DOI: 10.3724/j.1000-4734.2026.46.010 CSTR: 32252.14.j.1000-4734.2026.46.010

碳酸盐晶格硫（CAS）与水溶液间硫同位素平衡分馏的第一性原理计算

施文杰[1]，蔡兴平[1]，邢乐才[1,2*]，何洪涛[1,2*]

(1. 河北工程大学 地球科学与工程学院，河北 邯郸 056038；2. 河北工程大学 河北省资源勘测研究重点实验室，河北 邯郸 056038)

摘要：硫酸根是海洋关键阴离子，其硫同位素组成是古海洋环境重建的核心指标。因广泛且连续存在于碳酸盐岩中，碳酸盐晶格硫（CAS）被视为传统蒸发岩的理想替代载体。通常情况下，将碳酸盐晶格硫的同位素组成直接等同于海水硫同位素组成，即非生物成因碳酸盐形成过程中的硫同位素分馏可以忽略。然而，这一传统认识缺乏详细的理论验证。清晰的同位素分馏机制是准确运用硫同位素工具的前提。考虑到传统实验手段难以完成真实自然条件下的沉淀过程监测以及对痕量样品原子级结构的精确解析，本研究采用基于密度泛函理论（Density Functional Theory）的第一性原理计算，以“小水滴”模型模拟水溶液SO_4^{2-}，使用可变体积的分子簇模型（Volume Variable Cluster Model）构建和优化含SO_4^{2-}方解石（体系大小分别为109和175个原子）和白云石（体系大小为109个原子）。最终，经几何优化和谐振动频率计算后，获得了精确的碳酸盐矿物-水溶液之间的硫同位素平衡分馏系数，即25 ℃时，方解石、白云石与溶液之间的硫同位素平衡分馏值分别为6.50‰和9.55‰。计算结果表明，非生物成因碳酸盐在形成过程中确实将产生显著的硫同位素分馏。同时，反演古海水的硫同位素组成时，应考虑碳酸盐岩的矿物组成。最后，本文基于全岩样品的$\delta^{34}S_{bulk}$，模拟计算了元古代海水的硫同位素组成。

关键词：碳酸盐晶格硫；密度泛函理论；可变体积分子簇模型；同位素平衡分馏

中图分类号：P597.2; P534.3 **文献标志码：**A

第一作者：施文杰，男，2001年生，硕士研究生，从事同位素地球化学及古环境研究工作。E-mail：1739887013@qq.com。

First-principles calculation of sulfur isotope equilibrium fractionation between carbonate associated sulfate (CAS) and aqueous solution

SHI Wenjie[1], CAI Xingping[1], XING Lecai[1,2*], HE Hongtao[1,2*]

(1. School of Earth Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei 056038, China; 2. Key Laboratory of Resource Survey and Research of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan Hebei 056038, China)

Abstract: Sulfate ion is a key anion in the ocean, and its sulfur isotopic composition is a critical proxy for the reconstruction of paleoceanography and paleoenvironment. Due to its widespread and continuous existence in carbonate rocks, carbonate associated sulfate (CAS) is regarded as an ideal alternative carrier for traditional evaporites. Generally speaking, the isotopic composition of carbonate associated sulfate can be directly equivalent to the isotopic composition of seawater sulfur, that is, the sulfur isotope fractionation during the formation process of non-biological carbonate can be ignored. However, this traditional view lacks detailed theoretical verification. A clear isotope fractionation mechanism is the prerequisite for the accurate application of sulfur isotope tools. Considering that given traditional experimental methods can not be used to accurately monitor the precipitation process of carbonate under real natural conditions and to precisely elucidate the atomic-level structure of trace samples, in this study, by applying the first-principles calculation based on the

收稿日期：2025-09-25。

基金项目：国家自然科学基金项目（批准号：D2021402020、D2022402028）。

*通信作者，E-mail: xinglecai@hebeu.edu.cn; hehongtao@hebeu.edu.cn。

density functional theory (DFT), we have simulated the aqueous SO_4^{2-} by using the ″ water droplet″ model, and constructed and optimized the SO_4^{2-}-containing calcite (with cluster sizes of 109 and 175 atoms) and SO_4^{2-}-containing dolomite (with cluster size of 109 atoms) by using the volume variable cluster model (VVCM). Finally, after geometrically optimization and harmonic vibrational frequency calculation, we have obtained accurate sulfur isotope equilibrium fractionation coefficients between carbonate minerals and aqueous solutions. The sulfur isotope equilibrium fractionation cosfficients between calcite, dolomite and the solutions at 25 °C are 6.50‰ and 9.55‰ respectively. The calculation results show that non-biological carbonates had significant sulfur isotope fractionation during their formation processes. Meanwhile, mineral composition of carbonate should be considered for deducing the sulfur isotopic composition of palaeoceanic water at that time. Finally, based on $\delta^{34}S_{bulk}$ values of bulk carbonates, sulfur isotopic composition of Proterozoic seawater has been successfully modeled through the calculation.

Keywords：Carbonate associated sulfate; density functional theory; volume variable cluster model; isotope equilibrium fractionation

硫酸盐（SO_4^{2-}）是海洋中含量最丰富的阴离子，其地球化学行为对地表一系列物理、化学及生物过程均产生了深远影响，是海水硫循环及古环境重建的关键元素。其氧、硫同位素更是古海洋环境重建的核心指标[1,2]。海水温度、盐度和氧化还原状态等物理化学条件的差异导致不同地质历史时期海水的硫酸盐同位素组成具有显著的差异性。通过解析这些信号可回溯古海水化学特征与古环境状况。古海洋环境重建的关键环节之一是找到能够稳定记录并保存原始海水同位素信号的载体。传统上，蒸发岩因与海水化学成分直接相关，常被用作海水硫酸盐同位素的参照标准，但蒸发岩的使用存在难以克服的局限：沉积过程依赖特定地质年代与气候条件，在地层中分布不连续，无法提供完整演化序列；多形成于浅水环境，易受陆源碎屑输入、局部气候波动干扰，难以反映海洋整体状况；后期易受成岩作用、流体活动改造，原始同位素特征被改变，信号失真[3,4]。因此，寻找分布连续、抗干扰能力强且能真实反映古海水同位素特征的替代载体，成为古海洋硫循环研究的重要方向。

碳酸盐晶格硫（Carbonate Associated Sulfate, CAS）指硫酸根离子（SO_4^{2-}）在碳酸盐矿物（如方解石、白云石）结晶过程中，以类质同像方式取代碳酸根离子（CO_3^{2-}）并固定在晶格中的硫酸盐[5]。CAS广泛存在于化学沉积碳酸盐岩中[6]，其具有显著的优势：一方面，碳酸盐岩在整个地质历史时期呈现连续分布状态，这使得CAS能够为古海洋环境研究提供相对完整的时间序列记录；另一方面，CAS在进入碳酸盐岩晶格的过程中，前人认为不发生明显的同位素分馏，从而能够直接反映同时期海水的同位素组成。由此，CAS逐渐成为古海洋环境重建的重要载体。对含硫碳酸盐矿物的红外光谱[7]研究表明，硫酸盐是主要的硫形态，硫不以石膏或硬石膏包裹体的形式存在。对钙质化石中CAS的硫同位素测定是重建古海洋硫循环的有效手段[8]，其理论基础在于CAS形成于成岩早期硫酸根对碳酸盐晶格中碳酸根的替代[9]，这一成因确保了它能真实记录沉积时期的环境信息。此外，实验观察显示，非生物沉淀的碳酸盐矿物中CAS的$\delta^{34}S$值与共存硫酸盐水溶液的$\delta^{34}S$值高度接近[10,11]，由此形成了“非生物沉淀过程中硫同位素分馏可忽略”的一般认知[12,13]。然而，这一认知存在一定的局限性，硫酸盐水溶液与CAS之间的硫同位素分馏仍受内在理论约束，具体体现在以下三个层面：其一，键能与配位环境约束。根据同位素分馏的基本理论，重同位素（^{34}S）倾向富集于化学键更强、配位数更稳定的相。在溶液中，SO_4^{2-}通过氢键与水分子结合，配位环境松散且动态变化；而进入碳酸钙晶格后，SO_4^{2-}需适配CO_3^{2-}的晶格位点，与Ca^{2+}形成更强的离子键，配位数与键长趋于固定。这种从“水合态”到“晶格态”的转变，理论上势必引发硫同位素分馏。其二，沉淀动力学约束。非生物沉淀的速率（如溶液过饱和度、温度驱动的晶体生长速率）可能影响分馏程度。当沉淀速率较慢（接近平衡状态）时，SO_4^{2-}有充足时间适应晶格环境，分馏更接近平衡分馏；而快

速沉淀（动力学主导）可能导致同位素动力学分馏。例如，较轻的^{32}S因扩散更快而优先进入晶格，形成微弱的同位素分馏。这种动力学效应虽然可能被实验中的高过饱和度条件掩盖，但理论上仍受扩散系数、晶格接纳速率等参数的约束，并非绝对无分馏。其三，温度与晶体结构约束。温度通过影响振动频率调控平衡分馏系数：温度升高时，键能对同位素的选择性富集作用减弱，分馏程度降低。同时，碳酸钙矿物的晶体结构（如方解石与白云石的晶格差异）会改变SO_4^{2-}的取代难度。白云石晶格可能对SO_4^{2-}的适配性要求更高，导致其与方解石具有不同程度的硫同位素分馏。这些约束意味着，“分馏是否存在”可能随沉淀温度、矿物类型而变化，而非普适性结论。

