

高等学校规划教材

煤地球化学

孙中诚 王徽枢 编

煤炭工业出版社



数据加载失败，请稍后重试！

V618.11

S-474

高等学校规划教材

煤 地 球 化 学

孙中诚 王徽枢 编

煤炭工业出版社 /

(京)新登字 042 号

内 容 提 要

本书分为三部分：第一部分为基础，讨论了地质体中有机物的赋存状态及演化，以及同位素地质基础；第二部分，有机质（腐植质、干酪根等）、煤及煤成烃的地球化学特征；第三部分为成煤过程中伴生有益元素的地球化学特征。

本书是高等院校煤田地质、石油地质、地球化学等专业的教材或教学参考书，也可供有关科研人员 and 现场技术人员参考。

高等学校规划教材 煤 地 球 化 学

孙中诚 王徽枢 编

责任编辑：宋德淑

*

煤炭工业出版社 出版

(北京安定门外和平里北街 21 号)

煤炭工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 787×1092mm^{1/16} 印张 7^{1/4}

字数 169 千字 印数 1-1, 095

1996 年 4 月第 1 版 1996 年 4 月第 1 次印刷

ISBN 7-5020-1171-4/TD17

书号 3937 A0333 定价 5.80 元

前 言

本书应用地球化学的基本原理,研究在成煤过程中有机质及某些元素的地球化学行为,并深入讨论了煤、煤成烃、煤中伴生元素的形成、聚集的地球化学机理及其在勘探中的应用。它是由煤田地质学、地质学和有机化学相结合的一门学科,是有机地球化学的一个重要分支。

本书努力综合国内外研究的主要成果,系统地阐述了本学科的基本理论,基本知识和研究方法。目前国内尚未有系统的教材,因而本书从有机化学基础、有机质在地质体中的分布及变化开始,逐渐深入到各有机质及伴生元素在地质作用下的演化和形成。

本书由山西矿业学院孙中诚(绪论,第一、二、三、四、五章),西安矿业学院王徽枢(第六章)合作编写。

由于编者水平有限,书中难免有错误和不当之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

1995年8月

目 录

绪论	1
第一章 地质体中有机质类型	4
第一节 地球上有机质的丰度和分布	4
第二节 地质体中有机质的类型	5
第二章 同位素地球化学	9
第一节 同位素的基本概念	9
第二节 稳定同位素分馏机理	10
第三节 稳定同位素样品制备、测定和标准	12
第四节 碳、氢、氧、硫的稳定同位素	14
第三章 主要有机质的地球化学	21
第一节 腐植酸	21
第二节 干酪根	25
第三节 正烷烃	35
第四节 芳烃	38
第五节 卟啉、绿素	42
第六节 类异戊二烯烃、萜类、甾烷	44
第七节 脂肪酸	47
第四章 煤的地球化学	50
第一节 概述	50
第二节 煤的组成	50
第三节 煤的成因类型	57
第四节 成煤作用	59
第五章 煤成烃地球化学	67
第一节 概述	67
第二节 煤成烃的模拟实验	69
第三节 煤成气的产率	70
第四节 煤成气的类型与成因及判别标志	75
第五节 煤成油类型与成因及判别标志	85
第六节 煤成烃产生和聚集条件及主要类型	95
第六章 煤中伴生有益元素地球化学	100
第一节 概述	100
第二节 有机质对伴生有益元素富集的地球化学作用	100
第三节 若干元素的地球化学	103
参考文献	111

绪 论

一、煤地球化学的定义及其基本任务

地球化学是研究地壳和地球的化学成分，以及元素在其中分布、分配、集中、分散、共生组合与迁移规律及演化历史的科学。

有机地球化学是地球化学的组成部分，是研究地质体内碳质物质的科学。它研究地壳内各种含碳物质体的分布情况，探讨它们的运移和富集规律，鉴别它们的化学本质，研究它们的成因和起源。由于化学上把含碳化合物称为有机物，所以这个学科就定名为有机地球化学。

煤是一种固态可燃有机岩，它是由植物残骸经过复杂的生物化学、物理化学、及地球化学变化转变而来的，在这个转变过程中所经受的各种作用称为成煤作用。在成煤作用过程中含煤地层有机质（包括煤层有机质与含煤地层沉积岩分散有机质）还可形成煤成气和煤成油。在成煤作用过程中，煤、煤成气、煤成油的各种组分（有机质）都经历了重新分配和组合，产生了强烈的改变。这些有机质的地球化学行为与各种金属元素在地质作用中地球化学行为相同，只不过更加复杂罢了。煤（煤成气、煤成油）的地球化学可以定义为：它是研究成煤物质组分在成煤作用过程中分解、化合、聚集、成煤（气、油）的规律和演化历史的科学。因此它实质上是有机地球化学的一个分支，是有机地球化学研究的主体。

