最主要的工业类型,矿床的形成过程与高温环境下火山作用过程和变质作用过程中发生的 U^{6+} 转换为 U^{4+} 有关。这 2 类铀矿床,虽然矿床形成温度不同,但成矿过程都与铀的氧化-还原状态变化关系密切,因此被统称为与氧化-还原作用有关的铀矿床。③石英砾岩型铀矿床,这类矿床与低温型铀矿床和高温型铀矿床不同,其成矿过程与氧化-还原作用没有密切关系,是在地球出现大氧化事件之前形成并以碎屑和岩屑等石英角砾形式存在的。

Bopp IV 等(2009)首先对世界上不同地区砂岩型铀矿床和岩浆岩型铀矿床的铀同位素进行了研究,发现这 2 类矿床的铀同位素存在明显的分馏现象:形成于低温还原环境的砂岩型铀矿床富集重铀同位素,形成于高温氧化-环境的岩浆岩型铀矿床富集轻铀同位素。为了验证 Weyer 等(2008)提出的铀

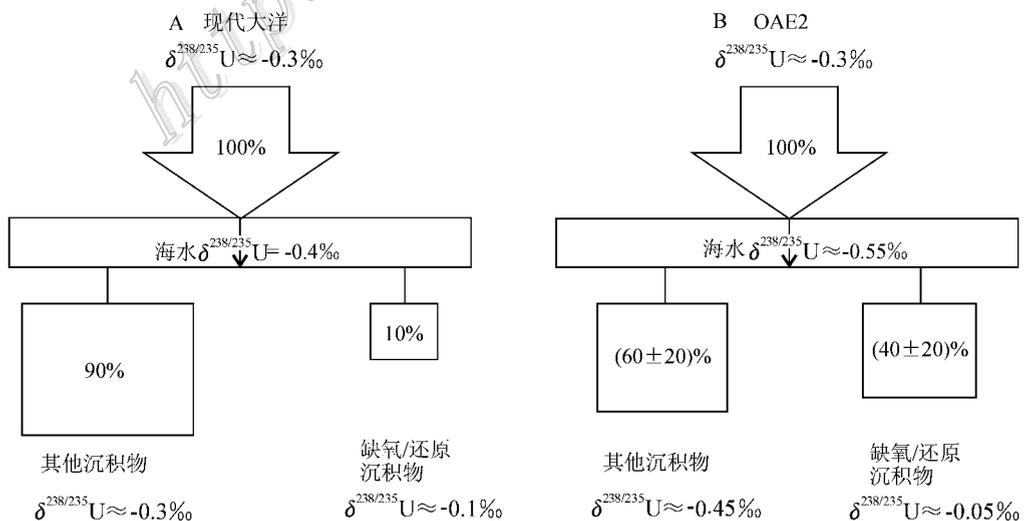


图 9 现代与白垩纪大洋缺氧事件(约 93 Ma)期间海洋中铀同位素分馏(据 Montoya-Pino et al., 2010)

Fig. 9 Oceanic uranium mass balance of modern and OAE2 (~93 Ma) oceans (after Montoya-Pino et al., 2010)

同位素分馏与氧化-还原作用过程有关的结论, Brennecka 等(2010a)对上述 3 种铀矿床中矿石的铀同位素进行了系统分析,如果这一理论是成立的,那么铀同位素分馏将会在与氧化-还原作用有关的高温型铀矿床和低温型铀矿床中表现出来,而不会在与氧化-还原作用没有关系的石英角砾岩型铀矿床中表现出来。通过对多个矿床的 40 个铀矿样品的研究发现,在低温型和高温型铀矿床之间铀同位素分馏非常明显。所有铀矿石样品的 ²³⁸U/²³⁵U 值介于 137.792~137.961,这种同位素分馏明显超过了 ICP-MS 的测试精度。从 Brennecka 等(2010a)结果发现,对氧化-还原敏感的高温型铀矿床和对氧化-还原不敏感的铀矿床,铀同位素分馏不是很明显,但是低温型铀矿床和高温型铀矿床则具有很明显的铀同位素分馏,低温型铀矿床更富集 ²³⁸U,而且 ²³⁸U/²³⁵U 的比值变化范围很大。虽然 Brennecka 等(2010a)的研究所采用的标准物质 CRM129-A (²³⁸U/²³⁵U = 137.631 ± 0.018)与 Bopp IV 等(2009)所采用的标准物质 REIMP-18A (²³⁸U/²³⁵U = 137.851)略有不同,但同位素分馏趋势显示出高度的一致性,并与 Weyer 等(2008)的理论推测结果相一致(图 10)。