从宏观角度讲，生物活动和洋流影响海水硫酸盐的硫同位素组成[14,15]，进而改变碳酸盐晶格硫的同位素组成。此外，成岩作用，温度、压力、流体成分等变化也会引发硫同位素重新分配与分馏。而从内在属性角度讲，碳酸盐晶格硫与溶液间的硫同位素平衡分馏系数，受温度、晶体结构、溶液化学状态等多重因素制约。传统实验方法通过测定矿物-溶液体系的同位素交换获取分馏系数，存在两大挑战[16]：一是自然条件下碳酸盐晶格硫形成于低浓度、低过饱和度、长平衡时间条件，室内实验常因高浓度、短时间尺度，导致实验值与自然体系偏差显著；二是矿物晶格中硫的配位环境（键长、键角、配位数等）对同位素分馏的影响，难以通过宏观手段解析，需从原子尺度揭示机制。相比之下，理论计算可用于精确获取同位素平衡分馏系数。基于密度泛函理论（Density Functional Theory，简写为DFT）[17]的第一性原理计算，可通过振动频率分析精准预测同位素平衡分馏系数，规避实验条件限制，为解决痕量元素的同位素分馏难题提供新路径。第一性原理计算从量子力学基本定律出发，全面考虑了所有化学键相互作用，因此它能准确模拟反应的关键步骤，并获得可靠的计算结果。本研究聚焦碳酸盐晶格硫与溶液间的硫同位素平衡分馏过程，构建碳酸盐-溶液分子簇模型，运用第一性原理计算方法获得碳酸盐晶格硫与溶液的硫同位素平衡分馏系数，解析硫同位素分馏微观机制，为CAS在古海洋环境演变研究中的应用提供理论支撑。

1 理论与计算

1.1 同位素平衡分馏理论

自然界中，同位素在共存两相的物质交换中会发生分馏，按物理化学机制可分为三类：热力学平衡分馏、动力学非平衡分馏、非质量相关分馏[18-20]。其中，热力学平衡分馏指两相达到同位素交换平衡时，同位素因两相物理化学性质差异产生的分配差异。此时，重同位素更易富集在能量更低、结构更稳定的相中，轻同位素则倾向于在能量较高的相中富集。其本质是同位素在不同物相中能量状态差异导致的热力学平衡结果。这种分馏是可逆的，当环境条件改变时，同位素会重新分配以达到新平衡。

Bigeleisen和Mayer[21]以及Urey[22]基于量子力学和统计热力学，建立了同位素平衡分馏的理论框架。其核心是通过简约配分函数比（Reduced Partition Function Ratio，简写为RPFR）定量描述同位素在两相中的分配差异，该参数用于量化化合物对重同位素的相对富集程度，其数值大小主要由同位素替换前后化合物的谐振动频率决定。在具体判断中，若RPFR值偏离1的程度越大，则意味着该物质中重同位素富集的程度越高。

对于一个给定的同位素交换反应：

$$AX' + X \Leftrightarrow AX + X' \tag{1}$$

其中AX和AX'分别代表具有重同位素和轻同位素的化合物。X和X'分别表示具有重同位素和轻同位素的理想气体单原子。

平衡常数K可以由产物和反应物的配分函数之比得出：

$$K=\frac{Q_{\mathrm{trans}}^{AX}Q_{\mathrm{rot}}^{AX}Q_{\mathrm{vib}}^{AX}Q_{\mathrm{elec}}^{AX}}{Q_{\mathrm{trans}}^{AX'}Q_{\mathrm{rot}}^{AX'}Q_{\mathrm{vib}}^{AX'}Q_{\mathrm{elec}}^{AX'}}/\frac{Q_{\mathrm{trans}}^{X}Q_{\mathrm{elec}}^{X}}{Q_{\mathrm{trans}}^{X'}Q_{\mathrm{elec}}^{X'}} \tag{2}$$

其中Q_{trans}表示平动配分函数，Q_{rot}表示转动配分函数，Q_{vib}表示振动配分函数，Q_{elec}表示电子配分函数[23]。

对于轻元素来说，同位素替换前后化合物的基态电子能差异对反应平衡常数的贡献可以忽略。而平动配分函数、转动配分函数和振动配分函数分别可以写成：

$$Q_{trans}=V\left(\frac{2\pi Mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3}$$

$$Q_{rot}=\frac{\pi^{\frac{1}{2}}(8\pi^2k_BT)^{\frac{3}{2}}(I_AI_BI_C)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^3} \tag{4}$$

$$Q_{vib}=\prod_i\frac{e^{-\frac{u_i}{2}}}{1-e^{u_i}} \tag{5}$$

其中V是分子体积，M是分子质量，I_A是转动轴A的转动惯量，σ是分子对称数。u_i=hcω_i/k_BT，h代表普朗克常数，c代表光速，k_B代表玻尔兹曼常数，T是以K为单位的绝对温度，ω是以cm^{-1}为单位的简谐振动频率。

使用Teller-Redlich[24]近似

$$\left(\frac{M}{M'}\right)_{\mathrm{AX}}^{\frac{3}{2}}\left(\frac{I_AI_BI_C}{I_A'I_B'I_C'}\right)_{AX}^{\frac{1}{2}}\left(\frac{m}{m'}\right)_{X}^{\frac{3n}{2}}=\prod_{\mathrm{i}}\frac{u_i}{u_i'} \tag{6}$$

可将$\frac{Q_{\mathrm{trans}}^{AX}}{Q_{\mathrm{trans}}^{AX'}}$和$\frac{\mathrm{Q}_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{AX}}}{\mathrm{Q}_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{AX'}}}$使用谐振动频率来表示。

$RPFR(AX/AX')$则可表示为：

$$RPFR(AX/AX')=\frac{\sigma}{\sigma'}K=\prod^{3n-6}\frac{u}{u'}\left(\frac{e^{-\frac{u}{2}}}{e^{-\frac{u'}{2}}}\right)\left(\frac{1-e^{-u'}}{1-e^{-u}}\right) \tag{7}$$

如果只替换一种同位素，$RPFR$相当于β因子，即化合物与理想原子气体的同位素分馏因子。给定平衡共存的化合物或矿物对（A和B）的β因子，同位素分馏因子α可以由它们的β因子之比得出，$\alpha=\beta_A/\beta_B$。计算得到两相之间的同位素平衡分馏如下：

$$\Delta_{A\text{-}B}=\delta_A-\delta_B=10^3\ln\alpha_{A\text{-}B}=10^3(\ln\beta_A-\ln\beta_B) \tag{8}$$

其中，δ值为质谱测定的同位素组成。该公式很好地将理论计算和实验测定工作联系起来，便于对比，确认同位素的分馏机制。

1.2 不同形态SO_4^{2-}的几何构型构建及计算

1.2.1 水溶液体系

本研究采用“小水滴”模型模拟硫酸根离子（SO_4^{2-}）周围的溶液环境，即在中心离子周围逐步构建水化层结构并优化“小水滴”的几何结构。SO_4^{2-}在溶液中以动态氢键网络与水分子结合，其水合形态表现为弱键合的柔性体系，而非固定配位数的配位化合物，尤其是外层水化层中的水分子数不固定。具体步骤如下：以SO_4^{2-}为核心，在氢键作用范围内（约1.8～2.1 Å）逐层添加水分子形成初始构型，经几何优化后作为下一组溶液的初始构型（图1）。优化过程中，通过调整水分子的空间分布，使得水合体系中水分子间氢键网络达到能量最低状态，确保水分子以合理的键角（约105°～

110°）与SO_4^{2-}的非桥氧原子结合。具体而言，每次在中心SO_4^{2-}周围均匀添加8个水分子。同时，为提升统计数据的可靠性，本研究针对每种“小水滴”构型，均设置了3个独立的平行实验组。对各组“小水滴”构型开展几何优化和谐振动频率分析后，计算对应的1000lnβ平均值。

