

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТА В НЕОАРХЕЙСКОМ ОКЕАНЕ НА ОСНОВЕ ВАРИАЦИИ МАСС-НЕЗАВИСИМОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ ($\Delta^{33}\text{S}$) В ДОЛОМИТАХ ФОРМАЦИИ БАТАТАЛ, СЕРИЯ МИНАС, БРАЗИЛИЯ

<https://doi.org/10.31241/MIEN.2018.14.19>

Железинская Я.Н.

Факультет Геологии, Университет Мэриленда, Колледж Парк, штат Мэриленд, США, yadviga25@mail.ru, zhelezka@umd.edu

Аннотация

Изотопный состав и концентрация океанического сульфата в Архейском океане являются активно обсуждаемыми параметрами для понимания эволюции атмосферного O_2 и цикла серы до окислительного события. Здесь представлены в более высоком разрешении анализы изотопного состава серы в слое карбонатных пород формации Бататал возрастом около 2.5 млрд лет, которые сохранили отрицательную аномалию $\Delta^{33}\text{S}$, найденную в прошлом исследовании. Новые данные и моделирование указывают, что концентрация морского сульфата во время формирования доломитов Бататал была <10 микромолей/л, при которой время пребывания иона в океане было <60 тыс. лет, означающее, что сульфат был скорее всего неконсервативным ионом. Также данное исследование подтверждает, что морской сульфат Неоархея нес отрицательный $\Delta^{33}\text{S}$ сигнал, что согласуется с принятой моделью цикла серы в бескислородной атмосфере.

Abstract

The isotopic composition and concentration of seawater sulfate of the Archean ocean are important matters for understanding atmospheric oxygen evolution and sulfur cycle before the Great Oxidation Event and are under active debate. Here high-resolution sulfur isotope measurements from lower carbonate interval of 2.5 Ga Batatal Formation are presented which preserved negative $\Delta^{33}\text{S}$ anomaly found in our previous study. These new measurements and modeling confirm that the concentration of seawater sulfate during Batatal carbonate formation was in the range between 2 and 9 $\mu\text{mol/L}$ indicating of residence time 15000 and 60000 years close to non-conservative behavior of sulfate ion. Based on multiple sulfur analyses of carbonate-associated pyrites we argue that Neoproterozoic seawater sulfate carried negative $\Delta^{33}\text{S}$ signal consistent with established sulfur cycle in O_2 -poor atmosphere.

Введение

На основании геологических и геохимических исследований считается, что Архейская атмосфера была почти бескислородной [1]. Важным открытием и основным свидетельством этого сегодня является масс-независимое

фракционирование изотопов серы (англ. аббр. MIF-S¹), найденное в осадочных породах < 2.4 миллиардов лет назад [9]. Из-за малого содержания кислорода в атмосфере, по модельным расчетам < 10⁻⁵ современного уровня O₂ [18], окислительное выветривание, которое сегодня является главным источником сульфата и др. ионов в реки и затем в океаны, было подавлено. Главными источниками серы в океанах (на основании экспериментов и моделей) были продукты фотохимических реакций вулканического газа SO₂: элементная сера (S₈) и сульфат (SO₄) с различными изотопными составами и сигналами MIF-S [10]. Фотолитический сульфат (обедненный изотопами ³³S и ³⁴S) в дальнейшем был растворен в океане, а элементная сера (обогащенная изотопами ³³S и ³⁴S), которая нерастворима в воде, осаждалась на дне. В последующем сульфат в результате реакции восстановления с образованием H₂S и элементная сера после осадконакопления были преобразованы в минерал пирит (FeS₂) и таким образом сохранены в осадочных породах. Это описание сегодня является традиционной моделью цикла серы в поверхностной среде [9, 10, 15]

Из всего вышесказанного следует, что концентрация сульфата в океанической воде должна была быть намного ниже, чем сегодня, однако количественные оценки в данный момент на стадии разработок [8, 14, 19]. Т.к. цикл серы тесно связан с циклами кислорода и углерода, информация о размере одного из крупных поверхностных резервуаров серы важна для модельных построений и количественных оценок многих параметров в океанах, атмосфере и биосфере Архея.

