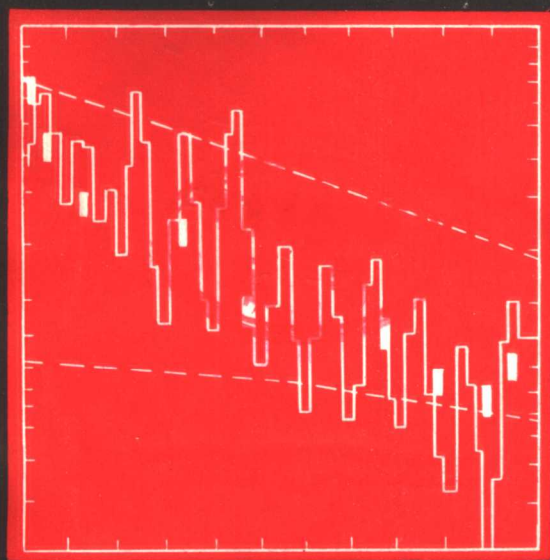


同位素地质学



地质出版社

同位素地质学

李桂如 译

夏 明 校

地质出版社

内 容 简 介

本书选译了第四届国际地质年代学, 宇宙年代学, 同位素地质学会议文集中美、日、法、西德, 澳, 加、新西兰等七国科学家提交大会的五十多篇论文, 内容涉及岩石、矿物、石油、热水等的氢、氧、碳、硫稳定同位素地质学, 稀有气体、锶、铅以及稀土元素同位素地球化学等方面。这些论文不仅反映了当前同位素在地质学科各个领域, 其中主要是成因岩石学, 矿物学, 矿床学, 火山学, 地热学以及板块构造等理论研究和资源的普查与勘探等方面日益广泛的应用, 同时还显示了同位素在地球科学的新领域, 即探索宇宙的奥秘和地球起源, 岩石圈(上地幔)的形成及演化中所起的极其重要的作用。因此本书对于从事上述诸方面的理论研究人员和实验技术人员是一部很有价值的参考资料。

同位素地质学

李桂如 译

夏 明 校

地质部书刊编辑室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张: $10^{3/4}$ ·字数: 243,000

1981年2月北京第一版·1981年2月北京第一次印刷

印数1—2,780册·定价1.80元

统一书号: 15038·新603

目 录

1. 国立黄石公园水中的氦.....	1
2. 在100℃至500℃和2000巴水压下蛇纹石和水之间 D/H 分馏因素的实验 研究; 天然蛇纹石 D/H 比值的含义	4
3. 石油和水之间的 D/H 同位素交换反应; 确定原油中 D/H 同位素比值的 一个决定性因素.....	7
4. 天然气中甲烷的氢同位素组分.....	10
5. 原油及其分馏物的氢同位素组分.....	13
6. 伊利诺州古生代岩石中天然气化学及其同位素组分.....	15
7. 大洋壳与海水之间的稳定同位素交换.....	19
8. 古地热区中的循环过程—— $\delta^{18}\text{O}$ 研究.....	24
9. 日本西南部老第三纪火山口的地热活动性(根据岩石的氧和氢同位素).....	26
10. 高温橄榄岩中的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 D/H 比值	28
11. DSDP 孔 51 中玄武岩的稳定同位素比值	29
12. 大洋拉班玄武岩、碱性玄武岩和超镁铁质岩块之间的氧同位素关系.....	30
13. 根据地幔含水硅酸盐的氢同位素比值研究地幔水.....	34
14. 矿物中的氧扩散和辉长质侵入体与循环大气水之间的 ^{18}O 交换模式.....	37
15. 上湖省太古代岩石的氧同位素地球化学.....	40
16. 南加利福尼亚和下加利福尼亚半岛山岩基的深成火成岩的氧同位素关系.....	42
17. 高岭石与水之间氧同位素分馏的实验研究.....	46
18. 变质作用中矿物组合与液相之间的氧同位素平衡和化学平衡.....	48
19. 燧石成岩过程中淡水的加入; 氧同位素和硼的 α 径迹图.....	50
20. 西澳大利亚太古代岩石的氧同位素组分(柯马蒂岩专题讨论)	52
21. 树轮中的氧-18: 古温度计或古比重计.....	55
22. 日本西南中国带白垩纪花岗质岩石的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 D/H 比值	58
23. 煤高温分解生成甲烷过程中的碳同位素效应.....	61
24. 下侏罗碳酸盐结核的 C、O 和 S 同位素研究	64
25. 美国南密苏里州某洞穴堆积的同位素研究.....	68
26. 东非更新世气候变迁的同位素, 地球化学和动物群证据.....	71
27. 某些洋底玄武岩和蛇纹岩中硫化物和硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 和浓度	74
28. 花岗伟晶岩的稳定同位素研究.....	77
29. 黄石公园热水中硫酸盐化学和同位素特征.....	79
30. 新西兰地热系统的硫酸盐—水和硫酸盐— H_2S 同位素测温计.....	82
31. 幔源闪石中的稀有气体.....	85
32. 金刚石中稀有气体的元素丰度和同位素组分.....	88