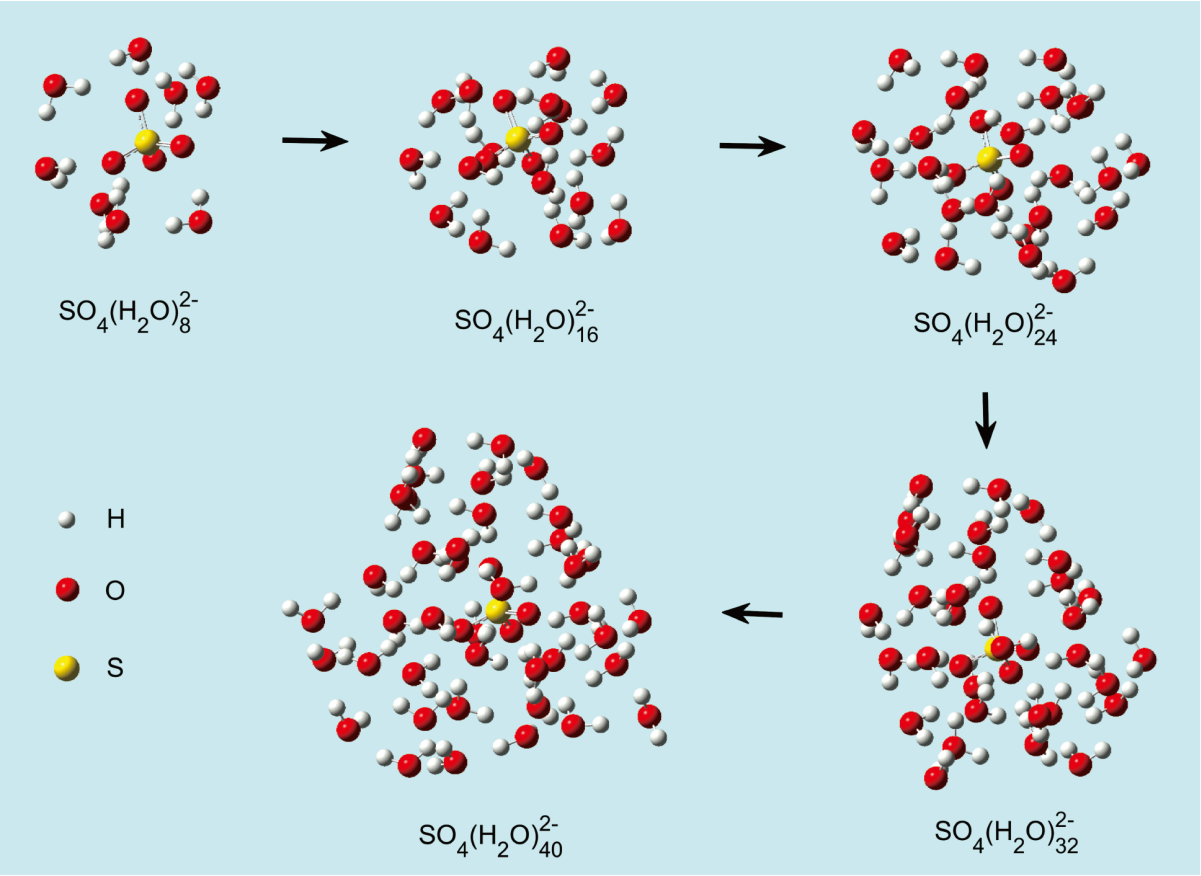


图1 “小水滴”模型的搭建

Fig. 1. Construction of the "water droplet" model

几何构型优化和谐振动频率分析过程中，本文使用B3LYP[25-27]为交换相关函数，对S、C、O、H原子使用全电子基组6-311+G(d)[28,29]，对Ca、Mg原子使用LANL2DZ赝势[30]描述其电子结构。几何优化结束后，需对各组构型的谐振动频率展开系统性核查。核心目标是确认频率数据中是否存在虚频（即数值为负的振动频率）。在分子模拟与计算化学研究框架下，这一核查步骤至关重要，其根本作用是验证优化后的构型是否精准对应势能面上的局部极小值——只有不存在虚频的构型，才能被判定为能量稳定的结构，为后续计算与分析提供可靠的基础。体系电子能和谐振动频率计算均通过Gaussian09/Gaussian16软件完成[31,32]。

1.2.2 碳酸盐矿物体系

对于碳酸盐矿物（如方解石和白云石），采用可变体积分子簇模型（Volume Variable Cluster Model，简写为VVCM）[33,34]进行结构裁剪与优化。基于X射线单晶衍射数据[35]，遵循N-N-N（Next-Nearest-Neighbor）原则，保留中心原子的最近邻和次近邻原子或离子基团[36]，剪裁出合适大小的分子簇。

在矿物分子簇中，需要将中心碳酸根基团替换成硫酸根基团。根据X射线衍射分析，硫酸根的引入使得矿物晶格在垂直于平面的方向上膨胀[37,38]。因此，在具体替换过程中，将SO_4^{2-}四面体的一

个三角面与CO_3^{2-}平面三角形重合，将顶点氧原子置于Ca^{2+}层空隙位置。从而形成一个含SO_4^{2-}的方解石矿物片段，模拟CAS，如图2所示。

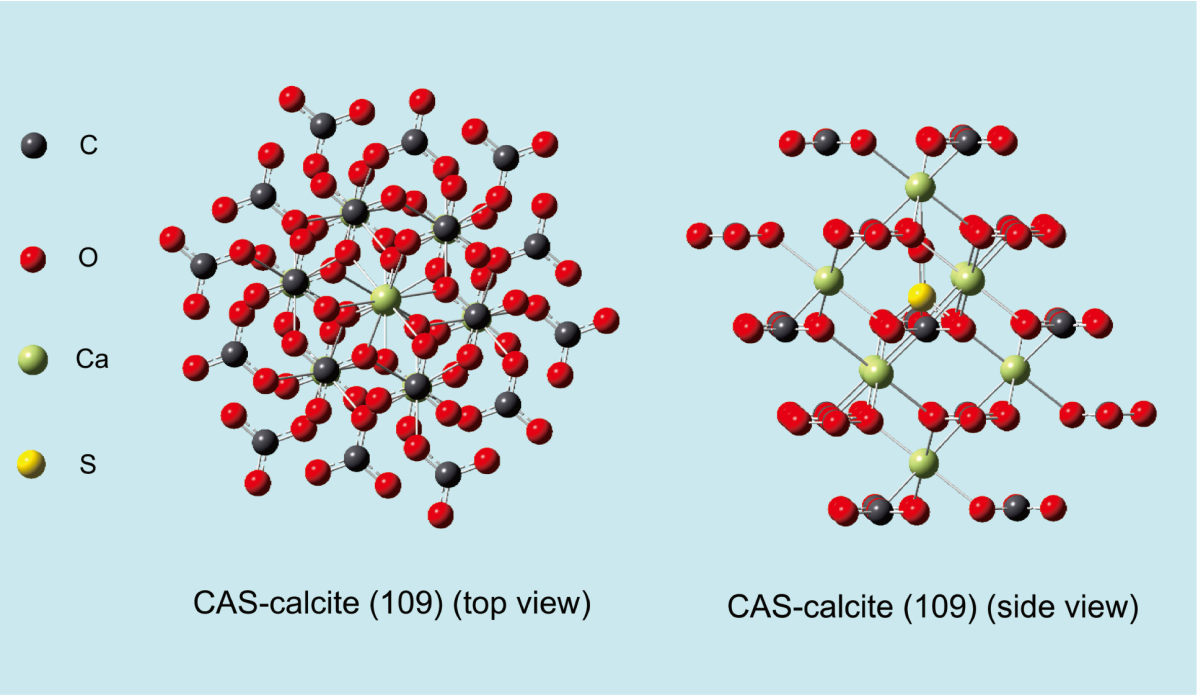


图2 方解石体系（109个原子）的矿物片段

Fig. 2. Mineral clusters of the calcite system (109 atoms)

通常而言，分子簇结构中处于最外层的部分为碳酸根离子（CO_3^{2-}），而被裁剪的部分则是与该离子相连的钙离子（Ca^{2+}）。由于裁剪后分子簇外围悬挂没有饱和的化学键，需通过添加背景点电荷对其进行饱和处理。这类背景点电荷不仅能够固定分子簇最外层原子的位置，还可实现电价平衡，进而有效模拟内部晶格对外层氧原子施加的约束作用，确保后续计算中分子簇结构的合理性与稳定性。在此构型中，不同阴离子端的背景点电荷的添加方式有两种情况：端氧是分子中仅与一个碳原子形成共价键的氧原子，其化学环境类似于“末端”位置，被五个背景点电荷所覆盖（5×）。桥氧是分子中连接一个碳原子和一个钙离子的氧原子，被两个背景点电荷覆盖（2×）。端氧和桥氧上添加的背景点电荷，其总电价需与所有“被移除”电子供体（Ca^{2+}）的电荷贡献总和保持相等。

具体而言，在含SO_4^{2-}方解石分子簇中，端氧上2个呈6配位的正二价Ca离子被移除，由此可知，该末端需额外补充+2/3的电荷量（具体计算方式为(+2/6)×2），据此可将每个背景点电荷的电荷量设定为+2/15（具体计算方式为(+2/6)×2×(1/5)）。另一方面，桥氧原本连接1个呈6配位状态的+2价Ca离子，由于该Ca离子被移除，此位置需补充+2/6的电荷量，每个背景点电荷的电荷量应设置为+1/6（具体计算方式为(+2/6)×(1/2)）。如图3所示。

本研究采用分步优化策略以确定背景点电荷与最外层氧原子之间的最优距离。以方解石为例，如图4所示。首先，在固定背景点电荷与桥氧距离（$d_{2\times}$）的前提下，系统优化背景点电荷与端氧的距离（$d_{5\times}$）。待$d_{5\times}$优化确定后，固定$d_{5\times}$，继续优化$d_{2\times}$。在每一步优化中，均通过计算对比间距相差1 pm的多组构型，以能量为判断依据获取最优距离。以背景电荷与最外层氧原子之间的距离为横坐标，以相应构型的电子能为纵坐标，可以拟合出一个开口向上的抛物线，抛物线顶点的横坐标值对应最优距离（图5）。