6 铀同位素的发展前景

随着 MC-ICPMS 测试技术的成熟,人们发现自

然界中铁、钼和铜等多种重稳定同位素以及铀放射性重同位素都存在着同位素分馏。重金属元素同位素是近年来新发展起来的技术手段,目前还处于理论体系完善和原始数据积累阶段,新建立起来的铀同位素理论框架还需要更多的理论和实验研究加以修正和完善,但是可以预见,在不久的将来,对铀同位素的研究将进入一个崭新的阶段。近几年来,铀同位素分馏机理以及自然界中各种地质环境的铀同位素分馏规律已经明确,并且在识别氧化-还原沉积环境以及约束矿床成因等方面取得了重要进展。

铀同位素的研究是深入认识全球海洋氧化-还原沉积环境的有效手段,也为深入认识地质历史时期全球范围内水圈、生物圈、大气圈等圈层的物质与能量交换提供了有效手段。毫无疑问,应用铀同位素研究各地质历史时期全球海洋环境变化以及相应的古地理、古气候的变化将得到更多重视。由于地质作用的复杂性,黑色页岩中金属元素的富集及同位素分馏可能受到多种因素控制,因此,仅应用一种方法反演古海洋环境的变化往往具有很多不确定因素,而多技术手段联合应用能够促使数据相互验证,从而提高可靠性。尤其是将铀同位素与钼同位素等结合起来,将是反演古海洋沉积环境的有效手段。虽然钼、铀同位素都对氧化-还原沉积环境的变化具有敏感性,但在次氧化沉积环境中,铀同位素具有更高的敏感性。比如 Kendall 等(2010)发现新太古界

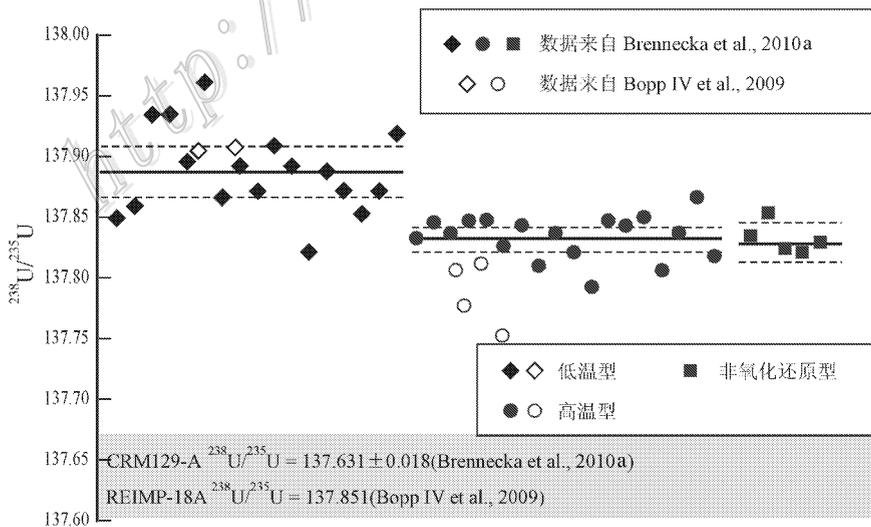


图 10 不同类型铀矿石的铀同位素特征

(数据来源: Bopp IV et al., 2009; Brennecka et al., 2010a. 底图据 Brennecka et al., 2010a)