33. 根据慢源岩石和矿物判断岩石圈中稀有气体的状态.....	92
34. 大洋壳的氡同位素组分和硅铝壳—大气圈（从上地幔中）的形成模式.....	94
35. 深成火成岩中的惰性气体.....	97
36. 局部熔融期间常量元素和痕量元素的不平衡.....	101
37. 夏威夷奇劳埃现代熔岩中痕量元素丰度和 Sr 同位素组分	105
38. 加拉帕戈斯群岛同位素及 LIL 元素地球化学	108
39. 90-E 脊的成因——Sr 同位素和痕量元素证据	111
40. 弗得角岛和加那利 岛碱性熔岩中 Sr 同位素和痕量元素数据的成因岩石学含义.....	114
41. 日本岛弧火山岩的锶同位素和稀土元素.....	118
42. 安地斯山脉中部钙碱性熔岩的高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的起因	121
43. 利用锶同位素研究不同来源的沉积物：南极洲罗斯海.....	125
44. 斜长岩的成因：地球化学与同位素证据.....	128
45. 太古代地幔成分的不均一性——芬兰绿岩带证据.....	131
46. 二叠纪奥斯陆裂谷的 Nd 和 Sr 同位素研究	134
47. 佛蒙特州阿斯克特尼山杂岩的同生侵入体与包体之间的 Sr 同位素关系.....	137
48. 慢源岩石与矿物的 Nd 同位素和地幔演化	139
49. 蛇绿岩中的 Nd 和 Sr 系统.....	142
50. 造山二辉橄榄岩中的 Sr-Nd 系统	144
51. 金伯利岩中石榴石二辉橄榄岩岩块的 Sr, Nd 和 Pb 同位素系统	146
52. 从 Nd 和 Sr 同位素变化看地幔的化学不均一性结构	148
53. 年轻大陆火成岩的 Nd 和 Sr 同位素系统	151
54. 大洋和大陆地区下面的含水岩石圈的锶同位素地球化学.....	155
55. 蚀变大洋玄武岩中铀的交换：同位素证据.....	159

国立黄石公园水中的氚

F.J.皮尔生, Jr 和 A.H.楚兹得尔

对国立黄石公园局部的和区域的地下水系统了解得甚少,而公园的热泉和间歇泉正是这些地下水的显示。通常的地下水研究需要许多钻孔以便测量水位、进行抽水试验,而这并不适宜在公园内进行,甚至连热水流量也很少测量,因为这样做将破坏热泉和间歇泉周围易损的沉积物。在缺少普通水文资料的情况下,公园内热水和冷水的氚含量可用于推断补给热泉和间歇泉的地下水系统的某些状况。

氚(^3H)是放射性的,半衰期为12.3年,衰变生成氦-3。浓度用氚单位(Tu)表示,一个Tu相当于 $^3\text{H}/\text{H}=10^{-18}$,约每升3微微居里。虽然氚是由于宇宙射线同上部大气层相互作用而生成的,但现在水圈中的大部分氚是来自1953至1963年间进行的大气层热核试验。试验前公园内降水的氚含量约为10Tu。在1963年,即最后一次大规模大气层试验之后,公园地区的氚浓度则达到7000Tu,以后逐渐下降,至1977年的氚平均值仍大约为50Tu。

从地下水系统输出的氚含量与输入量、水在系统中的停留时间和水的类型有关。假如地下水以活塞式水流方式运动,则在水流中任意一点的氚含量(T)将与氚的输入量(T°)和水的搬运时间或年龄(t)有关,关系式为: $T = T^\circ e^{-\lambda t}$ 式中衰变常数 $\lambda = \ln 2 / \text{半衰期}$ 。

活塞式水流模式没有考虑地下水系统内水动力弥散混合作用,也未考虑到可能从许多地方方向系统输入的氚。混合很好的水储则与活塞水流模式完全不同,它有恒定的体积 V 和进水量(等于出水量) Q (每年):

$$\frac{dT}{dt} = T^\circ \frac{Q}{V} - T \frac{Q}{V} - \lambda T$$

式中 T , T° , λ 和 t 与上相同。这个水储的 t 时的氚含量将是该式从时间等于0到 t 的积分。体积与进水量或出水量之比是该系统的更新时间。Bol n和Rodhe (1973)曾指出,这个更新时间与离开水储的任一质点的平均搬运时间或平均年龄相同,他们倾向于采用“停留时间”这一术语。

图1是在活塞式水流系统中与在混合水储系统中的停留时间的氚含量之比较。输入量采用黄石公园降水中实测的月氚浓度,有时也根据公园的记录与盐湖城和加拿大渥太华等地长期降水的记录之间的相关关系进行计算。活塞式水流曲线反映大气圈中氚的变化,这种变化是由开始于1953年的各种热核试验引起的。另一条曲线指出停留时间很久的水储中氚含量增长的情况。这种增长情况是由于近来高氚流少量补给的结果。

