

第一章 稳定同位素的基本概念

第一节 稳定同位素地球化学的研究内容

一、同位素的定义

同位素是指原子核内质子数 (Z) 相同中子数 (N) 不同的一些原子。由于这些原子的质子数相同, 因而具有基本相同的化学性质, 在化学元素周期表中, 所处的位置也相同。比如 ^{18}O 、 ^{17}O 、 ^{16}O , 它们的质子数都是 8, 所以, 统称为氧的同位素。

分布于自然界中有 1500 多种同位素, 其中绝大部分是不稳定的, 并且经过放射性衰变可以变为其他种类的同位素。然而, 至少在我们能够测量的衰变期内, 有少量同位素是没有放射性的, 这就是稳定同位素 (Stable isotopes)。

稳定同位素地球化学是根据相同元素的同位素之间具稍有差异的热力学和物理学性质而建立起来的一门科学 (Urey, 1947)。同时, 它也是研究元素的稳定同位素在不同地质体中的变化规律, 并用这些规律来解决各种地质问题的一门新学科。

正因为同位素之间微弱的热力学与物理学性质差异, 使得元素的同位素在化学和物理学反应中的行为也略有差异。所以, 当它们或者含有它们的化合物参加化学反应或经历状态变化时, 同位素就会被分离或者分馏。由此而引起的同位素相对丰度的变化经常是可以检测的, 而且可对许多地球化学过程的认识提供重要的信息。

稳定同位素地球化学的形成和发展不是孤立的, 它是随着其他学科的发展而发展起来的 (见表 1-1)。

二、研究内容

同位素按其核的稳定性, 分为稳定同位素和放射性同位素; 按其形成方式, 分为天然同位素和人工同位素。从目前的研究现状看, 稳定同位素地球化学包括下列分支:

1. 轻元素的稳定同位素地球化学

氢、氧、硫、碳等轻元素, 它们的稳定同位素质量相对差别较大, 其物理、化学和热力学性质的差别也较明显。在自然界的各种物理化学作用过程中, 会发生明显的同位素分馏效应。动力同位素效应和同位素交换反应, 是引起同位素丰度变化的主要原因。同位素分馏效应与温度关系密切, 对地质体的不同埋藏深度反应很灵敏, 因此, 用于研究地壳和地表 (包括水圈、生物圈和大气圈) 的各种地质作用特别有效。测温是它们的特有效能。

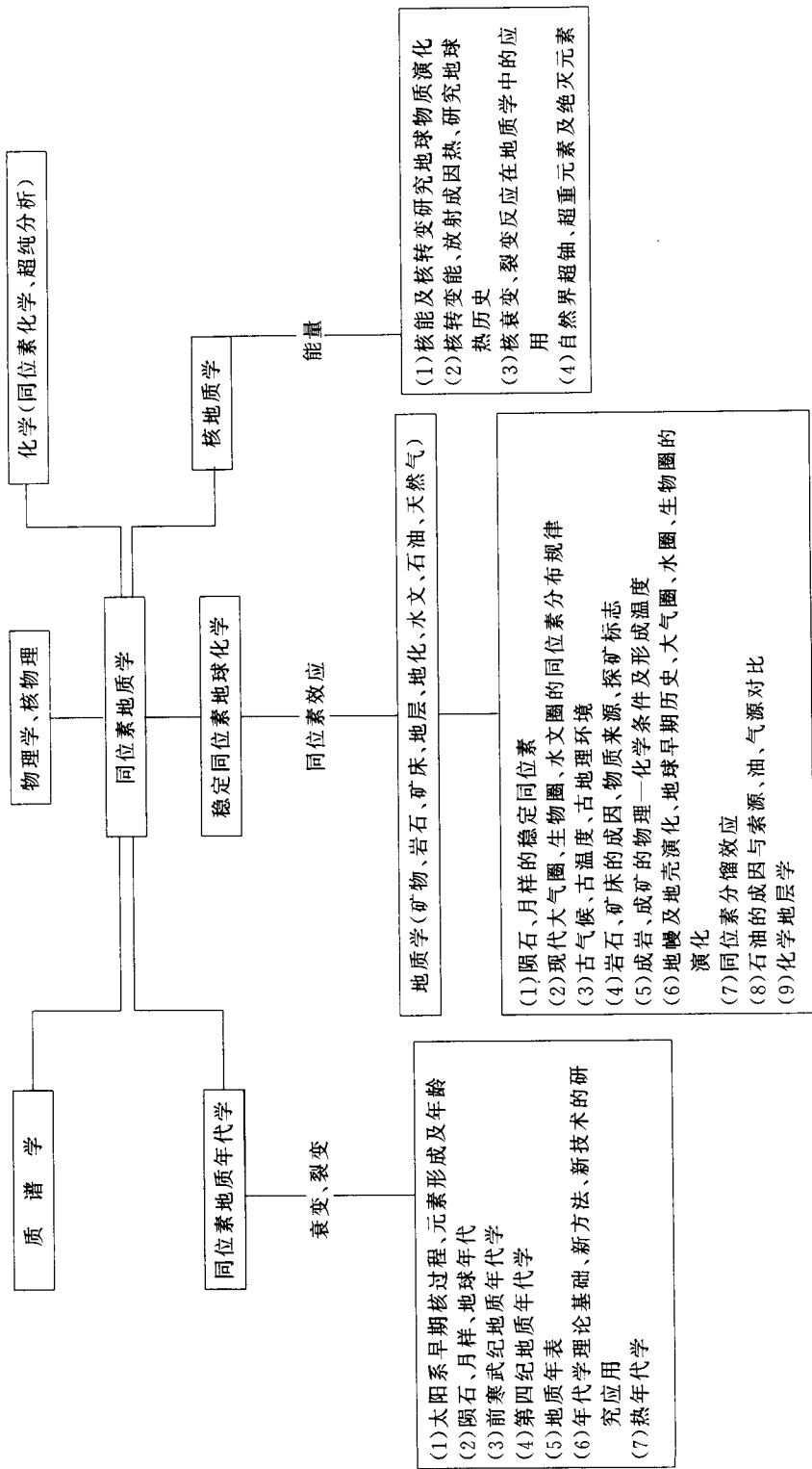
2. 重元素的稳定同位素地球化学

铅、铀、钍、钆等重元素, 它们的稳定同位素质量相对差别很小, 同位素组成的变化与各种物理、化学作用 (比如蒸发、扩散、渗透、吸附、生物作用、热裂解作用等同位素动力效应和交换反应) 无关, 不受温度、压力和地质体埋藏深度的控制。它们的同位素组成变化直接受 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{87}Rb 、 ^{147}Sm 和 ^{187}Re 的丰度变化、衰变常数和时间的限制。这类稳定同位素对研究地壳深部和上地幔的地质作用特别有效, 所以可用来测定地质年代。

