

# 海陆相蒸发岩硫同位素值变化和地球化学应用

李庆宽<sup>1,2,3</sup>, 樊启顺<sup>1,2</sup>, 山发寿<sup>1,2</sup>, 秦占杰<sup>1,2</sup>, 李建森<sup>1,2</sup>,  
袁 秦<sup>1,2</sup>, 魏海成<sup>1,2</sup>, 王明祥<sup>1,2</sup>, 李彦强<sup>4</sup>, 石国成<sup>4</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;  
2. 青海省盐湖地质与环境重点实验室, 青海 西宁 810008;  
3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 青海省核工业地质局, 青海 西宁 810008)

**摘要:** 硫同位素作为一种稳定的同位素, 几乎遍布各种自然环境, 出现于地质上所能跨越的所有温度范围。自然界中, 不同环境下  $\delta^{34}\text{S}$  值的差别可达 180‰。研究表明, 蒸发沉积硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值可以代表相应水体的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 通过研究蒸发岩中的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 结合其它指标, 可判断沉积环境, 示踪成矿物质来源, 研究成矿作用过程, 为重建古地理古环境提供依据。在前人研究基础上总结了硫同位素分馏的影响因素及其在地球化学方面的应用; 分析了陆相盆地蒸发成化过程中水体  $\delta^{34}\text{S}$  值的变化特征; 对比研究了部分海陆相盆地硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值特征, 并指出对陆相盆地, 不同类型的水体中  $\delta^{34}\text{S}$  值变化趋势仍需进一步研究。

**关键词:** 蒸发岩; 硫同位素; 影响因素; 海相; 陆相; 特征

**中图分类号:** P595; P597.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-858X(2018)01-0073-08

自然界硫存在 4 种稳定的同位素, 即  $^{32}\text{S}$ 、 $^{33}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}$  和  $^{36}\text{S}$ , 它们各自的丰度为 95.02%、0.75%、4.21% 和 0.02%<sup>[1]</sup>。样品的硫同位素组成以  $\delta^{34}\text{S}$  表示:

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = \frac{(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}})_{\text{样品}} - (\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}})_{\text{标准}}}{(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}})_{\text{标准}}} \times 1000$$

$\delta^{34}\text{S}$  值越大,  $^{34}\text{S}$  富集程度越高;  $\delta^{34}\text{S}$  值越小, 表明样品贫  $^{34}\text{S}$  而富  $^{32}\text{S}$ 。硫同位素研究中常用的标准物质为 Canyon Diablo iron meteorite (简称 CDT)。

自 1947 年 Urey 提出同位素分馏以来, 许多学者对硫同位素组成和分馏进行了相关的研究<sup>[2-6]</sup>。硫同位素之间相对质量差较大, 在自然过程中它们的分馏效应比较明显(图 1)。Thode (1949) 和 Trofimov (1949) 首次观测到硫同位素比值具有很宽的变化范围, “最重”的硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值可达 120‰, “最轻”的硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值仅为 -65‰, 变化范围可达 180‰<sup>[1]</sup>。

作为一种稳定的同位素, 硫几乎遍布各种自

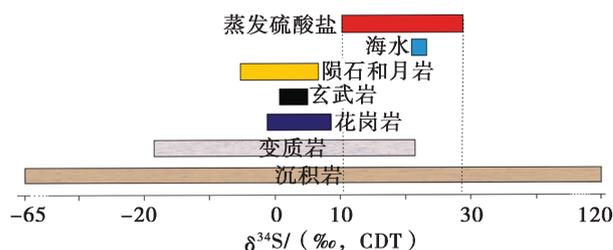


图 1 各种天然含硫物质的  $\delta^{34}\text{S}$  分布范围<sup>[1]</sup>

Fig. 1 Distribution ranges of  $\delta^{34}\text{S}$  in all sorts of natural sulfur-containing substances

然环境, 出现于地质上所能跨越的所有温度范围, 这显示其在地球化学研究中有相当重要的地位。蒸发岩硫同位素在地质学中的研究和应用, 主要集中于三个方面: 1) 结合其它元素和同位素地球化学指标, 判断成矿物质来源<sup>[7-10]</sup>; 2) 研究成盐成矿作用过程和地质条件<sup>[11-15]</sup>; 3) 作为沉积环境指标, 一定条件下可判断古沉积环境<sup>[16-18]</sup>。

收稿日期: 2016-02-24; 修回日期: 2016-03-24

项目基金: 国家自然科学基金面上项目(41272274)和青海省科学技术厅应用基础研究项目(2016-ZJ-715)

作者简介: 李庆宽(1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为盐类矿物与沉积学。

通信作者: 山发寿(1963-), 男, 研究员, 主要从事盐湖地质学研究。Email: shanfs@isl.ac.cn。

## 1 硫同位素值的变化和分馏的主要影响因素

蒸发岩中硫同位素值影响因素较多,主要为物质来源、微生物硫酸盐还原作用、体系的封闭和开放、热化学还原作用和硫酸盐沉淀分馏作用,其中微生物硫酸盐还原作用占据着主导地位。