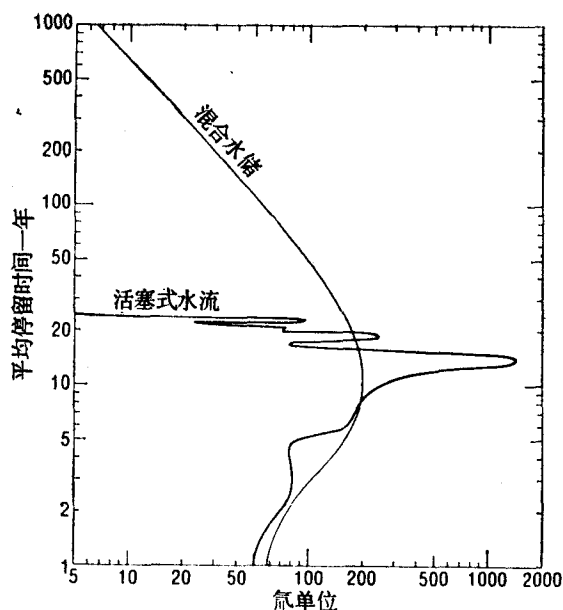


图 1 黄石公园中活塞式水流和混合很好的地下水系统的水的氚含量

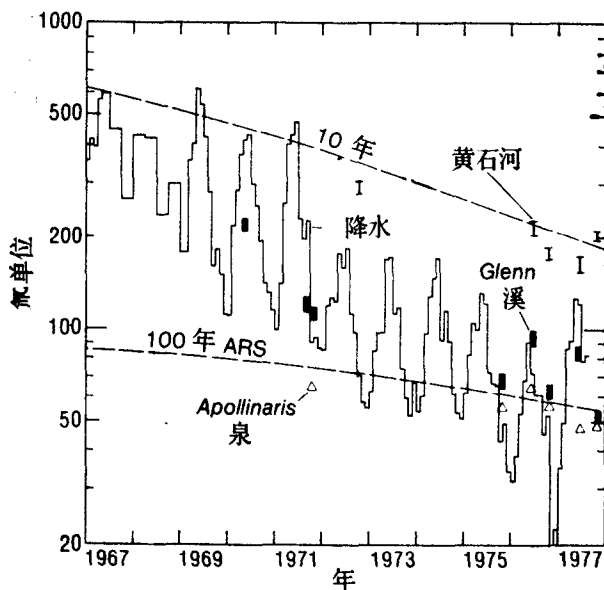


图 2 黄石公园的降水，混合水储和冷水中的氚

图 2 绘出一个小溪，一个具有大的天然水储（黄石湖）的大河和一个冷泉的测量结果，并指出月降水量和停留时间为 10 年和 100 年的混合得很好的水储中所预期的氚浓度。Glenn Creek 的氚随时间而变化，但接近于降水的氚值。由此可见，地表水流和受 Glenn Creek 排泄的地下水储合起来的停留时间一定很短（仅几个月）。

黄石河的氚显然高于同期的降水氚，1976 年它的氚含量为 200Tu，这相当于水储停留时间为 10 年的氚含量（图 1）。黄石河的氚含量随时间的变化也大约与这样一个水储一致。黄石湖就是它的天然水储。

Apollinaris 泉的氚在 1976 年约为 55Tu，这个值与当时的降水相同，或等于活塞式水流或混合的地下水停留一年或不到一年时间的氚含量（图 1）。55Tu 也是在混合水储中停留 100 年的氚含量。但根据 1975 至 1977 年仅有的数据即不能选择水流的类型，也不能判断它在补给 Apollinaris 的系统中的停留时间。1971 年水样的氚含量（图 2）比停留时间较短的活塞式水流或混合水储系统的预期值低。但晚些时候的样品形成的曲线接近于 100 年的混合系统的预期值。

分析的 37 个热水水样中，有 8 个样品的氚含量小于 0.5Tu（探测的最低极限值），16 个样品介于 0.5 至 5Tu 之间，13 个样品的氚含量大

于 5Tu。图 3 指出氚含量位于较高氚位置的 5Tu 的样品情况，对这些样品进行了数次测量。

由于 1976 年它们的氚含量介于 6 至 30Tu 之间，这些热水可能是全部来自停留时间为 200 年到 1000 年的混合水储（图 1）。但从图 3 中可以清楚地看出，热水中氚含量随时间减少的速度要比上述停留时间的水储中的氚含量减少的速度还要快。热水系统似乎是两种水的混合：一种是来自开放的混合很好而停留时间又较短的水储（可能是冷水，埋藏较

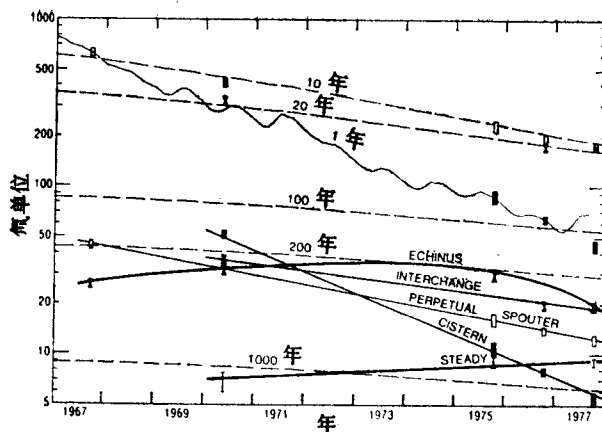


图 3 黄石公园的混合水储和热水中的氡

浅)，另一种含有很少或不含氡（可能是热水，埋藏较深）。

例如，Perpetual Spouter 的氡含量随时间的变化速率是 10 年水储预期的变化速率值。但 1976 年其氡含量只有 14Tu，而水储停留 10 年的氡含量不是 14Tu 而是 200Tu（图 1）。因此，Perpetual Spouter 应当是由 7% 的停留时间为 10 年的水储的水与 93% 的无氡水的混合水。同样，Cistern 含有 12% 的一年混合水和 88% 的无氡水，而 Interchange 含有 11% 的 20 年混合水和 89% 的无氡水。

用这些百分比可计算热水混合水储在取样时的氡含量。计算的值绘于图 3 的上半部。Interchange 和 Perpetual Spouter 与假设的停留时间的水储中计算的氡含量相当吻合，这表明无论是混合比例还是补给水储的水文地质系统在取样时间都没有发生明显的变化。这些热水在同样停留时间内的化学稳定性也支持这个假说。

