



E.M. Galimov 著
宫 色 李 剑 胡国艺 译
倪云燕 罗 霞 校

同位素有机地球化学

ISOTOPE ORGANIC GEOCHEMISTRY



石油工业出版社

同位素有机地球化学

E.M.Galimov 著

宫 色 李 剑 胡国艺 译

倪云燕 罗 霞 校

石 油 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书叙述了同位素有机地球化学的历史和现状。论述了复杂有机分子体系内同位素分馏的理论,生物圈内碳同位素分馏,同位素在研究有机质转化、油气地球化学、碳酸盐岩—有机碳体系的演化以及天体生物学方面的应用。

本书为中英文对照读物,可供从事石油地质的科技人员、高等院校相关专业研究生及高年级本科生参考。

图书在版编目(CIP)数据

同位素有机地球化学 / 加里莫夫 (Galimov, E.M) 著; 宫色等译.
北京: 石油工业出版社, 2007.9
ISBN 978-7-5021-6168-2

I. 同…

II. ①加…②宫…

III. 同位素地质学: 有机化学

IV. P597

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 105542 号

出版发行: 石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

发行部: (010) 64522360

经 销: 全国新华书店

印 刷: 石油工业出版社印刷厂

2007 年 9 月第 1 版 2007 年 9 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 11.5

字数: 174 千字 印数: 1—1500 册

定价: 35.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

目 录

1 引言	(1)
2 复杂有机分子体系内同位素分馏的理论观点	(2)
3 生物圈中同位素分馏	(12)
4 有机质从活体到化石过程中的碳同位素分馏	(20)
5 油源岩的识别	(32)
6 气体地球化学	(39)
7 地质历史中有机碳和碳酸盐岩碳同位素变化	(59)
8 有机地球化学和天体生物学	(63)

Contents

1 Introduction	(68)
2 Theoretical aspects of isotope fractionation in a system of complex organic molecules	(70)
3 Fractionation of isotopes in the biosphere	(83)
4 Fractionation of carbon isotopes on the way from living to fossil organic matter	(92)
5 Identification of oil source rocks	(108)
6 Geochemistry of gas	(116)
7 $\delta^{13}\text{C}$ variation of organic and carbonate carbon during the geological history	(142)
8 Organic geochemistry and astrobiology	(148)
References	(154)

1 引言

Alfred Treibs (1934) 首次在石油中发现了卟啉并且鉴定其为叶绿素的衍生物, 这个发现是有机地球化学的起点。在有机地球化学的发展历史中, 有机地球化学的主要目的是确定控制岩石圈中生物成因有机质转化、烃类生成和变化及利于石油勘探的其他方面的因素。最近有机地球化学已经被应用到了环境方面的研究。在不久的将来, 有机地球化学有望在生物圈的演化、生命起源以及地球外物质的研究方面有重要的发展。

首次对石油的同位素进行深入研究的是 Silverman 和 Epstein (1958)。然后美国的 Silverman (1964), Kvenvolden 和 Squires (1967), Eckelman 等 (1962), Frank 和 Sackett (1969), Park 和 Dunning (1961) 学者, 东德的 Müller 和 Wienholz (1967), May 等 (1968) 学者, 意大利的 Colombo 等 (1965), 西德的 Welte (1969), 苏联的 Botneva 等 (1969), Alexeyev 等 (1967), Lebedev (1964) 为石油同位素地球化学的发展奠定了基础。在 20 世纪 60 年代, 我们小组在 Gubkin 研究所开展了烃类体系中同位素分馏的理论和实验研究以及在伏尔加河—乌拉尔河、库页岛和 Kaspian 地区的油气研究, 研究成果发表在 Galimov (1967, 1968, 1969a, 1971) 和 Galimov 等 (1972a, b; 1973a, b) 等一系列文章中, 总结见 Galimov (1973)。

同时期, 生物标志物的研究也在发展。类异戊二烯和其他一些复杂的生物标志物如萜烷和甾烷在地质样品中被发现, 并且被应用在石油地球化学中。对石油和沉积物中生物标志物的发现及其在石油地球化学中的应用作出重要贡献的是 Bray 和 Evan (1961), Meinschein (1961), Blumer 等 (1963), Eglinton 和 Calvin (1967), Maxwell 等 (1971), Blumer (1973), Petrove 等 (1974), Seifert (1977), Seifert 和 Moldwan (1978), Ourisson 等 (1979), Simoneit 等 (1973), Mackenzie (1982)。结合包括生物标志物在内的分子结构研究的同位素测定方法是现代有机地球化学研究中一个普通但非常有效的方法。这篇文章主要涉及同位素的研究。