### 1.1 不同地质背景下的水源补给

大气降水、天然水(雨、雪、河水、潜水、溪水等)的 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍分布在10‰以下,而现代海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值约为19.0‰~24.3‰,集中分布在21‰左右<sup>[4]</sup>。海陆相水体 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异明显,可见不同来源的水体对于蒸发岩 $\delta^{34}\text{S}$ 值的影响相当显著。此外,当水体硫源主要来源于前期沉积的蒸发岩时,常常相对富集重的 $^{34}\text{S}$ ;而主要来源于黑色页岩风化产物时,则常常富集轻的 $^{32}\text{S}$ ,因为黑色页岩中主要为还原形式的硫存在<sup>[19]</sup>。

### 1.2 微生物硫酸盐还原作用

在强烈的还原环境下,微生物还原作用是硫同位素分馏的一个重要因素,这可引起自然界最大的硫同位素分馏。细菌使环境中溶解态硫酸盐硫酸根离子还原形成有机硫、硫化物及 $\text{H}_2\text{S}$ 过程中存在对重硫同位素的歧视效应,最终导致生成的硫化物显著亏损 $^{34}\text{S}$ <sup>[20]</sup>,而残余的硫酸盐往往明显富集 $^{34}\text{S}$ 。据Faure(1977)研究,生物分馏作用使得不同形式的硫,如硫酸盐和硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 差值达到50‰~60‰。而在实验室中,纯硫酸盐还原细菌在足够的硫酸盐中培养能使形成的硫化物中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值降低4‰~46‰,平均为21‰<sup>[21]</sup>。

### 1.3 体系的封闭与开放性

开放的体系拥有一个无限大的硫酸盐库,硫酸盐在库中不断地消耗,库内硫酸盐含量改变甚微。以黑海为例,其 $\text{H}_2\text{S}$ 中极度贫乏 $^{34}\text{S}$ ,海水中 $^{34}\text{S}$ 的消耗和变化可以忽略不计,故一定温度下,硫酸盐向硫化氢转化的分馏值大致是常数,沉积硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化不大;在封闭体系中,由于轻

的 $\text{H}_2\text{S}$ 产生,硫酸根离子的 $\delta^{34}\text{S}$ 值将增加,形成的硫化氢 $\delta^{34}\text{S}$ 值也会越变越大,总硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值会渐近地趋向于硫酸盐的初始值,而沉积硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值增加。

### 1.4 热化学还原作用

对于埋藏相对较深的硫酸盐,所处温度为100℃左右时,也就是刚刚超出微生物还原作用的温度时,可能会有热化学还原作用(Thermochemical Sulphate Reduction, TSR)的进行<sup>[1]</sup>。自然界证据证明,如果还原作用时间足够长,温度低至100℃时,有机化合物也可使液态硫酸盐得到还原<sup>[22]</sup>。实验模拟显示,TSR过程中发生了硫同位素分馏效应,在100℃时,硫同位素分馏效应约为20‰,而在200℃时,约为10‰;硫同位素分馏效应随温度增高而降低<sup>[23-24]</sup>。

### 1.5 硫酸盐沉淀分馏作用

在硫酸盐蒸发沉淀过程中,硫同位素分馏相对很小。据Sakai(1968)的研究,指出室温下约25℃时,溶解的硫酸根与沉淀的硫酸盐之间的硫同位素分馏系数很小,因所形成硫酸盐矿物的不同分馏系数而有区别,从小到大依次为硫酸铅、重晶石、天青石、石膏、硬石膏,但分馏系数最大也不超过3‰,一般可以将其作用忽略,认为蒸发沉淀的硫酸盐可以代表水体 $\delta^{34}\text{S}$ 值<sup>[25]</sup>。在蒸发沉淀的过程中,早期沉淀的硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值会比晚期的高,因为早期先沉淀大量的 $^{34}\text{S}$ ,导致后期沉淀的硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏低。据Nielsen和Ricke(1964)对Zechstein盆地的研究指出 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏低为 $1.0 \pm 0.8$ ‰。Pankina(1985)指出,石盐中混杂的硫酸盐相比于基底硬石膏富含较轻的硫同位素。Mekhtieva(1980)通过对一个现代硫酸盐型的蒸发盆地进行研究,认为卤水在石膏阶段到石盐阶段硫同位素组成变轻了3.4‰。此外,沉积硫酸盐经后期的淋溶、溶解重结晶作用,也会产生一定的硫同位素分馏,影响初始 $\delta^{34}\text{S}$ 值。例如,云南兰坪盆地云龙组 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要集中在13‰~15‰范围内,而部分次生石膏样品具有明显较低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(6.9‰~12.2‰)。

