

李宣宇, 王瑞敏, 黄天正, 等. 贵州埃迪卡拉系陡山沱组磷块岩中硫酸根硫同位素测定与硫来源研究[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 531 – 540.

LI Xuanbo, WANG Ruimin, HUANG Tianzheng, et al. Sulfur Isotopic Analysis and Sulfur Source Study of Phosphorite – associated Sulfate from the Ediacaran Doushantuo Formation in Guizhou Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 531 – 540.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202202210026】

贵州埃迪卡拉系陡山沱组磷块岩中硫酸根硫同位素测定与硫来源研究

李宣宇, 王瑞敏, 黄天正, 帅歌伟, 沈冰*

(北京大学造山带与地壳演化重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 贵州地区埃迪卡拉系陡山沱组磷矿床沉积是新元古代晚期全球性成磷事件的典型代表, 与气候突变及生命演化等存在密切联系。然而, 目前对磷矿床沉积的研究仅局限于成磷机制和磷质来源等问题, 而通过同位素地球化学指标研究该矿床成磷过程及与同期古海洋环境的关联研究较为薄弱。本文以贵州省息烽地区陡山沱组磷块岩为研究对象, 在野外剖面观察和镜下岩石学特征研究基础上, 利用元素分析仪 – 同位素质谱(EA – IRMS)连续流分析技术精确测得陡山沱组磷块岩的硫酸根硫同位素变化范围为 32.7‰ ~ 36.9‰ ($n=32$, 平均值 34.1‰), 比同时期海水的硫同位素值低 11‰, 两者的差异表明磷块岩中的硫并不全部来自表层海水。理想化早期海洋(>520Ma)化学分带模型指示同时期海水中存在相对亏损 ^{34}S 的 H_2S 带, 结合磷块岩中磷质来源与上升流关系密切的认识, 可以认为陡山沱组磷块岩的硫酸根硫同位素组成代表了表层海水和上升流的混合信号。

关键词: 元素分析仪 – 同位素质谱; 磷块岩; 磷块岩硫酸根硫同位素; 陡山沱组; 上升流; H_2S 带

- 要点:**
- (1) 利用元素分析仪 – 同位素质谱法获得陡山沱组磷块岩的硫酸根硫同位素变化范围为 32.7‰ ~ 36.9‰, 与同时期海水硫组成比较, 表明磷块岩中的硫并不全部来自表层海水。
 - (2) 早期海洋(>520Ma)化学分带模型揭示了磷块岩中的硫来自于 H_2S 带。
 - (3) 磷块岩的硫酸根硫同位素值低于同时期海水, 代表了上升流和表层海水的混合信号, 或可成为指示海水硫酸根硫同位素的新指标。

中图分类号: O657.63 文献标识码: A

新元古代中晚期是地球宜居性演化的重要转折期, Rodinia 超大陆裂解、全球大规模冰期 – 间冰期气候突变和海洋地球化学条件转变重塑了全球沉积古地理环境。到新元古代末期, 全球性成磷事件多发, 形成了遍布世界各地的大型磷矿床, 也保存了丰富的古生物化石, 具有重要的经济利用和科学研究价值^[1]。其中, 贵州地区埃迪卡拉系陡山沱组

地层广泛发育着大量的富磷沉积物, 是新元古代晚期成磷事件的典型代表。海洋中大规模成磷作用在地质历史时期是呈幕式发生的, 巨量磷灰石的沉积一般与大洋磷循环的突变有关^[2-3]。近年来, 越来越多的研究表明, 新元古代晚期全球性成磷事件, 与气候突变及生命演化等存在密切的联系^[4-7], 反映了构造演化以及生物活动与大洋磷循环之间存在着

收稿日期: 2022 – 02 – 21; 修回日期: 2022 – 04 – 08; 接受日期: 2022 – 04 – 29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41772359)

第一作者: 李宣宇, 硕士研究生, 古生物学与地层学专业。E – mail: 1901210174@pku.edu.cn。

通信作者: 沈冰, 博士, 研究员, 从事生物地球化学研究。E – mail: bingshen@pku.edu.cn。

相互影响和相互作用^[2]。

然而,复杂沉积环境下磷块岩的成因可能存在多样性,因而目前对磷矿床的研究主要集中在成磷作用机理等方面^[8]。Baturin(1989)^[9]提出的“生物成磷说”,认为磷块岩是由生物在其生命活动过程中不断捕获海洋中分散的磷酸盐并最终由其生物遗体堆积而成^[1,9]。但“生物成磷说”存在一定局限性,难以解释无生物结构的原生磷块岩沉积模式以及超大型磷矿床的形成。张亚冠等(2019)^[10]在解释黔中开阳式高品位磷矿成矿机制中提到的“有机质降解释放磷”模式认为,上升洋流在携带深部富磷海水进入海水表层或浅海区域之后,将极大地刺激海水表层生产力,促使藻类生物大量繁盛,藻类生物死亡后又以有机质的形式沉降,其携带的磷在硫酸根还原细菌等微生物作用下可以形成磷块岩的大规模沉积。伴随着同位素地球化学研究方法的深入,磷块岩中耦合的硫酸根(phosphorite-associated sulfate, PAS)在磷块岩沉积成岩的过程中作为硫酸盐的微量元素参与到晶格的形成而逐渐被重视。Goldberg等(2005)^[11]认为PAS的同位素组成可能记录了海水或孔隙水中硫酸盐的硫同位素组成,可以帮助恢复早期海水古环境。然而,通过PAS硫同位素组成恢复海水硫同位素组成的前提是表层海水硫来源的稳定。经过前人对埃迪卡拉纪古气候和古海洋的研究,贵州地区磷块岩中的磷质是通过上升流的方式来源于深海“磷库”已成为共识,只是缺乏相应的数据支撑。因此只有解决了埃迪卡拉系陡山沱组磷块岩中硫来源的问题^[12],才能更好地恢复早期海水古环境,也才能更加清晰地认识磷块岩的沉积过程。

