

· 专题 9: 同位素新技术、新理论及新应用 ·

## PC/C 边界古海洋环境演化——多元同位素示踪

刘洁<sup>1,2</sup>, 温汉捷<sup>1\*</sup>, Christophe Cloquet<sup>3</sup>, Béatrice Luais<sup>3</sup>, 张羽旭<sup>1</sup>, 樊海峰<sup>1</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), CNRS UMR 7358, Université de Lorraine, 15 rue Notre-Dame-des-Pauvres, B.P. 20 F-54501 Vandœuvre lès Nancy, France

Precambria/Cambrian (PC/C) 前寒武/寒武过渡时期, 全球海洋发生了巨大的历史性变革: ① Rodinia 超大陆的裂解使得洋流循环作用加强 (Rogers, 1996), 海底热液活动和频繁的火山活动为海洋提供了一个更温暖的环境 (Doblas *et al.*, 2002), 同时, 这些运动还促进了海洋的物质循环; ② 伴随着新元古代大氧化事件 (“Neoproterozoic Oxidation Event”, 简称 “NOE”) 的发生, 全球海洋的氧化程度逐渐增高 (Och and Shields-Zhou, 2012); ③ 海洋中的各种化学元素含量也随之发生阶梯式的变化, 如  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  等含量以不同程度降低, 而  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  等含量以不同程度升高 (Anbar, 2008); ④ 来自 Ce 异常, 铁相态等地球化学指标证实了海洋充氧且具有大量生物所需的营养元素等条件的改善, 使得海洋逐渐变成一个适合生物大规模生殖繁衍的栖息地, 这就促使了 “寒武纪生命大爆发” 事件的发生 (Tostevin *et al.*, 2016); ⑤ 再结合当时海洋中物质的 “源” 和 “汇” 来看, 风化作用的增强, 促使 “源” 物质源源不断地被输入到海洋中, 而海洋沉积物 (“汇”) 具有氧化性沉积物增多, 还原性沉积物减少的趋势, 例如大量磷矿的沉积, 黑色页岩沉积缺失等 (Pufahl *et al.*, 2012)。由此看来, 在 PC/C 边界时期, 全球海洋体系在 “洋流物质循环、化学环境和生命演化” 等方面发生了巨大的变化, 而 “ $\text{O}_2$ ” 含量的增加能促进这些变革也是不争的事实, 只是 “海洋在什么时候才达到全面氧化的状态” 这一科学问题尚且存在争议, 而争议的年龄主要集中在 “580 ~ 520 Ma” 期间 (Canfield *et al.*, 2008; Wen *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2015; Kendall *et al.*, 2015)。所以, 本次研究针对贵州织金早寒武

世磷矿 (541 Ma) 的 “Mo-Fe-Pb-Zn-Cd” 多元金属稳定同位素体系特征进行了研究, 希望能给 PC/C 界限处海洋氧化程度、生物活动等特征提供更多的证据。

贵州织金早寒武世磷矿位于牛蹄塘组黑色页岩黏土岩和下寒武统底部灯影组白云岩构成的古喀斯特侵蚀面之间, 主体以 1~7 cm 厚生物屑碎屑磷块岩和 2~33 cm 厚含磷质生物屑细晶白云岩交替出现, 受构造作用影响小, 无风化作用影响。本次研究针对该剖面的样品同时进行了 Mo-Fe-Zn-Pb-Cd 多元同位素组成分析测试。

(1) Mo-Fe 同位素—氧化还原环境: Mo 和 Fe 都是氧化还原敏感元素。在现代海洋体系中, Mo 在海水中的滞留时间远远超过其混合均匀所需的时间, 所以它能被用来代表全球海水 Mo 的特征; 而 Fe 比较容易受到局部氧化还原沉积环境变化的影响, 所以多被用来反映沉积区域的水体环境演化。前人研究发现: 织金剖面的非静海相沉积物 (包括海相 “非生物骨架” 碳酸盐岩和原生沉积磷块岩) 具有接近于现代海水的 Mo 同位素组成 (Wen *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2015)。本次研究通过分析该剖面的 Fe 同位素特征发现: 全岩  $\delta^{56}\text{Fe}$  值在  $-0.4\text{‰} \sim 0.9\text{‰}$  范围内波动, 但是, 通过 “分相态” Fe 同位素分析发现: 碳酸盐部分  $\delta^{56}\text{Fe}$  值在  $-0.1\text{‰} \sim 0\text{‰}$  附近波动, 磷酸盐部分  $\delta^{56}\text{Fe}$  在  $-0.1\text{‰} \sim 0.8\text{‰}$  附近波动, 而残渣的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值接近于全岩的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值。这些 Fe 同位素组成在具有很高的分析测试精度, 很好的外部重现性的基础之上, 还满足了质量平衡规律, 即 “ $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{碳酸盐}} * \text{碳酸盐组分百分比} + \delta^{56}\text{Fe}_{\text{磷酸盐}} * \text{磷酸盐组分百分比} + \delta^{56}\text{Fe}_{\text{残渣}} * \text{残渣百分比} = \delta^{56}\text{Fe}_{\text{全岩}} * 1$ ”。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB440904); 国家自然科学基金项目 (40930425, 41173026); 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目 (KZZD-EW-TZ-20); 矿床地球化学国家重点实验室 “十二五” 项目群 (SKLOGD-ZY125-07)