早期的研究主要是在总碳同位素分析的基础上进行的, 报道了石油碳同位素在地区和时代上的变化以及不同分子量的石油中不同化合物级别的油组分如烷

烃、芳香烃和沥青质的碳同位素的系统变化。地质学家把同位素地球化学作为石油勘探的一种有用的工具，但是下面几个未解决的问题阻碍了其进一步的发展：(1) 复杂有机化合物的同位素化学背景知识不足；(2) 可能作为石油组成的先驱生物分子的同位素数据库有限；(3) 对成岩和退化过程中同位素行为知识的匮乏。

因此，我们在 V.I.Vernadsky 研究所的小组决定对以上问题展开研究，然后发展油气产生的模型。这篇文章的目的集中在这种方法的发展以及所取得的进步上，间接的目的是将散乱在不同的文章和书本中的成果和想法集中在一起，特别是一些不易被应用的俄罗斯书籍中的成果。如果不把科学领域的进步作为一个整体来看，那么一个科学研究单位的贡献几乎没有实用价值。因此，这篇文章不是一篇有机地球化学所有方面的综合评论，这里我试图给大家一个现代同位素有机地球化学的概念。

2 复杂有机分子体系内同位素分馏的理论观点

不幸的是即使在今天，同位素化学很少用于有机地球化学文章中同位素数据的解释，多数的文章是根据经验解释的，因此有时会出现理论方面的误解。所以我相信把同位素有机地球化学的理论观点列成简单的提纲是合理的。这篇文章中我将强调由我和我的同事们提出的一些概念。

2.1 同位素的热力学因子 (β 因子)

到 20 世纪 70 年代初，大家仅知道简单化合物体系的同位素分馏系数 α ，如包括单个可交换原子或是等价原子如 CH_4 、 CO_2 、 CO 、 CaCO_3 、石墨、钻石和 HCN 的简单化合物 (Urey, 1947; Craig, 1953; Bottinga, 1969)。通过简单近似， α 值与测量值 δ 之间具有如下关系：

$$\delta_{\text{AX}} - \delta_{\text{BX}} \approx (\alpha - 1) \times 10^3\text{‰} \quad (1)$$

这里 AX 和 BX 指包含元素 X (如 C) 的化合物 (如 CH_4 、 CO_2)，其同位素组成需要考虑；另一方面，系数 α 是一个表征所比较化合物的同位素热力学特性的理论确定值。我们命名了同位素的热力学因子 β (β 因子)：

$$\alpha = \beta_{\text{AX}} / \beta_{\text{BX}} \quad (2)$$

反过来

$$\beta_{AX} = \frac{Q_{AX^*}}{Q_{AX}} \frac{s_{AX^*}}{s_{AX}} \quad (3)$$

这里 Q_{AX^*} 和 Q_{AX} 是同位素（如 $^{13}\text{CH}_4$ 和 $^{12}\text{CH}_4$ ）的配分函数比值。星号表示稀有同位素（如碳中的 ^{13}C ）。 s_{AX^*} 和 s_{AX} 是对称数字。

在西方文献中， β 符号不被广泛承认。相反，我们能发现替代表达式 $\ln(s^*/s) \times f$ ，它相当于 $\ln \beta$ 。这里 f 是简化的配分函数比值 Q_{AX^*}/Q_{AX} 。Chacko 等（2001）曾用过 β 值，但定义不相同；他们定义 β 为 f^n ，这不能用于多数包含非等价可交换原子的有机化合物。需要说明的是从 Chacko 等（2001）之后我们用的名称 f 有不同的含义，例如作为一个过程完成的程度。

Urey（1947），Bigeleisen 和 Mayer（1947）用同位素形式的震动频率来说明简化的配分函数的关系。这种关系的最一般表达形式是：

$$\beta_{AX} = \left\{ \frac{Q_{AX^*}}{Q_{AX}} \cdot \frac{s_{AX^*}}{s_{AX}} \right\} = \prod_i^{3N-6} \frac{v_i^* e^{-\frac{hv_i^*}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{hv_i}{kT}} \right)}{v_i e^{-\frac{hv_i}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{hv_i^*}{kT}} \right)} \quad (4)$$

这里 v_i 和 v_i^* 是同位素的振动频率， h 和 k 分别是普朗克（Planck）和波兹曼（Boltzmann）常数， T 是开氏温度。配分函数比值包括一个质量术语 $(m^*/m)^{3/2}$ ，这里 m 和 m^* 是同位素质量数；然而这个术语在 β 因子比值中取消了，这里 β 因子定义了给定元素的同位素分馏，因此配分函数被应用在简化的形式里（Urey, 1947; O' Neil, 1986）；习惯上把单个原子的 β 值恒定为 1。上面列出来的简单分子的配分函数比值在很多出版物中都有计算（Urey, 1947; Craig, 1953; Bottinga, 1969; Hartshorn 和 Shiner, 1972; Richet 等, 1977）。