贵州埃迪卡拉系陡山沱组作为贵州地区第一个成磷沉积旋回,时空展布连续完整,生物化石含量丰富,是研究新元古代晚期成磷事件的理想材料。据此,本文对贵州息烽地区埃迪卡拉系陡山沱组顶部磷块岩开展岩石学、硫同位素地球化学研究,在野外剖面观察和镜下岩石学特征研究的基础上,利用元素分析仪-同位素质谱(EA-IRMS)连续流分析技术精确测定了PAS同位素组成,结合前人早期海洋化学分带模型的研究,探讨其硫的来源,从而对PAS硫同位素建立了更加深入的认识。

1 地质背景

埃迪卡拉纪开始,伴随气候转暖和“雪球地球”事件的结束,扬子板块东南缘发生自南东到北西的

大规模海侵,整个扬子台地自北西到南东主要发育了浅水碎屑岩沉积相区、台地碳酸盐岩沉积相区和台缘斜坡-深水盆地硅质岩沉积相区^[13-14]。埃迪卡拉系陡山沱组地层即是在新元古代雪球事件后,由于全球海平面上升,广泛发育在扬子板块浅水沉积区的一套碎屑岩、碳酸盐岩和磷块岩混合沉积序列。底部盖帽白云岩整合或平行不整合于成冰系南沱组冰碛杂砾岩之上,并与上覆灯影组白云岩整合接触^[13,15-16]。

贵州省在新元古代晚期地处扬子台地东南缘,横跨扬子台地和东南部深水盆地2个古地理单元,其息烽地区陡山沱组自下而上由4个岩性单元组成(图1a):①下白云岩段,灰色含磷泥晶白云岩,层间夹约3m的灰黑色含磷泥页岩层,总厚约20m;②A矿层(即下磷矿段),灰黑色薄层磷块岩,底部为含磷白云岩,中上部发育有含白云石条带状球粒或砂屑磷块岩,条带由砂屑、球粒磷块岩条带和细晶白云石条带相间组成,总厚约12.5m;③上白云岩段,灰色厚层含磷泥晶-细晶白云岩,层间约5m,白云岩含大量磷质结核,顶部可见溶蚀孔洞等暴露构造,总厚约15m;④B矿层(即上磷矿段),上部为灰黑色致密白云质磷块岩,下部为黑色碳泥质砂屑磷块岩,底部与上白云岩段不整合接触,总厚约8m(图1b)。

2 实验部分

2.1 实验样品

本次研究所用样品采自贵州省息烽地区埃迪卡拉系陡山沱组顶部B矿层中的磷块岩(图1b),采样地点在息烽县温泉镇(图1a),采样岩层总厚度约为5.3m,共采集23块直径为5~20cm的磷块岩样品,同时将采集到的样品制成薄片和厚片供后续开展研究。标样采用的是美国国家标准与技术研究院(NIST)的标准物质NBS127和NZI,成分都是硫酸钡。

2.2 样品处理

为了将磷块岩中的硫更好地提取并制成纯净的硫酸钡,样品处理参考了Goldberg等(2005)^[11]的实验方法。首先通过镜下薄片观察,为尽量避免碳酸盐岩带来的影响,在对应厚片上选取碳酸盐岩含量较少的区域,钻取适量的粉末(约1g)置于干净的试管中,粉末粒度大约为80目,总共32个样品,编号为XF-1至XF-32。然后向装有样品粉末的试管中加入10mL 10%氯化钠溶液洗涤,以除去固体粉末表面附着的硫酸根等杂质,超声加热振荡1h后

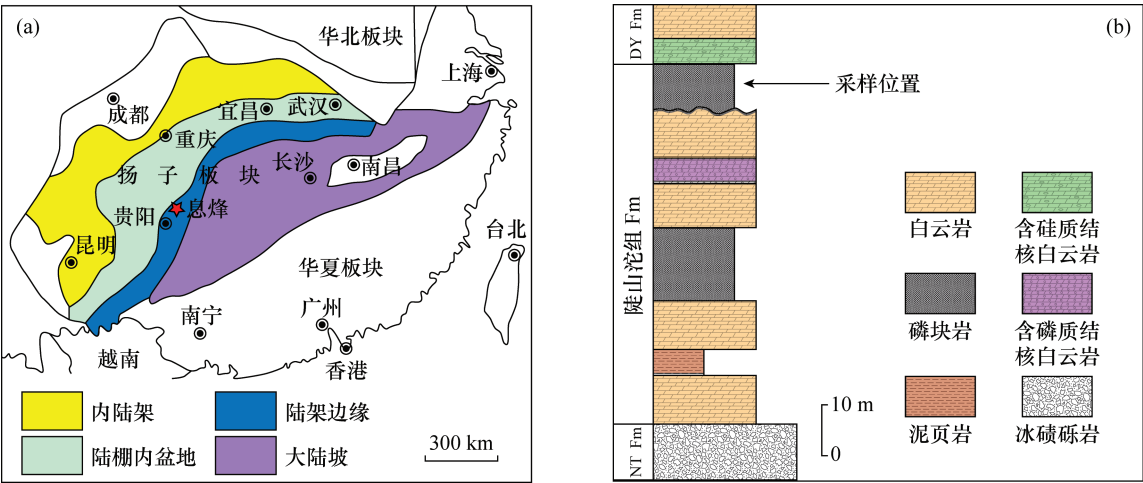


图 1 (a) 扬子地区埃迪卡拉纪陡山沱期岩相古地理(据文献[15]修改); (b) 息烽地区陡山沱组地层柱状图

Fig. 1 (a) Lithofacies paleogeography during the deposition of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze area, South China (Modified from Reference [15]); (b) Stratigraphic column of the Doushantuo Formation in Xifeng area

置于离心机中离心 3min, 将上清液倒出, 用去离子水洗涤样品一次, 再重复以上步骤两次。向洗涤好的样品中加入 8mL 3mol/L 盐酸以溶解固体粉末, 再超声加热振荡 2h 后放入离心机中连续离心 2 次 (20min/次), 取另一干净试管倒入上层清液。向新制得的清液中加入 2.5mL 饱和氯化钡溶液得到白色硫酸钡沉淀物, 静置 24h 后置于离心机中离心 20min。离心完成后, 倒出上清液, 加入去离子水洗涤硫酸钡沉淀 1 次, 离心 30min, 重复以上步骤 2 次。最后倒出上清液, 并将制得的白色硫酸钡沉淀物放入干燥箱中烘干 700min, 以供硫同位素的测定。