Cistern 的点与一年水储的线之间吻合得较差，这可能是由于含氡水蓄的不典型变化之故，对于停留时间这样短的水储来说，这并不是预料不到的。也有可能是含氡水储与不含氡水储之间的混合比例变化的结果。Cistern 的化学性质随时间而异，但化学变化与氡变化之间的关系及其对混合比例改变的影响至今尚未完全弄清。

仅仅根据上面讨论过的简单模式还不能解释 Echinus 和 Steady 间歇泉中氡含量（图 3）随时间变化的关系。如果我们增加另外的混合作用或延迟混合作用与混合水到达地表之间的时间间隔，我们就可以得到各种各样的曲线。

参 考 文 献

- Bolin, Bert, and Rodhe, Henning. 1973. A note on the concepts of age distribution and transit time in natural reservoirs, Tellus v. 25. p. 58-62

在100°C至500°C和2000巴水压下蛇纹石和水 之间D/H分馏因素的实验研究；天然 蛇纹石D/H比值的含义

H.坂井 M.管见

将市场上购买的斜纤维蛇纹石石棉粉碎成200目。称约100毫克岩粉($\delta D = -136.4\%$)和约200毫克具有三种不同D/H比值(+219.9, -46.8和-171.1‰SMOW)的水,一同放入外径为2.8毫米,长60毫米的银管中。将三个盛有不同D/H值水的管子放在冷的密封压力容器内,在预计温度和2000巴水压下加热。经过合适的反应时间后用下述方法对水和蛇纹石进行D/H比值的分析。平衡分馏因素按Notrop和Clayton(1966)的方法计算。将反应期间失重大于1毫克的银管废弃不用,其余的银管在真空下保存30分钟,再将失重大于0.1毫克的银管丢弃。

水的D/H比值的测量采用传统的铀-还原技术。蛇纹石样品在空气中干燥一昼夜,然后在真空中加热2小时以除去被吸收的水分。炉温升到900°C,保持30分钟。将在200°C以上放出的全部水都当做结构水收集起来,然后用铀-还原技术测量其D/H比值。结构水的量是根据所得氢的体积计算出来的。整个去水过程前后的重量差通常占样品重量的20%,比纯蛇纹石所预料的值还要多7%左右。在一次实验中对200°C以下放出的全部水的量和D/H比值进行了测定。我们得到样品的失重为7.3%,D/H比值是-79.5%,我们认为这是被吸收在石棉中的水。实验表明,在200°C下将样品抽真空2小时可除去全部被吸收的水份。

本文中报导的D/H比值是相对于国际原子能委员会(IAEA)的SMOW。测量的重现性和精度对于水和蛇纹石都是 $\pm 3\%$ 。另一个IAEA标准水,NBS-1A的分析结果是-181.5‰,正好符合IAEA所收集的其它结果(Gonfiantini, 1977)。

表1汇总了实验的条件和所得结果。在分馏因素的计算中,利用前面提到过的D/H比值和水量对原始水的D/H比值进行了石棉粉中吸附水的校正。

图1中绘出了平衡分馏因素与绝对温度倒数之关系。实线是用最小二乘法处理数据所得,方程式表示如下:

$$1000\ln \alpha = 2.75 \times \frac{10^7}{T^2} - 7.69 \times \frac{10^4}{T} + 40.8 \quad (1)$$

式中T和 α 是绝对温度和平衡分馏因素。从方程式(1)中得到的数据的标准偏差是 $\pm 6.1\%$ 。Suzuoki和Epstein(1976)在400°C下测得的平均分馏为-20‰,这是以前对蛇纹石-水系统可进行的唯一的一次测量。我们在400°C下测得的结果与上面列举的在误差范围以内是一致的。

图1中的虚线是根据 Wenner 和 Taylor (1923) 估算的经验分馏值绘制的。他们的估算是以 Suzuoki 和 Epstein (1976) 在 400℃ 下的数据点和可靠的天然蛇纹石以及推想为蛇纹石化作用的流体的 D/H 比值为基础。与这些结果相反, 我们的数据指出, “回返” 温度大于 210℃ 时的分馏值变为大于 1。在许多硅酸盐-水系统中, 在低温时矿物-水的氧同位素分馏值大于 1, 但随着温度的增加分馏值降低, 在一定温度下越过 1 的线。然后随着温度进一步升高, 氧同位素分馏值重又接近于 1。这类“回返”之所以发生是因为随着温度的增加, 水的 OH 的高振动频率使水的对比配分函数比 (r, p, f, r) 的降低比硅酸盐的更慢。蛇纹石与此类似, OH 离子处于蛇纹石晶体场的影响之下, 离子在晶体场中的振动和受限制的旋转运动需要克服低温下液态水分子间的相互作用, 并将使蛇纹石富集氘。但随着温度的增加, 这些低频振动的影响将减少, 其减少的速度与液态水分子间相互作用的影响的减少相比要快得多, 这样就可以解释在 210℃ 时的“回返”现象了。