3. 惰性气体同位素地球化学

氦、氖、氩、氙、氡的同位素丰度变化与衰变、裂变、核反应等自然界核转变过程有

表1-1 稳定同位素地球化学与各学科的关系和主要研究课题



关，受射线强度（宇宙射线）、照射时间和扩散作用等因素控制。这类同位素往往用来研究大气圈、水圈的演化，油田的发展、演化史和天体物质的暴露年龄。

三、与地质学有关的同位素

多年的地质学与稳定同位素地球化学研究证明，大多数稳定同位素地球化学的研究主要着眼于氢、碳、氮、氧和硫这类轻元素。

首先，这些元素都至少含有两种相对丰度较高的稳定同位素，有利于对它们的精确测量（表 1-2）。其次，在一次反应中分馏的总量是同位素之间相对质子差别的函数，所以对轻元素而言，同位素比值的变化是最大的（因此也最容易检测）。最后，幸运的是，这些元素又是地质学与生物学体系中的主要成分，并且参与了大多数地球化学反应。

表 1-2 具有地质学意义的稳定同位素

元 素	同 位 素	相 对 丰 度 (%)	在地球上的变化 (‰)
氢	^1H	99.9844	$\delta\text{D} = 700$
	D (^2H)	0.0156	
碳	^{12}C	98.89	$\delta^{13}\text{C} = 100$
	^{13}C	1.11	
氧	^{16}O	99.763	$\delta^{18}\text{O} = 100$
	^{17}O	0.0375	
	^{18}O	0.1995	
硫	^{32}S	95.02	$\delta^{34}\text{S} = 100$
	^{33}S	0.75	
	^{34}S	4.21	
	^{36}S	0.02	
锶	^{84}Sr	0.56	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7119$
	^{86}Sr	9.9	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.0068$
	^{87}Sr	7.0	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$
	^{88}Sr	82.6	

表 1-3 列出了稳定同位素在石油地质学中的主要应用范围。这些应用具有两种主要类型：可以得到有关矿物或液体中某种元素来源的信息，以及某种矿物沉淀时的温度、水体成分等条件。而且，这些信息具有一些内在的重要性，稳定同位素分析与其他一些有关的地球化学分析技术相结合，其解决问题的能力就会更强。

表 1-3 稳定同位素在成岩作用与石油地质学研究中的常规应用

元 素	应 用 范 围
氧	地层学(碳酸盐岩；含碳酸盐的生物壳体，如有孔虫、瓣鳃类、腹足类、腕足类等；冰层)
	地温测量（硅酸盐、碳酸盐）
	示踪研究（水的来源或混合；水-岩相互作用、盐岩中包裹体；成岩作用）

续表

元 素	应 用 范 围
氢	示踪研究(水的来源或混合、含水矿物的来源)
碳	地层学(碳酸盐岩、含碳酸盐的生物壳体、有机碳) 示踪研究(碳酸盐、 HCO_3^- 或 CO_2 的来源与成因)
硫	地层学(硫酸盐) 示踪作用(硫酸盐和硫化物的来源)
锶	地层学(生物壳, 如腕足类、瓣鳃类等)

第二节 稳定同位素的专用术语

一、同位素的组成与表示方法

1. 同位素的组成

这不是一个精确意义的名词, 指的是样品中某一种元素的各种同位素的相对含量。它可以用丰度表示, 亦可用比值或 δ 值表示。

2. 同位素比值

也是用来衡量天然样品中同位素组成变化的, 即指在研究对象中, 某一种元素的两种同位素含量之比。例如, 标准平均海水的 D/H 比值为 155.76×10^{-6} , $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值为 1997×10^{-6} 。

3. δ 值

从分析的角度来看, 对于发生在一种给定同位素绝对浓度中相当有限的变化是很难检测到的。因此, 可以通过两种物质的同位素比值的差别, 测定稳定同位素的丰度。与此相应, 稳定同位素数据用 δ 或 Δ 值符号表示。一个样品的同位素比值是以它的偏差来表达的, 即千分偏差 (‰, 或称千分数), 国际上所通用的标准为:

$$\delta = \left[\frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}} \right] \times 10^3 \quad (1-1)$$

式中, R 样品为样品中重同位素与轻同位素的比值 (如: D/H , $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$), 而 R 标准则为标准物质中重、轻同位素的比值。比如, 某样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $+15\text{‰}$, 就表明与标准相比该样品内相对富集 15‰ 的 ^{18}O ; 若样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -27‰ , 则表明它与标准相比贫 27‰ 的 ^{13}C 。

4. 标准

在同位素的测量中, “标准”是必不可缺的, 一般来讲, 一个理想的稳定同位素实验室标准应具备下列条件:

- (1) 样品的同位素组成均一, 性质稳定;
- (2) 样品量大, 可以满足长期使用, 且便于获得;
- (3) 化学制备及同位素测定方法简便;
- (4) 它的同位素组成大致为天然同位素变化范围的中间值。

虽然各个实验室在测量样品的同位素比值时采用自己的标准, 但最终都以一种国际标准

来表达。表 1-4 列举了这些国际标准的定义和 ‰ 的 δ 值。虽然氧同位素标准中也采用 V-SMOW 值，但是碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值经常以碳的标准 PDB* 值中的氧值为标准来表达，PDB 是碳的标准。

表 1-4 国际通用的稳定同位素测定标准（附我国常用的标准）

元 素	标准及代号	来 源
氢	V-SMOW	维也纳标准平均海水；同于标准平均海水（SMOW）； $D/H = 155.76 \times 10^{-6}$ （Hagemann 等，1970）； $\delta D = 0.00\text{‰}$ ；
	北京大学自来水	北京大学自来水，来自井水， $\delta D = -64.7\text{‰}$
碳	PDB	皮狄组箭石； $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1123.75 \times 10^{-5}$ （Craig，1957）； $\delta^{13}\text{C} = 0.00\text{‰}$
	NBS-19	选自白色大理岩中 CaCO_3 ，粉碎后取 48~80 目的组分（由联合国国际原子能委员会推鉴（IAEA））； $\delta^{13}\text{C} = 1.95\text{‰}$
	TTB-1 （即 GBW004405）	北京周口店灰岩； $\delta^{13}\text{C} = 0.58\text{‰}$
	碳黑 （即 GBW00407）	国内用于有机物质制样时标准； $\delta^{13}\text{C} = -24\text{‰}$
氧	V-SMOW	皮狄组箭石， $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2005.2 \times 10^{-6}$ （Craig，1957）； $\delta^{18}\text{O} = 30.91\text{‰}$ （V-SMOW），用于古温度研究。
	NBS-19	见前， $\delta^{18}\text{O} = -2.20\text{‰}$ （PDB）
	TTB-1 （GBW004405）	见前， $\delta^{18}\text{O} = -8.49\text{‰}$ （PDB）
硫	CDT	迪亚布洛峡谷铁陨石中的陨硫铁； $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 449.94 \times 10^{-4}$ （Thode 等，1961）； $\delta^{34}\text{S} = 0.00\text{‰}$
	LTB-1	吉林盘石红旗岭 I 号岩体磁黄铁矿（国内推荐使用的参考标准）， $\delta^{34}\text{S} = -0.32\text{‰}$