整个样品前处理工作均在北京大学地球与空间科学学院生物地球化学实验室完成。

2.3 样品测试方法

本实验内容主要包括薄片分析和硫同位素测定。薄片分析在北京大学地球与空间科学学院生物地球化学实验室完成; 硫同位素的测定实验在美国马里兰大学地球化学实验室完成。

2.3.1 薄片分析

薄片分析使用的仪器是尼康仪器(上海)有限公司的 ECLIPSE LV100N POL 型尼康(Nikon)偏光显微镜。薄片分析的目的是通过镜下显微观察, 包括反射光、单偏光和正交偏光观察等多种方式, 确定矿石类型, 同时选取对应薄片上合适的取样位置, 为样品处理做准备。

2.3.2 硫同位素测定

硫同位素测定使用的仪器是美国 ThermoFisher

公司 Flash 2000HT 型元素分析仪(elemental analyzer, EA)和英国 GV Instrument 公司的 Isoprime II 型 GV 稳定同位素质谱仪。硫同位素测定的目的是通过元素分析仪-同位素质谱(EA-IRMS)在线连续流分析^[17-18], 包括使用元素分析仪将反应温度控制在 1030℃ 对固体进行灼烧, 以及使用 GV 稳定同位素质谱仪对燃烧产生的 SO₂ 气体进行³⁴S/³²S 等项目分析测试, 以获取精确的硫同位素数据。

2.4 测试数据质量控制

从理论上来说, 元素分析仪将温度控制在 1030℃ 的目的是使灼烧反应完全, 这样使硫酸钡中的硫将全部转化成 SO₂ 气体, 在这个过程中没有产生其他含硫物质, 因而不存在硫元素的分馏, 测得的硫同位素比值完全能够代表样品的硫同位素组成。标准物质 NBS127 和 NZI 的测量结果也表明, 样品的测量值和真实值非常接近, 其误差分别小于 0.15‰(1σ) 和 0.02‰(1σ), 在实验误差允许范围内(±0.20‰), 因此最终测得的磷块岩硫同位素数据质量能够得到保证。

3 结果与讨论

3.1 磷块岩的岩相学特征

通过镜下薄片观察, 所采集的磷块岩样品主要包含了两种矿石类型: 球粒状磷块岩和含生物化石磷块岩。

球粒状磷块岩, 常称为假鲕状磷块岩, 磷质颗粒的矿石主要以圆状或次圆状产出, 颗粒含量基本大于 50%, 基质和胶结物大多为碳酸盐类矿物, 以细

晶白云石为主,同时含有部分他形的石英晶体(图 2a)。在重金属伴生矿物方面,以黄铁矿最为常见,通常以星点状产出,形态相对自形(图 2b)。

含生物化石磷块岩,该矿石中生物化石含量丰富、类型多样,一般包含藻类化石、疑源类化石、管状动物化石和似胚胎化石等,但在息烽地区主要观察到的是似胚胎生物化石(图 2c)。似胚胎生物化石总体上呈圆球粒状,整体结构清晰,球粒外膜界限明显,少量化石球粒外膜被局部破坏,可见球粒外部包裹和球粒内部结构(图 2d)。球粒与球粒之间以碳酸盐类矿物胶结为主,球粒内部在靠近外膜部分容易出现内陷和褶皱现象,可见“脑纹状”和“瘤状”等多种规则的纹饰(图 2e),可能是因为生物体死亡后,有机体外壁受到外力挤压而产生,也可能是因为有机体因脱水而皱缩形成;球粒内部化石有分裂生长,均被微粒磷质颗粒充填,正交光下呈均质全消光(图 2f),推测为胚胎细胞早期分裂。这类化石对于研究埃迪卡拉动物群的生命起源、演化有重要的指示意义。

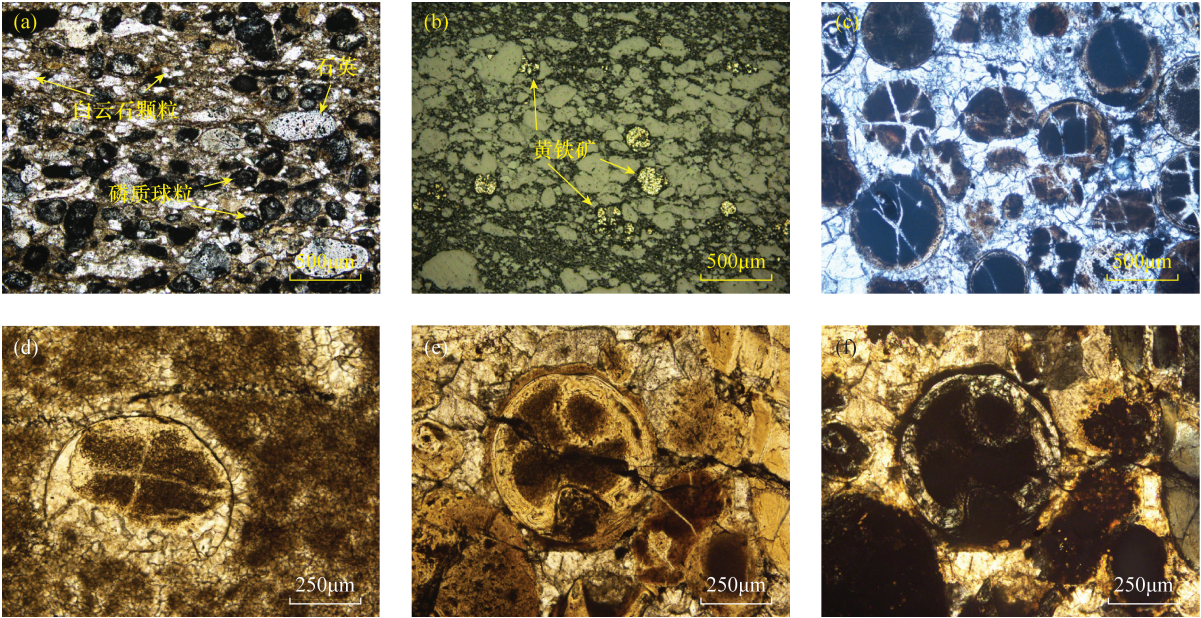
3.2 磷块岩的硫酸根硫同位素数据

本次测样共获得 32 个陡山沱组 PAS 硫同位素数据,数据整体较为稳定, $\delta^{34}\text{S}$ 值大都集中在 34‰ 附近(表 1),最大值为 36.9‰,最小值为 32.7‰,平均值为 34.1‰。从总体来看,36.9‰ 作为所测样品