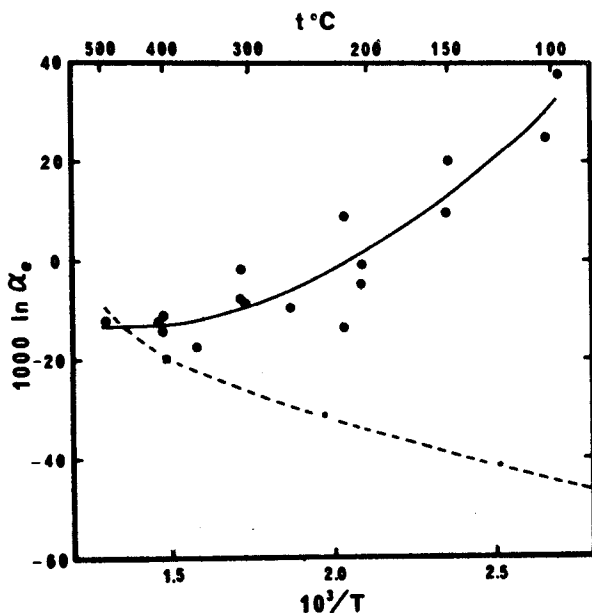


图 1 蛇纹石与水之间的实验分馏值。虚线是 Wenner 和 Taylor (1973) 的经验分馏值。实线是用最小二乘法处理的数据, 以文中的方程式(1)表示

Wenner 和 Taylor (1973) 指出大陆蛇纹岩的 D/H 比值较当地大气水的约低 40—60%。因此, 看来在纬度和 δD 之间存在着相关关系。我们发现这种关系可以解释日本的蛇纹岩。依照 Wenner 和 Taylor (1973) 的经验分馏因素, 纬度— δD 之间的关系可用这样的假设来解释: 大陆蛇纹岩是在相对高的水/岩比值条件下由于当地大气热水所引起的超镁铁质岩石的平衡蛇纹石化而形成的。但现在所得的结果表明, 在温度低于 500℃ 和高于 100℃ 时没有一个蛇纹石能比热水轻 18%。在推想的蛇纹石化温度下 (100—200℃) 蛇纹石应当比热水更富 D。因此这些结果对于解释纬度— δD 之关系, 需要假设另外一些机理。

如果在蛇纹石化中轻水优先被用尽, 后来又未发生交换, 那么这种纬度— δD 关系应当看作是在高水/岩比值下动力蛇纹石化的结果。我们在 200℃ 下进行的初步实验表明, 存

在着预期的大小和方向的动力同位素效应。但是不可能提出任何行之有效的方法以防止因后来的交换引起的动力同位素效应。在超镁铁质岩石蛇纹石化中普遍存在的碱质环境并不能降低交换速率。

蛇纹石—纤蛇纹石的大洋蛇纹岩的 D/H 也比海水低 40—60‰ (Wenner and Taylor, 1973)。这些结果提出, 大洋蛇纹岩有两种可能的成因: (1) 海水引起的超镁铁质岩石的动力蛇纹石化, 这种蛇纹石化发生在大洋壳的较浅部位; (2) 由于上地幔水 (—70‰) 和海水以 3:1 的混合所引起的平衡蛇纹石化, 这种蛇纹石化发生在较深部位。

参 考 文 献

- Gonfiantini, R., 1977, Consultant's meeting on stable isotope standards and intercalibration in hydrology and in geochemistry, International Atomic Energy agency, IAEA 77-3977.
- Suzuoki, T., and Epstein, S., 1976, Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water, *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 40, p. 1299.
- Northrop, D. A., and Clayton, R. N., 1966, Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite, *Journal of Geology*, v. 74, p. 174.
- Wenner, D. B., and Taylor, H. P., Jr., 1973, Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes, *American Journal of Science*, v. 273, p. 207.

石油和水之间的D/H同位素交换反应: 确定原油中D/H同位素比值的一个决定性因素

M. 考 埃 普

无催化的 D/H 同位素交换反应实验是在 Louisiana 上更新世石油, 用色谱分离的组分[饱和碳氢化物 (SHC; 62%), 芳香族碳氢化物 (AHC; 21%) 和含 NSO^① 的化合物 (NSO; 11%)], 以及 D₂O 或富 D 水之间进行的。为了便于对比还详细地研究了低分子和纯碳氢化物 (PHC, Merck P. A. 质; n-乙烷, 环乙烷和甲苯, Messer Gr. esheim 99.995 体积百分数; 甲烷)。

反应物密封在高真空的派利克斯 (Pyrex) 管内 (甲烷则采用不锈钢筒做为反应室)。反应温度为 200℃ 和 240℃, 反应时间在 25 到 2000 小时范围内。在样品加热处理后用少量自来水反复冲洗来定量地除去 D₂O。

有机质是在一个专门的真空系统内制备的, 采用了众所周知的氧化和还原过程的先进方法, 在 VG-M602 型质谱计上进行了精确的质谱分析。有机质中的 D 含量的可探测量低达 5×10^{-5} 原子百分数。全部交换反应的水-碳氢的浓度-D 差是一级微分。

$$\frac{dC_{D_1HC}}{dt} = K(C_{D_1H_2O} - C_{D_1HC}) \quad (1)$$

甲烷, n-乙烷, 环乙烷和甲苯很相似, 并具有很慢的反应速率; 反应速率 K 值在 200℃ 时的范围是 10^{-6} 到 10^{-5} 年⁻¹, 在 240℃ 时似乎要快一个数量级。