5. 标准的换算

在稳定同位素地球化学研究中，氧同位素组成用两种标准表达，即 PDB 标准与 SMOW 标准。用比较先进的质谱仪分析（如 Finnigan—MAT 252）时，可以同时得到两个标准的值。在进行地球化学解释时，往往需要进行两种标准数据的比较，进行互相换算。在不同的文献中，两种标准的互相换算公式略有不同，这也是从事稳定同位素分析研究人员长期争论的一个问题。

目前常用的换算公式为 T. B. Coplen 等人于 1984 年提出的：

$$\delta_{\text{PDB}} = 0.9700\delta_{\text{V-SMOW}} - 30.0 \tag{1-2}$$

$$\delta_{\text{V-SMOW}} = 1.0309\delta_{\text{PDB}} + 30.9 \tag{1-3}$$

为了避免不必要的混乱，在报导数据时，应注明所用的换算公式，这样就可以进行数据

* PDB 是北美皮狄组美洲拟箭石（Pee Dee Belemnite）的缩略语，这是一种早已被用完了的参考标样。所有的其他标准最终都被换算成这种物质的标准值。

间的互相比较。

二、同位素的分馏

由于同位素分子之间存在着物理、化学性质方面的差异，在各种地质过程中常常引起元素同位素组成的变动，造成同位素在不同矿物或不同物相间分布不均匀的现象。通常把同位素在不同物质或不同物相间分布不均匀的现象称为同位素分馏。一般地，轻同位素形成较重同位素的键。在自然体系中可以见到三种同位素分馏的形式：

1. 动力学同位素效应

是指偏离同位素平衡分馏的一类同位素分馏现象。不同类型的物理、化学、生物过程的动力学性质都能引起同位素的动力学分馏，一般的同位素分馏与时间无关，而同位素动力学分馏的性质与时间有关。动力同位素分馏出现原因由于较轻的同位素比较重的同位素反应速度更快，形成的矿物和体系本来就没有达到同位素平衡，或者由于晶体形成时，同位素在反应体系中的扩散速度跟不上晶体的成长速度，造成同位素在晶体表面附近和整个体系之间的分布不均匀。

2. 均衡同位素效应

可以包括许多机理很不相同的物理化学过程，但这些过程最终都达到了同位素分布的平衡状态。一旦同位素平衡状态建立后，只要体系的其他物理、化学性质不发生变化，同位素在不同矿物或物相中的分布就维持不变，这就是同位素均衡效应的特点，它为每种同位素不同的热力学性质所控制。

3. 生命或生物学同位素效应

在某种可以形成矿物质骨骼的生物体内出现的同位素效应，这种骨骼中的同位素组成不与其形成水体的同位素组成均衡，所以无法代表其原始同位素组成。在用某些硬体生物化石（如珊瑚、棘皮动物、介形虫等）进行古温度计算时，应考虑到这一影响。

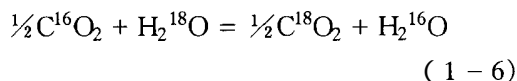
在单向、不完全的反应中，同位素动力学效应是十分重要的。含有此类动力学同位素效应的实例是硫酸盐的细菌还原作用以及许多涉及还原有机碳的反应。在一般情况下，可以将同位素的交换过程描述为以不同速率进行的两种反应：



式中， R 与 P 为含有 ^{12}C 和 ^{13}C （以碳同位素为例）的反应物和反应产物。同位素速率常数 k_{12} 和 k_{13} 的比值称为动力学分馏系数，而且通常大于 1。以细菌触媒将 CO_2 转化成 CH_4 的还原作用为例，如果 $k_{12}/k_{13} = 1.05$ ，则 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值将比其先质 CO_2 的轻大约 50‰（即 CH_4 贫 ^{13}C ）。这一反应的一个重要推论就是残余的 CO_2 将相应地富集 ^{13}C 。如果 CO_2 储备（比如在一个封闭的体系中）不能得到补充，持续的还原作用就会导致 CO_2 和 CH_4 两者都会格外地富集 ^{13}C （图 1-1）。这种现象称为储集效应（reservoir effect，与石油储层无关），而且可以用瑞利分馏方程对各种效应进行数学描述。在图 1-1 所示的例证中，一个给定的时间所产生的 CH_4 将永远比所残留的 CO_2 储备轻 50‰，但是所积累的 CH_4 同位素组成将前移，最终达到初始的 CO_2 同位素组成。如图 1-1，根据储备中反应产物是否损失，储集过程将会导致反应物与产物的同位素比值均出现一个非常宽阔的分布范围。

当同位素取代物的热力学性质存在差异时，就会发生均衡同位素分馏。当含有同位素取

代的化合物的反应趋于均衡时，同位素就会在这些化合物之间分配，致使该体系的自由能减至最小值。比如，在 CO_2 与水的均衡反应中：



在这种条件下，均衡常数 K 为：

$$K = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2^{16}\text{O}]}{[\text{C}^{16}\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2^{18}\text{O}]}$$

假设同位素在 A 相与 B 相的所有可能部位随机分布，则均衡分馏系数 (α) 直接与均衡常数 (K) 有关。在通常情况下：

$$\alpha = K^{1/n} \quad (1-7)$$

式中 n 为交换的原子数。

如公式 (1-7) 所示，通常所写的同位素交换反应只有一个原子发生了交换。在这种情况下，引用公式 (1-7) 做为一个例子，即：

$$K = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} = \alpha \quad (1-8)$$

三、同位素地质温度计原理

与绝大多数反应一样，均衡常数，或一种同位素交换反应的分馏系数是取决于温度的。这就是同位素地质温度计的基础。利用地质样品的同位素数据估算地质温度的方法称为同位素地质测温法，也称为同位素地质温度计，简称为同位素地温计。