## 2 海相硫酸盐硫同位素值的变化和地球化学应用

### 2.1 显生宙以来海相硫酸盐硫同位素的演化

学者们对海相硫酸盐的硫同位素组成进行了大量工作,证明海水中形成的硫酸盐矿物和海水硫酸盐本身具有大致相同的硫同位素组成。在一定的地质时期,海相蒸发岩的硫同位素组成仅仅在一个较窄的变化范围。Thode(1965)的研究,发现石膏—水之间硫同位素平均分馏值为 $1.65 \pm 0.12\text{‰}$ <sup>[3]</sup>;Holser和Kaplan(1966)研究表明,第三纪时期海相蒸发岩和现代海洋硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值并无明显差别,最大的 $\delta^{34}\text{S}$ 值不超过 $25\text{‰}$ ,现代海洋硫酸盐以及海相成因蒸发岩的硫同位素比值在 $19.0\text{‰} \sim 24.3\text{‰}$ 范围内,多数在 $21\text{‰}$ 左右<sup>[4]</sup>。因而,在海相硫酸盐沉积研究时,应用硫同位素比值进行沉积环境及物源判断,得到相关学者的普遍认同。Holser(1977)和Claypool(1980)分别收集世界各地、各地质时代海相硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值数据,建立了海相硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随地质时代演化的曲线<sup>[5,26]</sup>。Burdett(1989)提出通过分析包含在生物成因碳酸盐结构裂隙中的硫酸盐(Carbonate Associated Sulfate, CAS)的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,可以提供一个可靠的海相 $\delta^{34}\text{S}$ 值随时间的变化记录。这种方法对于建立一个连续时间序列的海洋硫酸盐硫同位素变化记录曲线具有重要的意义,有助于我们重建全球硫同位素循环变化的轨迹。Strauss(1997)提出改进后的硫同位素比值随时代变化曲线,认为现有的数据代表了沉积作用和成岩作用的综合过程。Kampschulte和Strauss(2004)通过测量碳酸盐中的结构替代硫酸盐(Structurally Substituted Sulfate, SSS)的硫同位素值,建立了更准确的硫同位素值变化曲线(图2)<sup>[27]</sup>。

在该曲线中,从寒武纪到二叠纪,全球硫同位素值逐渐下降,而在二叠纪与三叠纪之交,硫同位素值大幅度变化,开始突然上升,在侏罗纪又回落下来,之后又趋于稳定且缓慢上升。海相硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化反映了海水 $\delta^{34}\text{S}$ 值在地质时期的变化,可以作为研究地质时期全球硫循环和海水组分变化的良好指标。

### 2.2 硫同位素在海相蒸发岩矿床成因研究中的应用

本文以新疆库车盆地、云南思茅盆地和毗邻的泰国呵叻盆地为例,重点讨论沉积有固体钾盐矿床的几个含盐盆地,采用已发表的石膏、硬石膏矿物的硫同位素数据<sup>[9,13,17,28]</sup>,对其盆地蒸发岩沉积物源进行判断。库车盆地古新世和始新世的 $\delta^{34}\text{S}$ 值很好地落在了变化曲线中(图3),可以判断当时盆地的沉积环境是典型的海相沉积环境,据张华(2013)研究,盆地在这两个时期可能受到大陆淡水的影响,是一种海陆交互的沉积环境,这需做进一步的研究。在云南思茅盆地勐野井固体钾盐矿床中,通过地层中锆石定年结果,确定思茅盆地勐野井钾盐矿床形成时代为 $100 \sim 110 \text{ Ma}$ <sup>[29]</sup>,为早白垩纪晚期。将思茅盆地的硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值投影到早白垩世以来的海水 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化曲线中(图3),发现该值处于海相与陆相 $\delta^{34}\text{S}$ 值之间,相对接近于当时海相的 $\delta^{34}\text{S}$ 值;类似的,呵叻盆地硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围比较窄,其值更接近于海相 $\delta^{34}\text{S}$ 值。这些对比结果表明,这两个盆地的海相 $\delta^{34}\text{S}$ 值因受到了后期大陆淡水的影响,导致了硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值明显比海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值低。

## 3 陆相含盐盆地蒸发咸化过程中 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化

通过对陆相含盐盆地不同水体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值总结,发现其值随着水体蒸发呈现不同的分布范围(图4)。大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $0\text{‰} \sim 5\text{‰}$ ,天然淡水为 $5\text{‰} \sim 10\text{‰}$ ;西藏现代盐湖 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $3.9\text{‰} \sim 6.9\text{‰}$ ;青海柴达木盆地深部油田卤水 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $26.46\text{‰} \sim 54.57\text{‰}$ 。油田卤水 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围较大,且均高于陆相盆地河水、湖水和卤水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,与盆地不同程度的细菌还原作用有关<sup>[31]</sup>。目前对于陆相盆地不同类型盐湖水体 $\delta^{34}\text{S}$ 值研究较少。樊启顺等(2009)对柴达木盆地西部部分盐湖卤水 $\delta^{34}\text{S}$ 值、矿化度(TDS)和 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量进行了研究,发现随着盆地卤水的蒸发浓缩, $\delta^{34}\text{S}$ 值与TDS存在明显负相关关系。同时,在硫酸镁亚型的盐湖卤水中, $\text{SO}_4^{2-}$ 含量和 $\delta^{34}\text{S}$ 值二者存在着正相关关系。