烃类同位素分馏的影响因素还不为人所知，而且包含非等价碳原子的多原子化合物的同位素分馏系数（ α ）和同位素特征（ β ）之间的关系还没有调查清楚。如果一个化合物包含等价原子，如 C_2H_6 中的碳原子或 CO_2 中的氧原子，那么化合物的 β 因子就可以通过其同位素的全部取代形式来计算（ n 是碳原子的数目）：

$$\beta_{AX_n} = \sqrt[n]{\beta_{AX_n^*}} \quad (5)$$

如果当一个化合物中的元素中包含几个非等价原子，它将形成多种同位素形式。

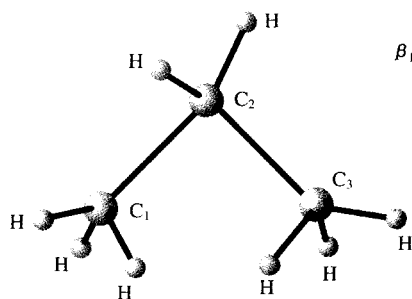


图1 丙烷中的非等价碳原子

$$\begin{aligned}\beta_1 = \beta_3 &= 1.1331 \\ \beta_2 &= 1.1493 \\ \beta_\Sigma &= 1.1385\end{aligned}$$

丙烷是最简单的包含非等价碳原子的烃类：两个外部原子是等价的，中部的一个原子不等价（图1）。可以计算每个同位素单体的 β 因子。在外部的甲基碳原子中取代的同位素 β 因子是相等的（ $\beta_1 = \beta_3 = 1.1331$ ），而在中部原子取代的同位素 β 因子不同（ $\beta_2 = 1.1493$ ）。

问题是如何去解释这种情况中的 α ？什么是表现整个化合物的 β 因子的量？作者分析了这个问题后发现，只用全部同位素取代形式的 β 因子不能确定多原子化合物的 β 因子（Galimov, 1971）。多原子化合物的 α 值和一系列 β 因子之间的精确关系是相当复杂的，甚至在最简单的只包含丙烷和甲烷的体系中，关系也将会如下：

$$\alpha_{\text{C}_3\text{H}_8-\text{CH}_4} = \frac{\beta_{1,2,3}}{\beta_{\text{CH}_4}} \times \frac{\frac{3\beta_{1,2,3}^2}{\beta_{\text{CH}_4}^2} R^2 + \frac{2\beta_1^3 + 4\beta_{1,2,3}^3}{\beta_{1,2,3}\beta_1} \frac{R}{\beta_{\text{CH}_4}} + \frac{1}{\beta_{1,2,3}} (\beta_2 + 2\beta_1)}{\frac{2\beta_{1,2,3}^3 + \beta_1^3}{\beta_1} \frac{R^2}{\beta_{\text{CH}_4}^2} + \frac{2\beta_2 + 4\beta_1}{\beta_{\text{CH}_4}} R + 3} \quad (6)$$

这里 $\beta_{1,2,3}$ 表示全部取代形式的 β 因子， R 代表同位素比值。 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值为 0.011。对于其他的轻（质量数）元素来说， R 远小于 1。应用近似可以将方程（6）简化成下面简单的公式：

$$\alpha = \frac{2\beta_{1(3)} + \beta_2}{3} \times \frac{1}{\beta_{\text{CH}_4}} \quad (7)$$

在一般的形式里，多原子化合物的 α 系数可以用以下关系式来表示：

$$\alpha = \frac{\frac{1}{n} \sum_i^n \beta_i (AX_n)}{\frac{1}{m} \sum_i^m \beta_i (BX_m)} \quad (8)$$

很明显，分子和分母中的值表征的是所比较化合物作为一个整体的同位素特性，将其定义为 β_Σ ，可以得到：

$$\alpha = \frac{\beta_\Sigma (AX_n)}{\beta_\Sigma (BX_m)} \quad (9)$$

因此，化合物的同位素热力学因子（ β_Σ ）与其同位素单体（ β_i ）之间有如

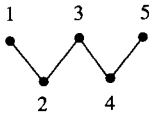
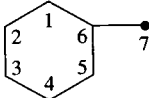
下关系：

$$\beta_{\Sigma} = \frac{1}{n} \sum_i \beta_i \tag{10}$$

这种关系称为第一添加法则 (Galimov, 1982)。由公式 (5) 计算的 β_{Σ} 值与由精确公式 (6) 和其近似公式 (10) 计算的 β_{Σ} 值的区别不太大，但是它随着 R 值的增加和单个化合物的 β_i 值之间差别的增加而增加。就丙烷来说，由公式 (5)、(6) 和 (10) 计算的 β_{Σ} 值分别为 1.13847、1.13899 和 1.13850。需要说明的是 Galimov (1971) 的文章最后一页有个印刷错误，使得给出的数字实例不切实际。丙烷和甲烷之间的同位素分馏是

$$\alpha_{\text{C}_3\text{H}_8-\text{CH}_4} = \frac{\beta_{\Sigma(\text{C}_3\text{H}_8)}}{\beta_{\Sigma(\text{CH}_4)}} = 1.0223 \quad (T=300\text{K})。在所选温度下其他烃类的计算结果列在表 1 中。实验室数据库中还有更多烃类的 β 因子可以应用 (Polyakov, 1996)。$$

