

碳同位素地质学 概 论

陈锦石 陈文正 编著

12

13

地 质 出 版 社

碳同位素地质学概论

陈锦石 陈文正 编著

地质出版社

碳同位素地质学概论

陈锦石 陈文正 编著

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑：毕庶礼

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·全国新华书店经售

开本：850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张：5 $\frac{1}{8}$ 字数：132,000

1983年6月北京第一版·1983年6月北京第一次印刷

印数：1—3,108册 定价：1.00元

统一书号：15038·新956

前 言

本世纪三十年代，英国 Holmes 创造性地提出了用元素的稳定同位素研究地质问题的建议。1932年，他建议用钙同位素组成的可能变化研究岩石的成因；1937—1938年，尝试用铅同位素组成的变化追索铅矿石的成因，从而为地质科学开拓了一个新的研究领域。

第二次世界大战后，Urey (1947) 和 Nier (1947) 分别为稳定同位素在地质学中的应用提供了理论基础和质谱分析技术，为这一新研究领域的发展铺平了道路。此后，它以前所未有的速度发展起来，逐渐形成一门新的地质学科——稳定同位素地质学或稳定同位素地球化学。如今，它像一朵绚丽的鲜花在国际地质科学园地里绽放着异彩。

在我国地质学界，十几年前，了解稳定同位素地质学的人还为数甚少。最近几年，稳定同位素地质学，尤其是在研究矿床时使用稳定同位素，日益受到我国广大地质工作者的重视。很多地质机构先后建立起或准备建立稳定同位素分析实验室。不少地质矿产工作者尝试用稳定同位素研究某些矿床的物质来源、成矿条件，探讨新的矿床分类。如果说，近年来在我国地质学界兴起了一个不小的研究稳定同位素的热潮，恐怕不算过份。

在这种形势下，介绍一些稳定同位素地质学的基本知识、研究方法、分析技术和应用，是符合广大地质工作者的愿望的。

迄今，已有二十多种元素做过稳定同位素研究。它们是氢、碳、氧、硫、锶、铅、氦、锂、铍、硅、镁、硼、铝、磷、氯、钙、氟、氮等。其中，前七个元素研究得较为深入，在地质学中的应用颇广，而碳是最重要的元素之一。

本书主要介绍的是碳同位素在自然界中的分布及规律和在地

质学中的应用。近十几年，国外碳同位素地质学研究异常活跃，每年发表的有关文献甚丰。由于时间和学识有限，笔者不可能把现有的大量研究成果包罗无遗，而只能对其中最主要方面的最重要的内容加以概括阐述。

全书共分十一章。第一、二、三章介绍碳同位素地质学的基础知识、工作方法和分析技术，重点则放在第四章至第十一章。这一部分主要阐述国内、外关于自然界中碳同位素的分布、演变及其规律的重要研究结果；同时，也包括碳同位素在地质学中的某些应用。

书中第三、九、十各章由陈文正撰写，其他各章系陈锦石撰写的。这是国内出版的第一本论述碳同位素地质学的小书，难免有不妥乃至错误之处，望广大读者批评。

作 者

一九八二年五月于北京

目 录

第一章 绪 言	1
第一节 有关同位素的一些概念	1
第二节 有关碳同位素的基础知识	2
第三节 碳同位素地质学发展简况	5
第二章 碳同位素分馏	7
第一节 同位素的物理化学性质	7
第二节 同位素效应	8
第三节 碳同位素分馏	11
第三章 碳同位素分析方法	15
第一节 样品制备	15
第二节 质谱分析	20
第三节 样品采集	24
第四章 宇宙物质的碳同位素	27
第一节 陨 石	27
第二节 月球及其他星球	33
第五章 火成岩的碳同位素	35
第一节 分散碳	35
第二节 火山及地热温泉的含碳气体	36
第三节 碳酸岩	40
第四节 金刚石和石墨	42
第五节 方柱石	46
第六节 关于“初生”碳的讨论	46
第六章 现代大气圈的碳同位素	48
第七章 现代生物的碳同位素	54
第一节 植 物	55