Fig. 10 $\delta^{238/235}\text{U}$ composition of different uranium ore types showing U isotope fractionations

(data source: Bopp IV et al., 2009; Brennecka et al., 2010a; base map after Brennecka et al., 2010a)

黑色页岩的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 值与自生铀和钼存在正相关关系,而不与铀存在相关关系,这说明古大气中的氧含量已经足够导致铀和钼发生氧化作用,但是还不足以导致铀发生氧化作用,而黑色页岩中重的 $\delta^{238/235}\text{U}$ 值意味着古海洋中的氧含量已经能够使自生铀以 U^{6+} 溶体的形式存在于海水中,反映了当时的海水仅表面处于轻微氧化的环境,而深部仍处于静水还原环境。由于钼和铀同位素均能够有效反演古海洋氧化-还原沉积环境并各具特色,所以将两者有机结合起来,不但可以促使不同技术方法相互补充,还能够使获得的结论相互验证,从而有效地提高结论的可靠性。

铀矿资源在国民经济建设和国家安全方面具有极端重要的经济和社会意义。长期以来,对铀矿的资源储量、形成过程、工业类型等进行过大量的研究。矿床的形成是特定地质环境下特殊地质作用的产物,氧化-还原环境的改变是铀沉淀最直接有效的原因。铀同位素的分馏与流体的氧化-还原环境变化有直接关系,而不同环境下的铀同位素特征被含铀矿物记录下来。利用这一原理,铀同位素将对铀矿成矿过程的研究具有非常光明的前景。通过测定 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的值,可以为确定铀矿床类型(低温型铀矿或高温型铀矿床)提供依据。

另外,铀同位素分馏现象的发现提示人们在应用 U-Pb 体系测年,尤其是对年轻地质体进行高精度测年时,需要考虑到铀同位素分馏对测年精确度的影响。深入研究铀同位素体系对完善高精度 U-Pb 体系测年理论具有重要的意义。

参考文献/References

刘耘,赵辉,刘琪,原杰. 2008. “后 Urey 模型时代”的稳定同位素地球化学基础理论[J]. 矿物岩石地球化学通报, 27: 294-297.

Algeo T J and Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. *Chemical Geology*, 206: 289-318.

Anbar A D. 2008. Elements and evolution [J]. *Science*, 322: 1481-1483.

Andersen M B, Stirling C H, Porcelli D, Halliday A N, Andersson P S and Baskaran M. 2007. The tracing of riverine U in Arctic seawater with very precise $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ measurements [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 259: 171-185.

Arden J W. 1977. Isotopic composition of uranium in chondritic meteorites [J]. *Nature*, 269: 788-789.

Arnold G L, Anbar A D, Barling J and Lyons T W. 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic ocean [J]. *Science*, 304: 87-90.

Barling J, Arnold G L and Anbar A D. 2001. Natural mass dependent variations in the isotope compositions of molybdenum [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 193: 447-457.

Barnes C E and Cochran J K. 1990. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 97: 94-101.

Bigeleisen J. 1996. Nuclear size and shape effects in chemical reactions: Isotope chemistry of the heavy elements [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 118: 3676-3680.

Bigeleisen J. 1998. Second-order correction to the Bigeleisen-Mayer equation due to the nuclear field shift. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 95: 4808-4809.

Bopp IV C J, Lundstrom C C, Johnson T M and Glessner J J G. 2009. Variations in $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in uranium ore deposits: Isotopic signatures of the U reduction process [J]. *Geology*, 37: 611-614.

Bopp IV C J, Lundstrom C C, Johnson T M, Sanford R A, Long P E and Williams K H. 2010. Uranium $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratios as indicators of reduction: Results from an in situ biostimulation experiment at Rifle, Colorado, U. S. A. [J]. *Environmental Science and Technology*, 44: 5927-5933.