正如所预料的那样, 计算的活化能 ($\sim 140-200$ 千焦耳克分子⁻¹) 是处于 C-H 键的结合能 (~ 400 千焦耳克分子⁻¹) 与金属催化的 D/H 同位素交换反应的活化能 (60 和 140 千焦耳克分子⁻¹) 之间 (Metcalf 和 Vickers 1973)。从刚提到的数据看出, 当 $T = 100^\circ\text{C}$ (典型的油储温度) 时, 反应速率常数 K_{100} 的变化是从 10^{-11} 到 10^{-10} 年⁻¹。这意味着, 在自然条件下, 对于 100℃ 时的无催化交换反应来说, 在低分子 PHC 的 D 中在小于 10^8 年内不能指望得到可测出的 δD 偏离。

更新世石油在 200℃ 时要比 PHC 大 10^4 倍。对于石油整体的交换作用来说, 与含有 NSO 各组分的交换是一个决定性因素。这些化合物的反应速率常数 K 在 200℃ 时达到 6×10^{-1} 年⁻¹, 在 240℃ 时为 3 年⁻¹; NSO 在 D 浓度方面的最大实验增长量为 1.5 原子百分数。目前还不知道, 是否这就是易交换的 H 原子总量并与“不能交换的” H 原子之间有一个不能改变的界限。在 200℃ 时 AHC 的反应速率常数大约是 4×10^{-3} 年⁻¹, SHC 为 10^{-4} 年⁻¹。后一个数字比 PHC 大 10 倍。这可能是由于 C-H 键力随分子重量的增加而减弱造成的。

① 指不饱和石油——译者。

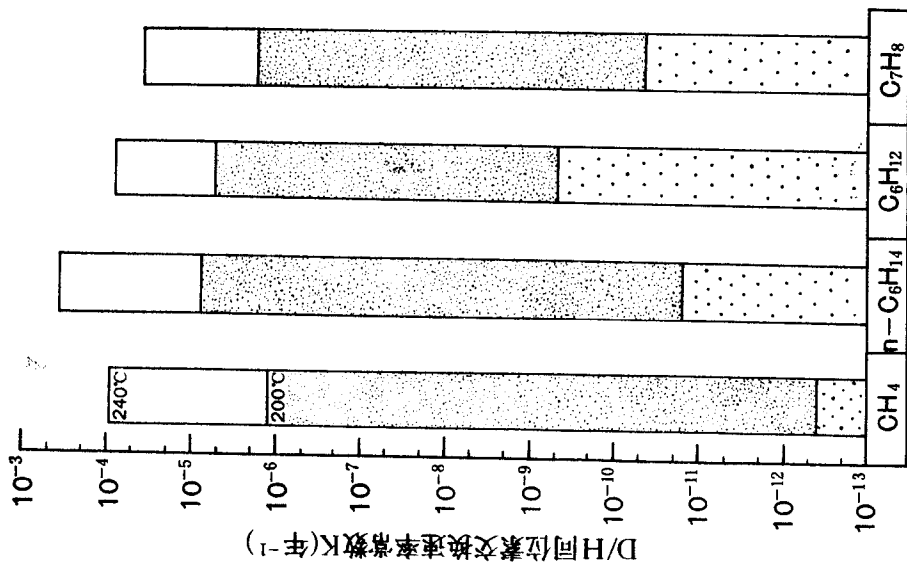


图 1 甲烷, n-乙烷, 环乙烷和甲苯在三个温度下的 D/H 同位素交换速率常数的比较。280°C 和 240°C 的速率常数是实验所得, 100°C 的是计算的。100°C 和 240°C 的甲烷数值是利用 Watt 等人 (1966) 所得之 D_2/CH_4 热交换的活化能估算出来的

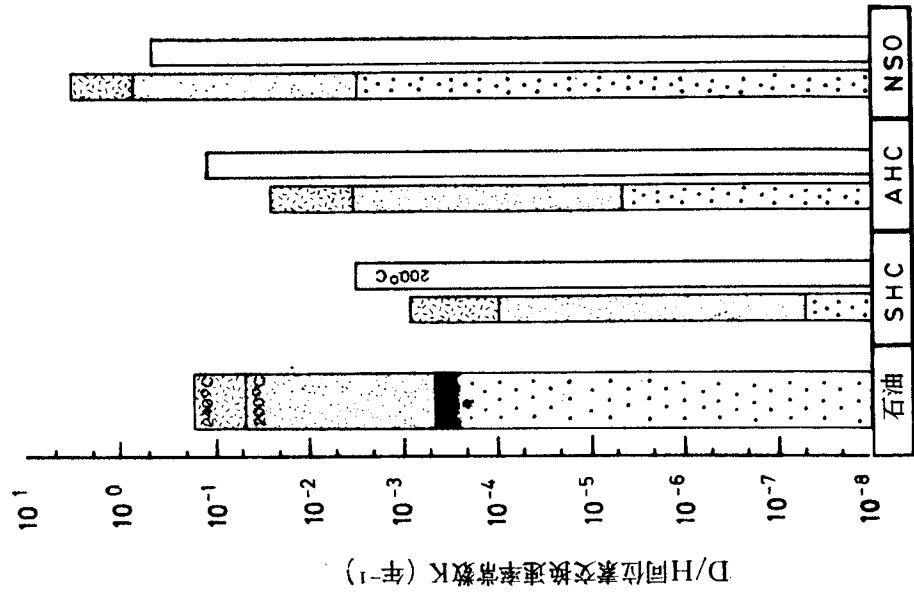


图 2 更新世石油, 其分离组分和 D_2O 或富 D 水之间的 D/H 同位素交换的反应速率常数 (rrc)。200°C 和 240°C 是实验的, 100°C 是计算的。柱状图对: 左边是分离组分的 rrc 的比较; 右边是石油内各组分的 rrc。石油的分离是在交换反应之后