表 1 一定温度下烃类中碳的同位素热力学因子 ($\beta^{13}\text{C}$ 因子) (引自 Galimov, 1973)

化合物	β_i, β_{Σ}	β 因子		
		温度 (K)		
		300	400	500
Methane	$\beta_i = \beta_{\Sigma}$	1.1136	1.0765	1.0554
Ethane	$\beta_i = \beta_{\Sigma}$	1.1317	1.0861	1.0610
Propane	β_{CH_3}	1.1331	1.0867	1.0613
	β_{CH_2}	1.1493	1.0956	1.0666
	β_{Σ}	1.1385	1.0895	1.0680
Butane	β_{CH_3}	1.1330	1.0867	1.0613
	β_{CH_2}	1.1506	1.0963	1.0670
	β_{Σ}	1.1419	1.0915	1.0641
 Pentane	β_{CH_3}	1.1330	1.0866	1.0613
	$\beta_{\text{CH}_2 (2,4)}$	1.1506	1.0963	1.0670
	$\beta_{\text{CH}_2 (3)}$	1.1519	1.0969	1.0674
	β_{Σ}	1.1450	1.0925	1.0648
Benzene	$\beta_i = \beta_{\Sigma}$	1.1533	1.0975	1.0679
 Toluene	β_6	1.1677	1.1057	1.0725
	$\beta_{1, 5}$	1.1545	1.0982	1.0680
	β_7	1.1293	1.0840	1.0593
	β_{Σ}	1.1527	1.0972	1.0674
Cyclohexane	$\beta_i = \beta_{\Sigma}$	1.1544	1.0983	1.0683

2.2 分子内同位素的平衡效应

基于上面提出的考虑因素，引入了分子内同位素的平衡效应概念 (Galimov, 1971, 1974a)。早期认为分子内同位素效应与同位素动力学有关 (Roginsky, 1956)。一个元素在两个非等价位置的同位素组成的差异性由各自的 β_i 因子之间的关系来确定：

$$\alpha_{i(1-2)} = \frac{\beta_{i(1)}}{\beta_{i(2)}} \quad (11)$$

就丙烷来说， $\beta_{i(\text{CH}_3)} / \beta_{i(\text{CH}_2)} = 1.1493 / 1.1331 = 1.0143$ (300K)。Criss (1999) 在他最近的论文中在既没有理论也没有实验的基础上假设了分子内的同位素分馏，他忽略了在同位素有机地球化学中获得的数据。下面将介绍有机分子的分子内同位素分布的一些实例。现代仪器通过直接测量不同同位素的取代形式使得分子内同位素分布的研究成为可能 (Wang 等, 2004a)。

2.3 同位素的键数近似

为了用方程 (4) 计算 β 因子，我们需要知道分子 (ν_i 和 ν_i^*) 同位素的振动频率，这可由分子运动的方程得到 (普通方程)。甚至在理想气体中，用这种方法计算 β 因子也有局限性，这种局限性随着有机化合物复杂性的增加而增加。在 20 世纪 60 到 70 年代，通过对烃类及其他多碳有机分子的研究，作者试图找到一种评价 $\beta^{13}\text{C}$ 因子的近似技术，最终获得了同位素键数方法 (Galimov, 1972, 1973, 1982, 1985; Polyakov, 1990, 1991)。

在这里需要说明的是，在文献中，特别是 20 世纪 70 年代的文献中，许多人试图简化计算 β 因子的复杂过程，来避免在每一种情况下都解决振动方程完整体系的必要性。Bigeleisen 和他的合作者们 (如 Ishida 等, 1969; Bigeleisen 和 Ishida, 1973; Bigeleisen 等, 1976) 提出了一些有用的近似方法。同位素键数的附加方法虽然达不到所有的目的，但是看起来好像是估计复杂化合物中碳的 $\beta^{13}\text{C}$ 因子的最简单、方便的方法。Bigeleisen 等 (1976) 指出现今提出的用数字表示的例子补充了前述的 Galimov 方法的理论依据 (被引文献中

的文献 8 和 18), Galimov 方法是用加和键数的方法来估算碳化合物 $\ln (s/s^*) f$ 的值。

Galimov (1985) 的专著中给出了同位素键数方法的详细评论。根据此方法, 同位素单体的 β_i 因子可以用下面表达式来确定:

$$\beta_i = 1 + \sum_j L_j^n + \sum_k l_k \tag{12}$$

这里 L_j 是指第 i 位上的原子形成的 n 个键中的第 j 个键的值, β_i 因子与 L_j 有关, l_k 值是说明远端环境的一个值。 l_k 值比各个 L_j 值小一个数量级多, l_k 值依赖于由配对原子形成的键的类型。