在绝大多数矿物—水或矿物—矿物体系中，大致在 0°C 以上， $\ln\alpha_{A-B}$ 近似地与 $1/T^2$ 的线性函数成正比。这里， T 为绝对温度（即开氏温度）。通常，对于一个特定的矿物—矿物或矿物—水配对，用 A 和 B 均做为常数：

$$10^3 \ln \alpha = A \cdot 10^6 / T^2 + B \quad (1-9)$$

所以，分馏作用的‰值 ($10^3 \ln \alpha$) 随温度升高而下降。

图 1-2 为矿物—水分馏系数与温度依存关系的几个例子。其中一些实例，两种共生矿物的分馏方程斜率是非常不同的，在这些情况下，两种矿物之间的同位素组成差别限制了沉淀温度，但必须有一个前提——矿物是同期均衡沉淀的。在成岩作用体系中，要确定任意两种矿物是否完全符合这些标准是极其困难的，所以，沉积温度的确定必须有一个关于含矿物流体同位素组成的假设前提（图 1-2）。这是一个十分重要的缺陷。这意味着沉积岩中同位素地球化学的准确度总是取决于有关水体同位素组成的假设，而这种水体则早已消失了。

四、沉积碳酸盐的古温度计原理

通过测定生物碳酸钙壳体与水体之间的氧同位素组成来确定古海洋水体的温度，这一观点最初是由 H. C. Urey (1947) 提出来的。

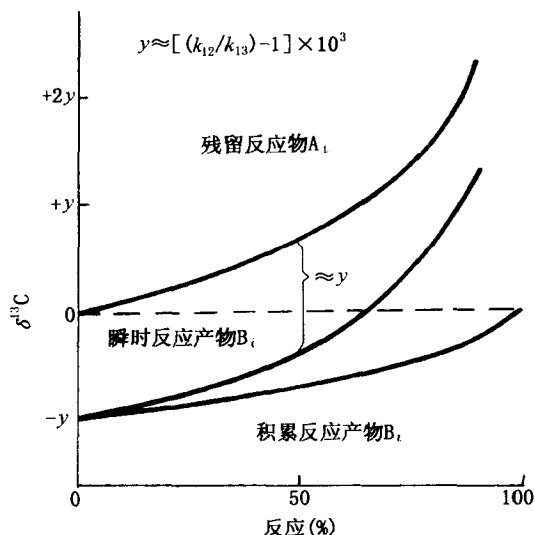


图 1-1 一个封闭体系内单向反应的同位素分馏作用（瑞利分馏）
(据 Krouse 与 Tabatabai, 1986)

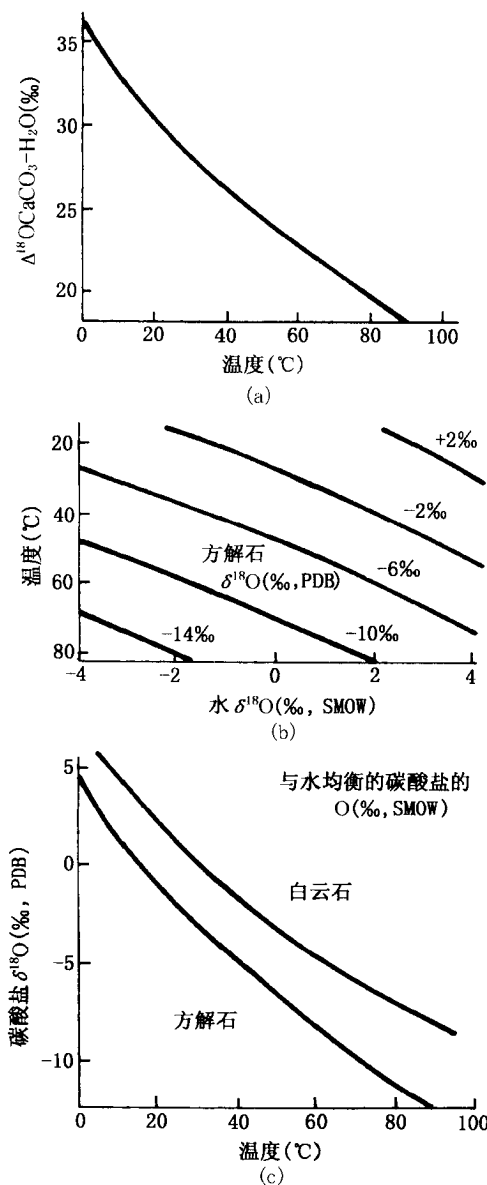
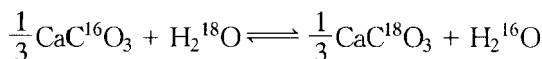


图 1-2 (a) 方解石与水之间氧同位素分馏是温度的函数；(b) 方解石的氧同位素是温度与形成方解石水体的同位素组成的函数；(c) $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值必须是特定的，以便判定方解石形成的温度。如果两种矿物，如方解石与白云石，在同一水体中均衡形成，则矿物同位素组成的差别 ($\Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{白云石}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}}$) 是判别沉淀温度的唯一标准 (据 D. Emery 与 A. Robinson, 1999 年中译本)

进行古温度计算的理论基础是，碳酸盐 (方解石或霏石) 与其平衡的水体发生沉淀时，二者的氧同位素组成会有所差别。这种差别是碳酸盐与水之间发生同位素交换所引起的。可用下式表示：



其均衡常数为： (1-10)

$$K = \frac{[\text{CaC}^{18}\text{O}_3/\text{CaC}^{16}\text{O}_3]^{\frac{1}{3}}}{[\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}]} \quad (1-11)$$

即 K 等于碳酸盐相中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值与水中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值相除，得出：

$$K = \alpha = R_c/R_w \quad (1-12)$$

式中 R_c 和 R_w 分别代表碳酸钙和水的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值。实验证实，方解石—水体系的同位素分馏系数在 25℃ 时为 1.0286。因此，当同位素均衡时，方解石比水要富集 ^{18}O 。如果把海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值设定为 0，则方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 28.6‰。因为分馏系数取决于温度，所以与水均衡的方解石的氧同位素组成同样是温度的函数。因此，也可以说，氧同位素在碳酸钙与水之间的分馏亦取决于温度，这就是古海洋水体温度计的理论基础。

S. Epstein 等学者 (1953) 通过实验证实，在水温已知的前提下，鲍鱼类海洋生物是在化学平衡条件下生长钙质壳层的。Craig (1965) 对他所得出的经验公式稍作了些修改后公布：

$$t(^{\circ}\text{C}) = 16.9 - 4.2(\delta'_c - \delta'_w) + 0.13(\delta'_c - \delta'_w)^2 \quad (1-13)$$