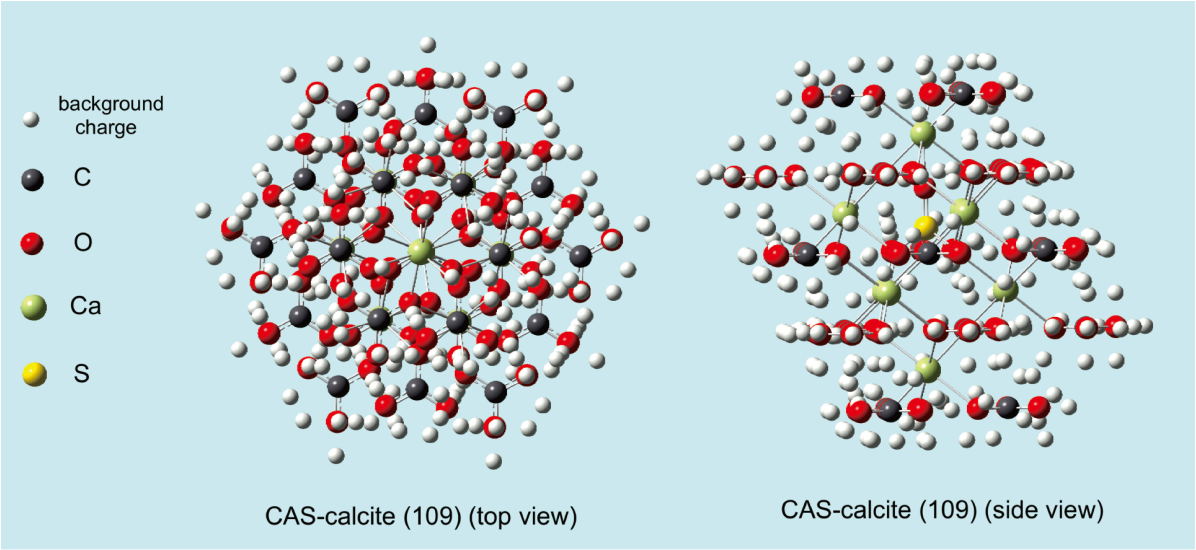


图3 方解石体系（109个原子）添加背景电荷后的矿物片段

Fig. 3. Mineral clusters of the calcite system (109 atoms) with added background charge

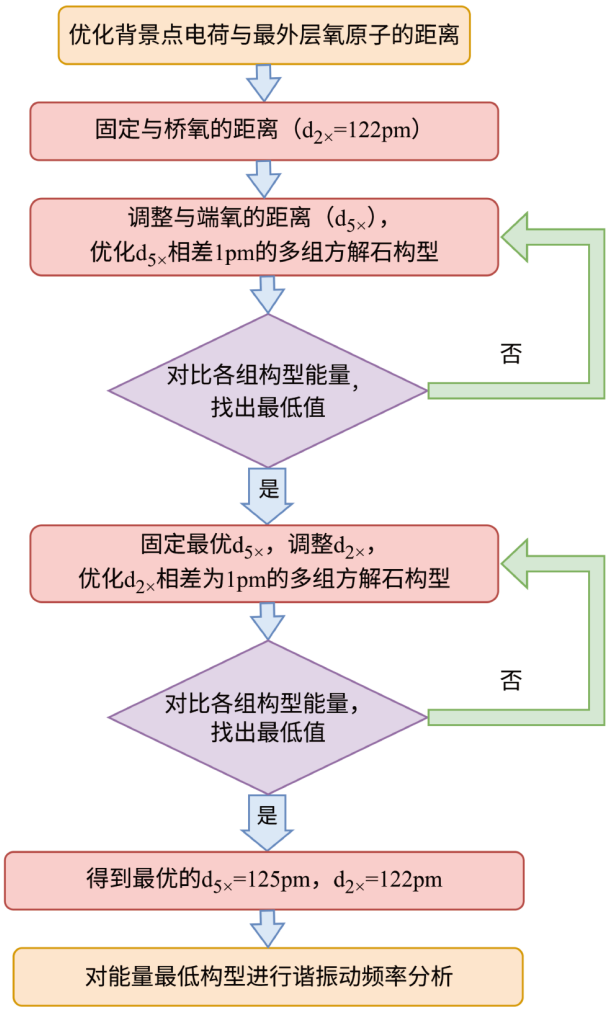


图4 确定最优的背景点电荷距离的流程

Fig. 4. A flowchart for searching the optimal background charge distance

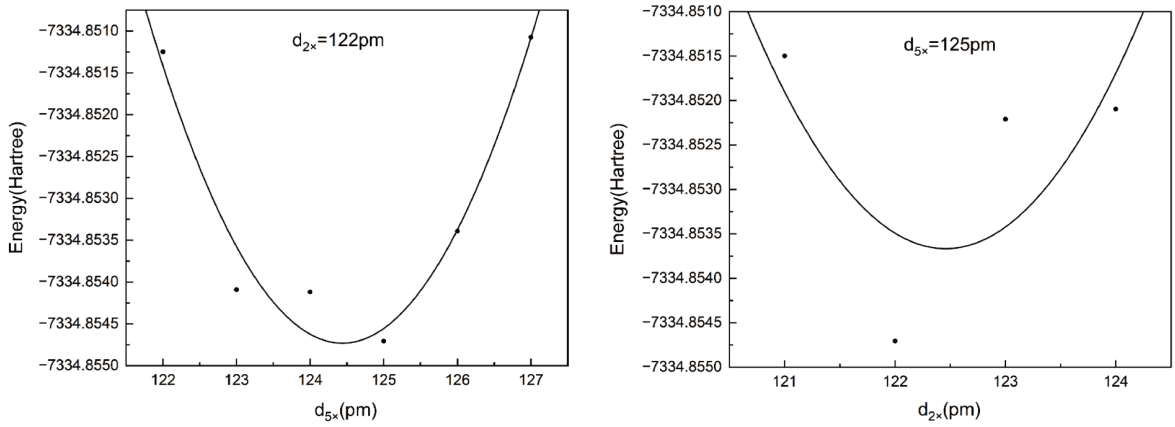


图5 随背景点电荷距离变化的方解石体系（109个原子）电子能

Fig. 5. Variation of electronic energies with the change of background charge distances in the calcite system (109 Atoms)

为了评估分子簇大小对硫同位素分馏的影响，本次研究同时构建了一个包含175个原子的更大分子簇。在满足N-N-N原则的条件下，除了将与中心S原子形成化学键的最近邻原子和次近邻原子保留外，将覆盖在SO_4^{2-}顶角氧原子方向的方解石晶格多保留一层（图6）。此外，由于广泛的白云岩化或者原始化学沉积，碳酸盐岩的矿物组成往往不是单一的，包含方解石和白云石。需要评估白云石对整体碳酸盐岩CAS硫同位素组成的影响。因此，需额外构建一个含SO_4^{2-}的白云石分子簇。分子簇的构建方法和最优点电荷距离的确定流程与方解石体系相同。最终，大分子簇的方解石体系的$d_{5\times}$最优距离为122 pm，$d_{2\times}$为121 pm（图7），白云石体系中的$d_{5\times}$最优距离为125 pm，$d_{2\times}$为117 pm（图8）。

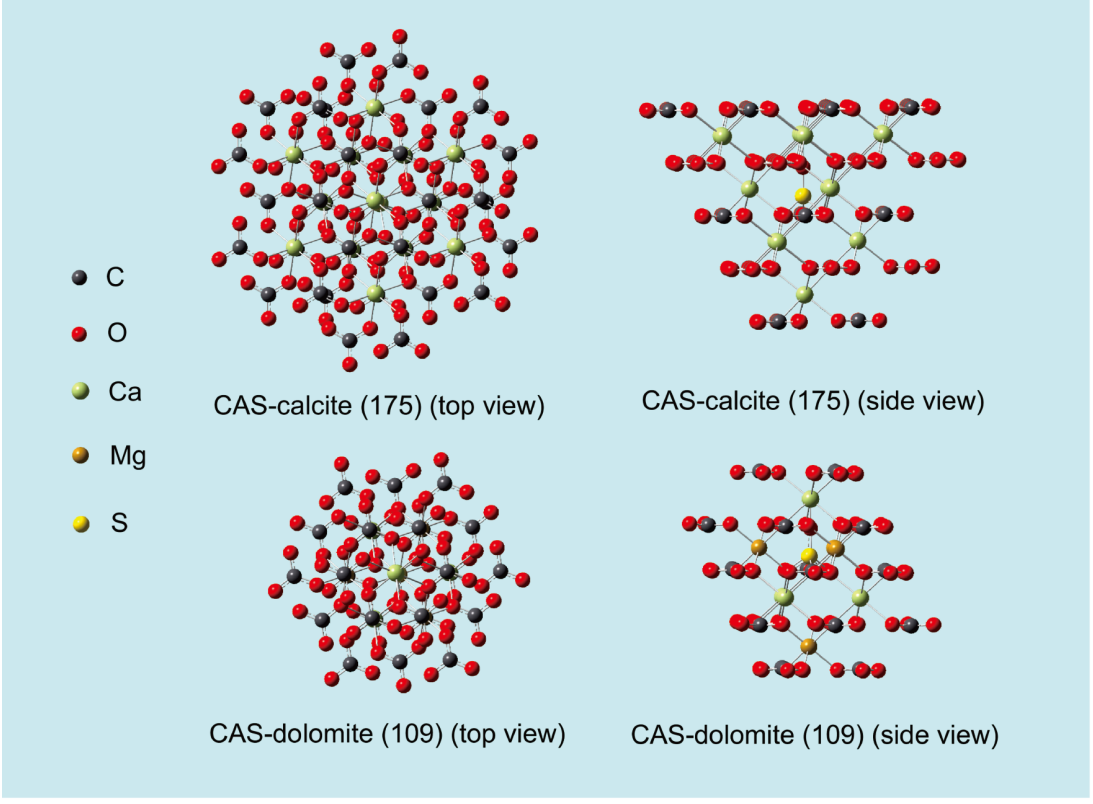


图6 方解石体系（175个原子）和白云石体系（109个原子）的矿物片段

Fig. 6. Mineral clusters of the calcite system (175 atoms) and dolomite system (109 atoms)