硫同位素数据的最大值,属于离群点,同时硫同位素值超过 35‰ 的样品较少,只有 5 个,而 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 34‰ ~ 35‰ 之间和 33‰ ~ 34‰ 之间的样品分别有 12 个和 14 个。因此绝大部分样品的硫同位素值差异在 2‰ 以内,相比于样品本身的硫同位素值,差异非常小。另外,已报道的贵州瓮安地区陡山沱组

表 1 息烽地区陡山沱组 PAS 硫同位素组成数据
Table 1 Sulfur isotopic composition data of PAS of Doushantuo Formation in Xifeng area

PAS 硫同位素数据		PAS 硫同位素数据	
样品编号	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	样品编号	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$
XF-1	33.8	XF-17	32.8
XF-2	33.0	XF-18	33.9
XF-3	33.5	XF-19	32.9
XF-4	33.9	XF-20	33.2
XF-5	33.7	XF-21	33.8
XF-6	36.9	XF-22	34.3
XF-7	35.7	XF-23	34.2
XF-8	34.2	XF-24	35.3
XF-9	34.3	XF-25	35.1
XF-10	35.2	XF-26	34.4
XF-11	33.0	XF-27	34.1
XF-12	32.7	XF-28	34.2
XF-13	34.7	XF-29	34.3
XF-14	33.8	XF-30	34.3
XF-15	35.4	XF-31	32.7
XF-16	34.4	XF-32	34.4



a、b—球粒状磷块岩,分别为单偏光和反射光;c—似胚胎生物化石磷块岩,正交偏光;d—似胚胎生物化石,外膜被局部破坏,单偏光;
e、f—似胚胎生物化石,球粒内部出现内陷和褶皱现象,有分裂生长,分别为单偏光和正交偏光。

图 2 息烽地区陡山沱组磷块岩的岩石学特征

Fig. 2 Petrological characteristics of phosphorite from Doushantuo Formation in Xifeng area

PAS 硫同位素数据的平均值为 $33.8‰$ ^[11], 与本实验测得的 PAS 硫同位素数据非常相似, 这也证明了本次实验数据的准确性。

3.3 磷块岩的硫酸根硫同位素的指示意义

海水硫同位素组成反映了海洋中的硫循环模式^[19-20], 被认为是重建地质历史时期海洋硫循环、恢复古环境的重要参数^[21-22]。海洋中硫酸盐矿物主要来源于陆源含硫矿物的风化、火山喷发以及海底热液活动等途径^[23-24], 而硫的去除主要是通过石膏等蒸发硫酸盐矿物沉淀以及黄铁矿或有机硫埋藏等方式^[25-27]。

一般来说, 恢复深时海水硫酸根硫同位素的常用指标有三种: 海相硫酸盐类蒸发岩(如石膏); 海水中沉淀的重晶石; 碳酸盐岩矿物中耦合的硫酸根(carbonate-associated sulfate, CAS)硫同位素^[23]。由于海相蒸发岩与海水之间的硫同位素分馏非常小, 因此海相蒸发岩被认为是最理想的记录海水硫组成的载体^[28-29]。然而, 海相蒸发岩常在局限盆地中形成, 难以在时间和空间上形成连续序列。重晶石可以在多种环境下形成, 包括开放大洋、沉积物孔隙水以及热液环境^[30-31], 因此对海洋中沉淀的重晶石进行区分并将其挑选出来进行分析测试具有一定的难度。如今使用最多的是通过 CAS 恢复海水硫同位素组成^[32-34], 但最新研究(2021)表明 CAS 硫同位素值在大部分情况下都不够准确, 同一时期同一剖面都存在不稳定的 CAS 硫同位素值(图 3), 只有在早期成岩作用不显著时 CAS 才能被广泛应用于表征古海洋表层海水的硫同位素组成^[35]。

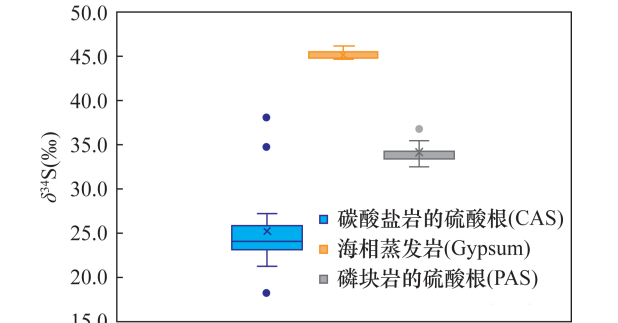


图 3 息烽地区陡山沱组 PAS 及同时期 CAS 和蒸发岩硫同位素组成; CAS 和蒸发岩的硫同位素数据分别来自文献[36]和[21]

Fig. 3 Sulfur isotopic composition of PAS of Doushantuo Formation in Xifeng area, CAS and evaporite. Sulfur isotope data of CAS and evaporite are sourced from References [36] and [21], respectively