表 2 给出了 300K 时由碳形成的不同类型键的 L_j 值和 l_k 值。图 2 给出了用不同方法获得的丙胺酸的 β_i 因子的比较, 一种是通过解决丙胺酸分子的振动问题获得的丙胺酸的 β_i 因子, 另一种是用同位素键数的方法计算的丙胺酸的 β_i 因子, 对应的值看起来具有很好的一致性。Polyakov 和 Kharlashina (1986) 以及 Polyakov (1990, 1991) 提出了比作者以前提出的同位素键数的更有力的理由, 并且计算了 L_j 增量与温度的依赖关系 (图 3)。同位素键数方法的优点是可以用来评价复杂生物聚合物如缩胺酸和类脂化合物的同位素热力学特性。

表 2 300K 时碳同位素键数 (引自 Galimov, 1985)

L_{C-X}		l_{C-X}	
符号	数值	符号	数值
L_{C-H}	0.0284	l_{C-H}	0
L_{C-C}	0.0464	l_{C-C}	0.0013
$L_{C=C}$	0.0785	$l_{C=C}$	0.0016
$L_{C\equiv C}$	0.088	$l_{C\equiv C}$	0.0002
L_{C-N}	0.050	l_{C-N}	0.0016
$L_{C=N}$	0.079	$l_{C=N}$	0.0016
$L_{C\equiv N}$	0.090	$l_{C\equiv N}$	0.0003
L_{C-O}	0.055	l_{C-O}	0.0019
$L_{C=O}$	0.096	$l_{C=O}$	0.0028

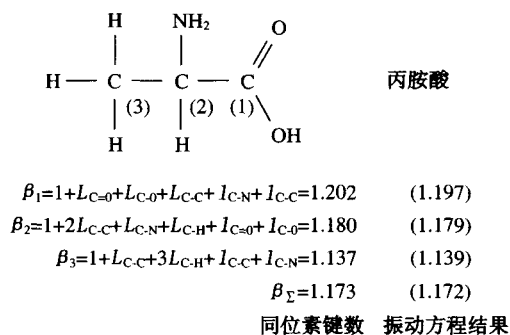


图2 应用同位素键数计算丙胺酸的 $\beta_i^{13}\text{C}$ 和 $\beta_{\Sigma}^{13}\text{C}$ 因子的实例

右边对应的值是(括号内)由 Polyakov 和 Kharlashina (1994) 通过解丙胺酸的振动方程获得的, 在此列出作为比较

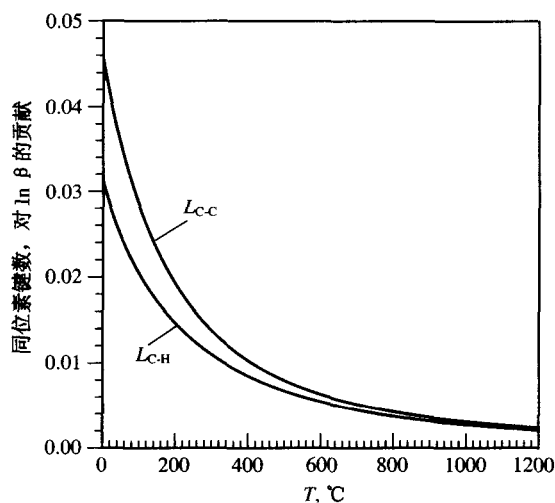


图3 温度与同位素键数 $L_{\text{C-H}}$ 和 $L_{\text{C-C}}$ 的依赖关系

2.4 烃类体系中同位素交换的速率

碳同位素在如 $\text{CO}_2\text{—HCO}_3^-\text{—CO}_3^{2-}$ 这样的体系中较容易进行交换, 平衡可能在几个小时内就达到了或是体系的某一部分在几秒钟内就达到了 (Skidmore 等, 2004)。然而, 烃类之间同位素交换非常慢。对于氢原子来说, 在自然条件下甚至需要几百万年才能达到平衡。正构烷烃的氢同位素可以保持 15 ~ 20Ma (Yang 和 Huang, 2003), 甚至长达 260 ~ 280Ma (Dawson 等, 2004)。碳原子更加难于进行同位素交换, 实验表明在 $\text{CH}_4\text{—C}_2\text{H}_6\text{—C}_3\text{H}_8\text{—C}_4\text{H}_{10}$ 体系中碳同位素组成在 300℃ 以下 4 小时内不会出现任何改变 (Galimov 等, 1972b), 500℃ 时 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烃类的同位素将变重 1‰ ~ 2‰, 这是由于与焦沥青形成有关的烃类在分解过程中的同位素动力学效应引起的, 后者与被分解分子的轻同位素碎片进行了合并。在自然体系中, 这种类型的同位素分馏在油或凝析油形成的热裂解过程中曾被观察到 (Galimov, 1973)。最近, Hill 等 (2003) 通过实验研究了原油随着热力增加的裂解情况并且报道了相同的结果。