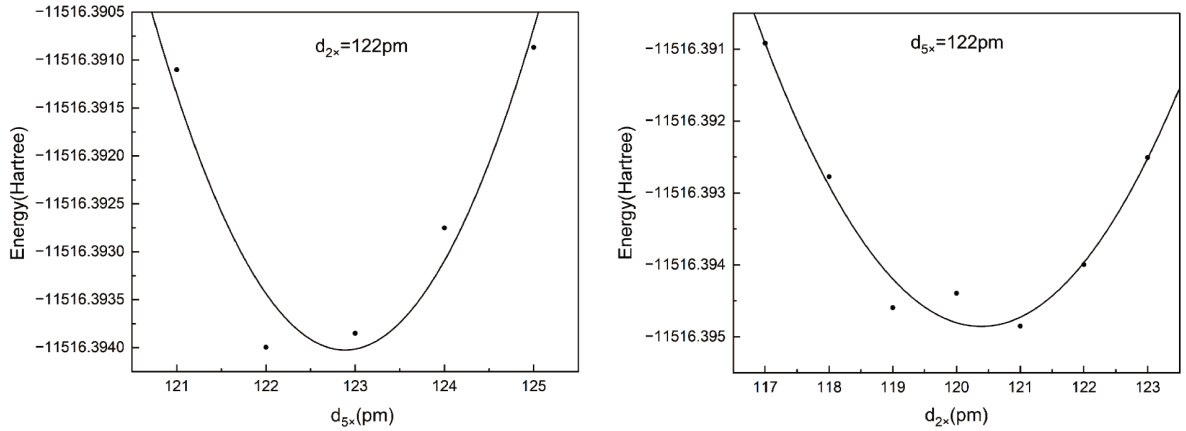


图7 随背景点电荷距离变化的方解石体系（175个原子）电子能

Fig. 7. Variation of electronic energies with the change of background charge distances in the calcite system (175 atoms)

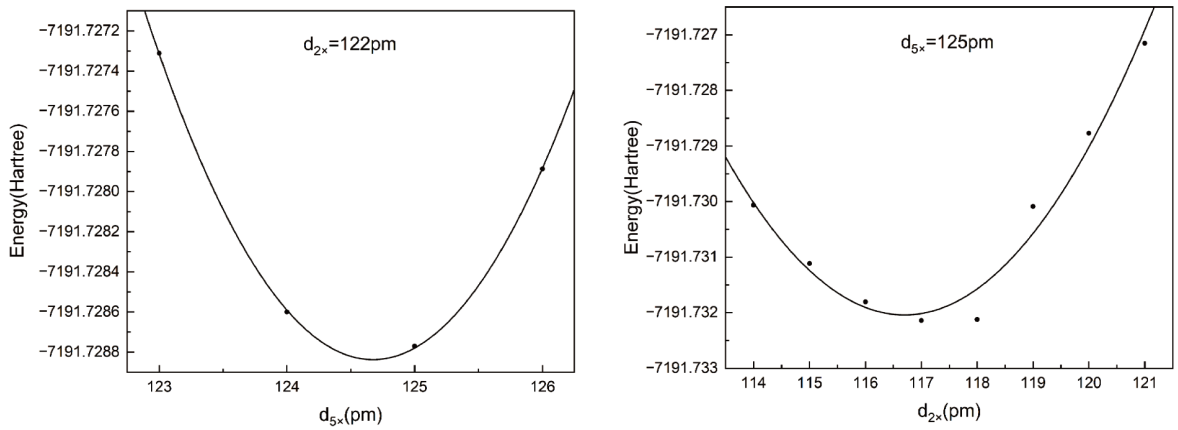


图8 随背景点电荷距离变化的白云石体系（109个原子）电子能

Fig. 8. Variation of electronic energies with the change of background charge distances in the dolomite system (109 atoms)

2 计算结果

优化后的水合SO_4^{2-}，以及含SO_4^{2-}的碳酸盐矿物片段的几何构型如图9所示。

对于含SO_4^{2-}的碳酸盐矿物体系，初始构型中SO_4^{2-}四面体的一个三角面与CO_3^{2-}三角面重合，顶角氧原子垂直指向Ca离子层。经几何构型优化后，可以明显观察到SO_4^{2-}基团的倾斜。顶端的S-O键不再垂直于CO_3^{2-}平面，基底氧原子形成的三角面不再与CO_3^{2-}层重合。此外，顶角的氧原子与相邻的两个Ca^{2+}配位成键。硫酸盐的掺入会明显导致方解石和白云石的结构扭曲。在方解石体系中，顶端的S-O键与CO_3^{2-}平面法线方向形成19°夹角，而在白云石体系中，顶端的S-O键与CO_3^{2-}平面法线方向形成27°夹角。

在“小水滴”构型中，溶液SO_4^{2-}的最终优化构型具有多个水化层。优化后的结果显示，水合SO_4^{2-}离子的最外层水化层呈现一种由水分子构成的四元环、五元环和六元环拼合而成的球面结构，与富勒烯和甲烷水合物的笼状结构相似。在结构优化的基础上，计算了不同水化层厚度下的体系振动频率，给出了相应的1000lnβ值。从图10中可知，在25 ℃时，1000lnβ随水化层中水分子数的增加而增大，并在水分子数达到24时收敛于平台值（76.17‰）。结合矿物相最稳定构型的1000lnβ值，本次研究得到了25 ℃下碳酸盐矿物与溶液之间的硫同位素平衡分馏值，即方解石与溶液之间的硫同