煤地球化学研究的基本任务有以下五点：

- (1) 研究地壳和地球中有机质的丰度和分布，了解地质体中有机质的主要类型特征。
- (2) 研究地球上分布的主要有机质的地球化学，包括有机质的组成、性质、分离分析方法，以及它们在自然界的分布规律，在成煤作用过程中的地球化学行为。
- (3) 研究煤的地球化学，包括煤的元素组成特征、煤的成因类型和煤岩组成，以及成煤过程中有机质的转化和分布规律。
- (4) 研究煤成烃（煤成气、煤成油）的地球化学，包括煤成烃的模拟实验、煤成烃母质类型、煤成烃产生聚集条件及主要类型。
- (5) 研究煤及含煤岩系中伴生有益元素（钒、铀、锆）的地球化学规律。

二、煤地球化学的研究方法

常规的地质学研究方法是煤地球化学研究的基础，特别是煤田地质学和沉积岩石学的研究提供了主要的地球化学信息。但由于煤及煤成烃是由植物有机质组成，而这些物质又是经历了不同成煤作用，其原来面目经历了重大的改造，因而利用常规的地质学方法很难取得认识上的突破。因而多采用有机地球化学方法来研究煤和煤成烃。

1) 煤岩学研究 用于判定煤岩的显微组成确定煤岩类型，以及判定有机质的类型和煤的成熟度。煤岩学研究中多采用矿相显微镜确定显微组分的类型和数量；用显微光度计测定煤的反射率；用荧光分析鉴别各种壳质组分，确定褐煤和低煤阶烟煤的煤化程度和烃源岩的成熟度等。用显微硬度计测定煤的硬度，以确定煤化程度。而一些新方法（如核磁共振、扫描电子显微镜等）对确定煤的原始物质组成、煤的结构、煤的演化历史等的研究，提

供了更准确的依据。

2) 煤的谱学性质和结构特征的研究 它主要用于煤不溶有机物的研究, 它可清楚地展示煤成烃的生成过程和机制。它包括煤的核磁共振谱、煤的电子顺磁共振、煤的红外光谱、煤的 X 射线光电子能谱等。通过这些研究, 可以确定煤中有机质类型及其演化、成熟度、生烃能力等。

3) 模拟实验 指模拟地球化学作用的过程, 进行物理化学实验, 是了解地球化学作用的物理化学条件和化学机制的重要途径。由于煤的组成远较一般的岩石矿物复杂得多, 特别是有机质在成煤作用过程中经历了复杂的变化, 因而进行煤及煤成烃的模拟实验十分困难。目前已进行的模拟实验有: 原始有机质形成的模拟; 光合作用的模拟; 煤成烃热裂解的模拟; 有机物与金属作用形成金属硫化物的模拟等。特别是煤成烃热裂解的模拟实验解决了煤成烃的产率, 煤成烃的可行性, 以及成煤的地质环境、物理化学条件, 并相应的建立了成烃的地质模型。因而, 煤及煤成烃模拟实验的研究已成为有机地球化学的一个重要分支。

三、煤地球化学的现状与发展趋势

煤的地球化学研究和煤田地质学的发展相一致, 早期主要着眼于煤炭资源的开发和利用; 直到显微镜的出现, 才对煤进行了煤岩学的研究, 确立了煤岩的显微组分、确定煤岩类型, 进而研究各种有机物质在煤化作用过程中的生物化学、物理化学及地球化学变化。

随着煤田地质勘探工作的深入, 发现与煤和含煤岩系相伴生而且有成因联系的油和气的形成。本世纪 50 年代以来, 荷兰发现了与含煤地层成因有关的格罗宁根特大气田、苏联西伯利亚乌连戈伊气田、澳大利亚吉普斯兰来源于富氢壳质组的原油, 以及与树脂体输入有关的加拿大马更些三角洲油田的凝析油等。我国在 70~80 年代先后发现了与含煤岩系有关的文留煤成气藏、苏桥天然气藏和凝析油藏。由此可知, 至 50 年代以来, 对构成生命和碳资源的有机质的地球化学研究进入了一个新的阶段, 并逐渐发展成为一门独立的学科。其中, 油气地球化学和煤及煤成烃地球化学是两个重要的分支。

由于大量有机地球化学基本资料的积累, 60 年代初, I. A. 布雷格 (Breger, 1963) 主编的《有机地球化学》, 该书主要论述了天然有机质的地球化学、沉积物的有机地球化学等; 原苏联 Манская, С. М., Дроздова, Т. В. (1964) 著有《有机质的地球化学》, 重点论述了沉积有机质对各金属元素 (钒、铜、镍、钴等) 的富集作用。我国随着大庆油田等大型陆相油田的相继发现与开发, 各研究单位开展了有机地球化学的研究工作, 特别是 60 年代末至 70 年代初, 中国科学院地球化学研究所建起我国第一个较完整的有机地球化学实验室, 对我国有机地球化学的发展起了一个推动作用。由中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积学研究室编著的《有机地球化学》(1982) 一书是对我国有机地球化学研究的总结。