$\text{CH}_4\text{—CO}_2$ 是一个重要的自然体系。在干燥条件下, 当温度高达 600℃ 时 CO_2 和 CH_4 之间仍没有同位素交换的迹象 (Sackett 和 Conkright, 1997)。如果

有水存在的话，同位素交换会在较低的温度时出现 (Giggenbach, 1997)。我们将水作为研究 C_1 — C_4 烃类的碳同位素交换的可能媒介，500℃ 时水促进了某种同位素交换 (Galimov 等, 1972b)。过渡金属 (Ni、Pt、Pd 等) 也可能对同位素交换反应具有催化作用。 CH_4 与 CO_2 之间碳同位素平衡的获得被实验证明可以在 200℃ 时发生 (Horita, 2001)。

2.5 同位素动力学效应

同位素动力学效应可以由同位素的不同反应速率引起，具有轻同位素的物质反应通常快于那些具重同位素的物质。同位素动力学效应 α_k 可由同位素类型的反应速率常数比值来确定：

$$\alpha_k = \frac{k^*}{k} \quad (13)$$

也可以通过同位素的反应活化能的不同来解释：

$$\alpha_k = \left(\frac{\mu}{\mu^*} \right)^{1/2} \exp \left[(E^* - E) / RT \right] \quad (14)$$

这里 μ 和 μ^* 是由断开键连接分子的两部分的约化质量。为了避免混淆，这里应说明在早期文献中 α 用来表示快反应与慢反应速率常数的比值。然而在现代同位素化学命名中，稀有同位素 (X^*) 常出现在比值的分子中 (R^*/R 、 β^*/β 等)。因此，为了保持统一，同位素动力学效应应该以 k^*/k 而不是 k/k^* 的形式来表示，并且同位素动力学效应的数值通常比整体偏低。

同位素动力学效应的计算是在复杂的瞬间理论框架下完成的，产生出一个包括瞬间复合体的振动频率的表达式，这一般是不为人知的 (Melander, 1960)。假设除了对应反应中断开键的振动这一振动项外，略去所有其他的振动项条件，那么同位素动力学效应的一般表达式可以简化为 Eyring—Keugel 关系 (Melander 和 Saunders, 1987)。

用相同的近似，Polyakov 和 Galimov (1992) 获得了下面的通过同位素键数计算同位素动力学效应的表达式：

$$\alpha_k = \left(\frac{\mu}{\mu^*} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{L'_j}{\beta} \right) \quad (15)$$

这里 L_j' 是断开键的 L_j 值。Sundberg 和 Benett (1983) 的研究表明同位素键数可以成功地用来计算同位素动力学效应。

2.6 在一个过程期间产物和基质之间的同位素分馏

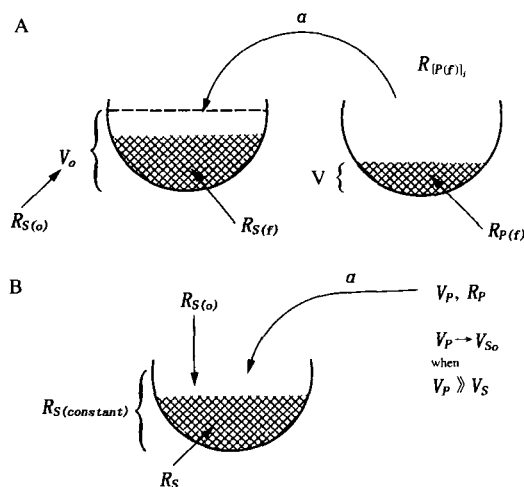


图4 某一过程中的产物与初始物质之间的同位素分馏

(A) 瑞利分馏模型; (B) 完全回流法分馏; 参数在文中有解释

如果同位素效应在从基质 (S) 到产物 (P) 的形成过程中出现, 那么同位素组成将变成为反应程度 (f) 的函数 (图 4a)。过程开始时 f 值为 0, 过程完成时 f 值为 1。按照惯例:

$$R_{[P(f)]} = \alpha R_{S(f)} \quad (16)$$

当 $f \rightarrow 0$, $R_{S(f)} \rightarrow R_{S(0)}$, 过程的 α 值可以通过与初始基质同位素有关的过程初始阶段产生的产物的同位素来计算。