位素平衡分馏为6.50‰，而白云石与溶液之间的硫同位素平衡分馏为9.55‰。

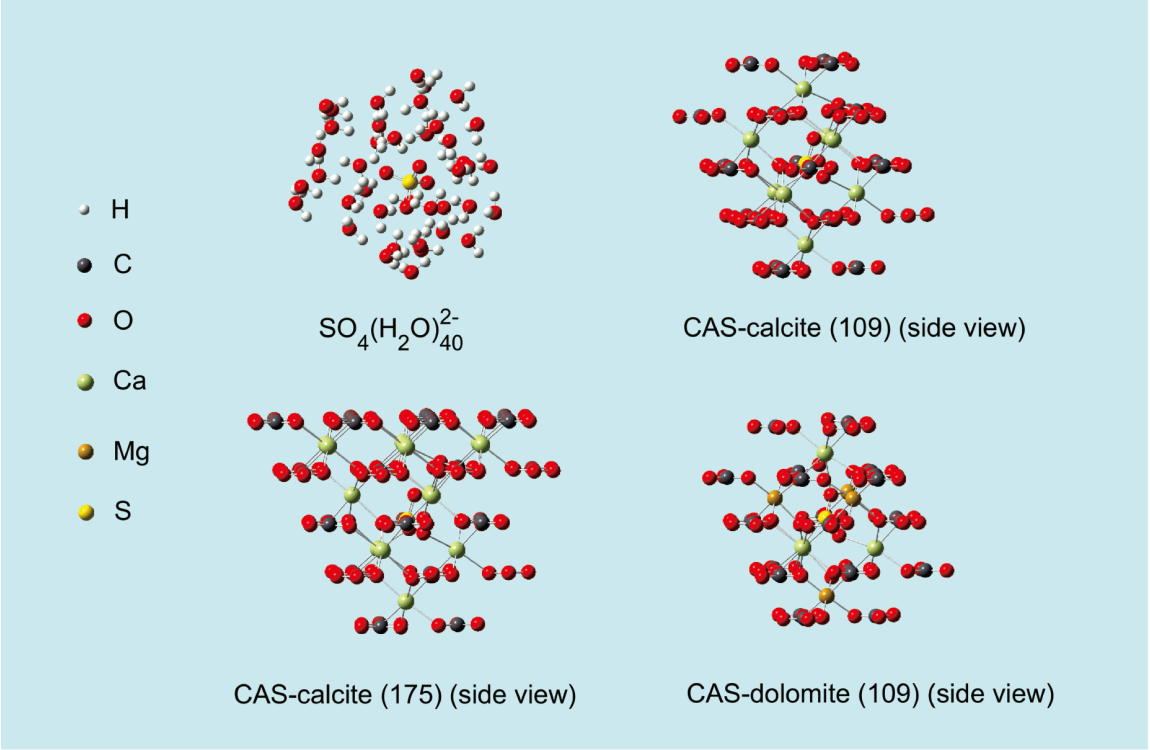


图9 不同形态SO_4^{2-}的稳定几何构型

Fig. 9. Stable geometric configurations of SO_4^{2-} in different species

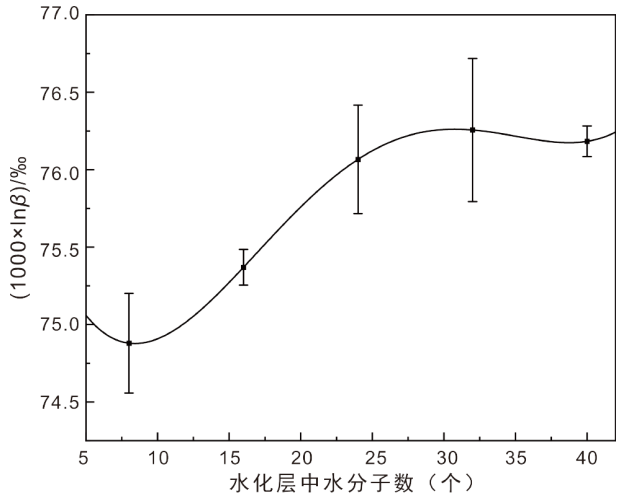


图10 随着水化层厚度变化的1000lnβ值

Fig. 10. Variation of 1000lnβ values with the change of thicknesses of hydration layers

3 讨论

3.1 CAS稳定构型

几何优化完成后，矿物相中的硫酸根基团出现了明显的倾斜。但是，在晶格动力学模拟中，Balan等[37]同样观察到了硫酸根基团的倾斜。具体为，方解石晶格中SO_4^{2-}的顶端S-O键与菱面体的三

重轴（即CO_3^{2-}平面的法线方向）形成16°的夹角，与VVCM方法的结果一致（19°）。同样地，由底部氧原子形成的平面三角形也不再平行于碳酸根基团所在平面。硫酸盐基团被扭曲，顶端的S-O键稍短。顶端氧原子进入两个相邻Ca原子的配位层，O-Ca距离分别为2.48 Å和2.57 Å。最终，水合离子的平均d<S-O>为1.51 Å，方解石体系中的平均d<S-O>为1.49～1.5 Å，白云石体系中的平均d<S-O>为1.48 Å（表1）。这与Otake等[39]和Eldridge等[40]的水合离子结果相符（1.48～1.52 Å），也与Balan等[37]得出的方解石的计算结果相符（1.49 Å）。综上，结构模拟的准确性确保了同位素分馏系数计算的可靠性。

表 1　不同形态SO_4^{2-}的平均S-O键长和1000lnβ值

Table 1.　The average S-O bond lengthes and 1000lnβ values of different forms of SO_4^{2-} ions

SO_4^{2-}形态	顶端d<S-O>/Å	平均d<S-O>/Å	1000lnβ（298.15 K/‰）	1000lnα（298.15 K/‰）
$SO_4(H_2O)_{40}^{2-}$	1.51, 1.48[a], 1.52[b]	1.51, 1.48[a], 1.52[b]	76.17, 76.41[a], 76.00[b]	—
CAS-calcite (109)	1.48, 1.47[c]	1.49, 1.50[c]	82.67, 79.97[c]	6.50, 3.56[c], 3.97[c]
CAS-calcite (175)	1.48, 1.47[c]	1.50, 1.50[c]	82.61, 79.97[c]	6.44
CAS-dolomite (109)	1.49	1.48	85.72	9.55

注：[a]据Otake等[39]；[b]据Eldridge等[40]；[c]据Balan等[37]；“—”代表无此项，“( )”中的数字代表构型中的原子数。

3.2 CAS-溶液之间的硫同位素平衡分馏

硫同位素分馏计算结果显示，方解石与白云石的同位素分馏特性确实存在差异：在25 ℃下，方解石体系（109原子）的1000lnβ值为82.67‰，而白云石体系（109原子）的1000lnβ值为85.72‰。明显地，白云石体系与方解石体系的1000lnβ值均高于溶液SO_4^{2-}。同位素平衡分馏理论表明，同位素分馏存在“键强效应”——具有强化学键和低配位数的物相更易富集重同位素。白云石晶格中Mg离子的离子半径较小（0.72 Å）[41]，离子电位越大，导致其与硫酸根的配位键更强，进而增大了重同位素的富集程度。相比之下，方解石晶格中Ca离子半径较大（1.00 Å），与硫酸根的配位键较弱，使得硫同位素分馏程度降低。Fichtner等[42]通对三叠系白云岩硫同位素组成的测定发现，$\delta^{34}S_{CAS}$的组成不随埋藏成岩作用的变化而变化。尽管受到大气和海洋成岩作用过程（包括白云岩化过程）的影响，Di等[43]发现南海岛礁碳酸盐岩的$\delta^{34}S_{CAS}$值在很小的范围内（21.5‰～24.1‰）变化，且与同时代重晶石的$\delta^{34}S$值（20.9‰～22.7‰）一致，表明原始的$\delta^{34}S_{CAS}$值被保存下来，基本上不受再结晶的影响。进一步表明，白云岩化作用对CAS硫同位素组成的影响较小。值得注意的是，样品$\delta^{34}S_{CAS}$的变化范围恰与本次研究的计算结果（3.05‰）一致。考虑到硫同位素的分析测试精度优于0.3‰[44]，白云岩化过程中的硫同位素分馏是不能忽视的，尤其是讨论岩体内部硫同位素不均一分布问题时。

碳酸盐矿物与溶液之间的硫同位素分馏具有很好的温度依赖关系，即随着温度升高，$\Delta^{34/32}S$值呈现逐渐下降趋势（图11和表2），在25 ℃下，方解石与溶液之间的硫同位素分馏为6.50‰，而白云石与溶液之间的硫同位素分馏为9.55‰。该结果略高于25 ℃下，Balan等[37]预测的方解石与水溶液之间的硫同位素平衡分馏（3.56‰～3.97‰）。事实上，在Balan等[37]的工作中，对矿物相和溶液分别使用了不同的交换相关函数和基组来处理。具体而言，矿物相使用GGA（Generalized Gradient Approximation）作为交换相关函数，并使用平面波来描述电子波函数和电荷密度。溶液的1000lnβ值采用的是Otake等[39]在Hartree-Fock理论水平下的$^{34/32}S$简约配分函数比。使用两种不同的理论方法来处理矿物相和溶液相，得出偏小的硫同位素分馏是完全可能的。与之不同的是，本研究对溶液和矿物体系采用相同的交换相关函数（B3LYP）和全电子基组6-311+G(d)，有效地减少了因理论水

平不一致导致的误差，使得结果更具可靠性。进一步对比溶液的1000lnβ值，在相同的温度条件下，Otake等[39]和Eldridge等[40]所得到的溶液1000lnβ值分别为76.41‰和76.00‰，与本研究所获得的溶液1000lnβ值（76.17‰）是一致的。针对矿物体系，Balan等[37]使用的PBE（Perdew Burke Ernzerhof）泛函属于广义梯度近似（GGA），仅依赖电子密度及其梯度，未引入Hartree-Fock（HF）交换项，通常导致结构参数的高估和振动频率的低估。Gao等[45]对比了镁碳酸盐（菱镁矿和白云石）在B3LYP/6-311G*和PBE两种不同理论水平下的计算结果，发现PBE水平下矿物的$\beta^{26/24}$Mg值比B3LYP/6-311G*的计算结果小2‰～3‰。假定PBE水平下CAS的$\beta^{34/32}$S被同等程度地低估，则可以合理地解释前人计算结果和本文计算结果的偏差（图12）。具体为，在25 ℃下，方解石体系（109原子）的1000lnβ值为82.67‰，Balan等[37]的计算结果为79.97‰。总之，晶格动力学方法在固体处理中的相对不精确以及对固液两相使用不同的计算基组导致了前人的计算结果比本文的结果低了大约2‰～3‰。

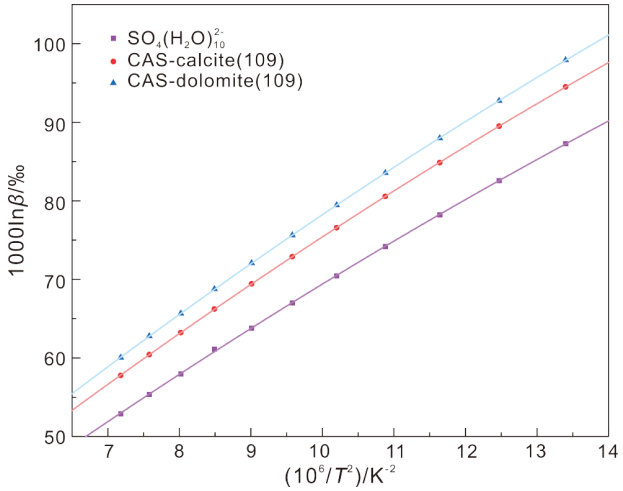


图11 不同体系随温度变化的1000lnβ值

Fig. 11. Variation of 1000lnβ values with the change of temperatures for different systems