在有机地球化学研究的基础上, 煤地球化学的研究在煤成烃的研究上有了新的突破, 特别是煤的热模拟实验结果证实了煤成气和煤成油的可能性, 确立了烃源岩、煤成气、煤成油的判识标志。在此期间《煤成烃地球化学》(傅家谟等, 1990) 一书的出版是我国煤地球化学研究的总结。

我国煤地球化学, 特别是煤成烃地球化学的研究起步较晚, 今后不仅要进一步完善煤成烃综合判识指标与模式, 煤成烃的生成、运移及聚集的模拟实验, 以及煤成烃成因理论

和评价方法的研究，更需要用新的测试方法、新的成烃理论来武装煤成烃的研究工作。特别是煤成油的研究在我国十分薄弱，急需加强煤成油地球化学研究，以丰富和发展我国陆相生油理论及指导煤成油的勘探和开发。

我国具有世界上最大面积的含煤岩系和最多的煤炭储量，那么在煤化作用过程中也应产生最多数量的煤成气和煤成油。相信随着地质勘探工作的进行，煤地球化学研究工作的深入一定会发现大量的油气储量，为社会主义建设服务。

第一章 地质体中有机质类型

第一节 地球上有机质的丰度和分布

一、概述

地质体中的有机质是地壳中所有碳链化合物的总称，它不包括像碳酸盐、二氧化碳，一氧化碳一类无机化合物和金刚石、石墨等含碳物质。从化学性质上来说，有机质中的碳是还原型的，无机质中的碳是氧化型的，这两类含碳物质可互相转化。如大气中无机的二氧化碳，经光合作用可以转变成有机质和氧气；而有机质经过成岩作用和变质作用后，由于高温、高压、脱氧的结果，可以转变为石墨直至金刚石。上述互相转化均在有机圈中进行。

有机圈系指地球上古今生物及以生物来源的有机物分布及演变的空间，它与生物圈共生并存，但范围比生物圈大，并包含生物圈。生物圈仅指活的生物分布与发育的空间。有机圈还包括生物死后、有机质沉积、埋藏、演变和分布的地下广大空间——沉积岩石圈。所以生物的繁衍和死亡、有机质的沉积和深埋；以及煤、石油和天然气等有机矿产的形成等都在有机圈中进行。

有机碳在有机圈中，经地质作用有三个循环系：生物圈自身的循环，其周期为几天到几十年，其中包括 $\text{CO}_2 \xrightarrow[\text{叶绿素}]{\text{光}} \text{植物和自养细菌} \rightarrow \text{动物} \xrightarrow{\text{呼吸}} \text{CO}_2、\text{CO}_2 \xrightarrow[\text{叶绿素}]{\text{光}} \text{植物和自养细菌} \rightarrow \text{动物} \rightarrow \text{死亡的有机体} \xrightarrow[\text{分解}]{\text{细菌、氧}} \text{CO}_2、\text{CO}_2 \xrightarrow[\text{叶绿素}]{\text{光}} \text{植物以及自养细菌} \rightarrow \text{动物} \rightarrow \text{死亡的有机体} \rightarrow \text{水体中分散有机质} \xrightarrow[\text{分解}]{\text{细菌、氧}} \text{CO}_2$ 等三个小循环，它们属流体型地球化学循环，其储存库为大气和水体，其能量主要为宇宙能，以及由其派生的生物质能；沉积岩石圈的碳循环，当一部分有机碳沉积于沉积物中便进入沉积岩石圈的大循环，其有机碳循环周期为百万年、千万年、数亿年，其中包括沉积于水体中分散的有机质 $\xrightarrow{\text{沉积作用}} \text{沉积物中有有机质} \xrightarrow{\text{沉降、深埋}} \text{沉积岩中有有机质（褐煤、干酪根等）} \xrightarrow[\text{开采、燃烧}]{\text{上升、氧化}} \text{CO}_2、\text{产于沉积物中的有机质} \rightarrow \text{沉积岩中有有机质} \rightarrow \text{石油、天然气、中牌号煤} \xrightarrow[\text{开采、燃烧}]{\text{上升、氧化}} \text{CO}_2、\text{产于沉积物中有有机质} \rightarrow \text{沉积岩中有有机质} \rightarrow \text{石油、天然气、煤} \rightarrow \text{变质岩中有有机质（甲烷、无烟煤、石墨等）} \xrightarrow[\text{开采、燃烧}]{\text{上升、氧化}} \text{CO}_2$ 等三个小循环。上述两个碳循环有各自的特点，它们二者之间共同构成了有机圈碳的大循环。可以认为，生物圈自身存在的碳循环维护了生物的生命活动，保证了水圈、大气圈主要元素之间的相对稳定和平衡，又为沉积岩石圈的有机碳提供了物质来源。由于有机碳在生物圈的循环周期比在沉积岩石圈中要小亿万倍，因而对一次有机碳循环来说只有生物总有机碳的 0.1%~0.01% 进入沉积物。又由于沉积岩石圈碳循环周期长，因而沉积岩石圈有机碳总量大大多于生物圈。由此可知，沉积岩石圈储存的有机碳为碳循环提供了坚实的物质基础。