第二节 动物.....	58
第八章 现代水圈的碳同位素.....	65
第九章 碳酸盐岩的碳同位素.....	75
第一节 碳酸盐岩的沉积环境.....	75
第二节 白云岩的成因.....	82
第三节 关于“年代”效应.....	83
第十章 煤、石油和天然气的碳同位素.....	88
第一节 煤.....	88
第二节 油气形成机理.....	90
第三节 石油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布和分类.....	93
第四节 油源对比.....	100
第五节 天然气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布和分类.....	112
第六节 气源对比.....	117
第七节 成熟度.....	122
第八节 油气运移对碳同位素组成的影响.....	126
第十一章 前寒武纪的碳同位素.....	130
第一节 碳酸盐碳.....	131
第二节 有机碳.....	136
第三节 碳酸盐碳和有机碳间的同位素分馏.....	141
第四节 最古老地层中的碳.....	143
参考文献.....	148

第一章 绪 言

第一节 有关同位素的一些概念

大家知道，原子由原子核和核外电子组成。原子核包含质子和中子。质子带正电荷，中子不带电荷。因质子和中子组成原子核，故统称为核子。一个原子核内质子的数目叫质子数或核电荷数或原子序数，以 Z 代表。它与核外围绕轨道运动的电子数目相等。核内的中子数目称为中子数，以 N 代表。一个核内核子的总数，即质子和中子数目的总和称质量数或核子数，以 A 代表。

同位素是原子核内质子数相同而中子数不同的原子。“同位素”一词来自希腊文，表示同等位置的意思。在这里指的是：同位素在元素周期表中占据同一位置。

同位素的表示方法：

(1) 国际上惯用的表示方法是在化学元素符号的左上角用阿拉伯数字表示同位素的质量数(A)，而在左下角用阿拉伯数字表示同位素的质子数(Z)；一般情况下，常省略左下角的质子数。例如， $^{12}_6\text{C}$ 和 $^{13}_6\text{C}$ 是核内具有6个质子和6个中子的碳同位素。

(2) 以往，国内的表示方法，一般在元素符号的右上角用阿拉伯数字表示同位素的质量数(A)，如 C^{12} 。现在均按国际惯例方式表示，如 ^{12}C 。

同位素分为不稳定的或放射性同位素和稳定同位素两种。自发地进行核蜕变的同位素是放射性同位素。不能自发地发生核蜕变或核蜕变的半衰期极长，目前拥有的仪器尚检测不到核蜕变的同位素叫稳定同位素。迄今，已发现大约三百种稳定同位素和二千种左右的放射性同位素。

在原子序数从1（氢）到83（铋）的系列中，有二十一个元素是纯元素，即只有一种同位素；其他元素都由两种以上的同位素组成。对一些元素，几个同位素所占的比例差别不大，如 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 在铜原子中分别占69%和31%；但在大多数情况下，是一种同位素占绝对多数，其他同位素所占比例甚微，如碳原子中 ^{12}C 约占99%，而 ^{13}C 只占1.1%左右。一种同位素在元素中以原子百分比表示的含量叫做该同位素的丰度。

一个元素的诸稳定同位素之间的差别首先是质量差别。通常，把质量数大的同位素叫做重同位素，如 ^{13}C ；把质量数小的同位素叫做轻同位素，如 ^{12}C 。

第二节 有关碳同位素的基础知识

碳是元素周期表中第IV族的一个成员。原子量为12.011。原子序数为6。碳原子的外电子层有四个电子。由于它得到电子和失去电子的趋势都是最小的，所以形成众多的共价化合物——有机化合物。这就决定了碳成为组成生命的重要元素之一。碳原子外层电子构型为： $2\text{S}^2\text{P}^2$ 。当一对S价电子处于稳定状态时，化合作用只包括两个P电子，则产生+2价；如果包括全部SP电子，则为+4价。

碳在自然界中是一种很重要的元素。它在宇宙间是很丰富的，其含量（以丰度的对数表示）为8.60（H为12.00）。在地球内的含量虽然远不及宇宙空间，但分布极为广泛，在整个地质历史中起着极为重要的作用。在地壳内，碳的含量不高，平均为0.023%（按重量）；但存在于动物和植物界的量却很可观，其化合物种类之多远超过所有其他元素的化合物。

碳在自然界中以金刚石、石墨两种单质出现，在煤炭中以无定形碳存在，还以多种化合物形式出现。最主要的化合物有：氧化物、碳酸和碳酸盐、卤化物、碳氢化合物等。

碳有两个稳定同位素： ^{12}C 和 ^{13}C ，其丰度分别为98.87—

98.98%和1.02—1.13%。

碳同位素组成的表示方法有二：

(1) $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 或 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值，即 ^{13}C 和 ^{12}C 丰度的比值。

(2) δ -值，即样品与被选作“标准”的样品（或简称“标准”）的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 相比的千分偏差值，以 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)表示。其代表式为：