对于生物沉淀的霏石，L. Grossman 等 (1981) 得的经验方程为：

$$t(^{\circ}\text{C}) = 19.00 - 3.52(\delta'_c - \delta'_w) + 0.03(\delta'_c - \delta'_w)^2 \quad (1-14)$$

上两式中， δ'_c 是实验中 25℃ 真空条件下碳酸钙与 100% 磷酸反应后放出的 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，

δ'_{w} 是 25 °C 状态下水处于同位素平衡的 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，二者都是 PDB 标准。

应用生物化石的碳酸钙壳层作古温度推测时须考虑下列因素：

(1) 古海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。测定古温度时必须了解与碳酸钙平衡的海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值，但这是很难做到的，因为首先那些古海水早已不复存在了，其次， $\delta^{18}\text{O}$ 值与盐度有关，而海水的盐度受冰期与间冰期水的影响。冰川水富集 ^{16}O ，在冰期时，大量的 ^{16}O 被封固在冰中，海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏重，间冰期时，由于 ^{16}O 被放出来，海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值则偏轻。据 S. Epstein 估算，在间冰期，海水盐度每变化 3.5‰，将会造成 1 °C 的误差。

同理，也可以用碳酸盐岩推测古温度，但若岩石中所含的碳酸钙低于 25%，则所得出的古水温就极为不可靠 (W. M. Eric, 1989)。据已发表的文献，一些地质时期的古海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值经分析计算为 (PDB 值)：奥陶纪， -1.5‰ (K. S. Robert, 1984)，泥盆纪， -4.8‰ (Veizer, 1986; Carpenter, 1991) 石炭纪， -1.5‰ (U. Brand, 1982)，二叠纪， $+2.0\text{‰}$ (C. Prosada, 1982)，侏罗纪， -1.2‰ (J. D. Kantorowicz, 1975, 1985)，新生代更新世冰期， -1.2‰ ，冰期， $+1.2\text{‰}$ ，现代， 0‰ (C. Prosada, 1982)。也有人认为中泥盆世为 -3.0‰ (W. M. Eric, 1989)。

(2) 碳酸钙沉淀生成时的生命效应 (Vital effect)。古水体推测可靠性的一个重要前提是海洋生物碳酸钙壳必须与海水处于氧同位素平衡状态。而有些动物是在与环境水不平衡情况下分泌壳层的，比如棘皮动物：海星纲、蛇尾纲和海百合纲，珊瑚动物，甚至绝大部分介形类。目前认为，与环境平衡、壳层生长温度变化小的属种中，有孔虫，尤其是拟抱球虫属是最适合做古海水温度计的。中生代甚至未受强烈成岩作用影响的腕足动物、软体动物、头足动物 (箭石) 也可用作此项研究。

同时，还应认清生物的生理机制，比如斧足类动物主要在温暖的季节生长壳层，而腹足类动物则几乎在一年四季都分泌壳层。

在进行古气候，古水温分析时，最佳方案是选取同一地区不同层位中的同属、甚至是同种碳酸钙质生物壳体。这样，就可以将可能存在的“生命效应”降低至最小程度。

在无法了解古水体 $\delta^{18}\text{O}$ 值的情况下，亦可以假设其与现代海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相似 (即为零)，这样，若采用的是相同的属种生物，就可以相对精确地了解在其生存的地质历史时期中古水温、古气候的波动与变化情况。

(3) 化石碳酸钙壳层中原始氧同位素组成的原始性问题。在常温条件下，碳酸钙与水之间的同位素交换速率很慢。大量的研究表明，许多从中生代以来的方解石与霏细岩生物壳体在成岩作用中并没有被破坏，依然可以保存其原始的碳、氧同位素组成。

海洋的古温度计原理同样也适用于海相沉积的碳酸钙，岩石中的碳酸钙含量越高，所得出的古温度数据则愈可靠。淡水相碳酸钙生物壳体 (腹足类等) 以及非生物碳酸钙 (淡水灰岩、地下水碳酸盐和洞穴沉积物、泉华等)，从理论上讲也可用来推测古温度，但需准确地了解当地的淡水 $\delta^{18}\text{O}$ 值，而且只有在平衡条件下沉淀的碳酸钙才可用于此项研究。

第三节 自然界中的稳定同位素

自然界中包含了极为丰富的物质即无机质与有机质两大类，此节仅讨论与烃类物质形成有关的稳定同位素组成特点。

一、大气圈的稳定同位素组成

虽然大气圈的化学成分并不复杂，但它也是多种气体的混合物（见表 1-5）。

表 1-5 大气圈中重要组分的平均丰度

气 体	体积丰度（%）
N ₂	78.09
O ₂	20.95
CO ₂	0.03
H ₂	0.00005
Ar	0.93

1. 大气的氧同位素组成

大气圈中氧的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 23‰，相当恒定。溶解于海水中的氧， $\delta^{18}\text{O}$ 值大致为 24.5‰（Crooplek 和 Craig, 1972）。

空气中的 CO₂ 是大气中重要的含氧化合物，其 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 41‰。这相当于 25℃ 时，大气 CO₂ 与水之间达到了氧同位素平衡。Keilin（1961）曾报导过大气中 CO₂ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值有 1‰ 的波动。

2. 大气的碳同位素组成

大气中主要的含碳气体为 CO₂（约 320 μl/l），CO（约 0.1-1 μl/l），CH₄（1-2 μl/l），以及随着有机质腐烂和氧化作用而产生的 CCl₄、CCl₃、F 等物质。

CO₂ 在大气中的含量平均为 0.03%，但该值亦随时间、季节、区域、纬度以及污染的程度而变化。

CO₂ 在自然界中起着有机循环与无机循环之间的联接作用，它在 CO₂（气体）—HCO₃⁻（液体、水溶）—CO₃²⁻（碳酸盐）三种形式下都与无机或有机产物有关。

光合作用、呼吸作用、工业化进程以及有机质的氧化作用大量发生会明显改变大气中 CO₂ 的含量及其碳同位素组成。太平洋赤道上空的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ 平均值为 -7.1‰（PDB）。

大气层中的 CO 来源十分复杂，全球 CO 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ 平均值为 -27.4 ± 0.3 ‰（PDB），表明其主要为生物成因的。

大气中氢的同位素 δD 值为 -200‰~25‰（VSMOW）；雨水中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围为 5‰~20‰。

二、水圈的同位素组成

地球的水圈涉及面很广，与油气勘探、成岩作用有重要关系的主要有大气水、海水和地层水等。

1. 大气水

大气水主要指参与大气循环的雨，如水蒸气、云雾、雪、冰、湖与河水等，由于它的形态不同，所以其 δD 值与 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化很大， $\delta^{18}\text{O}$ 值的分布范围为 +10‰~-55‰（PDB）；与海水相比， δ 值多为负值。