息烽地区陡山沱组同时期海水的 CAS 硫同位素值变化范围较大^[36], 最大值与最小值之间相差在 $20‰$ 以上(图 3), 表明其影响因素各异, 不适合作为恢复深时海水硫酸根硫同位素的指标, 而海相硫酸盐类蒸发岩的硫同位素组成非常稳定, 变化范围为 $44.8‰ \sim 46.4‰$ ($n=9$, 平均值 $45.3‰$)^[21], 波动不超过 $2‰$, 因此最终选用蒸发岩硫同位素值的平均值 $45.3‰$ 作为海水的硫同位素值。如 3.2 节所述, 贵州省息烽地区陡山沱组 PAS 硫同位素值变化范围为 $32.7‰ \sim 36.9‰$ ($n=32$, 平均值 $34.1‰$), 总体变化不明显, 反映了水体环境在陡山沱期保持稳定状态。通过比较蒸发岩和陡山沱组 PAS 硫同位素组成, 可以看出当时海水的硫同位素值比陡山沱组顶部 PAS 硫同位素值高 $11‰$ 左右(图 3), 说明磷块岩中的硫并不全部来自表层海水, 而是还有一个较轻的硫同位素来源。

3.4 磷块岩中磷的来源和富集机制

随着国内外学者对海洋磷循环的深入研究, 目前认为海洋中磷的主要来源为陆源风化输入^[37-38]。“雪球地球”时期大量磷酸盐通过陆源磷质风化进入海洋, 但这部分通过陆源磷质风化和地表河流输入进入海洋的活性磷在封闭、还原的海洋条件下, 一般不会直接在浅水海岸沉积, 而是作为大洋生产力的主要营养物质进入生物圈循环。因此, 表层海水是消耗磷的过程, 磷酸盐部分以有机质的形式进入深海, 通过生物和化学过程形成可溶解的无机磷酸盐, 在深海汇聚, 形成巨大的深海“磷库”^[39]。冰期后由于气候变暖, 深部富磷海水被上升流源源不断地带入浅水透光带。

目前磷的富集主要有三种模式: ①生物成磷模式; ②有机质降解释放磷模式; ③“Fe-氧化还原泵”模式。生物成磷模式, 是磷酸盐在氧化还原交替的水岩界面附近, 经过有机质降解释放、生物化学作用集聚和微生物吸附使孔隙水中磷浓度达到饱和并形成磷灰石自生沉降的过程^[5], 但在贵州息烽地区陡山沱组磷块岩中并没有发现生物成磷的证据, 因而生物成磷模式无法解释陡山沱组磷块岩的沉积。有机质降解释放磷模式, 指的是深部富磷海水进入海水表层或近岸浅水区域后, 会极大地刺激表层海水大洋生产力, 由此导致藻类生物大量繁盛, 藻类生物死亡后将以有机质的形式携带大量磷质沉降, 然后通过硫酸盐还原细菌等微生物的作用最终使磷酸盐迅速释放而形成磷块岩的沉积^[1,10]。然而在埃迪卡拉纪初期, 由于当时海洋溶氧量有限, 海洋

中硫酸盐的浓度也极低,有机质降解所需要的氧化条件不一定能够得到满足,因此海洋中的有机质能否有效地降解释放出足量的磷酸盐一直存在很大争议^[40-41]。考虑到在埃迪卡拉纪之前,整体海洋为铁化缺氧的状态,结合矿石内普遍存在的次生含铁矿物黄铁矿等,可以认为相比于有机质降解释放磷模式,“Fe-氧化还原泵”模式更可能是埃迪卡拉纪时期诱导沉积水体中磷质聚集的关键机制。“Fe-氧化还原泵”指的是发生在水岩界面附近的一种富磷循环机制,铁氢氧化物在氧化水体环境中吸附磷质,沉降至氧化还原界面以下,铁氢氧化物被还原形成黄铁矿,并解吸附使得磷酸盐大量释放,在氧化还原界面附近孔隙水柱中磷质浓度急剧升高并达到饱和,形成自生磷灰石沉积^[5,42],这其中的铁主要来源于埃迪卡拉纪期之前的底层铁化海水^[43-44]。

由此,埃迪卡拉系陡山沱组磷块岩中的磷质并不是直接来自于同沉积期的陆源风化作用,而是与上升流携带的深部富磷海水有关。最终到达浅海的磷质通过“Fe-氧化还原泵”模式不断进入孔隙水柱中富集,形成磷块岩的沉积。

3.5 磷块岩中硫的来源

理想化的早期海洋(>520Ma)化学分带模型从近岸浅海一直到远洋深海,包括氧化带、含氮带、Mn²⁺、Fe²⁺带、H₂S带、CH₄带和铁化海水带(图4)。表层海水的氧化、化学跃层之下的有机物还原以及锰铁还原和硫还原等一系列过程,从动力学上维持

了整个系统的稳定。大陆风化携带大量陆源碎屑和有机物进入表层海水,同时表层海水溶解大气中的氧气维持氧化环境形成表层海水氧化带。随着表层海水氧气的消耗,下层海水逐渐呈现缺氧的状态。在理想情况下,硫酸盐和硝酸盐部分以有机质的形式向下迁移,由于不同组分还原所需的能量和物理化学条件不同,在不同的区域形成不同还原物质的分带。在氧化海水之下的一层,非常接近氧化还原界面且一直延伸到远洋海水,硝酸盐最先被分解,大量有机碳都是通过硝酸根离子的还原而降解。有机硫酸盐部分在向下运移的过程中,海水中硫酸根离子(SO₄²⁻)会在硫还原细菌的作用下通过微生物硫酸盐还原反应(microbial sulfate reduction, MSR)过程还原成H₂S^[45],同时产生较强的生物分馏,较轻的硫(³²S)优先进入H₂S中,因而形成的H₂S带相较于表层海水的硫组分更轻,也即是形成了一个相对亏损³⁴S的H₂S储库(图4)。CH₄带上覆于铁化海水带,远洋的铁化海水是由于海底热液输入的大量Fe²⁺形成^[46]。不同于海水中有有机物降解形成分带的是,Mn²⁺、Fe²⁺带是Mn⁴⁺、Fe³⁺在沉积物孔隙水中氧化有机物质还原成Mn²⁺、Fe²⁺,同时迁移至海水中形成的^[47]。