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样品}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000$$

当 δ -值为正值时，表示样品比“标准”富集重同位素 ^{13}C ；为负值时，表示样品比“标准”富集轻同位素 ^{12}C 。目前，国际文献中几乎全部用 δ -值。

“标准”样品一般有两种情况：

(1) 工作标准或实验室标准。它是各实验室进行日常碳同位素组成测定时用的“标准”。

(2) 国际标准。为了便于国际上各实验室相互比较碳同位素分析结果而选择的国际通用“标准”样品。

国际各实验室使用过的“标准”样品有下列几种，其碳同位素组成亦列于下表。

表1

名 称	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$
PDB	88.99	1123.72	0
尼尔-索伦霍芬石灰岩	89.05	1123.00	-0.64
NBS①-石灰岩, No.20	89.08	1122.53	-1.06
惠灵顿标准		1121.84	-1.67
斯德哥尔摩标准		1121.12	-10.32
NBS-石墨, No.21		1092.49	-27.79②
NBS-石油, No.22			-29.4
NBS-草酸			-19.3

①NBS 系美国国家标准局(U. S. National Bureau of Standard)的缩写。

②这一数值在Hoefs第二版《稳定同位素地球化学》(1980)一书中为-21.8。经查证，应为-27.79。

表中PDB是美国南卡罗莱纳州晚白垩世皮狄组 (Peedee formation) 所产箭石化石 (*Belemnitella americana*) 方解石壳的碳, 因被选作国际“标准”, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值定为0‰。可是, 这一“标准”很快就要用光了。尼尔-索仑霍芬石灰岩是西德巴伐利亚州索仑霍芬地区侏罗纪的石印石灰岩。NBS-石灰岩 No. 20 也是索仑霍芬石灰岩, 但其碳同位素组成与尼尔-索仑霍芬石灰岩略有差别。有人提到, 该样品不适于作“标准”用, 因为它的碳同位素组成不均一。惠灵顿标准是新西兰的Te Kuiti石灰岩。斯德哥尔摩标准是碳酸钡化学试剂。此外, NBS-18 (碳酸岩) 和 NBS-19 (海相石灰岩) 最近已开始使用, 但尚未确定最佳 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

当用工作标准测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在国际上进行比较时, 需换算成以PDB为“标准”的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 其换算公式为:

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{样品-PDB})} (\text{‰}) = \delta^{13}\text{C}_{(\text{样品-工作标准})} \delta^{13}\text{C}_{(\text{工作标准-PDB})} + 10^{-3} \delta^{13}\text{C}_{(\text{样品-工作标准})} \cdot \delta^{13}\text{C}_{(\text{工作标准-PDB})}$$

(据Craig, 1957)

自然界中, 碳同位素组成的变化范围超过 100‰ (除陨石碳

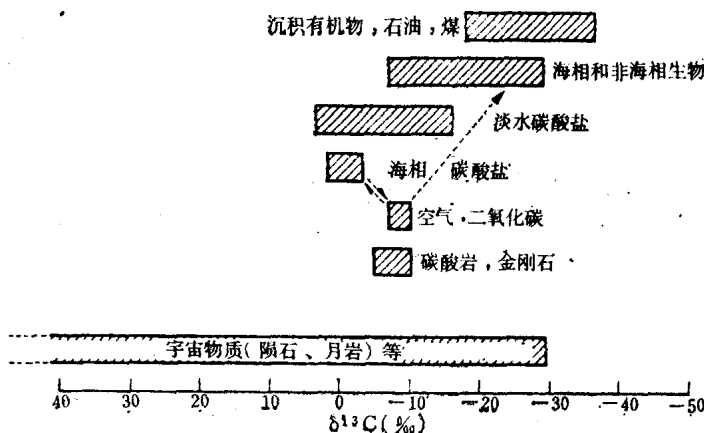


图 1 一些重要含碳物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布

(据Hoefs, 1980)

酸盐外), 最重的碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于20%, 最轻的甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-90%左右。其大致分布情况见图1。