大气水在地球上的循环十分有规律（如图 1-3 所示）。所以，它的 δD 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值强烈地受以下四种作用的影响：

(1) 纬度效应：经测定，赤道附近雨水的 δD 与 $\delta^{18}O$ 值大致为 0‰，随着水团从低纬度向高纬度的推进，重同位素将先随雨水落下，即向高纬度推进，雨水的 δD 与 $\delta^{18}O$ 值将逐渐变负；

(2) 大陆效应：与“纬度效应”原理相似，即从海岸线向大陆内部推进，雨水的 δD 与 $\delta^{18}O$ 值逐渐变负；

(3) 季节效应：冬季雨水的 δD 与 $\delta^{18}O$ 值比夏季雨水的值偏负；

(4) 降水量效应：雨水量增大将导致其 δD 与 $\delta^{18}O$ 值偏负。

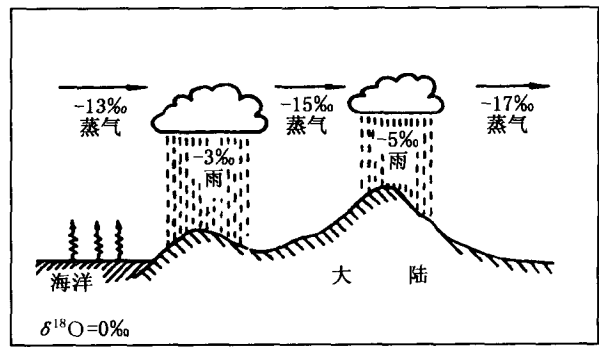


图 1-3 大气水循环中同位素随大气水循环的同位素分馏示意图
(据 U. Siegenthaler, 1979)

2. 海水

现代海水的同位素组成比较稳定，其 δD 与 $\delta^{18}O$ 值大致为零，变化范围很窄。引起海水同位素组成变化的主要原因是蒸发作用与冰融水的稀释作用。

据推算，显生宙海水的同位素组成 δD 与 $\delta^{18}O$ 值的波动范围分别为 $0 \pm 10\text{‰}$ 与 $0 \pm 1\text{‰}$ 。

地层水中所溶解的物质来源十分复杂，其同位素组成将在后面的有关章节讨论。

三、生物圈的同位素组成

地球上的化石燃料，如石油、天然气、煤炭等与生物圈有着密切的联系。而且，这些燃料经过微生物作用、成岩作用、聚集作用、非均一化作用以及运移作用以后，大多数依然可以保持对其原始的碳同位素组成特征，即生物圈的碳同位素组成具有良好的“示踪作用”，所以，研究它就具有重要的理论与实际意义。

1. 植物界的碳同位素组成

经过几十年的研究，已经证实，植物在光合作用中会优先吸收富含 ^{12}C 的 O_2 分子，这意味着植物体的碳同位素组成比它们光合作用时所利用的碳源 (CO_2 , HCO_3^-) 贫化 ^{13}C (即 $\delta^{13}C$ 值偏负)。

植物学界根据植物中所采取的不同光合作用方式，将它们分为 C_3 、 C_4 和 CAM 类型。各种类型植物的碳同位素组成亦不相同。

(1) C_3 类植物，占植物界中的多数分子，属于低 $\delta^{13}C$ 值大类 ($\delta^{13}C$ 值为 $-24\text{‰} \sim -37\text{‰}$, PDB); (2) C_4 类植物，主要由沙漠、盐湖沼泽区植物和热带草木植物 (禾本科植物) 构成，属于高 $\delta^{13}C$ 值一类 ($\delta^{13}C$ 值为 $-6\text{‰} \sim -19\text{‰}$, PDB); (3) CAM 类植物的碳同位素组成分布范围覆盖了 C_3 与 C_4 植物 $\delta^{13}C$ 值的范围，并呈双峰分布状态; (4) 藻类植物，其 $\delta^{13}C$ 值介于 C_3 与 C_4 类植物之间 (如图 1-4 所示)。

陆生植物的 $\delta^{13}C$ 值分布范围为 $-10\text{‰} \sim -37\text{‰}$ ，水生植物为 $-4\text{‰} \sim -28\text{‰}$ 。海洋中的浮游生物和湖泊中的浮游生物都相对富含 ^{12}C ，相比之下，湖相生物的 $\delta^{13}C$ 值更加偏负一些，这与二者在进行光合作用时所利用的碳源同位素组成不同有关。陆生植物进行光合作用时所利用的是大气中的 CO_2 ，而海生植物则利用的是溶解于水中的重碳酸根或碳酸根。

即使在同一植物体内，碳同位素组成的分布也有所不同，比如笔藻和肿头藻的顶端比茎

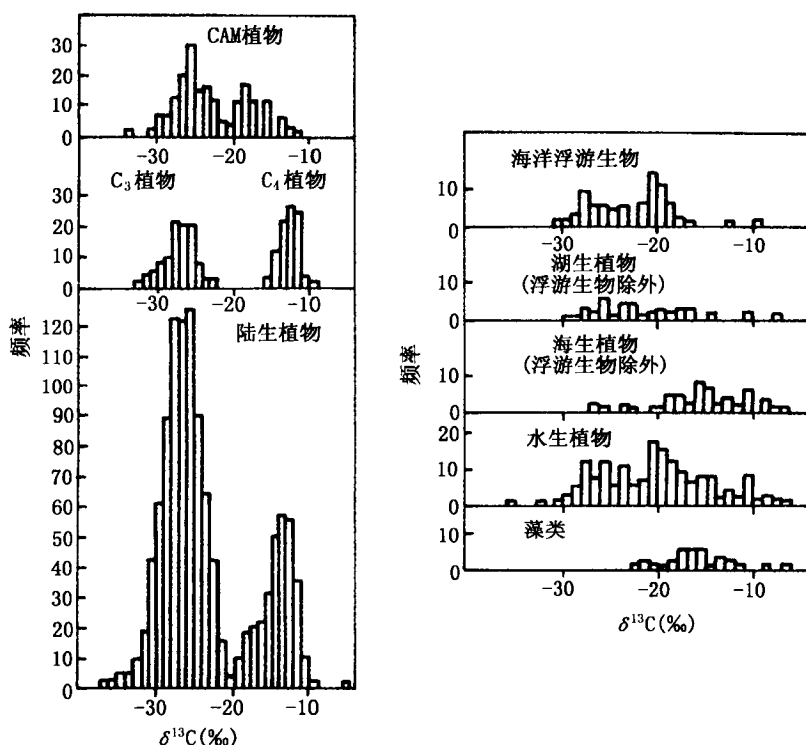


图 1-4 各类植物的碳同位素组成分布 (据 Deines, 1980)