在此过程中, 基质和产物的同位素可以用下面的公式进行精确的计算。

(1) 产物的同位素 $R_{P(f)}$ 为在时间 f 时相对于初始基质 $R_{S(0)}$ 同位素的累积值:

$$R_{P(f)} = R_{S(0)} \frac{1}{f} [1 - (1-f)^\alpha] \quad (17)$$

$$\delta_{P(f)} = \delta_{S(0)} + \left\{ \frac{1}{f} [1 - (1-f)^\alpha] - 1 \right\} \times 10^3 \text{‰}$$

当基质全部消耗完时, $R_{P(f=1)} = R_{S(0)}$ 。

(2) 基质残余物 $R_{S(f)}$ 在时间 f 时相对于初始基质的同位素:

$$R_{S(f)} = R_{S(0)} (1-f)^{\alpha-1} \quad (18)$$

$$\delta_{S(f)} = \delta_{S(0)} + [(1-f)^{\alpha-1} - 1] \times 10^3 \text{‰}$$

(3) 由时间 f 时测量的累积产物与剩余物的同位素重建的初始基质的同位素:

$$R_{S(0)} = R_{P(f)} f + R_{S(f)} (1-f) \quad (19)$$

$$\delta_{S(0)} = \delta_{P(f)} f + \delta_{S(f)} (1-f)$$

(4) 到时间 f 时移出的产物 ($R_{[P(f)]}$) 增量的瞬时同位素相对于基质的初始

同位素值:

$$\begin{aligned} R_{[P(f)]i} &= R_{S_0} \alpha (1-f)^{\alpha-1} \\ \delta_{[P(f)]i} &= \delta_{S(0)} + [\alpha(1-f)^{\alpha-1}] 10^3\text{‰} \end{aligned} \quad (20)$$

同位素分馏的程度取决于同位素效应 α 和系数 f 的大小。依赖于过程类型的系数 f 可能代表了反应的完成程度、应用系数、基质的可用性、蒸发作用的测量等。Rayleigh 是第一个研究蒸馏过程中这种分馏机理的学者。同位素效应 α 可能同时具有动力学和同位素交换特性, 在后边的情况下, 产物应该立即从体系中被移除 (见 Galimov, 1991 中叙述的自然条件下的例子)。

2.7 完全回流法蒸馏

在一个稳态过程中, 当进入的流量与流出的流量相等时, 中间反应器中的物质数量保持不变 (图 4b)。尽管同位素分馏效应存在, 但是如果流出的物质 (V_p) 的量远远超过反应器中物质的量 (V_s), 反应器中的同位素将会保持不变。在这种情况下, 进入的 (R_p) 和流出的 (R_{S_0}) 物质的同位素组成是相等的: 当 $R_p \rightarrow R_{S_0}$ 时, $\delta^{13}\text{C}_p \rightarrow \delta^{13}\text{C}_{S_0}$; 而中间产物的同位素由稳态过程的同位素效应来确定的: $R_S \rightarrow R_p / \alpha_P$ 。

2.8 渐进过程的同位素分馏

在一个晶体分解过程中, 虽然在过程的最开始所观察到的效应可能是重要的, 但是这时的同位素分馏非常小或者没有。这是因为分解出现在层与层之间, 即使 α_k 非常重要, 当最终整个层完全溶解时, 结果产生的同位素效应仍然趋于 0。在最近的研究工作中, Skidmore (2004) 研究了碳酸盐岩在分解过程中的同位素动力学效应。在初始阶段, 观察到同位素动力学效应高达 -17.4‰ , 然而这种效应随着时间逐渐减小, 在 6 ~ 24h 后消失 (Skidmore 等, 2004), 这说明稳态分解是逐层进行的。如果传递速率低于蒸发速率, 那么相同的效应可能出现在固体或液体蒸发过程中。Young (2000) 将这种现象量化为蒸发速率与表面分解的函数。

2.9 活化能的影响

如上面所提到的, 在自然条件下干酪根产生的甲烷或是实验中有机质

裂解产生的甲烷其同位素比在相应温度下由同位素动力学效应计算出来的同位素明显偏轻 (Galimov, 1973)。同时, 由单个化合物 (不同于干酪根的聚合物) 分解产生的甲烷的碳同位素是逐渐变重的, 与理论计算值一致 (Frank 和 Sackett, 1969; Rohrback, 1979)。最初, 作者试图用气体形成的机理来解释这个事实 (Galimov, 1973)。后来提出由不规则大分子物质如天然干酪根分解产生的产物可能是通过许多平行反应形成的, 因此应该由活化能束而不是单个化合物分解时的单个活化能来表征 (Galimov, 1974b)。