第三节 碳同位素地质学发展简况

利用碳同位素研究地质问题开始于本世纪三十年代。1939年, Nier和Gulbransen首先发表了“碳同位素相对丰度变化”一文, 为此项研究揭开了序幕。五十年来, 对各种天然物质的碳同位素组成做了大量测定, 积累了大批数据, 从理论计算和实验研究两方面探讨了碳同位素分馏的机制, 并应用于大量地质问题的研究, 发挥了重要作用。1953年, Craig对当时碳同位素研究的进展做了第一次总结。此后, Rankama (1954, 1963)、Schwarcz (1969)、Degens (1969) 都发表了较全面系统的总结性文章。1968年, 苏联学者Галимов发表了论述碳同位素地质学的第一本专著《碳稳定同位素地球化学》。Hoefs在《稳定同位素地球化学》(1973)一书中, 对碳同位素也做了简要概括。Галимов还专门总结了碳同位素在石油地质中应用的大量资料, 写成《碳同位素在石油天然气地质学中的应用》一书, 于1973年出版。最近, Hoefs修订后的第二版《稳定同位素地球化学》问世。书中, 补充了一些碳同位素地质学研究的最新资料。

在我国, 碳同位素地质学研究最初开始于石油部石油科学研究院。1962年, 他们着手建立碳同位素分析方法, 用于石油地质研究。工作初期, 主要用于石油、天然气的分类和对比, 区别油、气形成条件, 判断油、气的运移。在短短几年内, 获得了良好的结果; 如根据碳同位素分析资料, 认为四川盆地的油、气是多产层多生成层系, 老君庙油田变质岩系的原油来自第三纪地层等。

可惜, 石油地质科学中新生的这株幼苗, 在十年动乱中遭到了摧残, 严重地减缓了发展速度。七十年代中后期, 这株幼苗又获得了新生, 受到石油地质学界、尤其是地球化学界的重视和受

护，从而得到了较快的发展。最近几年，在石油地质研究和石油勘探中，石油部和地质矿产部等单位在全国各大油区和探区广泛使用碳同位素资料，进行油气分类、油气源对比、成熟度研究、资源评价以及一些特殊的石油地质问题的研究，取得了较好的结果。

最近，碳同位素的应用范围正在逐渐扩大，研究内容日益丰富。例如，利用碳同位素组成确定沉积碳酸盐岩的生成环境，研究某些金属矿床的成矿条件等。尽管目前我国碳同位素地质学的研究还很薄弱，应用范围比较狭窄，但可以预言，它必将得到广泛的应用，发挥更大的作用。

第二章 碳同位素分馏

第一节 同位素的物理化学性质

在过去很长一段时间内，一直认为：原子的核外电子决定了该元素的化学性质，而原子核决定了元素的物理性质。由于同一元素的原子具有相同的电子数和排列方式，故其化学性质是没有差别的。但是，后来发现，并非如此。

如第一章所述，元素各同位素原子核内质子数是相同的，但中子数不同。由于中子数不同，造成同位素之间质量上的差异。例如，氢的两种稳定同位素：氕(H)和氘(D)，核内相差一个中子，质量相差约100%。同位素由于质量不同引起了物理-化学性质的微小差别。例如，氕和氘的物理-化学性质就有明显的差别，见表2。

表2

性 质	n-H ₂	HD	n-D ₂
熔 点 (°K)	13.957	16.60	18.65
沸 点 (°K)	20.379	22.13	23.57
三相点 (°K)	13.95	16.60	18.72
熔点时的蒸气压 (托)	54	—	121
三相点时的蒸气压 (托)	54.0	92.8	128.5
0℃时导热系数 (卡/厘米·秒·度)	39.6×10^{-5}	—	20.7×10^{-5}

同位素质量的相对差别愈大，其物理-化学性质的差异愈显著。H与D质量相差约100%，物理-化学性质差别最明显。其他同位素次之，如¹⁶O和¹⁸O相差约12.5%，¹²C和¹³C相差约8.5%，

而 ^{235}U 和 ^{238}U 仅差1.3%。

由于同位素的存在，同一化合物的分子就会有許多同位素分子变种。这些同位素分子变种称为同位素分子。例如，天然水中氢有H和D两种稳定同位素，氧有三种稳定同位素： ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O 。天然水的同位素分子可以有九种：

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
H_2	H_2^{16}O	H_2^{17}O	H_2^{18}O
HD	HD^{16}O	HD^{17}O	HD^{18}O
D_2	D_2^{16}O	D_2^{17}O	D_2^{18}O

以上纵列的同位素分子中，氢同位素不同，可称氢同位素分子；横排的分子中，氧同位素不同，可称氧同位素分子。同位素分子因质量不同，其物理-化学性质也有差别。下表3列举了轻水(H_2O)与重水(D_2O)某些物理-化学性质的差别。