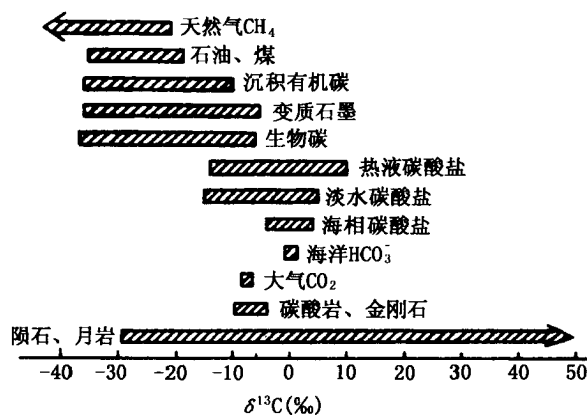


图 1-5 自然界中碳同位素的分布

可以大致反应出其生前的食性 (赵资奎, 1991, 王大锐等, 1998)。海洋生物体内的碳同位素组成与海洋植物的就十分接近, 这也是划分海相原油与陆相原油的重要理论依据。

不同的浅海区生物的碳同位素组成不完全相似 (Parker, 1964), $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围在 $-6\text{‰} \sim -17\text{‰}$ 之间。但同一属种的不同个体 $\delta^{13}\text{C}$ 值很稳定, 变化小于 $\pm 10\text{‰}$ 。这可能与动物的生态特点与食物来源有关。虽然同种动物体内的碳同位素组成会因其食物差异而发生变化, 但其 Δ 值 ($\Delta = \delta^{13}\text{C}_{\text{动物}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{植物}}$) 的波动范围仅为 1‰ 。这一特点是我们在进行化学

部就富集 ^{13}C (S. Epstein, 1957)。在海洋浮游生物体内, 糖、半纤维素、纤维素的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与整个植物体的碳同位素组成接近, 果胶明显富集 ^{13}C , 里格宁胶和可抽提的油脂最富集 ^{12}C (Degens 等, 1968)。这种碳同位素组成差别的深入研究, 对于石油的成因、母质的研究是十分有意义的。

2. 动物界的同位素组成

动物体内的碳同位素组成与其食用植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相似或略高。比如可以根据鸡蛋壳的碳同位素组成推断鸡饲料是以何种植物为主的, 同理, 恐龙蛋壳化石也可以

地层学和其他碳同位素示踪研究时应注意考虑的 (图 1-5 ,图 1-6 ,图 1-7)。

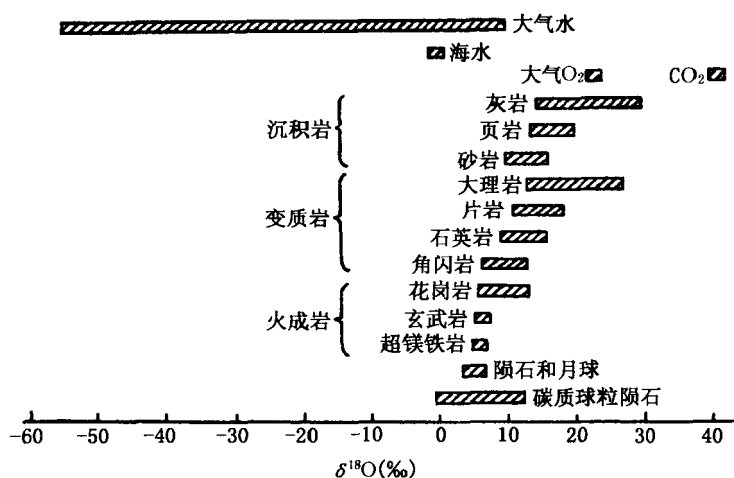


图 1-6 氧同位素在天然物质中的分布

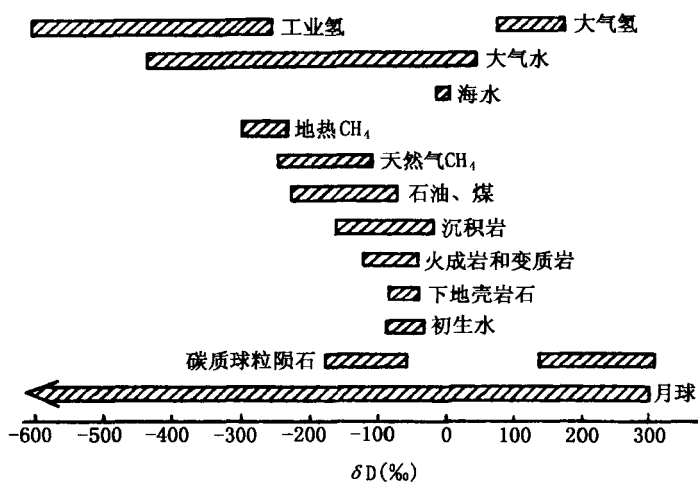


图 1-7 自然界中氢同位素的分布

第二章 碳酸盐岩的稳定同位素分析技术

稳定同位素的比值是由气体质谱仪测定的。在油气勘探中，不论是无机还是有机样品都需要将待测样品预先处理，制备成适合质谱仪测定的气体样品。

第一节 碳酸盐岩样品制备的基本要求

在稳定同位素分析中，由于待测样品之间的同位素组成差别很小，因此，对样品进行处理和分析的要求十分严格。虽然对不同的稳定同位素和不同性质的样品前处理的方法各不相同，但样品制备的大多数基本要求依然是相同的。

一、样品的地质代表性

1. 样品采集

在野外采集露头或岩心、岩屑样品时，应充分考虑到样品的空间性、时间性、代表性和有效性。在进行一个区域的地质采样时，必须辨明样品的原生与次生性，以及它们是早期还是晚期、哪个成岩阶段的产物。还应注意的是，不同地质采样位置（部位）的矿物、岩石、原油样品不可混合，即使是同一种矿物也不得混合。同理，不同相带，不同层位和不同构造圈闭的样品也应严格区分，尤其是从井筒中采集的原油、天然气样品，更应详细记录射孔、采样的深度及层位。

2. 样品严格防止污染

为了保证样品前处理与检测精度，必须保证应最大限度地降低污染程度。比如，原油样品的包装瓶盖内侧应用铝箔包（或垫衬）装；天然气应尽量用高压钢瓶或玻璃瓶加水倒置运输；作包裹体同位素测定时，其矿物体内不得含有欲做同位素分析的相同元素成分；方解石内的包体不能进行氧、碳同位素组成的测定；在进行氢、氧同位素分析时，须严防水蒸气及含水矿物（如云母类、角闪石类矿物）的混杂及污染。