表2 1000lnβ的多项式展开：1000lnβ=A$(10^6/T^2)^3$+B$(10^6/T^2)^2$+C$(10^6/T^2)$+D

Table 2. Polynomial expansion of 1000lnβ values: 1000lnβ=A$(10^6/T^2)^3$+B$(10^6/T^2)^2$+C$(10^6/T^2)$+D

SO_4^{2-}形态	A	B	C	D
$SO_4(H_2O)_{40}^{2-}$	0.008 66	–0.359 26	10.089 03	–4.22
CAS-calcite (109)	0.003 27	–0.201 83	8.986 22	2.451 83
CAS-dolomite (109)	0.003 69	–0.218 74	9.383 35	2.586 98

注：“( )”中的数字代表构型中的原子数。

此外，在CO_2去气沉淀实验中，Barkan等[46]发现方解石CAS-SO_4^{2-}之间的同位素分馏与CAS含量的相关性强，呈负相关。30 ℃下，随CAS含量升高，硫同位素分馏从3.1‰±0.6‰降至1.7‰±0.4‰（图12所示）。但是使用相同方法沉淀出的文石中并没有发现相关性，在恒定添加的实验组中也没有发现方解石CAS-SO_4^{2-}之间的硫同位素分馏与CAS含量的相关性。在本研究中，大的方解石体系构型（175个原子）的w(CAS)值为3.3%，硫同位素分馏为6.44‰。小的构型（109个原子）的w(CAS)值为5.2%，硫同位素分馏为6.50‰。在Balan等[37]的计算中，方解石体系中w(CAS)值为5.9%，硫同位素分馏为3.67‰～4.07‰。考虑基组水平的差异后，对比计算获得的分馏系数，本文认为CAS-SO_4^{2-}之间的硫同位素分馏没有含量依赖关系。事实上，同位素分馏的浓度依赖关系可能恰恰是非平衡分馏

过程（例如典型的瑞利分馏过程）的表现。也就是说，Barkan等获得的方解石CAS-SO_4^{2-}之间的硫同位素分馏可能是非平衡分馏的结果。遗憾的是，目前可利用的实验观测或者野外样品的测试结果太少，无法检验本次研究的计算结果。

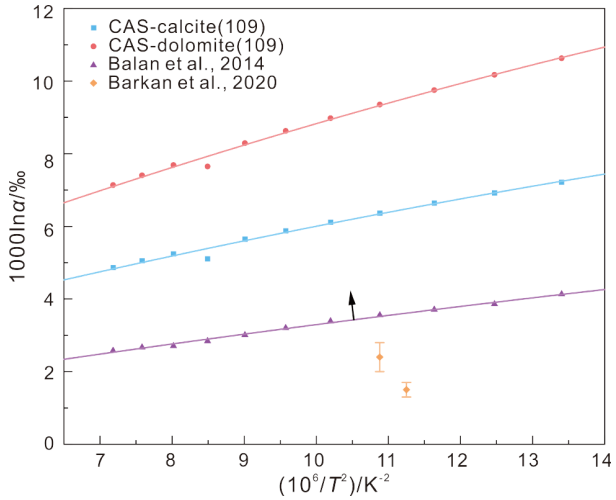


图12　不同温度下方解石和白云石晶格硫与溶液的硫同位素平衡分馏值

Fig. 12. Sulfur isotope equilibrium fractionation coefficients between the CAS of calcite and dolomite systems and the sulfur of aqueous solutions at different temperatures

3.3 地质历史时期古海水$\delta^{34}S_{SW}$

$\delta^{34}S$凭借其在硫地球化学循环中的灵敏性，成为解码地质历史时期海洋环境信息的核心示踪剂。海洋中硫的主要存在形式为硫酸盐（SO_4^{2-}），其$\delta^{34}S$值受岩石风化、火山活动、生物代谢、沉积埋藏等多过程调控。通过解析蒸发岩、碳酸盐岩、硫化物矿物等地质载体中保存的海洋硫酸盐硫同位素记录，可精准反演古海洋氧化还原环境。硫同位素分馏对海洋氧化还原状态高度敏感。氧化性海洋中，生物硫酸盐还原作用将硫酸盐还原为硫化物（如黄铁矿），该过程强烈富集轻硫同位素（^{32}S），使埋藏硫化物$\delta^{34}S$值较低，剩余海水硫酸盐$\delta^{34}S$值较高，因此$\delta^{34}S$长期升高常与海水氧化程度增高相关[47,48]。在缺氧硫化环境中，硫酸盐还原更强烈且硫化物不易再循环，推动$\delta^{34}S$值快速升高；若仅缺氧未达硫化状态，硫酸盐还原速率下降，$\delta^{34}S$值波动幅度减小。在早期古海洋研究中，通常认为未经成岩改造的碳酸盐岩能够忠实地记录海水信息。如果已知整体碳酸盐岩的$\delta^{34}S$值，结合本次研究计算出的碳酸盐矿物-海水之间的硫同位素分馏，此次研究就可以反推出地质历史时期海水的硫同位素组成。以备受关注的元古代化学沉积碳酸盐岩为例，具体推导过程如下：

$$X\delta^{34}S_{cal}+(1-X)\delta^{34}S_{dol}=\delta^{34}S_{bulk} \tag{9}$$

$$X\left(\delta^{34}S_{SW}+\Delta_{cal\text{-}aq}\right)+(1-X)\left(\delta^{34}S_{SW}+\Delta_{dol\text{-}aq}\right)=\delta^{34}S_{bulk} \tag{10}$$

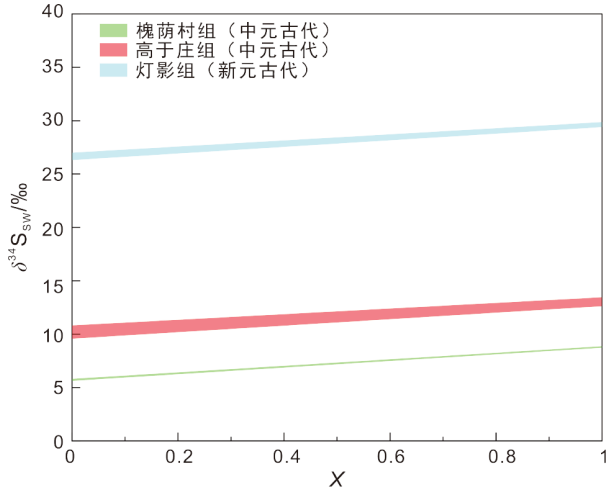
其中X是所测样品中方解石所占的比例，(1-X)为所测样品中白云石所占的比例。$\Delta_{cal\text{-}aq}$是方解石与溶液之间的硫同位素平衡分馏值。$\Delta_{dol\text{-}aq}$是白云石与溶液之间的硫同位素平衡分馏值。$\delta^{34}S_{bulk}$为整体碳酸盐岩的硫同位素组成。

展开为：

$$\delta^{34}S_{SW}=\delta^{34}S_{bulk}+X(\Delta_{dol\text{-}aq}-\Delta_{cal\text{-}aq})-\Delta_{dol\text{-}aq} \tag{11}$$

根据前人测定的地层碳酸盐岩硫同位素组成，本次研究可获得元古代精确的古海水的硫同位素

组成（图13）。明显地，从古元古代到新元古代，海水δ^{34}S值逐步上升，表明表层海水的氧化程度逐渐增强。



古元古代整体碳酸盐岩$\delta^{34}S_{bulk}$值为15.37‰[49]，海水温度为(21.8±2)～40°C[50,51]；中元古代整体碳酸盐岩$\delta^{34}S_{bulk}$值为19.11‰[52]，海水温度为(25.2±8.2)～60°C[53,54]；新元古代整体碳酸盐岩$\delta^{34}S_{bulk}$值为35.99‰[55]，海水温度为20～25°C[56]。

图13 矿物组分依赖的古海水硫同位素组成

Fig. 13. Sulfur isotopic compositions of Proterozoic seawaters dependent on mineral compositions of carbonates

4 结论

在赝势基组LANL2DZ和全电子基组6-311+G(d)的理论水平下，本研究运用第一性原理计算方法，对碳酸盐晶格硫与溶液间的硫同位素平衡分馏过程展开深入探究。借助“小水滴”模型和可变体积分子簇模型，精确计算出碳酸盐矿物-溶液之间的硫同位素平衡分馏系数，揭示出硫同位素分馏微观机制。计算结果清晰显示，在方解石和白云石体系中，随着温度的不断升高，$\Delta^{34/32}S_{碳酸盐\text{-}溶液}$值均呈现出逐渐下降的趋势。此外，方解石和白云石在同位素分馏特性上存在显著差别。在25 ℃条件下，白云石体系与溶液的硫同位素分馏系数达到9.55‰，明显高于方解石体系的6.50‰。依据获得的硫同位素平衡分馏，在已知整体碳酸盐岩δ^{34}S值的情况下，反推出古海水的硫同位素组成。

致谢：作者衷心地感谢中国科学院地球化学研究所秦海波研究员在硫同位素分馏机制讨论中提供的帮助，非常感谢匿名审稿专家提供的宝贵修改意见，极大地提升了文章的质量。

参考文献：

[1] 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.