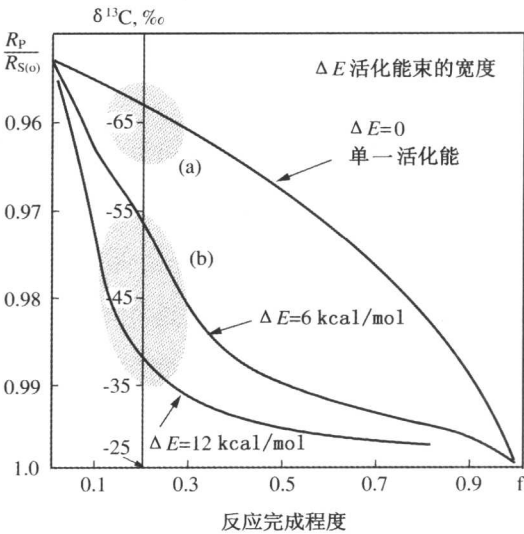


图 5 活化能束效应 (据 Galimov, 1974)
阴影部分 “a” 代表单个化合物分解实验中获得
的同位素值 (外推到 300K, Frank 和 Sackett, 1969;
Rohrback, 1979); 阴影部分 “b” 代表天然气的同位
素值

对于这个问题的理论分析表明在一系列平行反应中, 有效的同位素分馏是活化能分布宽度的函数, 而且实际上当涉及活化能束时, 同位素效应出现明显的下降 (图 5)。这解释了天然有机聚合物 (干酪根) 降解产物的同位素效应减少的原因, 特别是弄清了为什么油裂解产生甲烷的碳同位素轻于同温度下干酪根裂解产生的甲烷 (Galimov, 1973)。而且对于不同化学结构的物质来说, 活化能束的分布可能不同, 这解释了下面天然气形成的地球化学章节中提到的气体同位素地球化学的一些重要特征 (Galimov, 1988b)。

3 生物圈中同位素分馏

3.1 海洋和大气中的 CO₂

大气中包含约 $0.7 \times 10^{18} \text{g}$ 以 CO₂ 形式存在的碳; 海洋中包含 $35 \times 10^{18} \text{g}$ 主要以 HCO₃⁻ 形式存在的碳。大气和海洋中碳的交换遵循以下规律:



大气与海洋表面二氧化碳的周转时间是 5 ~ 8 年 (Bolin 等, 1979; Tans 等, 1993)。这个体系中同位素的分馏导致了碳酸盐岩中富集 ^{13}C 。实验中 HCO_3^- 的同位素比溶解的 CO_2 重 8‰ (Mook 等, 1974)。

现今大气中 CO_2 的碳同位素约为 -7.8‰ (Friedli 等, 1986), 海洋中 HCO_3^- 的碳同位素平均约为 -2‰ (Craig, 1953)。地球外空间的总碳包括大气、水圈、生物, 陆地与海洋沉积物表层的短期再循环碳的同位素约为 -3‰ (Galimov 等, 1975)。

同位素的生物分馏导致生物圈 ^{13}C 减少而大气圈—水圈体系中无机碳的同位素交换导致了沉积的碳酸盐岩中 ^{13}C 的富集 (图 6)。现今碳酸盐岩的碳同位素为 0‰ 左右。地球外空间的总有机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) 约为 -22‰ (Galimov, 1999)。因此, 有机碳与地球外空间的平均碳的总同位素分馏因子约为 19‰。

经过对大气中 CO_2 碳同位素的

50 年直接监测, 记录到 ^{13}C 逐渐减少了约 -1.3‰ (Keeling, 1961; Friedli 等, 1986)。在过去的几百年中 CO_2 的碳同位素变化数据可以通过树木的年轮进行研究 (Farmer 和 Baxter, 1974; Pearman 等, 1976; Galimov, 1976; Freyer, 1979; Sheu 等, 1996)。过去成千上百万年间 CO_2 含量及其同位素的演化目前可以由在南极和格陵兰岛冰盾钻探所获得的冰心内捕获的空气中的研究得知 (Barnola 等, 1987; Jouzel 等, 1996; Raynaud 等, 1996; Petit 等, 1999)。

海洋、郊区和工业区空气中的 CO_2 及其在季节和日常变化中的 CO_2 均不相

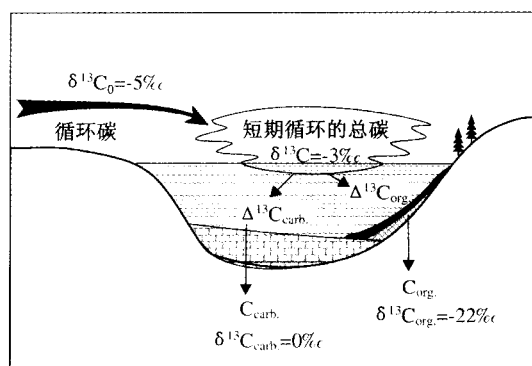


图 6 地球外空间的碳流量在稳态下的同位素平衡 (应用的是完全回流法分馏模型)