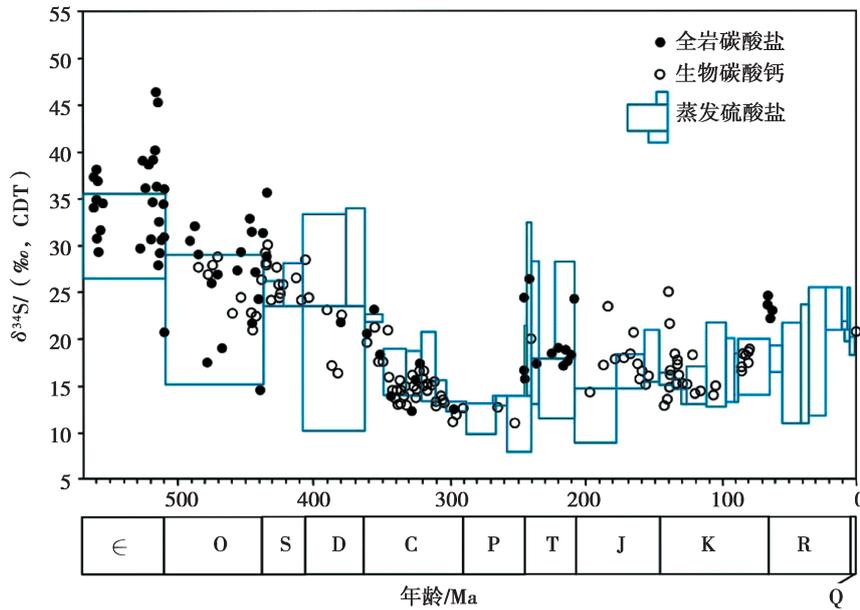
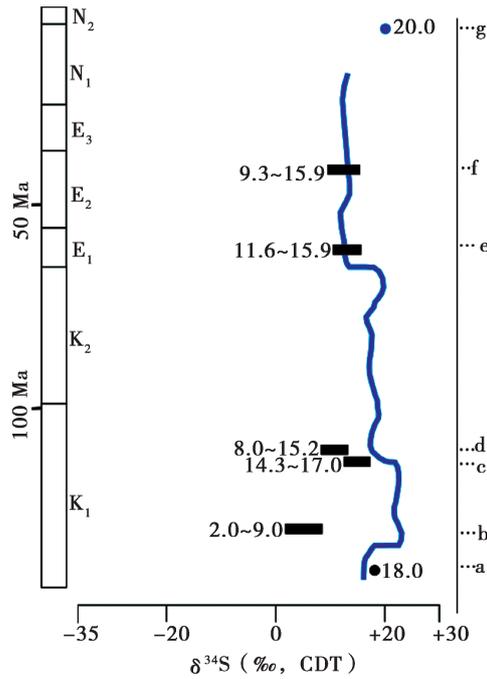


图 2 显生宙以来海相硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值随年代变化图<sup>[27]</sup>  
 Fig. 2 The sulfur isotopic composition of sulphate since Paleozoic



白垩纪海水<sup>[12]</sup>;河湖水<sup>[28]</sup>;呵叻盆地硬石膏<sup>[8]</sup>;思茅盆地硬石膏<sup>[9,28]</sup>;  
 库车盆地石膏<sup>[17]</sup>;库车盆地石膏<sup>[13,17]</sup>;现代海水<sup>[4]</sup>  
 图 3 不同时代海相盆地  $\delta^{34}\text{S}$  值在硫同位素曲线上的投影<sup>[31]</sup>

Fig. 3  $\delta^{34}\text{S}$  curve of seawater from Li Minghui *et al.* (2015), and  $\delta^{34}\text{S}$  values from evaporites, sulfides and water

据樊启顺(2009)对柴达木盆地西部盐湖卤水研究显示,硫酸盐型盐湖表卤水  $\delta^{34}\text{S}$  值平均为

11.47‰,而氯化物型盐湖卤水的  $\delta^{34}\text{S}$  值平均为 10.45‰,低于硫酸盐型湖表卤水,说明演化到晚

期阶段盐湖  $\delta^{34}\text{S}$  值较低。而盐湖演化后期,柴达木盆地西部硫酸盐型盐湖晶间卤水  $\delta^{34}\text{S}$  值平均为 18.53‰,该高值可能是由于细菌的硫酸盐还原作用影响或特殊的高  $\delta^{34}\text{S}$  值水体的补给造成。在氯化物型油田卤水中,随着  $\text{SO}_4^{2-}$  含量增加, $\delta^{34}\text{S}$  值也相应地变大,二者似乎存在着一定的正相关关系。据 Makhnach(2000) 研究指出,当海相蒸发岩盆地水体为硫酸盐型时,随着水体蒸发,当水体到达氯化物阶段时, $\delta^{34}\text{S}$  值逐渐下降,此时沉积环境的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量仍相对较丰,硫酸盐还原作用对于沉积硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值升高的影响较弱,不会超过硫同位素沉积产生的分馏及新水体加入带来的较轻硫同位素对  $\delta^{34}\text{S}$  值降低的影响,故随着水体演化, $\delta^{34}\text{S}$  值逐渐下降;而当海相蒸发岩盆地水体为氯化物型时,水体蒸发到氯化物阶段时, $\text{SO}_4^{2-}$  含量很低,其沉积环境是缺硫酸盐的,硫酸盐的还原作用对于  $\delta^{34}\text{S}$  值升高的影响大大加强,有限的重硫同位素富集在卤水中,超过了硫同位素沉积时所产生的分馏以及新水体加入带来的较轻硫同位素对  $\delta^{34}\text{S}$  值降低的影响,这将会导致随着水体演化, $\delta^{34}\text{S}$  值反而上升<sup>[32]</sup>。