[2] 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.

[3] 李鑫, 曹红, 耿威, 等. 碳酸盐晶格硫研究进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2020, 40(3): 119–131.

[4] Canfield D E. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(7): 1117–1124.

[5] 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(3/4): 255–286.

[6] Riccardi A L, Arthur M A, Kump L R. Sulfur isotopic evidence for chemocline upward excursions during the end-Permian mass extinction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(23): 5740–5752.

[7] Takano B. Geochemical implications of sulfate in sedimentary carbonates[J]. Chemical Geology, 1985, 49(4): 393–403.

[8] W Burdett J, A Arthur M, Richardson M. A Neogene seawater sulfur isotope age curve from calcareous pelagic microfossils[J]. Earth and Planetary

Science Letters, 1989, 94(3/4): 189–198.

[9] Pingitore N E, Meitzner G, Love K M. Identification of sulfate in natural carbonates by X-ray absorption spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(12): 2477–2483.

[10] Hurtgen M T, Arthur M A, Suits N S, et al. The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate: Implications for a snowball Earth?[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 203(1): 413–429.

[11] Rennie V C F, Paris G, Sessions A L, et al. Cenozoic record of δ34S in foraminiferal calcite implies an early Eocene shift to deep-ocean sulfide burial[J]. Nature Geoscience, 2018, 11(10): 761–765.

[12] Kah L C, Lyons T W, Frank T D. Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere[J]. Nature, 2004, 431(7010): 834–838.

[13] Halverson G P, Hurtgen M T. Ediacaran growth of the marine sulfate reservoir[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 263(1/2): 32–44.

[14] Laakso T A, Sperling E A, Johnston D T, et al. Ediacaran reorganization of the marine phosphorus cycle[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(22): 11961–11967.

[15] Kleine B I, Stefánsson A, Zierenberg R A, et al. Sulfate (re-) cycling in the oceanic crust: Effects of seawater-rock interaction, sulfur reduction and temperature on the abundance and isotope composition of anhydrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022, 317: 65–90.

[16] 何洪涛, 谷一帆, 邢乐才, 等. 污染土壤中含锌矿物—溶液之间的同位素平衡分馏效应[J]. 高校地质学报, 2024, 30(3): 297–311.

[17] Lejaeghere K, Bihlmayer G, Björkman T, et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids[J]. Science, 2016, 351(6280): aad3000.

[18] 刘琪, 唐茂, 李雪芳, 等. 稳定同位素分馏计算的一个普遍错误[J]. 矿物学报, 2009, 29(2): 175–182.

[19] 李延河, 丁悌平. 非质量同位素分馏效应及其应用[J]. 地质论评, 2002, 48(S1): 289–293.

[20] 卢双舫, 李吉军, 薛海涛, 等. 碳同位素分馏模型比较研究[J]. 天然气工业, 2006, 26(7): 1–4.

[21] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1947, 15(5): 261–267.

[22] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1947: 562–581.

[23] Liu Q, Tossell J A, Liu Y. On the proper use of the Bigeleisen–Mayer equation and corrections to it in the calculation of isotopic fractionation equilibrium constants[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(24): 6965–6983.

[24] Redlich O. Eine allgemeine Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen isotoper Molekeln[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1935, 28B(1): 371–382.

[25] Lee C, Yang W, Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Physical Review. B, Condensed Matter, 1988, 37(2): 785–789.

[26] Becke A D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(2): 1372–1377.

[27] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(7): 5648–5652.

[28] McLean A D, Chandler G S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18[J]. The Journal of Chemical Physics, 1980, 72(10): 5639–5648.

[29] Blaudeau J P, McGrath M P, Curtiss L A, et al. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca[J]. The Journal of Chemical Physics, 1997, 107(13): 5016–5021.

[30] Hay P J, Wadt W R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals[J]. The Journal of Chemical Physics, 1985, 82(1): 299–310.

[31] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 (Revision D.01)[M]. Gaussian Inc, Wallingford. 2010.

[32] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 16 (Revision A.03)[M]. Gaussian Inc, Wallingford. 2016.

[33] He H T, Liu Y. Silicon isotope fractionation during the precipitation of quartz and the adsorption of H_4SiO_4(aq) on Fe(III)-oxyhydroxide surfaces[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2015, 34(4): 459–468.

[34] Wang Y F, Ji X Y, Xing L C, et al. Improved volume variable cluster model method for crystal-lattice optimization: Effect on isotope fractionation factor[J]. Geochemical Transactions, 2022, 23(1): 1.

[35] Kontrec J, Kralj D, Brečević L, et al. Incorporation of inorganic anions in calcite[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 2004(23): 4579–4585.

[36] He H T, Zhang S T, Zhu C, et al. Equilibrium and kinetic Si isotope fractionation factors and their implications for Si isotope distributions in the Earth's surface environments[J]. Acta Geochimica, 2016, 35(1): 15–24.

[37] Balan E, Blanchard M, Pinilla C, et al. First-principles modeling of sulfate incorporation and $^{34}S/^{32}S$ isotopic fractionation in different calcium carbonates[J]. Chemical Geology, 2014, 374: 84–91.

[38] Arroyo-de Dompablo M E, Ferna´ndez-Gonza´lez M A, et al. Computational investigation of the influence of tetrahedral oxoanions (sulphate, selenate and chromate) on the stability of calcium carbonate polymorphs[J]. RSC Advances, 2015, 5(74): 59845–59852.

[39] Otake T, Lasaga A C, Ohmoto H. Ab initio calculations for equilibrium fractionations in multiple sulfur isotope systems[J]. Chemical Geology, 2008,

249(3–4): 357–376.

[40] Eldridge D L, Guo W, Farquhar J. Theoretical estimates of equilibrium sulfur isotope effects in aqueous sulfur systems: Highlighting the role of isomers in the sulfite and sulfoxylate systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 195: 171–200.

[41] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5): 751–767.

[42] Fichtner V, Strauss H, Immenhauser A, et al. Diagenesis of carbonate associated sulfate[J]. Chemical Geology, 2017, 463: 61–75.

[43] Di P F, Li N, Gong S G, et al. Carbonate-associated sulfate as an archive of sulfur and oxygen stable isotope composition of seawater sulfate: Evidence from reef carbonate rocks of the southern South China Sea[J]. Chemical Geology, 2023, 638: 121699.

[44] Goldberg T, Shields G A, Newton R J. Analytical constraints on the measurement of the sulfur isotopic composition and concentration of trace sulfate in phosphorites: Implications for sulfur isotope studies of carbonate and phosphate rocks[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2011, 35(2): 161–174.

[45] Gao C H, Cao X B, Liu Q, et al. Theoretical calculation of equilibrium Mg isotope fractionations between minerals and aqueous solutions[J]. Chemical Geology, 2018, 488: 62–75.

[46] Barkan Y, Paris G, Webb S M, et al. Sulfur isotope fractionation between aqueous and carbonate-associated sulfate in abiotic calcite and aragonite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 280: 317–339.

[47] Gong S G, Peng Y B, Bao H M, et al. Triple sulfur isotope relationships during sulfate-driven anaerobic oxidation of methane[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2018, 504: 13–20.

[48] Sim M S, Ogata H, Lubitz W, et al. Role of APS reductase in biogeochemical sulfur isotope fractionation[J]. Nature Communications, 2019, 10: 44.

[49] 欧阳光. 古元古代晚期海洋化学变化[D]. 武汉: 中国地质大学, 2021.

[50] Knauth L P. Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: Implications for the course of microbial evolution[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2005, 219(1/2): 53–69.

[51] Banerjee S, Ghosh P, Banerjee Y, et al. Oxygen isotopic composition of Paleoproterozoic seawater revealed by clumped isotope analysis of dolomite, Vempalle Formation, Cuddapah, India[J]. Chemical Geology, 2023, 621: 121356.

[52] Guo H, Du Y S, Kah L C, et al. Isotopic composition of organic and inorganic carbon from the Mesoproterozoic Jixian Group, North China: Implications for biological and oceanic evolution[J]. Precambrian Research, 2013, 224: 169–183.

[53] Yuan Y L, Shi X Y, Tang D J, et al. Microfabrics and organominerals as indicator of microbial dolomite in deep time: An example from the Mesoproterozoic of North China[J]. Precambrian Research, 2022, 382: 106881.

[54] Ye Y T, Wang X M, Wang H J, et al. Phosphate oxygen isotopes constrain Mesoproterozoic marine temperatures and the paucity of phosphorite[J]. Chemical Geology, 2024, 644: 121831.

[55] 肖倩. 峡东灯影组微生物碳酸盐岩沉积与古海洋氧化还原环境研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2024.

[56] Meng F W, Ni P, Schiffbauer J D, et al. Ediacaran seawater temperature: Evidence from inclusions of Sinian halite[J]. Precambrian Research, 2011, 184(1/2/3/4): 63–69.