В статье [19] была предпринята попытка рассчитать концентрацию водного сульфата на основании изменения MIF-S, или главного ее индикатора Δ³³S, в карботных породах формации Бататал неорархейского возраста (около 2.5 млрд. лет) из серии Минас в Бразилии. Однако отклонения MIF-S не были достаточно явными (только шесть образцов в 20-метровом интервале

Изотопный состав материалов обычно измеряется как отношения изотопов серы ³²S/³⁴S и ³³S/³⁴S и сообщается в виде δ (дельта):

$$\delta_{\text{S}}^{34\text{S}} = \left[\frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right] \times 1000 \quad \delta_{\text{S}}^{33\text{S}} = \left[\frac{\left(\frac{^{33}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{33}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right] \times 1000$$

Изотопные данные представлены в промиллях (‰ или 1/1000). Т.к. изотопы имеют разные массы, в большинстве природных процессах они ведут себя в соответствии с равновесными и кинетическими законами масс-зависимого фракционирования (разделения) изотопов, когда δ³³S ~ 0.5 × δ³⁴S. Чтобы определить отклонения от данного соотношения, Δ ('кэпдельта' или заглавная дельта) используется:

$$\Delta_{\text{S}}^{33\text{S}} = \delta_{\text{S}}^{33\text{S}} - \left[\left(1 + \frac{\delta_{\text{S}}^{34\text{S}}}{1000} \right)^{0.515} - 1 \right] \times 1000$$

Если Δ³³S ≠ 0 можно говорить о процессах масс-независимого фракционирования изотопов. Если Δ³³S > 0 подразумевается обогащение изотопом ³³S, а если Δ³³S < 0 значит материал обеднен изотопом ³³S.

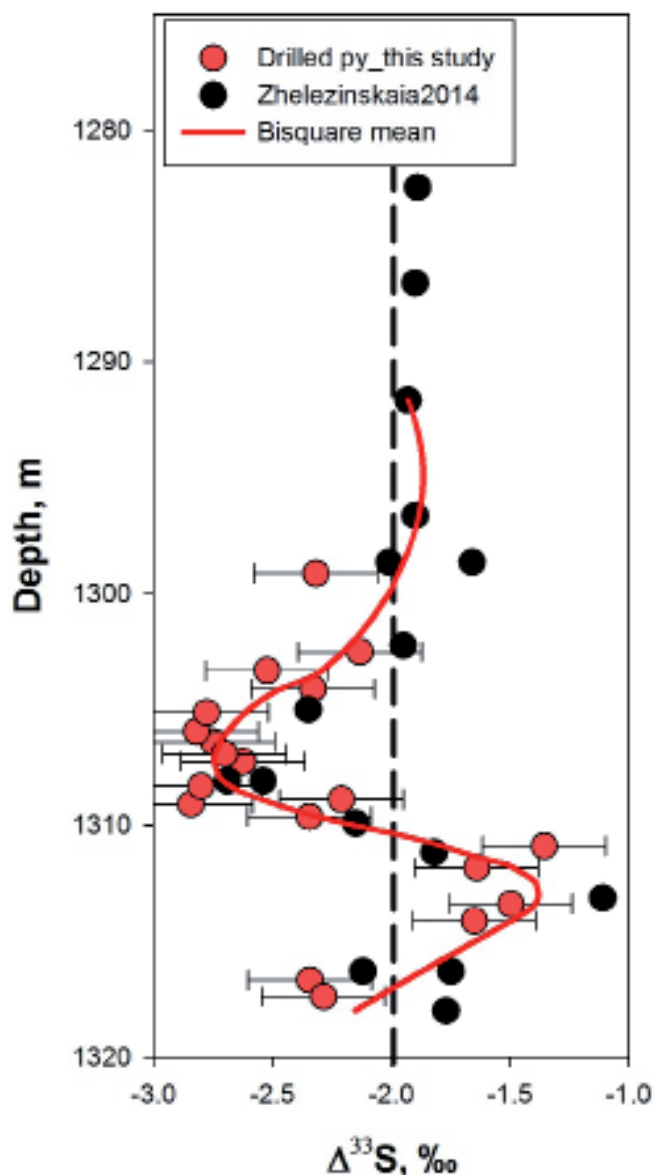


Рис. 1. Профиль значений $\Delta^{33}\text{S}$ с глубиной в керне GDR-113. Погрешности 2σ .