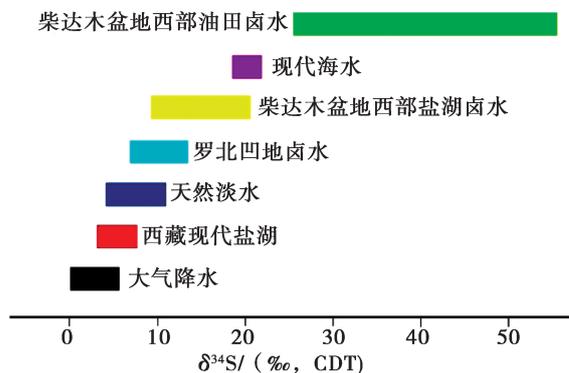
对于内陆盐湖在其演化过程中, $\delta^{34}\text{S}$  值在不同水体类型的蒸发盆地的不同阶段的变化情况仍需要做进一步的研究,尤其是  $\delta^{34}\text{S}$  值与相关离子浓度的关系仍需要细化,以促进利用硫同位素研究卤水演化机理的研究。

此外,据 Gomes(2015) 研究,当盆地处于封闭环境中,只有当水体中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度大于 5 mmol/L 时,沉积岩中  $\delta^{34}\text{S}$  值才可用来反演古水体硫酸盐含量的情况;当大于 10 mmol/L 时, $\delta^{34}\text{S}$  值才能近似反应出动力分馏(即微生物还原作用)的结果,在此时,无论是海相或是陆相盆地,封闭缺氧环境下的微生物硫酸盐还原作用就占了主导地位<sup>[18]</sup>。故今后进行盆地硫同位素研究时,应当考虑当时水体开放与封闭条件以及  $\text{SO}_4^{2-}$  含量。

#### 4 海相和陆相沉积硫酸盐硫同位素值对比研究

国内外许多学者对不同含盐盆地蒸发岩硫同位素值进行了详细的研究。本文总结不同盆地、不同环境下蒸发岩及水体硫同位素值(图 5),分

析了沉积硫酸盐硫同位素的地球化学特征。



大气降水<sup>[4]</sup>; 西藏现代盐湖<sup>[33]</sup>; 天然淡水<sup>[4]</sup>; 罗北凹地卤水<sup>[7]</sup>; 柴达木盆地西部盐湖卤水<sup>[31,34]</sup>; 现代海水<sup>[9]</sup>; 柴达木盆地西部油田卤水<sup>[31]</sup>

图 4 不同水体硫同位素值对比

Fig. 4 Collation Map of  $\delta^{34}\text{S}$  in Different Water Bodies

图 5 显示海相盆地硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值比较稳定,且大部分落在同时期海水  $\delta^{34}\text{S}$  值范围内。C 区域内,思茅盆地勐野井组(13.4‰~15.2‰)、老挝他曲盆地塔贡组(13.8‰~15.3‰)、呵叻盆地马哈沙拉堪组(14.3‰~17‰)等白垩纪时期的海相盆地的  $\delta^{34}\text{S}$  值基本落于同时期海水  $\delta^{34}\text{S}$  值(14‰~21‰)范围内,而且 3 个盆地的  $\delta^{34}\text{S}$  值较低。据王立成,张华等研究,思茅盆地和他曲盆地沉积硫酸盐时均受到周缘淡水的注入,导致了  $\delta^{34}\text{S}$  值相对于同时期正常海水硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值偏低。当盆地受到大陆淡水和海水的共同作用,沉积硫酸盐(主要为石膏)硫同位素组成往往兼有两者的特点, $\delta^{34}\text{S}$  值通常为 10‰~15‰<sup>[8]</sup>。兰坪盆地云龙组  $\delta^{34}\text{S}$  值主要集中在 13‰~15‰范围内,这与思茅盆地、老挝他曲盆地、泰国呵叻盆地基本一致,属于同时期的海相沉积,但其部分次生石膏样品具有明显较低的  $\delta^{34}\text{S}$  值(6.9‰~12.2‰),主要受陆源水体的淋滤作用导致偏低的  $\delta^{34}\text{S}$  值;而两个高值(20.5‰, 20.7‰),其样品为天青石,由此可见不同矿物性质对  $\delta^{34}\text{S}$  值有一定的影响。D 区域中可以很明显看出库车盆地第三纪石膏的  $\delta^{34}\text{S}$  值有明显变轻的部分,这与新生代塔里木海湾的演化过程有关,不同时期的海侵—海退使该地区的沉积环境由海相、海陆过渡相转变为陆相,从而导致第三纪库车盆地的  $\delta^{34}\text{S}$  值存在较大的变化<sup>[17]</sup>。莎车盆地所取样品时代为古新世,该时期处于海相沉积环境下,故其值均