通过3.2节关于PAS硫同位素数据的讨论可知,磷块岩中的硫不仅来自表层海水,还有另一个较轻的硫同位素来源,而相对亏损³⁴S的H₂S带正好可以作为较轻的硫同位素来源,并与硫同位素数据相

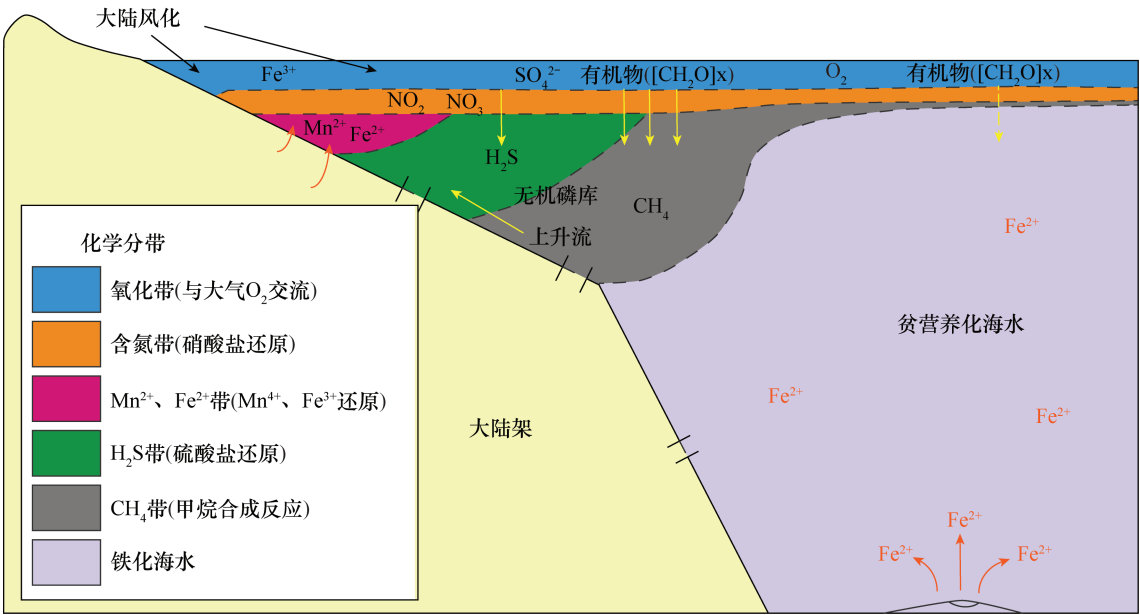


图4 早期海洋化学分带模型示意图(据文献[46]修改)

Fig.4 Schematic diagram of early oceans chemical zonation models (Modified from Reference [46])

吻合。结合 3.4 节中关于磷块岩中磷质来源于上升流的讨论,可以认为上升流在携带深部富磷海水的同时也会将 H_2S 带中相对亏损 ^{34}S 的 H_2S 一并带入表层海水中(图 4)。 H_2S 在表层海水被氧气氧化为 SO_4^{2-} 的过程中,没有生物的参与,因而不会产生同位素分馏。因此, H_2S 带中相对亏损 ^{34}S 的 H_2S 随着上升流的上涌在表层海水被氧化,与表层海水相对富集 ^{34}S 的 SO_4^{2-} 混合,最终使得 PAS 硫同位素值较表层海水的硫同位素值轻 11‰。

4 结论

本文在岩相学特征的基础上,通过硫同位素 EA-IRMS 在线连续流分析,精确测定了贵州省息烽地区陡山沱组 B 矿层中 PAS 硫同位素组成。研究结果表明其硫同位素值比当时海水的硫同位素值低 11‰左右,结合磷块岩中磷质来源于上升流携带的深部富磷海水和早期海洋(>520Ma) 化学分带模型中存在相对亏损 ^{34}S 的 H_2S 带的讨论,可以认为陡山沱组磷块岩中的硫组分来源包括表层海水和下层海水中相对亏损 ^{34}S 的 H_2S 带。

本次基于贵州省息烽地区陡山沱组 B 矿层磷块岩开展的硫同位素地球化学研究,对 PAS 硫同位素组成进行了更深入的讨论,探明了磷块岩中硫组分的来源问题。PAS 硫同位素组成虽然稳定,但代表着表层海水和上升流的混合信号,如果可以进一步选取合适的指标,将上升流的端元定量识别出来,则很可能成为指示海水硫酸根硫同位素的新指标。

5 参考文献

[1] 张亚冠,杜远生,刘建中,等. 贵州震旦系陡山沱组磷块岩成磷作用及与新元古代末期氧化事件(NOE)的耦合[J]. 古地理学报,2020,22(5):893-912.
Zhang Y G, Du Y S, Liu J Z, et al. Phosphogenesis of phosphorite from the Sinian Doushantuo Formation in Guizhou Province and its coupling relation with the Neoproterozoic Oxygenation Event (NOE) [J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 2020, 22 (5): 893-912.

[2] Filippelli G M. Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: The deep time perspective[J]. Chemosphere, 2011, 84(6):759-766.

[3] Anderson R P, Macdonald F A, Jones D S, et al. Doushantuo - type microfossils from latest Ediacaran

phosphorites of northern Mongolia [J]. Geology, 2017, 45 (12):1079-1082.

[4] Pufahl P K, Hiatt E E. Oxygenation of the Earth's atmosphere - ocean system; a review of physical and chemical sedimentologic responses [J]. Marine and Petroleum Geology, 2012, 32(1):1-20.

[5] Pufahl P K, Groat L A. Sedimentary and igneous phosphate deposits; formation and exploration; an invited paper [J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 2017, 112(3):483-516.

[6] Hiatt E E, Pufahl P K, Edwards C T. Sedimentary phosphate and associated fossil bacteria in a Paleoproterozoic tidal flat in the 1.85Ga Michigamme Formation, Michigan, USA [J]. Sedimentary Geology, 2015, 319:24-39.

[7] Caird R A, Pufahl P K, Hiatt E E, et al. Ediacaran stromatolites and intertidal phosphorite of the Salitre Formation, Brazil; phosphogenesis during the Neoproterozoic Oxygenation Event [J]. Sedimentary Geology, 2017, 350:55-71.