показывают, что $\Delta^{33}\text{S}$ изменялся во времени, рис.1), поэтому в данном исследовании были измерены изотопы серы (^{32}S , ^{33}S и ^{34}S) в пирите карбонатных пород в более высоком разрешении, чтобы подтвердить предыдущие результаты. Также была составлена 1D модель для расчета концентрации сульфата на основе эмпирических данных и предполагаемой скорости седиментации доломитов фации Бататал.

Материалы и методы

Образцы карбонатных пород фации Бататал с видимым пиритом были отобраны из керна GDR-113 между 1290 и 1320 метров глубины, пробуренный компанией AngloGold Ashanti около г. Бело Горизонте, Бразилия. В керне GDR-113 фация Бататал представлена в основном черными сланцами на глубинах 1380-1320 и 1250-1220 метров. Между этими интервалами (1320-1250 м) – слой строматолитовых и расслоенных доломитовых пород морского происхождения в мелководной среде [19]. Возраст фации Ба-

татал лежит в интервале 2.58 млрд. лет (определенный U-Pb методом в цирконах из нижележащих конгломератов формации Моеда, [12]) и 2.42 млрд. лет (определенный Pb-Pb методом в карбонатах вышележащей формации Гандарела, [5]). Отобранные образцы были распилены и отполированы для лучшего наблюдения пиритовых образований. Затем пирит из 19 образцов был высверлен для дальнейшего анализа на элементном анализаторе Eurovector, встроенный в систему с непрерывной подачей в газовый масс-спектрометр Isoprime в лаборатории Университета Мэриленда. Погрешность измерения (2σ) образцов была определена на основе максимальной погрешности в стандартах: 0.2 ‰ для $\delta^{33}\text{S}$, 0.22 ‰ для $\delta^{34}\text{S}$ и 0.26 ‰ для $\Delta^{33}\text{S}$.

Результаты

На рис. 1 представлены новые изотопные результаты измерения серы в пирите вместе с уже опубликованными данными [19]. Начиная с глубины 1320 м, где пирит имеет $\Delta^{33}\text{S}$ около -2 ‰ изотопный состав меняется до -1.6 ‰ на глубине 1313 м с дальнейшим уменьшением значения $\Delta^{33}\text{S}$ и отрицательным пиком на глубинах 1305-1309 метров до -2.7 ‰ и затем значения $\Delta^{33}\text{S}$ снова увеличиваются до стабильного -2 ‰. (рис. 1). В работе [19] говорится, что изменения отрицательного $\Delta^{33}\text{S}$ стратиграфически являются изменением во времени изотопного состава океанического сульфата из-за вариаций в атмосферных фотохимических реакций и последующими отклонениями $\Delta^{33}\text{S}$ в фотолитическом сульфате. Главное свидетельство этого – низкие отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}$ (до -50 ‰) в пиритах с отрицательными $\Delta^{33}\text{S}$, что предполагает фракционирование изотопов серы сульфат-редуцирующими бактериями [19]. Пириты, которые были анализированы для настоящей статьи имеют $\delta^{34}\text{S}$ -20 – -10 ‰, подтверждая предыдущее заявление. Считается, что привноса элементной серы с положительным $\Delta^{33}\text{S}$ сигналом в карбонаты Бататал не было или он был незначительным, хотя элементная сера было основным источником серы в черных сланцах. С причинами данного явления можно будет ознакомиться в будущей публикации настоящих данных с детальными интерпретациями. В данной статье будут описаны только математическая модель и обсуждения, связанные с результатами вычислений концентрации океанического сульфата.

Модель и обсуждение

Используя временную последовательность новых измерений пирита, была разработана кинетическая модель для сульфата в резервуаре, чтобы соответствовать найденным стратиграфическим вариациям $\Delta^{33}\text{S}$ и рассчитать, какая была концентрация сульфата, когда формировались карбонатные породы формации Бататал. Скорость седиментации доломитов была выбрана в пределах 40-150 м/10⁶ лет на основании данных седиментации Неоархейских карбонатных пород из Южной Африки [2].