在 200℃ 时计算的交换速率之比是: $\text{SHC}:\text{AHC}:\text{NSO}=1:30:3500$ 。如同 PHC 的情况一样, 活化能是 $E_{\text{石油}}=70$ 千焦耳克分子⁻¹; $E_{\text{SHC}}=110$ 千焦耳克分子⁻¹; $E_{\text{AHC}}=100$ 千焦耳克分子⁻¹。100℃ 时反应速率常数的计算是基于这样一种认识, 即对于这些复杂组分来说, 不存在相同的活化能。NSO 在 100℃ 的速率常数比 PHC 的计算值要大 10 个数量级, 这是由于在 200℃ 时的反应速率快和活化能小的缘故。这可以从图 1 和图 2 的比较之中看到。

根据交换反应方程的积分形式, 我们估算, NSO 的可交换的 H 原子与共生水之间的同位素平衡应当在数千年内达到。

$$C_{\text{D}_1\text{HC}} = (C_{\text{D}_1\text{O}} - C_{\text{D}_1\text{ex}}) C^{-k_1} + C_{\text{D}_1\text{ex}} \quad (2)$$

SHC 平衡约需 10⁸ 年。这就将使这些不同组分的 D/H 比值之间产生明显差异, 因而可以成为评价受温度和时间影响的石油形成过程的某些方面的工具。

遗憾的是, 分馏也将产生附加的 D/H 偏离。杂原子的遗失导致 NSO 部分地转变为 AHC 和 SHC, 致使 AHC 和 SHC 在石油内的交换加快了 30 倍。图 2 用柱状图对表示了这种效应。为了解释这种现象要求进行下一步的研究。

参 考 文 献

- Biegeleisen, J., Perlman, M. L., Prosser, H. C.; *Anal. Chem.* 24, 1356 (1952).
 Birkenfeld, H., Haase, G., Zahn, H.; "Massenspektrometrische Isotopenanalyse"—Berlin 1969.
 Ehrenberger, F., Gorbach, S.; "Methoden der organischen Elementar-und Spurenanalyse"—Weinheim/Germany 1973.
 Metcalfe, A., Vickers, D. E.; *J. Catal.* 30, 250 (1973).
 Figure 2. —Reaction rate constants (rrc) for D/H isotopic exchange between a Pleistocene oil, its fractions, and D₂O or D-enriched water. 200. and 240℃, experimental; 100℃, calculated. Paired columns; left part, comparison of rrc for separated fractions; right part, rrc for fractions in oil. Separation of oil after exchange reaction.

天然气中甲烷的氢同位素组分

M. 斯考尔

甲烷的氘含量在自然界中的变化研究得还很不够,而这种变化对于了解甲烷在自然界中生成的化学及生物学过程可能是很有意义的。为此我们收集了将近 150 个各种成因的天然气样品,分离出甲烷并分析了其 D/H 比值。本报告将 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 包括进去是因为天然气中甲烷的碳同位素变化研究得比较好的缘故 (Fuex, 1977; Stahl, 1977)。对工作程序也有过详细描述 (Kopp[考普], 1978)。结果以常用的 δ 值表示:

$$\delta D = \frac{R_{\text{(样品)}} - R_{\text{(标准)}}}{R_{\text{(标准)}}} \times 1000 \text{ (千分之一)}$$

氢和碳的标准分别是 SMOW^① 和 PDB^②。结果概略地绘于图1,其中包括已公布的数据 (Nakai and others, 1974; Lyon, 1974; Schoell, 1977)。根据 δD 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的关系可分出下列几组,现分别讨论之:

冰碛沼气: 这些气体 (图 1 中的 1 组) 是陆相生物成因的,其 δD 值的变化接近于 50‰。这些气体的 D/H 比值与环境水的 D/H 比值的相关关系大体上与日本的生物成因的天然气相似 (Nakai and others, 1974)。少数气体给出下列关系式:

$$\delta D_{\text{CH}_4} = \delta D_{\text{H}_2\text{O}} - 180$$

还不知道这个关系式是否本来就是生物成因的甲烷与水之间的基本关系式。用未经处理的污物与含氘的水进行的初步实验显示了下面的关系式:

$$\delta D_{\text{CH}_4} = 0.4 \delta D_{\text{H}_2\text{O}} - 312$$

因此甲烷和环境水的 D 含量之间的任何正相关系都表明甲烷是生物成因的,因为生物成因气体中 D 含量的变化是与 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 同位素平衡有关的^③。

亚阿尔卑斯盆地的天然气: 这一组气体 (图 1 中的 2.1) 是取自德国南部 Mollase 盆地 (Schoell, 1977) 和意大利北部 Po 谷的 (Schoell and Neglia, 未公布的数据)。两个地区的 D/H 和 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值都很相似并且接近于海洋环境的年轻的生物成因的气体 (Lyon, 1974)。德国南部 Mollasse 盆地晚第三纪一些天然气中的甲烷和共生水的 D/H 同位素比值之间也显示出一种相关关系。因此认为图 1 中 2 组的气体可能是生物成因的。有的文献 (Schoell, 1977) 认为年轻的沉积盆地之所以贫 ^{13}C 应当归因于碳在湿沉积物中迁移时 ^{13}C 同位素发生分馏 (Silverman, 1976; S. Neglia, 口头通知, 1967)。但是这些气体中的 D/H 分馏却说明它们是生物成因的。