[8] 王志翌,谢宏,杨旭,等. 贵州铜仁坝黄磷矿中铀赋存状态的逐级化学提取研究 [J]. 岩矿测试, 2018, 37 (3):256-265.
Wang Z G, Xie H, Yang X, et al. Stepwise extraction study on the occurrence of uranium in Tongren Bahuang Phosphorite, Guizhou [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3):256-265.

[9] Baturin G N. The origin of marine phosphorites [J]. International Geology Review, 1989, 31(4):327-342.

[10] 张亚冠,杜远生,陈国勇,等. 富磷矿三阶段动态成矿模式:黔中开阳式高品位磷矿成矿机制 [J]. 古地理学报, 2019, 21(2):351-368.
Zhang Y G, Du Y S, Chen G Y, et al. Three stages dynamic mineralization model of the phosphate-rich deposits: Mineralization mechanism of the Kaiyang-type high-grade phosphorite in central Guizhou Province [J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 2019, 21(2):351-368.

[11] Goldberg T, Poulton S W, Strauss H. Sulphur and oxygen isotope signatures of late Neoproterozoic to early Cambrian sulphate, Yangtze Platform, China: Diagenetic constraints and seawater evolution [J]. Precambrian Research, 2005, 137(3-4):223-241.

[12] Qiao W L, Lang X G, Peng Y B, et al. Sulfur and oxygen isotopes of sulfate extracted from early Cambrian phosphorite nodules: Implications for marine redox evolution in the Yangtze Platform [J]. Journal of Earth

- Science (Wuhan, China), 2016, 27(2): 170 – 179.
- [13] Zhu M Y, Zhang J M, Yang A H. Integrated Ediacaran (Sinian) chronostratigraphy of South China [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 254(1–2): 7 – 61.
- [14] 刘静江, 李伟, 张宝民, 等. 上扬子地区震旦纪沉积古地理[J]. 古地理学报, 2015, 17(6): 735 – 753.
Liu J J, Li W, Zhang B M, et al. Sedimentary palaeogeography of the Sinian in Upper Yangtze Region [J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 2015, 17(6): 735 – 753.
- [15] Jiang G Q, Shi X Y, Zhang S H, et al. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635 – 551 Ma) in South China [J]. Gondwana Research, 2011, 19(4): 831 – 849.
- [16] 杨爱华, 朱茂炎, 张俊明, 等. 扬子板块埃迪卡拉系(震旦系)陡山沱组层序地层划分与对比[J]. 古地理学报, 2015, 17(1): 1 – 20.
Yang A H, Zhu M Y, Zhang J M, et al. Sequence stratigraphic subdivision and correlation of the Ediacaran (Sinian) Doushantuo Formation of Yangtze Plate, South China [J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 2015, 17(1): 1 – 20.
- [17] 徐丽, 邢蓝田, 王鑫, 等. 元素分析仪 – 同位素比值质谱测量碳氮同位素比值最佳反应温度和进样量的确定[J]. 岩矿测试, 2018, 37(1): 15 – 20.
Xu L, Xing L T, Wang X, et al. Study on the optimal reaction temperature and sampling weight for measurement of carbon and nitrogen isotope ratio by elemental analyzer – isotope ratio mass spectrometer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1): 15 – 20.
- [18] 高建飞, 徐衍明, 范昌福, 等. 元素分析仪 – 气体同位素质谱法分析硫酸钙样品的硫同位素组成[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 53 – 58.
Gao J F, Xu Y M, Fan C F, et al. Analysis of sulfur isotope composition of gypsum samples by elemental analyzer – isotope mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 53 – 58.
- [19] Paytan A, Kastner M, Campbell D, et al. Sulfur isotopic composition of Cenozoic seawater sulfate [J]. Science, 1998, 282(5393): 1459 – 1462.
- [20] Gill B C, Lyons T W, Jenkyns H C. A global perturbation to the sulfur cycle during the Toarcian Oceanic Anoxic Event [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 312(3–4): 484 – 496.
- [21] Crockford P W, Kunzmann M, Bekker A, et al. Claypool continued: Extending the isotopic record of sedimentary sulfate [J]. Chemical Geology, 2019, 513: 200 – 225.
- [22] Fike D A, Bradley A S, Rose C V. Rethinking the ancient sulfur cycle [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2015, 43: 593 – 622.
- [23] Gomes M L, Hurtgen M T. Sulfur isotope fractionation in modern euxinic systems: Implications for paleo – environmental reconstructions of paired sulfate – sulfide isotope records [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 157: 39 – 55.
- [24] Wang W, Guan C, Zhou C, et al. Integrated carbon, sulfur, and nitrogen isotope chemostratigraphy of the Ediacaran Lantian Formation in South China: Spatial gradient, ocean redox oscillation, and fossil distribution [J]. Geobiology, 2017, 15(4): 552 – 571.
- [25] Bristow T F, Grotzinger J P. Sulfate availability and the geological record of cold – seep deposits [J]. Geology, 2013, 41(7): 811 – 814.
- [26] Present T M, Gutierrez M, Paris G, et al. Diagenetic controls on the isotopic composition of carbonate – associated sulphate in the Permian Capitan Reef Complex, West Texas [J]. Sedimentology, 2019, 66(7): 2605 – 2626.
- [27] Horacek M, Brandner R, Richoz S, et al. Lower Triassic sulphur isotope curve of marine sulphates from the Dolomites, N – Italy [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2010, 290(1–4): 65 – 70.
- [28] Prince J, Rainbird R H, Wing B A. Evaporite deposition in the mid – Neoproterozoic as a driver for changes in seawater chemistry and the biogeochemical cycle of sulfur [J]. Geology, 2019, 47(4): 375 – 379.
- [29] Horita J, Zimmermann H, Holland H D. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(21): 3733 – 3756.
- [30] Paytan A, Mearon S, Cobb K M, et al. Origin of marine barite deposits: Sr and S isotope characterization [J]. Geology, 2002, 30(8): 747 – 750.
- [31] Griffith E M, Paytan A. Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications [J]. Sedimentology, 2012, 59(6): 1817 – 1835.
- [32] Paris G, Adkins J F, Sessions A L, et al. Neoproterozoic carbonate – associated sulfate records positive $\Delta^{34}\text{S}$ anomalies [J]. Science, 2014, 346(6240): 739 – 741.
- [33] Tostevin R, He T C, Turchyn A V, et al. Constraints on the late Ediacaran sulfur cycle from carbonate associated