Т.к. в нашем случае сохранение вариаций MIF-S в осадочных породах зависит от концентрации сульфата в океане, используется кинетическая мо-

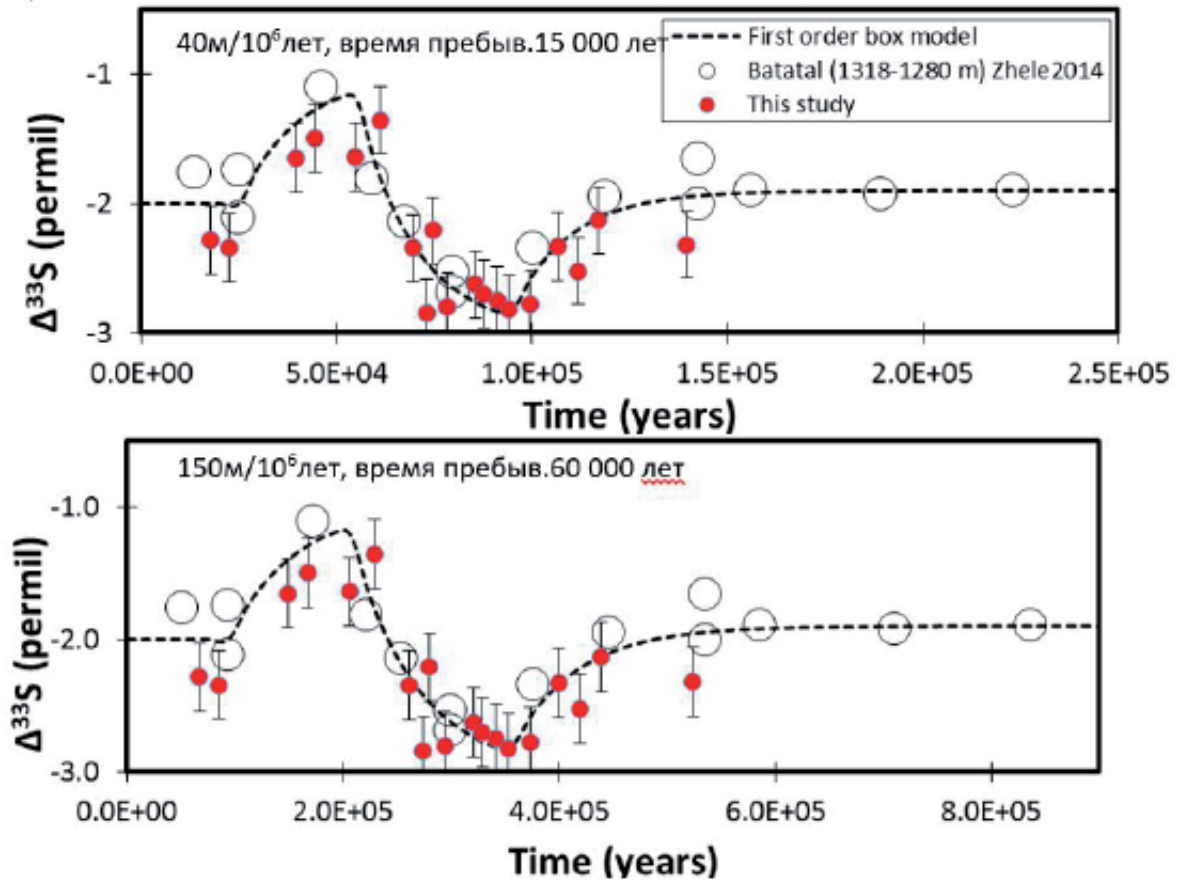


Рис. 2. Время vs. $\Delta^{33}\text{S}$ графики модели и эмпирических измерений. Скорость седиментации и время пребывания сульфата в океане отмечены.

дель первого порядка (такая же модель используется для радиоактивного распада):

$$dA / dt = F_{\text{input}} - kA$$

Решая данное уравнение для концентрации изотопов серы в океане во времени t , получается следующее уравнение:

$$A_{\text{XS}}^{(t)} = F_{\text{vol}}/k - (F_{\text{vol}}/k - A_{\text{XS}}^{(0)}) \times e^{-kt}$$

где $A_{\text{XS}}^{(t)}$ – концентрация изотопа серы (здесь используются отношения $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ и $^{33}\text{S}/^{34}\text{S}$) во времени t , F_{vol} – приток серы в осадки (для Архея это поток вулканических газов), k – константа скорости реакции, равная $1/t_{\text{res}}$ (t_{res} – время пребывания изотопа серы в океане), была найдена, чтобы соответствовать эмпирическим $\Delta^{33}\text{S}$ изменениям (рис. 1), $A_{\text{XS}}^{(0)}$ – начальная концентрация изотопа серы в океане. Начальный изотопный состав океанического сульфата $\Delta^{33}\text{S}$ был установлен -2.0 ‰ с последующей подгонкой в пиках $\Delta^{33}\text{S}$ на основании стратиграфических вариаций (рис. 2). Для Неоархея приток серы в поверхностные среды происходил через вулканические выбросы и составлял по оценкам 2×10^{11} моль/год [6].