① 标准平均海水——译者。

② 芝加哥的 PDB 标准,即南卡罗莱纳州白垩系皮狄组的美洲拟箭石。

③ 原文为 CH 可能有误——译者。

④ 原文可能有错——译者。

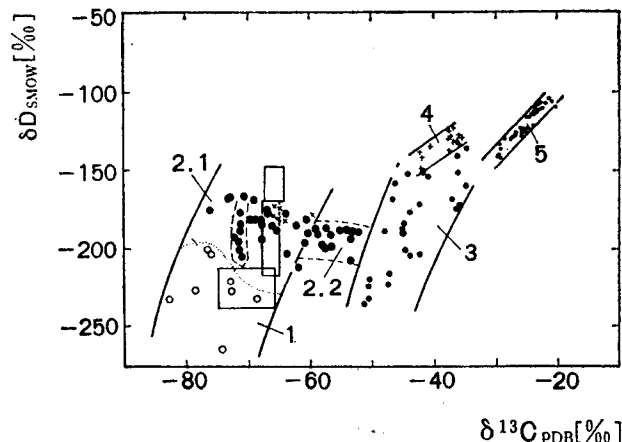


图 1 天然气中甲烷的 D/H 和 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值。数字表示文内讨论的各组。方框圈出了日本天然气的同位素变化范围 (Nakai and others (等), 1974)。X, Carioco 海沟的细菌甲烷数据 (Iyoh, 1974), 虚线区内的 2.1 组是甲烷和共生水的 D/H 比值有着确实关系的那些气体的数据

还有一些天然气 (图 1 中的 2.2 组) 最初产于第三纪盆地的底不整合面上并以非生物成因甲烷的相对高的含量为特征。这表明这些天然气可能是热催化气体与生物成因气体的混合产物。

与石油紧密共生的天然气: 这些气体 (图 1 中的 3 组) 取自不同地区 (北海, 北部德国, 南部德国和北意大利) 的中生代源岩。甚至在地理上很小的地区内 (南部德国) D/H 变化也非常大 (δD : -140 到 -230‰)。具有高 C_{2+} 含量的气体往往是贫氘和碳-13 的。有些地区的 D/H 分馏没有什么规律, 目前研究得也不够。对于源岩中发生的各种过程, 如混合, 迁移或热催化反应期间的动力分馏效应等应当予以考虑, 并在室内模拟实验中进行观察。

海相源岩中的天然气: 这些气体 (图 1 中的 4 组) 取自德克萨斯 DeLawar 和 Valverde 盆地。源岩的 ^{13}C 含量和成熟度之间存在着一定关系 (Stahl and Carey [喀瑞], 1975)。D/H 比值变化于 -120 和 -170‰ 之间。 $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD 值之间存在着不明显的相关关系。

陆源岩石中的天然气: 该组 (图 1 中的 5 组) 以产于上石炭煤层的德国西北部古生代天然气为代表。这些气体最富氘, 其 D/H 比值处于 -105 到 -145‰ 范围内; δD 与 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈正相关关系: ($\delta\text{D} = 4.3\delta^{13}\text{C} - 14$)。根据热催化气体的 ^{13}C 含量 (Stahl, 1975) 可以区分海相和陆相源岩。但是比较一下 4 组和 5 组 (图 1) 就可以看出, 根据气体的 D/H 变化并不能区分源岩的类型。

引起 4 组和 5 组气体中 D/H 变化的下列机制值得考虑: (1) CH_4 生成期间的键能与原先分子的键能有差别, 原先分子的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD 值存在着相关关系; (2) C_{2+} 分子是富 D 的, 可能有助于甲烷的生成; (3) $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 在 200℃ 左右达到平衡。假如共生水的温度推断为 200℃ 和 D/H 比值为 -40‰, 则一些最富 D 的气体中的甲烷 D 浓度可能接近于 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 平衡值。要确定那一种机制是正确的还需要进行更多的工作。

参 考 文 献

- Craig, H., 1957, *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 12, p. 133.
- _____, 1961, *Science*, v. 133, p. 1833—1834.
- Fuex, A. N., 1977, The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 7, p. 155—188.
- Köpp, M., 1978, Unpub. Rep. Bundesanstalt für Geowissenschaften, Archiv no. 79, 894 p. 134—176.
- Lyon, G. L., 1974, in, *Natural Gases in marine sediments*, Kaplan, I. R., ed., Plenum Press, p. 91—97.
- Nakai, N., Yoshida, Y., Ando, N., 1974, *Chikyakaga KU (Geochemistry)* no. 1, p. 7—8.
- Sackett, W. M., Unpubl. Rep. Bundesanstalt für Geowissenschaften, Hannover, Archiv no. 79—894.
- Schoell, M., 1977, *Erdoel Erdgas Zeitschrift*, v. 93, p. 311—322.
- Silverman, S. R., 1976, *American Chemical Society Petrol Chem Division Preprints*, 21, 3, 416.
- Stahl, W. J., 1975, *Erdöl und Kohl: Erdgas Petrochemie*, v. 28, p. 188—191.
- _____, 1977, Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration: *Chemical Geology*, v. 20, p. 121—149.
- Stahl, W. J., and Carey, B. D., 1975, *Chemical Geology*, V. 16, P. 257—267.