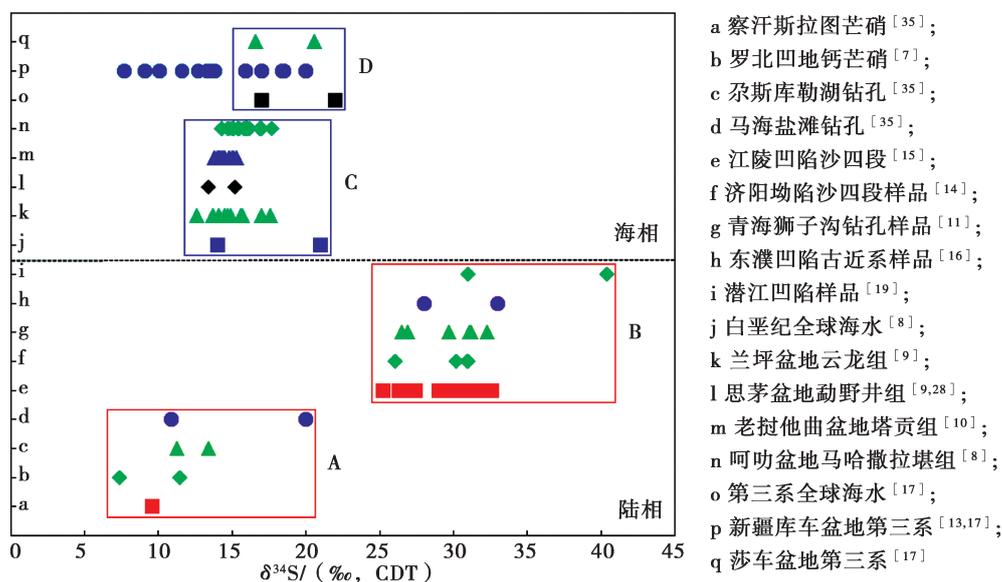


图 5 不同盆地,不同环境下蒸发沉积岩硫同位素值对比图

Fig. 5 Collation map of  $\delta^{34}\text{S}$  in different basins

落在同时期海水  $\delta^{34}\text{S}$  值变化范围 ( $17\text{‰} \sim 23\text{‰}$ ) 内。

在我国陆相盆地中  $\delta^{34}\text{S}$  值存在着一个明显的间隔范围 ( $21\text{‰} \sim 25\text{‰}$ ), 可分成 A、B 两个区域。A 区域盆地中  $\delta^{34}\text{S}$  值均低于  $21\text{‰}$ , 第四纪尕斯库勒湖钻孔石膏  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $11.3\text{‰} \sim 13.4\text{‰}$ , 马海盐湖为  $10.9\text{‰} \sim 20.0\text{‰}$ , 察汗斯拉图为  $9.6\text{‰}$ , 罗北凹地为  $7.4\text{‰} \sim 11.5\text{‰}$ , 显著低于现代海水的平均  $\delta^{34}\text{S}$  值 ( $20.5\text{‰}$ ), 说明其为典型陆相成因, 受周围淡水的补给, 具有较轻的  $\delta^{34}\text{S}$  值。而在 B 区域中, 盆地  $\delta^{34}\text{S}$  值均高于  $25\text{‰}$ , 潜江凹陷硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $31\text{‰} \sim 40.43\text{‰}$ , 东濮凹陷古近系为  $28\text{‰} \sim 33\text{‰}$ , 江陵凹陷沙世组为  $25.2\text{‰} \sim 32.6\text{‰}$ , 青海狮子沟钻孔为  $26.5\text{‰} \sim 32.3\text{‰}$ 。这些值均高于  $25\text{‰}$ , 比现代海水的平均  $\delta^{34}\text{S}$  值高, 远远高于当时可能的水体来源  $\delta^{34}\text{S}$  值。这些  $\delta^{34}\text{S}$  值与柴达木盆地西部深层油田卤水  $\delta^{34}\text{S}$  值接近, 说明在深部受到微生物硫酸盐还原作用的影响, 反应其沉积时可能处于有机质堆积速度较快, 而环境又封闭缺氧的情况下。虽然高盐度的卤水中不适合生命存在, 但是许多证据表明在蒸发盆地中有很强的有机物作用。这种作用一般与蒸发岩盆地的高生产力有关, 有利于有机物的保存和缺氧环境的形成, 故形成了较高的  $\delta^{34}\text{S}$  值<sup>[32]</sup>。