Две модели были сконструированы для скоростей седиментации 40 м/млн лет (модель 1) и 150 м/млн лет (модель 2). Приращение времени для модели 1 было выбрано 5000 лет и для модели 2 $5000 \times 150/40$ или 18750 лет.

Для обеих моделей время пребывания сульфата в океане было получено **15000 и 60000 лет** (рис. 2), в сравнении с современным 12 000 000 лет. Если расчеты верны, тогда можно использовать формулу времени пребывания иона в океане:

$$\tau = V/F,$$

для определения концентрации сульфата в Неоархейском океане, где τ – это время пребывания, V – размер резервуара и F – приток серы в систему при условии установившегося равновесия (поток вулканической серы 2×10^{11} моль/год). Масса резервуара сульфата таким образом была в пределах от 3 до 12×10^{15} молей. Исходя из того, что древний океан имел ту же массу, что сегодня ($1.37 \cdot 10^{21}$ кг), концентрация сульфата во время накопления карбонатных пород формации Бататаль была в пределах между **2 и 9 микромолей/л** (в сравнении с современным океаном 28 000 микромолей/л). Данные результаты схожи с независимыми модельными расчетами, основанными на наблюдениях в резервуаре с низким SO_4 , озеро Матано в Индонезии, который считается аналогом архейского океана ($[SO_4] < 2.5$ микромолей/л, [8]).

Концентрация сульфата в нашей модели зависит от скорости седиментации пород и притока серы в Архейский океан. Если скорость дегазации серы в Архее была намного выше, как предлагал [13] в значении 1×10^{12} моль/год, тогда концентрация могла достигать 45 микромолей/л. Если скорость седиментации доломитов Бататал была намного выше, чем использовалась в модели, и, например, достигала значений 270 м/млн. лет, которую наблюдают в современных условиях [16], концентрация сульфата была бы < 1 микромолей/л. В этом случае, время пребывания сульфата в океане было бы в пределах нескольких тысяч лет [8], характеризуя сульфат как вполне неконсервативный ион в океане [11], т.к. время пребывания было бы сравнимо, а может быть даже меньше циркуляции океана ~ 6 000 лет.

Короткое время пребывания сульфата в Архейском океане способствовало бы временным флуктуациям изотопного состава сульфата и его концентрации в той мере, что можно наблюдать в нижнем интервале (~ 20 метров) карбонатного слоя формации Бататал (рис. 1). Хотя в остальных 50 метров слоя доломитов наблюдается относительно стабильный сигнал $\Delta^{33}S$, который можно интерпретировать как постоянный приток серы в океан и далее в осадки, но, возможно, что более детальное изучение пиритов в карбонатных породах могло бы показать вариации $\Delta^{33}S$ на мм-см-дм шкале, как было показано методом SIMS анализа [19].

Заключение

Новые изотопные анализы пирита в карбонатных породах формации Бататал подтвердили, что вариации $\Delta^{33}S$ в пиритах во времени действительно имели место. Это было интерпретировано как изменение изотопного состава серы в ионе сульфата, растворенном в Неоархейском океане. Кинетические модели показали, что концентрация сульфата должна была быть

< 10 микромолей/л, что в более чем тысячу раз меньше, чем концентрация сульфата в современных океанах. При этих условиях сульфат был скорее всего неконсервативным элементом в океане с изменяющимися концентрацией и изотопным составом как в вертикальном, так в горизонтальном профиле океана. Возможно даже, что сера, как один из жизненно важных элементов для биосферы, была биолимитирующим фактором [8]. Кроме того, данное исследование также предлагает эмпирическое свидетельство, что изотопный состав океанического и фотолитического сульфата в Неоархее был обеднен изотопом ^{33}S (имел отрицательный $\Delta^{33}\text{S}$), что подтверждает положения модели («традиционной»), построенной более 15 лет назад [15]. Это важно отметить в свете последних исследований, которые предлагают модели о цикле сере отличные от традиционной модели [3, 4, 7, 17].