Brennecka G A, Borg L E, Hutcheon I D, Sharp M A and Anbar A D. 2010a. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ fractionation mechanism [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 291: 228-233.

Brennecka G A, Weyer S, Wadhwa M, Janney P E, Zipfel J and Anbar A D. 2010b. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ variations in meteorites: Extant ^{247}Cm and implications for Pb-Pb dating [J]. *Science*, 327: 449-451.

Brennecka G A, Wasylenki L E, Bargar J R, Weyer S and Anbar A D. 2011. Uranium isotope fractionation during adsorption to Mn-oxyhydroxides [J]. *Environmental Science and Technology*, 45: 1370-1375.

Canfield D E. 2005. The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M Garrels [J]. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 33: 1-36.

Chen J H, Edwards R L and Wasserburg G J. 1986. ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 80: 241-251.

Colodner D, Edmond J and Boyly E. 1995. Rhemium in the Black Sea: Comparison with molybdenum and uranium [J]. *Earth and Planetary*

- Science Letters , 131 : 1-15.
- Cowan G A and Alder H H. 1976. The variability of the natural abundance of ^{235}U [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 40 : 1487-1490.
- Dauphas N , van Zuilen M , Wadhwa M , Davis A M , Marty B and Janney P E. 2004. Clues from Fe isotope variations on the origin of early Archean BIFs from Greenland [J]. *Science* , 306 : 2077-2080.
- Djogic R , Sipos L and Branica M. 1986. Characterization of uranium (VI) in seawater [J]. *Limnology and Oceanography* , 31 : 1122-1131.
- Dunk R M , Mills R A and Jenkins W J. 2002. A reevaluation of the oceanic uranium budget for the Holocene [J]. *Chemical Geology* , 190 : 45-67.
- Goldberg T , Archer C , Vance D and Poulton S W. 2009. Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr) oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 73 : 6502-6512.
- Henderson G M and Anderson R F. 2003. The U-series toolbox for paleoceanography [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* , 52 : 493-531.
- Holland H D. 2006. The oxygenation of the atmosphere and ocean [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society Bulletin* , 361 : 903-915.
- Kendall B , Brennecke G , Weyer S and Anbar A D. 2010. Onset of oxidative uranium mobilization on the late Archean Earth [C]? Abstract of Astrobiology Science Conference. 5445.
- Klinkhammer G P and Palmer M R. 1991. Uranium in the oceans - where it goes and why [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 55 : 1799-1806.
- Langmuir D. 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 42 : 547-569.
- Lounsbury M. 1956. The natural abundances of the uranium isotopes [J]. *Canadian Journal of Chemistry* , 34 : 259-264.
- Lovely D R , Phillips E J , Gorby J A and Landa E R. 1991. Microbial reduction of uranium [J]. *Nature* , 350 : 413-416.
- McManus J , Berelson W M , Klinkhammer G P , Hammond D E and Holm C. 2005. Authigenic uranium : relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rait [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 69 : 95-108.
- Montoya-Pino C , Weyer S , Anbar A D , Pross J , Oschmann W , van de Schootbrugge B and Arz H W. 2010. Global enhancement of ocean anoxia during Oceanic Anoxic Event 2 : A quantitative approach using U isotopes [J]. *Geology* , 38 : 315-318.
- Morford J L and Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 63 : 1735-1750.
- Nash J T , Granger H C and Adams S S. 1981. Geology and concepts of genesis of important types of uranium deposits [J]. *Economic Geology* , 75th Anniversary Volume : 63-116.
- Porcelli D and Baskaran M. 2011. An overview of isotope geochemistry in environmental studies [A]. In Baskaran M , ed. *Handbook of environmental isotope geochemistry* [C]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 11-32.
- Poulson R L , Siebert C , McManus J and Berelson W M. 2006. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments [J]. *Geology* , 34 : 617-620.
- Rademacher L K , Lundstrom C C , Johnson T M , Sanford R A , Zhao J and Zhang Z. 2006. Experimentally determined uranium isotope fractionation during reduction of hexavalent U by bacteria and zero valent iron [J]. *Environmental Science and Technology* , 40 : 6943-6948.
- Richter S , Alonso-Munoz A , Eykens R , Jacobsson U , Kuehn H , Verbruggen A , Aregbe , Y , Wellum R and Keegan E. 2008. 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* , 269 : 145-148.
- Richter S , Eykens R , Kuhn H , Aregbe Y , Verbruggen A and Weyer S. 2010. New average values for the $n(^{238}\text{U})/n(^{235}\text{U})$ isotope ratios of natural uranium standards [J]. *International Journal of Mass Spectrometry* , 295 : 94-97.
- Riotte J , Chabaux F , Benedetti M , Dia A , Gerard M , Boulegue J and Etame J. 2003. Uranium colloidal transport and origin of the ^{234}U - ^{238}U fractionation in surface waters : New insights from Mount Cameroon [J]. *Chemical Geology* , 202 : 365-381.
- Rosman K J R , Lycke W , Damen R , Werz R , Hendrickx F , Traas L and De Bievre P. 1987. The preparation and use of synthetic isotope mixtures for testing mass spectrometer [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* , 79 : 61-71.
- Schauble E A. 2006. Equilibrium uranium isotope fractionation by nuclear volume and mass-dependent processes [A]. Fall Meeting abstract [C]. V21B-0570.
- Schauble E A. 2007. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury , thallium , and other very heavy elements [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 71 : 2170-2189.
- Senftle F E , Stieff L , Cuttitta F and Kuroda P K. 1957. Comparison of the isotopic abundance of ^{235}U and ^{238}U and the radium activity ratios in Colorado Plateau uranium ores [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 11 : 189-193.
- Siebert C , Nagler T F , von Blanckenburg F and Kramers J D. 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography [J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 211 : 159-