二、地球上有机质的丰度及分布

地球上的有机质是碳元素在有机碳和无机碳之间相互转化中形成，因而不能简单的认

为有机质就是生物的简单转变。自然界的碳元素是在不断循环中达到一定的相对平衡，所以讨论地球上有机质的丰度实质上是讨论碳元素循环平衡结果的丰度。

如果将地球上有机质按碳元素丰度衡量，据 H. 布朗 (1975) 和 W. W. 鲁比的统计，沉积圈、水圈、大气圈和生物圈中含碳总量约为 $2.6 \times 10^{15} \text{t}$ ，其中还原型碳约为 $0.8 \times 10^{15} \text{t}$ ，氧化型碳为 $1.8 \times 10^{15} \text{t}$ 。由此可知，经过碳元素循环以后，有机质碳含量还不到 30%，而 70% 以上的碳则以氧化型的无机碳形式存在于自然界中。

如果把与碳相结合的其它元素，如氢、氮、氧、硫、磷等作为有机化合物一起考虑，据 G. 威克斯 (1958)，J. M. 亨特 (1961)，E. T. 迪更斯 (1965) 等粗略统计，有机质在沉积岩中有较大的含量。三大沉积岩中有机质平均含量是：页岩 2.1%、碳酸岩 0.29%、砂岩 0.05%。沉积岩中有机质总量接近 $3.8 \times 10^{15} \text{t}$ ，其中

页岩含 $3.6 \times 10^{15} \text{t}$ ，煤和石油分别为 $6 \times 10^{12} \text{t}$ 和 $0.2 \times 10^{12} \text{t}$ ，页岩中所含有机质占沉积岩总有机质的 95% 以上，占整个地球上有机质的 75% 以上。如果将碎屑岩和碳酸岩中粘土物质所含有机质计算在内，层状粘土矿物所含有机质占地球上总有机质的 85% 以上。

由上可知，有机质在各地质体中的分布量极不均匀，这种分布的不均匀性不仅和各地质体自身的岩石类型、化学成分、颗粒大小、胶结特点等特征有关，而且还与整个地球发展历史分不开。一般认为，地球自太阳星云分离凝聚出来时不可能含有大量有机质。现在地球上大量的有机质，主要是生命出现以后，生物利用太阳光辐射下的光合作用，将 CO_2 分解释放出氧气，并把碳转变为有机质。现在地球总有机碳约为 $6.4 \times 10^{15} \text{t}$ 、氧 $16.9 \times 10^{15} \text{t}$ ，两者比值约为 2.64。此比值与 CO_2 中碳和氧的重量比 2.66 近似，说明有机碳主要是由二氧化碳经光合作用而固定的。因此光合作用时，太阳光的辐射强度是决定生物合成有机质的重要因素。由于太阳光的能量大小和地质历史的演化有一定的关系，所以地质历史上的有机质含量不同 (图 1-1)。

从图 1-1 可以看出有机碳在地质历史上有三个高丰度值，即奥陶纪、石炭纪和侏罗-白垩纪。此种统计和生物在地质历史上的丰度是一致的。

第二节 地质体中有机质的类型

组成生物的有机质分为碳水化合物、蛋白质和氨基酸、脂类、木质素和丹宁、色素等五大类。当生物死亡埋藏于沉积物之后，上述物质就随着沉积物的成岩作用而发生变化。在成岩过程中，生物体中某些稳定的有机化合物保存下来，而大部分有机质发生了变化，变

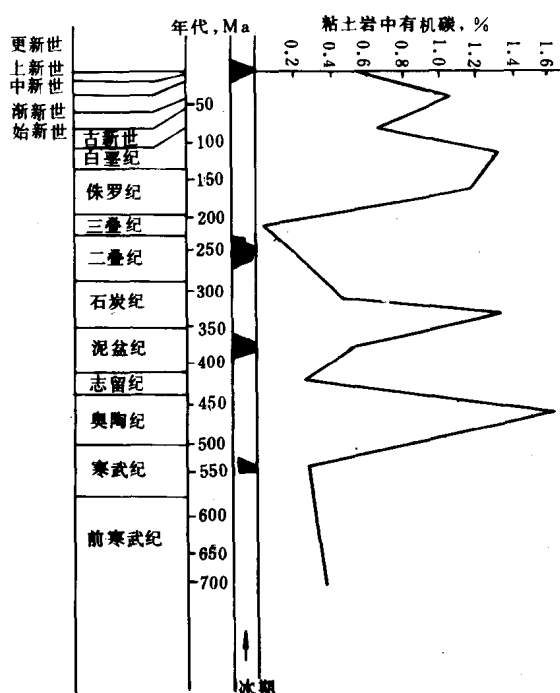


图 1-1 地质历史上有有机碳的分布丰度

成新的更为复杂的物质，这就是成岩作用残存的有机质和成岩作用产生的有机物。这些有机物质就构成了存在于地质体中的有机质类型，这些新类型是对生物有机质类型的继承和发展。