Список литературы

1. Будыко М.И., Ронов А.Б., Яншин А.Л. История атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 207 с.
2. Altermann W., Nelson D.R. 1998. Sedimentation rates, basin analysis and regional correlations of three Neoproterozoic and Palaeoproterozoic sub-basins of the Kaapvaal craton as inferred from precise U–Pb zircon ages from volcaniclastic sediments. *Sedimentary Geology*. 120(1). P. 225-256.
3. Babikov D. 2017. Recombination reactions as a possible mechanism of mass-independent fractionation of sulfur isotopes in the Archean atmosphere of Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. P. 201620977.
4. Babikov D., Semenov A., Teplukhin A. 2017. One possible source of mass-independent fractionation of sulfur isotopes in the Archean atmosphere of Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 204. P. 388-406.
5. Babinski M., Chemale F. Jr., Van Schmus W.R., The Pb-Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Res.* 72. P. 235-245. (1995).
6. Canfield D.E. 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. *American Journal of Science*. 304(10). P. 839-861.
7. Claire M.W., Kasting J.F., Domagal-Goldman S.D. *et al.* 2014. Modeling the signature of sulfur mass-independent fractionation produced in the Archean atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 141. P. 365-380.
8. Crowe S.A., Paris G., Katsev S. *et al.* 2014. Sulfate was a trace constituent of Archean seawater. *Science*. 346(6210). P. 735-739.
9. Farquhar J., Bao H., Thieme M. 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*. 289(5480). P. 756-758.
10. Farquhar J., Savarino J., Airieau S. *et al.* 2001. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Planets*. 106(E12). P. 32829-32839.

11. Gallagher M., Whitehouse M.J., Kamber B.S. 2017. The Neoarchean surficial sulphur cycle: An alternative hypothesis based on analogies with 20th century atmospheric lead. *Geobiology*. 15(3). P. 385-400.
12. Hartmann L. A., Provenance and age delimitation of Quadrilátero Ferrífero sandstones based on zircon U–Pb isotopes. *J. of South Am. Earth Sci.* 20. P. 273-285 (2006).
13. Holland H.D., 2009. Why the atmosphere became oxygenated: a proposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73(18). P. 5241-5255.
14. Jamieson J.W., Wing B.A., Farquhar J. et al. 2013. Neoarchean seawater sulphate concentrations from sulphur isotopes in massive sulphide ore. *Nature Geoscience*. 6(1). P. 61.
15. Kasting J.F. 2001. The rise of atmospheric oxygen. *Science*. 293(5531). P. 819-820.
16. Moore T.S., Murray R.W., Kurtz A.C. *et al.* 2004. Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite. *Earth and Planetary Science Letters*. 229(1). P. 141-154.
17. Paris G., Adkins J.F., Sessions A.L. *et al.* 2014. Neoarchean carbonate-associated sulfate records positive $\Delta^{33}\text{S}$ anomalies. *Science*. 346(6210). P. 739-741.
18. Pavlov A.A., Kasting J.F. 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*. 2(1). P. 27-41.
19. Zhelezinskaia I., Kaufman A.J., Farquhar J. et al. 2014. Large sulfur isotope fractionations associated with Neoarchean microbial sulfate reduction. *Science*. 346(6210). P. 742-744.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВОВ ИНДИКАТОРНЫХ МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВ

Иванов А.С.

<https://doi.org/10.31241/MIEN.2018.14.20>

IvanovAS@alrosa.ru

Для статистической обработки применяют химические (микронзондовые) составы представительных выборок индикаторных минералов кимберлитов (ИМК). К таким минералам относятся: пиропы, пикроильмениты, хромиты, оливины, пироксены из известных кимберлитовых трубок и их ореолов.

В основе статистического анализа лежит сочетание методов анализа данных (R и G методы кластерного анализа) и многомерных статистических методов (факторный анализ). Проба минералов представляет после статистического анализа в таблице ряд средних частот встречаемости составов выделенных кластерных групп гранатов, пикроильменитов, хромшпинелидов, оливинов или пироксенов (рис. 1). А их групповая кластерная сходи-