据 Holser 研究, 海相硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值主要取决

于三大作用: 1) 细菌硫酸盐还原作用; 2) 蒸发结晶过程中的同位素分馏, 但分馏较弱; 3) 新水体的加入。图中可看出, 陆相沉积环境下硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 既有大于或小于, 又有落在海相沉积环境下的硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值, 可见陆相环境下  $\delta^{34}\text{S}$  值除更易受到以上相关因素的影响, 还应该会受到其他因素的影响, 包括物源供给、气候波动以及湖盆封闭等。

对于陆相和海相盆地中硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值存在较大的差别, 还应考虑到海洋作为一个开放的硫酸盐储库, 其硫酸盐离子可以得到源源不断的补充, 从而在一定地质时期, 可以维持一个稳定的值; 而陆相湖盆中, 其硫酸盐储库变化较大, 影响因素较多,  $\delta^{34}\text{S}$  值变化复杂, 不同湖盆有着不同的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 同一湖盆中不同环境不同时间下的  $\delta^{34}\text{S}$  值也具有显著差异。故对于陆相湖盆,  $\text{SO}_4^{2-}$  含量与  $\delta^{34}\text{S}$  值可能有着相当密切的关系, 具体仍需要做进一步的研究来证实。

## 5 结论

硫同位素作为一种稳定同位素, 遍布各种自然环境。本文将含盐盆地蒸发岩 (主要为硫酸盐) 和水体的  $\delta^{34}\text{S}$  值变化及地球化学应用进行了总结, 主要获得以下几个方面的结论:

1)蒸发岩  $\delta^{34}\text{S}$  值影响因素较多,主要为:①不同地质背景下的物源补给;②微生物硫酸盐还原作用;③体系对硫酸盐和硫化物的封闭与开放性;④热化学还原作用;⑤硫酸盐沉淀分馏作用。

2)显生宙以来,海相硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值变化曲线可反映其海水的  $\delta^{34}\text{S}$  值变化过程,含盐盆地硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值与其对比,可用来判断蒸发岩海陆相沉积环境和物质来源。

3)对于不同水体类型, $\delta^{34}\text{S}$  值变化不同。在海相硫酸盐型水体中,沉积硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值随着水体演化逐渐变小;而在海相氯化物型水体中, $\delta^{34}\text{S}$  值在硫酸盐阶段,随水体的演化逐渐变小,在氯化物阶段,随水体的演化又逐渐变大。而陆相水体中, $\delta^{34}\text{S}$  值随水体演化的变化,及其与  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的关系,仍需要做进一步的研究。对古代蒸发岩盆地研究时,应该考虑到其蒸发演化过程中开放和封闭条件及  $\text{SO}_4^{2-}$  含量变化。

4)海相和陆相盆地沉积硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值对比表明,典型海相蒸发岩与同时期海水的  $\delta^{34}\text{S}$  值大致相同;而陆相蒸发岩  $\delta^{34}\text{S}$  值分布范围较广,可分成两个区间,前者更接近于河湖水的  $\delta^{34}\text{S}$  值 (2‰~9‰),后者则明显偏正,受到微生物还原作用的影响。

#### 参考文献:

- [1] 刘季花,石学法,卜文瑞. 稳定同位素地球化学[M]. 北京:海洋出版社,2002.
- [2] Monster J, Anders E, Thode H G.  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  ratios for the different forms of sulphur in the Orgueil meteorite and their mode of formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1965, 29(7): 773-779.
- [3] Thode H G, Monster J. Sulfur - isotope Geochemistry of Petroleum, Evaporites, and Ancient Seas[J]. *Research*, 1965, 4: 367-377.
- [4] Holser W T, Kaplan I R. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates[J]. *Chemical Geology*, 1966, 1:93-135.
- [5] Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation[J]. *Chemical Geology*, 1980, 28: 199-260.
- [6] Strauss H. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, 132(1): 97-118.
- [7] 刘成林,王弭力,焦鹏程. 新疆罗布泊盐湖氢氧锶硫同位素地球化学及钾矿成矿物质来源[J]. *矿床地质*, 1999, 18(3): 268-275.
- [8] Tabakh M, Utha-aroon C, Schreiber B C. Sedimentology of the Cretaceous Maha Sarakham evaporites in the Khorat Plateau of northeastern Thailand [J]. *Sedimentary Geology*, 1999, 123(1): 31-62.
- [9] 王立成,刘成林,费明明,等. 云南兰坪盆地云龙组硫酸盐硫同位素特征及其地质意义[J]. *中国矿业*, 2014, 23(12): 57-65.
- [10] 张华,刘成林,王立成,等. 老挝他曲盆地钾盐矿床蒸发岩硫同位素特征及成钾指示意义[J]. *地质论评*, 2014, 60(4): 851-857.
- [11] 彭立才,杨平,濮人龙. 陆相咸化湖泊沉积硫酸盐岩硫同位素组成及其地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1999, 2.
- [12] Strauss H. Geological evolution from isotope proxy signals-sulfur [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1): 89-101.
- [13] 谭红兵. 塔里木盆地西部古盐岩地球化学与成钾预测[D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所,2005.
- [14] 袁波,陈世悦,袁文芳,等. 济阳拗陷沙河街组铀硫同位素特征[J]. *吉林大学学报:地球科学版*, 2008, 38(4): 613-617.
- [15] 王春连,刘成林,徐海明,等. 湖北江陵凹陷古新统沙市组四段硫酸盐硫同位素组成及其地质意义[J]. *吉林大学学报:地球科学版*, 2013, 43(3): 691-703.
- [16] 史忠生,陈开远,何生. 东濮凹陷古近系铀,硫,氧同位素组成及古环境意义[J]. *地球科学:中国地质大学学报*, 2005, 30(4): 430-436.
- [17] 张华,刘成林,曹养同,等. 塔里木古海湾新生代海退时限及方式的初步探讨[J]. *地球学报*, 2013, 34(5):577-584.
- [18] 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.
- [19] 刘群,陈郁华,李银彩. 中国中、新生代陆源碎屑—化学岩型盐类沉积[M]. 北京:科学技术出版社,1987.
- [20] Kaplan I R, Rittenberg S C. Microbiological fractionation of sulphur isotopes[J]. *Journal of General Microbiology*, 1964, 34(2): 195-212.
- [21] Canfield D E, Teske A. Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies[J]. *Nature*, 1996, 382(6587): 127-132.
- [22] Krouse H R, Vial C A, Eliukl S. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs[J]. *Nature*, 1988, 333: 415-419.
- [23] Machel. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights[J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 140(2001): 143-175.
- [24] 蔡春芳,李宏涛. 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述[J]. *地球科学进展*, 2005, 20(10): 1100-1105.