一、有机物质的分解和转化

生物在生命活动中可制成有机物质，在它们死亡之后发生转变，这种转变可以从天然水、沉积物和沉积岩中有机残余物的丰度和作用来考虑。有机物的分解的根本原因在于动植物中的有机质代表高能量状态（光合作用使吸收的光能转化为化学能储集起来），它们的热动力条件不稳定，因而有机质的分解包括不同的氧化及还原条件、温度及压力条件改变而引起的化学变化。其中，更有益的是在成岩作用早期，微生物成为促使有机质转化的最活跃因素。

表 1-1 天然水中存在的生命物质及其分解产物

生命物质	分解中间产物	未污染的天然水中的中间产物和典型产物
蛋白质	多肽→RCN(NH ₂)COOH (氨基酸) RCOOH RCH ₂ OHCOOH RCH ₂ OH RCH ₂ RCH ₂ NH ₂	NH ₄ ⁺ 、CO ₂ 、HS ⁻ 、CH ₄ 、HPO ₄ ³⁻ 、氨基酸、 尿素、苯酚、吡啶、脂肪酸、硫醇
核酸	核苷酸→嘌呤和嘧啶基	
脂肪		
脂肪	RCH ₂ CH ₂ COOH+CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH	CO ₂ 、CH ₄ 、脂肪酸、醋酸、柠檬酸、甘油酸、 果酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、碳水化合物、 烃
蜡	(脂肪酸) (甘油)	
油	→RCOOH(短链酸) RCH RH	
碳水化合物		
纤维素	C _x (H ₂ O) _y → $\left\{ \begin{array}{l} \text{单糖} \quad \text{己糖} \\ \text{低聚糖} \rightarrow \text{葡萄糖} \\ \text{角质} \quad \text{糖胶} \end{array} \right.$	HPO ₄ ³⁻ 、CO ₂ 、CH ₄ 、葡萄糖、果糖、乳糖、 阿拉伯糖、核糖、木糖
淀粉		
半纤维素		
木质素		
卟啉及植物色素		
叶绿素	→植烯→碳水化合物	柱烷、叶红素类
血红素		
叶红素		
叶黄素		
分解中间物形成的复杂产物		
苯酚+喹啉+氨基化合物→胍胺类物质		
氨基化合物+糖类分解物→腐植酸、腐黑酸、丹宁物质		

注：据 Scumn 和 Morgan 1970。

天然水中存在的生命物质包括有蛋白质、核酸、脂肪、碳水化合物、卟啉及植物色素等(表 1-1)。其中，蛋白质很容易分裂为氨基酸。氨基酸在沉积物的无空气环境中能在各

地质年代的沉积物中保存，但游离的氨基酸并不稳定，它主要分布在土壤和现代沉积物中。在大多数沉积岩中几乎不含游离的氨基酸，唯有介壳灰岩的介壳保护了蛋白质免受早期成岩阶段微生物的分解而破坏所以含有游离的氨基酸；此外，石油卤水中往往含氨基酸较高，这是由于它和粘土、腐植酸和干酪根共生，这些矿物和化合物可能成为氨基酸的载体。在泥炭、褐煤和全沥青煤中含有二氨基酸和一氨基酸，而沥青煤和无烟煤中只有一氨基酸。

脂肪可分解为许多产物。其中，重要的是脂肪酸和碳氢化合物，因而脂肪是石油的主要物质来源。

碳水化合物一般降解为核糖和木糖等简单的糖类，而经氧化的最终产物是 CO_2 和 H_2O 。虽然糖类由于生物化学降解而消失，但仍然可以受到保护而在地质年代中保存下来。在现代湖水沉积和沉积物中，已发现有游离的糖类。此外，褐煤中也有少量的碳水化合物存在。

木质素分解后变为腐植质，它是腐植酸和其它有关的高分子化合物的混合物，也能从木质素以外的其它物质变来。由于木质素在植物体中含量很多，且不易分解，因而它的降解物在土壤、沉积物和沉积岩的有机质中占很大比例。木质素的降解与蛋白质、碳水化合物不同，它的碳链不破裂而仍旧保持长链的结构，只是在化学作用和生物化学作用下杂氧环可以发生水解。木质素的初步降解的产物可以是不饱和的，并且在结构上与苯酚和间苯二酚有关。其次，由木质素可衍生腐植物质，腐植质大量集中促使煤的生成；许多碳质海相页岩中的有机质也是由木质素衍生而来的。由于碳质页岩和煤在有机岩中占绝大部分，所以木质素对有机岩的形成意义很大。

色素在各种成岩条件下表现出惊人的稳定性，甚至在前寒武纪岩石中也可保存卟啉化合物。卟啉是由叶绿素变来的色素产物中重要的一类，它在有机沉积物中以微量存在，常见于石油、煤和油页岩内。由于卟啉的结构特征和其稳定性，使它成为辨认有机物来源的示踪化合物，并能反映出它们所处的环境条件。