171.

- Stirling C H , Andersen M B , Potter E-K and Halliday A N. 2007. Low-temperature isotopic fractionation of uranium[J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 264 : 208-225.
- Tatsumoto M and Shimamura T. 1980. Evidence for live ^{247}Cm in the early Solar System[J]. *Nature* , 286 : 118-122.
- Tissot F L H , Dauphas N , Reinhard C T , Lyons T W , Asael D and Rouxel O. 2012. Mo and U geochemistry and isotopes[A]. In : Melezhik V A , Prave A R , Fallick A E , Kump L R , Strauss H. eds. *Reading the Archive of Earth' s oxygenation* , Volume 3 : Global events and the Fennoscandian Arctic Russia - Drilling Early Earth Project[C]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1500-1506.
- Tribouillard N , Algeo T J , Lyons T and Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies : An update[J]. *Chemical Geology* , 232 : 12-32.
- Tyson R V and Pearson T H. 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia : an overview[A]. In : Tyson and Pearson , ed. *Modern and ancient continental shelf anoxia*[C]. 58 : 1-26.
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances [M]. *Journal of the Chemical Society* : 562-581.
- Wasylenki L E , Brennecke C A , Bargar J R and Anbar A D. 2010. The mechanism of uranium isotope fractionation during adsorption to Mn oxyhydroxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 74 : A1116.
- Weyer S , Anbar A D , Gerdes A , Gordon G W , Algeo T J and Boyle E A. 2008. Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 72 : 345-359.
- Zheng Y , Anderson R F , van Geen A and Fleisher M Q. 2002a. Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 66 : 1759-1772.
- Zheng Y , Anderson R F , van Green A and Fleischer M Q. 2002b. Preservation of non-lithogenic particulate uranium in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 66 : 3085-3092.

<http://www.kcdz.ac.cn/>