- [25] Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes[J]. *Geochemical Journal*, 1968, 2(1): 29 – 49.
- [26] Holser W T. Catastrophic chemical events in the history of the ocean[J]. *Nature*, 1977.
- [27] Kampschulte A, Strauss H. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(3): 255 – 286.
- [28] 许建新. 云南勐野井钾盐矿床地球化学与成因研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2008.
- [29] Wang L, Liu C, Fei M, *et al*. First SHRIMP U-Pb zircon ages of the potash-bearing Mengyejing Formation, Simao Basin, southwestern Yunnan, China[J]. *Cretaceous Research*, 2015, 52: 238 – 250.
- [30] Li M, Yan M, Wang Z, *et al*. The origins of the Mengye potash deposit in the Lanping-Simao Basin, Yunnan Province, Western China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 69: 174 – 186.
- [31] 樊启顺, 马海州, 谭红兵, 等. 柴达木盆地西部油田卤水的硫同位素地球化学特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2009, 28(2): 137 – 142.
- [32] Makhnach A, Mikhajlov N, Kolosov I. Comparative analysis of sulfur isotope behavior in the basins with evaporites of chloride and sulfate types[J]. *Sedimentary Geology*, 2000, 134(3): 343 – 360.
- [33] 郑喜玉, 唐渊, 徐昶. 西藏盐湖[M]. 北京: 科学技术出版社, 1988.
- [34] 王弭力, 杨智琛, 刘成林, 等. 柴达木盆地北部盐湖钾矿床及其开发前景[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- [35] 魏新俊, 邵长铎, 王弭力, 等. 柴达木盆地西部富钾盐湖物质组分、沉积特征及形成条件研究[M]. 北京: 地质出版社, 1993.

## The Variation of Sulfur Isotope in Marine-continental Evaporites and Its Geochemical Applications

LI Qing-kuan<sup>1, 2, 3</sup>, FAN Qi-shun<sup>1, 2</sup>, SHAN Fa-shou<sup>1, 2</sup>, QIN Zhan-jie<sup>1, 2</sup>, LI Jian-sen<sup>1, 2</sup>, YUAN Qin<sup>1, 2</sup>, WEI Hai-cheng<sup>1, 2</sup>, WANG Ming-xiang<sup>1, 2</sup>, LI Yan-qiang<sup>4</sup>, SHI Guo-cheng<sup>4</sup>

- (1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*  
 2. *Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lakes, Xining, 810008;*  
 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;*  
 4. *Nuclear Industry Geological Bureau of Qinghai Province, Xining, 810008, China*)

**Abstract:** Sulfur, as the stable isotope, almost shows up in all natural environments and the geological temperature range. The variation range of sulfur isotope reaches 160‰. By studying the sulfur isotope in the evaporites, many researches acknowledge the evaporites bear the similar sulfur isotope values with the water bodies, so we can judge the sources of evaporite deposits and the paleoenvironment to reconstruct the paleogeography combining with other indicators. In this paper, on the basis of the previous research, we summarized the influence factors of the sulfur isotope; the variation characteristics of the marine evaporites' sulfur isotope along with the time and its geochemical applications; the sulfur isotope characteristics of different water types during the evaporating process; the differences of the sulfur isotope in some marine and continental basins. In the continental basin, the variations of sulfur isotope along with the type of water bodies need further research.

**Key words:** Evaporites; Sulfur isotope; Influence factors; Marine facies; Continental facies; Characteristics