- sulfate [J]. *Precambrian Research*, 2017, 290: 113 – 125.
- [34] Paris G, Fehrenbacher J S, Sessions A L, et al. Experimental determination of carbonate – associated sulfate $\delta^{34}\text{S}$ in planktonic foraminifera shells [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2014, 15(4): 1452 – 1561.
- [35] Ma H R, Dong L, Shen B, et al. Sulfur and oxygen isotopic compositions of carbonate associated sulfate (CAS) of Cambrian ribbon rocks: Implications for the constraints on using CAS to reconstruct seawater sulfate sulfur isotopic compositions [J]. *Chemical Geology*, 2021, 580: 120369.
- [36] 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.
- [37] Wang R M, Lang X G, Ding W M, et al. The coupling of Phanerozoic continental weathering and marine phosphorus cycle [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 5794.
- [38] Hawkins J, Wadham J, Tranter M, et al. The Greenland Ice Sheet as a hot spot of phosphorus weathering and export in the Arctic [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, 30(2): 191 – 210.
- [39] Compton J, Mallinson D, Glenn C R, et al. Variations in the global phosphorus cycle [J]. *Special Publication – Society for Sedimentary Geology*, 2000, 66: 21 – 33.
- [40] Zhenbing S, Strother P, Papineau D. Terminal Proterozoic cyanobacterial blooms and phosphogenesis documented by the Doushantuo granular phosphorites II: Microbial diversity and C isotopes [J]. *Precambrian Research*, 2014, 251: 62 – 79.
- [41] Cui H, Xiao S, Chuanming Z, et al. Phosphogenesis associated with the Shuram Excursion: petrographic and geochemical observations from the Ediacaran Doushantuo Formation of South China [J]. *Sedimentary Geology*, 2016, 341: 134 – 146.
- [42] Nelson G J, Pufahl P K, Hiatt E E. Paleooceanographic constraints on Precambrian phosphorite accumulation, Baraga Group, Michigan, USA [J]. *Sedimentary Geology*, 2010, 226(1–4): 9 – 21.
- [43] Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, et al. Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep – water chemistry [J]. *Science*, 2008, 321(5891): 949 – 952.
- [44] Li C, Love G D, Lyons T W, et al. A stratified redox model for the Ediacaran Ocean [J]. *Science*, 2010, 328(5974): 80 – 83.
- [45] Johnston D T, Poulton S W, Dehler C, et al. An emerging picture of Neoproterozoic ocean chemistry: Insights from the Chuar Group, Grand Canyon, USA [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 290(1–2): 64 – 73.
- [46] Li C, Cheng M, Algeo T J, et al. A theoretical prediction of chemical zonation in early oceans ($>520\text{Ma}$) [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2015, 58(11): 1901 – 1909.
- [47] Raiswell R, Canfield D E. The iron biogeochemical cycle past and present [J]. *Geochemical Perspectives*, 2012, 1(1): 1 – 220.

Sulfur Isotopic Analysis and Sulfur Source Study of Phosphorite – associated Sulfate from the Ediacaran Doushantuo Formation in Guizhou Province

LI Xuanbo, WANG Ruimin, HUANG Tianzheng, SHUAI Gewei, SHEN Bing*

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Peking University; School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The sulfur isotopic composition of phosphorite – associated sulfate of the Doushantuo Formation ranged from 32.7‰ to 36.9‰ by elemental analyzer – isotope ratio mass spectrometry. Compared with the sulfur composition of seawater in the same period, it shows that the sulfur in the phosphate rock does not all come from the surface seawater.
- (2) The early oceans (>520Ma) chemical zonation model indicated that sulfur of phosphorite came from the H₂S zone.
- (3) The sulfur isotopic composition of phosphorite – associated sulfate was lower than that of the contemporaneous seawater, representing a mixed signal of upwelling and surface seawater, which can be a new indicator of sulfur isotope of sulfate in seawater.

ABSTRACT

BACKGROUND: Phosphate deposit of the Ediacaran Doushantuo Formation in Guizhou province is a typical representative of the global phosphorite formation event in the late Neoproterozoic, which is closely related to climate change and evolution of life. However, the current research on the deposition of phosphorus deposits is limited to the mechanism of phosphorus formation and the source of phosphorus, and research on the phosphorus formation process of this deposit and its correlation with the paleo – ocean environment of the same period by isotopic geochemical indicators is relatively weak.

OBJECTIVES: In order to determine the sulfur source of phosphorite – associated sulfate.

METHODS: Based on the field section observation and the study of petrological characteristics under the microscope, elemental analyzer – isotope ratio mass spectrometry (EA – IRMS) was used to measure the sulfur isotopic composition of phosphorite – associated sulfate from the Ediacaran Doushantuo Formation.

RESULTS: The sulfur isotopic composition of phosphorite – associated sulfate ranged from 32.7‰ to 36.9‰ ($n=32$, mean = 34.1‰), which was 11‰ lower than that of the seawater of the same period, indicating that the phosphorite – associated sulfate was not all from the surface seawater.

CONCLUSIONS: The idealized early ocean (>520Ma) chemical zoning model indicates that there is a relatively ³⁴S – depleted H₂S zone in the seawater at the same time. Combined with the understanding that the source of phosphorus in the phosphorite is closely related to the upwelling, it can be considered that the sulfur isotopic composition of phosphorite – associated sulfate of the Doushantuo Formation represents the mixed signal of surface seawater and upwelling.

KEY WORDS: elemental analyzer – isotope ratio mass spectrometry; phosphorite; sulfur isotope of phosphorite – associated sulfate; Doushantuo Formation; upwelling; H₂S zone