表3

	H_2^{16}O	D_2^{16}O	H_2^{18}O
密度(20℃, 克/厘米 ³)	0.9979	1.1051	1.1106
最大密度时的温度(℃)	3.98	11.24	4.30
熔点(760托, ℃)	0.00	3.81	0.28
沸点(760托, ℃)	100.00	101.42	100.14
蒸气压(100℃, 托)	760.00	721.60	—
粘度(20℃, 泊%)	1.002	1.247	1.056

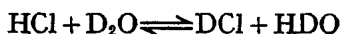
第二节 同位素效应

某元素的一种同位素被另一种同位素所取代，从而引起物理-化学性质上的差异，叫做同位素效应。

同位素效应大致分为热力学同位素效应，动力学同位素效应

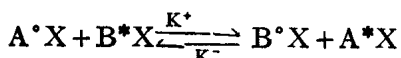
和其他物理-化学同位素效应。

热力学同位素效应主要指化学平衡和相平衡过程中的同位素效应。这里主要讨论同位素交换反应中的同位素效应。例如，把氯化氢溶解到重水中，再加热把氯化氢赶出，这时已有一定浓度的氯化氘了。这表明，有一部分氘由重水分子中转移到氯化氢分子中。与此同时，有一部分氢由氯化氢分子中转移到重水分子中。氯化氢的重水溶液中发生了下列反应：



这一反应中，化学分子未发生变化，但同位素在分子间交换了。这就是同位素交换反应。

一般说，同位素交换反应都是可逆的。与普通化学反应一样，可以用平衡常数(K)来定量地表示同位素交换反应进行的完全程度。例如，对于下列同位素交换反应：



式中A和B表示不同的原子和原子团， $^\circ\text{X}$ 和 $^*\text{X}$ 表示X的两种同位素。该交换反应的平衡常数(K)为：

$$\text{K} = \frac{\text{K}^+}{\text{K}^-}$$

$$= \frac{[\text{A}^*\text{X}][\text{B}^\circ\text{X}]}{[\text{A}^\circ\text{X}][\text{B}^*\text{X}]}$$

同位素交换反应平衡常数可用分子的微观性质数据通过统计力学的方法计算得到，也可以通过实验测定。

由于同位素效应，同位素在不同分子中的含量就不相同。例如，在水与氢的交换反应中，存在于水中的氘浓度X，并不与氢中氘浓度Y相等，即 $(\text{X})_* \neq (\text{Y})_*$ 。为了表示同位素效应的大小，表示偏离等几率的程度，常用分离系数“ α ”这一概念。分离系数是在反应体系一个组分中两种同位素浓度之比与相应的另一组分中两种同位素浓度比之间的比值。例如，在下列反应中，



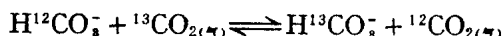
设水中氘浓度为X，氕浓度为(1-X)；氢中氘浓度为Y，氕浓度为(1-Y)。按定义，此同位素交换反应的分离系数为：

$$\alpha = \frac{\left(\frac{X}{1-X}\right)_*}{\left(\frac{Y}{1-Y}\right)_\#}$$

分离系数表示在一个同位素体系中，同位素平衡分布偏离平均率的程度。当 $\alpha = 1$ 时，表示不存在同位素效应。

分离系数与平衡常数在某些体系中是相等的，在另一些体中不相等。交换反应平衡常数总是对某一反应而言的，它指出同位素组份在平衡时浓度的分布关系。分离系数则是对某一同位素分离过程而言。这个过程可以是同位素交换反应，也可以是同位素交换反应

还有一种表示同位素分离的方式，叫同位素分馏(ϵ)。例如，对下列同位素交换反应：



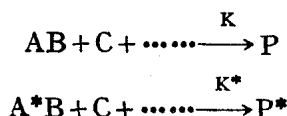
其同位素分馏(ϵ)的定义为：

$$\epsilon_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_{2(\text{气})}} = \left(\frac{R_{(\text{CO}_{2(\text{气})})}}{R_{(\text{HCO}_3^-)}} - 1 \right) \times 10^3$$

式中，R为 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ， ϵ 表示二氧化碳气体与重碳酸盐相比的 ^{13}C 浓度。

动力学同位素效应主要是化学反应速度方面的同位素效应，即在化学反应过程中，反应物本身因同位素取代而改变了能态，从而引起反应速度的差异。

设有化学反应



式中，分子AB和C等物质参加反应，生成产物P，其反应速度常数为K；当AB分子中的A为其较重的同位素A*取代后，同样与C等物质反应，生成产物P*，其反应速度常数为K*。动力学