沉积物和沉积岩里的有机物可以统称为沥青物质。沥青相当于其中能溶于二硫化碳的部分，而高温沥青则相当于不溶解的部分；原油是很多种烃类所组成的液态沥青，它是由有机物逐渐分解而成的；此外，还有可熔的固态沥青（石蜡和地蜡）。这些沥青物质中除碳、氢以外，还含相当数量的氧、氮和硫。不溶沥青中包括泥炭、褐煤、煤和干酪根等一系列物质。泥炭是由腐解的植物形成的，其中含有纤维素、木质素等原来的植物物质和腐植酸等分解中间物。煤的组成物质复杂，表示原来的植物物质已有了大的变化。干酪根相当于在泥炭和煤以外的各种沉积物和沉积岩中存在的不溶沥青的总称，干酪根是地球上常见的有机物质，而在油页岩等岩石中最为集中。

从上述分析可知，地质体中的有机质不完全相同于生物体中的有机质类型。

二、地质体中有机质类型

1. 类脂化合物

在生物化学中，指的是能溶于醚、苯、氯仿等有机溶剂而不溶于水的一大类有机化合物，它们包括烃类、醇类、某些有机酸（如脂肪酸）、甾族化合物及其衍生物。

1) 烃类 主要有烷烃、烯烃、炔烃、萜烯、芳香烃、环烷烃，以及异戊二烯烃类等。烯烃、炔烃由于存在有未饱和的碳、碳双键等而不稳定，易于聚合或破坏而变成较稳定的其它有机化合物，所以地质体内含量较少。正烷烃、异戊二烯烷烃及芳香烃的化学性质稳

定，所以广泛分布于各种地质体内，并且随着沉积物埋藏时间的延长，正烷烃逐渐由长链变为短链，芳香烃聚合为多核芳烃，稳定性增强。

2) 醇 由于醇易于脱水形成烯烃而被破坏，或易氧化成酸，所以在地质体中不如正烷烃、脂肪酸多。自然界产出的醇主要是 C_{14} — C_{18} 和 C_{28} — C_{34} 的高级脂肪醇或它们与脂肪酸结合生成的酯类，后者常见于活的有机体中。

3) 脂肪酸和其它有机酸 脂肪酸在地质体中和正烷烃相似，因而较大量的产于地质体中。地质体中其它酸类相当复杂，多半是一些高聚合程度的含羧基化合物，通常不知其准确结构，而通称为腐植酸。

4) 酯类 它是醇和酸的缩合产物，如脂肪、脂肪油、石蜡等。

2. 氨基化合物

这类化合物包括胺、氨基酸、缩氨酸、蛋白质，以及含氮的嘌呤、嘧啶等含氮碱。胺分为脂肪族胺和芳香族胺，它们可能是从氨基酸脱羧而来，被粘土矿物吸附在层间结构中。由于有水分子的存在，可以形成铵离子与碱金属阳离子发生交换作用。氨基酸是组成蛋白质的基本材料，许多个氨基酸可缩合成缩氨酸。嘌呤、嘧啶类化合物是属于脱氧核糖核酸水解后产生的含氮硷类化合物，它们广泛分布于土壤、近代沉积物中，甚至陨石中也有这类化合物。

3. 色素

色素是动、植物体内贮存太阳能和传送能量的化合物。一般含有和金属结合的吡咯化合物结构，它们随动、植物死亡埋藏而参加沉积作用。色素主要有叶绿素、血红素、叶黄素……等，以及它们的破坏产物卟啉。这类化合物的数量品种十分繁多，如沉积物中叶绿素的衍生物可达 2×10^6 种。在地质体中，由于卟啉的结构较为稳定，在变质不深和经历温度不高的沉积物中一般都含有此类化合物。

4. 碳水化合物

主要指具有 $[C_x(H_2O)_x - (n-1)H_2O]$ 通式的一类化合物。它们分为单糖、二糖(水溶性的)、三糖、四糖和不溶的多聚糖(如淀粉、纤维素等)。碳水化合物可经酶反应而降解为简单的糖；在厌氧环境下，可以发酵为六个碳的单糖和果糖。生物体内酶的作用能使糖转变为脂肪；纤维素在细菌的作用下破坏产生单糖、二糖时，可提供新陈代谢的能量。碳水化合物易被新陈代谢降解，其最后产物是 CO_2 、 H_2O ，所以地质体中碳水化合物保存较少。

5. 干酪根

干酪根系指用水、酸、碱以及有机溶剂等都抽提不出的那一部分有机质的总称。它占沉积物有机质含量的 95% 以上，是有机地球化学研究的主要对象。

第二章 同位素地球化学

随着同位素物理学和化学理论的飞速发展,以及研究技术的不断发展,同位素地球化学已成为地质科学的一个重要分支。它不仅用来研究矿物、岩石和地层形成的年龄,还可以用来推断岩石和矿床的成因,以及成矿物质的来源和地球化学过程。