第一作者简介: 刘洁 (1989-), 女, 博士研究生, 同位素地球化学专业。E-mail: liujie@mail.gyig.ac.cn.

\* 通讯作者简介: 温汉捷 (1971-), 男, 研究员, 主要从事矿床地球化学研究。E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn.

结合“Mo-Fe”二元同位素体系的特征来看, 从该剖面样品接近于现代海水的 Mo 同位素组成可以推测出, 在早寒武世时(即 541 Ma), 海水的氧化程度已经接近于现代海洋的状态; 与此同时, 该剖面样品的碳酸盐组分  $\delta^{56}\text{Fe}$  值的平均值约为  $-0.51\text{‰}$ , 按照碳酸盐组分中的溶解 Fe(II) 与当时海水的分馏值  $\Delta = -0.48\text{‰} \pm 0.22\text{‰}$  计算 (Wiesli *et al.*, 2004), 可以推测当时海水的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值接近于  $-0.03\text{‰}$ , 这也正是氧化性水体所具备的 Fe 同位素组成。综上所述, “Mo-Fe”二元同位素体系都能证实海洋在刚进入到寒武纪就已经达到完全氧化的程度了, 也正是这样的一个海洋才能为生物的繁殖和生存提供有利的条件, 所以我们推论, 这一“完全氧化的海洋”是促进“寒武纪生命大爆发”至关重要的因素之一。

(2) Pb-Zn 同位素—源区物质: 根据 Pb 和 Zn 同位素的特殊地球化学性质, 其同位素组成主要被用来示踪沉积物的来源。织金剖面的大部分磷块岩的  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值在“基线”18.2 左右小范围波动, 只有顶部有一个样品具有 18.8 的  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值, 由此推断这 2 个样品的源区的组成上与整个剖面的源区组成上有一定的差异; 再结合 Zn 同位素组成, 大多数样品的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值在  $-0.3\text{‰} \sim 0.2\text{‰}$  范围内波动, 同样也只有顶部的一个样品具有  $0.55\text{‰}$  的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值。

经过与沉积区各个端元的背景值进行对比, 可推测该样品可能受到陆源物质的影响, 所以在利用该样品的其他地球化学指标时需要特别注意。而对于该剖面大多数的样品而言, 其源区物质最主要的是海水端元, 这一结果表示, 该剖面的样品具有记录古海水同位素组成信息的潜力。

(3) Cd 同位素—生物作用: Cd 同位素组成的变化能反映古海洋生产力的强弱变化 (Hohl *et al.*, 2017)。由于碳酸盐岩的 Cd 含量普遍偏低, 对其进行高精度 Cd 同位素分析测试难度较大, 所以目前为止, 只获得了 11 个 Cd 同位素数据, 但是, 这仅有的 11 个数据恰好位于该剖面的各个层位, 能大致反映出该剖面的整体变化趋势。整个剖面的  $\delta^{114/110}\text{Cd}$  值在  $-0.31\text{‰} \sim 0.66\text{‰}$  范围内变化, 并且呈现出自下而上逐渐偏向更重的 Cd 同位素组成, 所以由此推论, 古海洋的生产力越来越强的, 这也是一个寒武纪早期生物作用增强的有力的同位素证据。

综上所述, Mo-Fe-Pb-Zn-Cd 多元同位素体系能良好地相互补充, 相互协作, 为反演古海洋环境演化提供重要依据。通过对贵州织金早寒武世 (541 Ma) 磷矿的多元同位素体系研究, 获得初步的推论: 寒武纪早期 (541 Ma) 的古海洋已经达到现代海洋的氧化程度, 并且这很可能是推动“寒武纪生命大爆发”的关键因素之一。