第一节 同位素的基本概念

原子核中质子数目相同而中子数目不同的原子叫同位素。这些原子的原子序数相同,但质量数不同,它们在周期表中占同一位置,所以属于同一种元素。通常将同位素表示为:如 ${}_8\text{O}^{16}$ 。左下角的8是原子序数,右上角的16为质量数。

自然界存在两类同位素,即:稳定同位素和不稳定同位素(放射性同位素)。至今在自然界已发现约340种属于各种元素的同位素,其中273种为稳定同位素,约60多种为放射性同位素。但用人工方法已获得的放射性同位素的数目已超过1000多种。在自然界中,质量数 $A < 209$ 的同位素多数稳定,只有少数是放射性的,如 C^{14} 、 K^{40} 、 Rb^{87} ; $A > 209$ 的同位素全部属于放射性同位素。

自然界中,多数元素是由2~5种同位素混合组成,如氧由 O^{16} 、 O^{17} 、 O^{18} 三种同位素以不同比例混合组成。元素同位素最多的可达10种,如自然界存在的锡就是由 Sn^{112} 、 Sn^{114} 、 Sn^{115} 、 Sn^{116} 、 Sn^{117} 、 Sn^{118} 、 Sn^{119} 、 Sn^{120} 、 Sn^{122} 和 Sn^{124} 等同位素组成。此外,自然界也存在着由一种同位素单独组成的元素,这种元素计有Be、F、Na、Al、P、Sc、Mn、Co、As、Y、Nb、Rh、I、Cs、Pr、Tb、Ho、Tm、Au、Bi、Th等共21种。

表2-1 自然界中碳、氢、氧、硫的稳定同位素分布

元 素	同 位 素	同位素的相对分布 %
氢	${}_1\text{H}^1$	99.985
	${}_1\text{H}^2$	0.015
碳	${}_6\text{C}^{12}$	98.892
	${}_6\text{C}^{13}$	1.108
氧	${}_8\text{O}^{16}$	99.763
	${}_8\text{O}^{17}$	0.0375
	${}_8\text{O}^{18}$	0.1995
硫	${}_{16}\text{S}^{32}$	95.018
	${}_{16}\text{S}^{33}$	0.750
	${}_{16}\text{S}^{34}$	4.215
	${}_{16}\text{S}^{36}$	0.017

一种元素的几种同位素之间通常有固定的比例,而原子量就是几种同位素的平均数,所以元素的原子量有固定的数值。大多数情况下,元素中一种同位素是主要的,而其它同位素的含量比较少,如 O^{16} 为 99.763%,其它两种仅为 0.237%;此外,也有些元素中同位素含量差别比较小,如 Cu^{63} 为 69%,而 Cu^{65} 为 31%。

碳、氢、氧、硫均属稳定同位素,它们都是由 2~4 种同位素构成,在自然界中的丰度比见表 2-1。

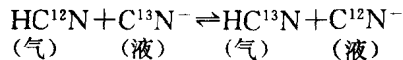
第二节 稳定同位素分馏机理

一、同位素效应和同位素交换反应

众所周知,一种元素的原子核外电子层结构决定着它的化学行为,而原子核在一定程度上影响着它的物理性质。当一种元素的所有同位素其原子中电子的数目和排列相同时,它们的化学性质也必然相似。但这种相似性并不是无限的,因为同位素质量上的差别可以引起它们在物理-化学性质方面的某些差异。如水分子由氢的同位素 H^1 和 D^2 与氧的同位素 O^{16} 、 O^{17} 、 O^{18} 分别互相化合形成,因而自然界中含有四种水分子: H_2O^{16} (99.73%)、 H_2O^{18} (0.20%)、 H_2O^{17} (0.04%) 和 $H^1D^2O^{16}$ (0.03%)。这四种水分子为 4 种同位素成分不同的分子,它们的化学性质有相似的一面。但由于不同的同位素组成的水分子的分子量不同,其结果这些水分子具有一系列不同的物理化学性质。正是由于存在这些微小差异,所以各种同位素及其化合物在蒸发和凝聚、结晶和熔化、吸附和解吸、扩散和热扩散等物理或物理-化学过程中可以因进行速度不同而发生分馏,结果导致同位素成分的变化。

一种元素的同位素,虽然具有极相似的化学性质,可以参加相同类型的化学反应。但实验研究和统计力学计算证明,对于某些较轻元素的同位素来说,由于它们之间存在的相对质量差别较大,已经影响到它们参加化学反应的速度,使之各有不同。这种质量差别对于同位素性质施加的不同影响,造成同位素参加化学反应的动力学性能不同,称为同位素效应。由于存在同位素效应,结果造成同位素在反应参加物之间的重新分配,即同位素分馏作用。

引起同位素在不同化学物质、不同相或个别分子之间发生重新分配或分馏的反应过程,称为同位素交换反应。如



反应的结果使 C^{13} 集中于气态的 $HC^{13}N$ 之中。

同位素交换反应达到平衡时,同位素成分变化或分馏作用的程度可用分馏系数 α 或反应的平衡常数 K 来度量。即

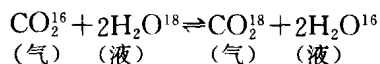
$$\alpha = \frac{\text{该元素同位素在一种化合物中的比值}}{\text{该元素同位素在另一种化合物中的比值}} = \frac{C^{13}/C^{12} \text{ (HCN)}}{C^{13}/C^{12} \text{ (CN}^-)}$$

$$K = \frac{[HC^{13}N] \times [C^{12}N^-]}{[HC^{12}N] \times [C^{13}N^-]} = \frac{C^{13}/C^{12} \text{ (HCN)}}{C^{13}/C^{12} \text{ (CN}^-)}$$

此反应中,参加同位素交换反应的分子中只有一个可供交换的同位素分子时,在这种情况下平衡常数实际上等于分馏系数。但在较复杂的反应中,一般 $\alpha = K^{1/n}$ 。其中, n 是可以交换的原子的最大数目。 α 值与 1 相差越大,表示同位素分馏作用越强;反之, α 值愈接近于 1,则表示分馏作用愈弱。

α 值的大小与温度有关。通常温度越高,同位素之间的物理、化学性质差别越小,因而

同位素的分馏作用越弱。如



该反应的分馏系数 α ，在 0℃ 时为 1.064；在 23℃ 时为 1.054；在 327℃ 时为 1.014。

二、地壳中同位素的分馏

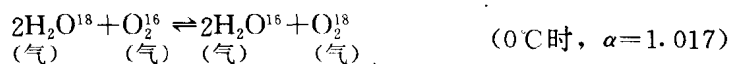
在两种同位素比值不同的物质之间的分配，称为同位素分馏。引起同位素分馏的作用有以下两类：

1. 元素的放射性衰变

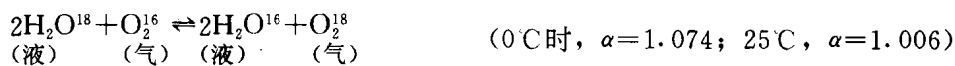
许多元素经放射性衰变而成为其它元素的稳定同位素，结果随着时间的推移，母体元素同位素数量逐渐减少，而子体元素同位素数量不断增加。如 U^{238} 和 U^{235} ，可以不同的速度发生放射性衰变而最终转变成铅的稳定同位素 Pb^{206} 和 Pb^{207} ，这不仅使地壳中铀原子减少而铅原子增多，而且还逐渐改变着铀和铅的同位素成分，从而形成了同位素分馏。

2. 化学和物理过程引起同位素分馏

1) 同位素交换反应 同位素交换反应是指在不同的化学物质之间、不同的相之间或单个分子之间发生的同位素分配。它们的交换机理可能不同，但在任何情况下都不会引起化学变化，其交换反应是一种平衡过程。例如，大气圈中发生的氧同位素交换反应



在大气圈和水圈之间发生氧同位素交换反应



2) 生物化学引起同位素分馏 动物、植物及微生物在其生活过程中经常与介质进行物质交换，并通过生物化学过程引起同位素分馏。如在植物光合作用中，有机体主要吸收 C^{12} 并与之化合，这就使 C^{13} 在有机体中的含量相对减少，因此在有机成因的岩石和煤中 C^{12} 较富集。

3) 物理过程引起同位素分馏 在自然界中，物质在气态和液态下的扩散作用、蒸发作用、升华和凝聚作用等都能引起同位素分馏。在室温下蒸发时，大多数化合物的气相富集轻的同位素，而凝聚则富集重的同位素。在扩散过程中，由于同位素分子的质量不同，则穿过多孔介质的速度不同，从而产生同位素分馏。

三、碳、氢、氧、硫同位素分馏机理

1. 碳同位素的分馏机理

(1) 光合作用中的动力学效应，导致由光合作用形成的有机物中富集 C^{12} ，而残余的二氧化碳富集 C^{13} 。其分馏作用发生在两个阶段：第一是从大气中先吸收 C^{12}O_2 ；第二是 C^{12}O_2 优先固定在初级光合作用产物（如磷酸甘油酸）中，这些初级产物最终变为碳氢化合物。

(2) $\text{HCO}_3^- - \text{CaCO}_3$ 系统中的化学交换反应，导致在重碳酸盐中富集 C^{13} ，如 $\text{C}^{13}\text{O}_2 + \text{HC}^{12}\text{O}_3^- \rightleftharpoons \text{C}^{13}\text{O}_2 + \text{HC}^{13}\text{O}_3^-$ 。

(3) 碳氢化合物热裂解时产生动力效应，生产物富集 C^{12} ，未裂解的原始物质富集 C^{13} 。

(4) $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ 系统发生同位素交换反应。

(5) 甲烷等轻烃在运移时由扩散作用产生同位素分馏。

2. 氢同位素的分馏机理