3. 样品详细记录

地质采样应做详细记录，包括每份样品的地质背景情况、采集方法以及现场的加工流程等等，否则会影响同位素数据的地质解释与利用效果。

4. 样品应有足够的数量

虽然样品用量会随研究对象与目的以及不同实验室而有所区别，但基本用量还是可以统一的。一般地，用来进行氢、氧同位素分析的矿物或岩石样品，需要量为 1g 左右；碳酸盐、硫化物和硫酸盐样品，用量不少于 1g，以保证样品的均一性与代表性；微体古生物壳体用量（常规分析）不少于 2mg；有机质做同位素分析时，其前处理时的用量不得低于 150g（用于干酪根、岩石中族组成的抽提物碳同位素分析）；原油样品约 1g 左右即可满足；天然气样品分析时，若其中的甲烷含量为 90%，用量约 15ml 即可，若 CH_4 含量仅为 10%~15%，则需用天然气 50ml 以上方可满足碳同位素分析的用量；进行包裹体同位素分析时，样品用量要取决于矿物包体的含量与所含成分，常规用量为 30~50g。

二、实验室分析的技术要求

在进行质谱仪检测之前，待测样品通常都需要经过预处理，制备成适合质谱仪测定的气体（或液体）样品。这一过程是在实验室内完成的，同样也有基本的共同要求。

1. 样品的选择

在进行稳定同位素分析之前，都应先进行显微镜下观察和 X-衍射分析，以确定所要分析的岩石样品中的矿物性质与含量。

如果计划利用共生矿物进行同位素测温研究，则选择矿物的原则应为：在该温度范围内矿物同位素分馏系数已经过大量的实验，证实其数据可靠；矿物能够保存其形成时的原始同位素组成，形成以后未发生或极少发生同位素交换反应；共生矿物之间达到了同位素平衡，并可存在相当大的同位素分馏。如果事先不考虑这些因素，就会得出不可靠推测温度。比如，深海沉积的碳酸盐可以有效地用于化学地层学的研究，而且碳酸盐岩的氧同位素组成是其形成时古水温的反映。但并不是所有的沉积碳酸盐氧同位素组成都可用于推断古水温、古气候，因为埋藏成岩作用、地下水的渗流有可能改变其氧同位素的组成。此外，碳酸盐形成时的古水体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值可能根本无法了解到。

对于沉积有机质而言，根据氯仿沥青“A”、原油及族组成（饱和烃、芳烃、非烃及沥青质）和岩石中的族分抽提物的碳同位素组成的相似性，尤其是油—岩内族组成中的饱和烃在线（单体烃）同位素的分析、对比，可以准确地进行油—油和油—源岩对比；根据天然气组分（包括 CO_2 ， CH_4 ， C_2H_6 ， C_3H_8 及 C_4H_{10} ）的碳同位素组成特征能够有效地判别天然气的成因类型、成熟度并进行油源岩、气源岩对比；利用地表土壤层中 ΔC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值能够判别地表油气化探烃异常的成因及来源，可为推测地层深处是否曾存在过含烃圈闭提供准确的信息；根据油岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值并结合其他地球化学数据可以推测石油形成的沉积环境。

2. 样品的纯度

样品的纯度亦可用显微光学和 X-衍射分析方法检测。

如果待分析样品中的杂质在进行同位素分析的前处理过程中不生成气体物质，也不妨碍分析样品转化为气体物质，或者所产生的气体物质并不干扰所要分析的气体离子流，则对样品中的这类杂质就没有严格的纯度要求。例如用磷酸法分解方解石、霏石或白云石矿物，收集反应生成的 CO_2 进行碳、氧同位素质谱分析。样品中所含的硅酸盐杂质不与磷酸反应产生气体物质，也不会影响 CO_2 的质谱分析，而且不会与磷酸反应生成粘稠物质妨碍方解石与磷酸的进一步反应。在这种情况下，对方解石样品的纯度就要求不高。

如果样品中含有少量的有机物，在转化过程中产生有机气体。在进行 CO_2 的碳、氧同位素质谱检测时，某些有机气体在离子源中产生的主碎片峰叠加到质量数为 45 的样品峰上，会造成分析结果的严重失真甚至失效。如果检测气体中含有较多的水分，也会使质谱波形倾斜，使分析结果的可靠性下降。所以在分析之前，样品必须彻底烘干，除去有机物。但实验表明，岩石中所含的干酪根等沉积有机质并不与磷酸发生反应（M. Magaritz, et. al, 1983）。

在进行干酪根的碳同位素分析时，由于分离出的干酪根样品内的黄铁矿在高温下分解并不产生 CO_2 气体，所以其纯度对质谱检测并无太大的影响。但是，如果抽提物的族组成分离纯度不够，就会造成 CO_2 制备过程中的混淆，从而影响数据代表性的精确度。

为了防止相同或相近 m/e 的物质在质谱测量时的干扰，需要将有机与无机样品制备成纯净的气体（ CO_2 、 N_2 、或 H_2 ）样品送质谱检测。比如，用 CO_2 作为检测气体时， NaO 、 CS^+ 和烃类都会干扰。用 N_2 分析氮同位素时， CO 也会干扰。 CaCO_3 在高温（400 以上）

条件下也会分解出 CO₂ 气体，所以，干酪根样品中的 CaCO₃ 及 CaO 必须彻底清除。

3. 样品的稳定性

物质的稳定同位素组成在一定条件下是可以改变的，所以在样品的挑选与分离过程中须审慎从事。尽量采用物理剥离方法，避免高温灼烧和熔融等方式。特别是在进行水和水中可溶性离子的同位素分析时，应注意水样的保存与处理。比如，若用地热水中 SO₄²⁻ 离子和水的氧同位素组成测定地热田深部的温度时，须将 SO₄²⁻ 离子从水中以 BaSO₄ 形式沉淀出来，然后用碳法进行 BaSO₄ 的氧同位素制备。在此过程中，需要用盐酸将水溶液酸化，保持溶液的 pH 值为 2 左右，然后再加入 BaCl₂ 溶液沉淀生成 BaSO₄。如果加入过量的 HCl，虽然溶液中的 SO₄²⁻ 与 H₂O 的氧同位素交换进行得很迅速，但这时 BaSO₄ 中的氧同位素组成已发生了改变，无法代表原始地层水中的 SO₄²⁻ 的氧同位素组成。

在前处理的过程中，化学试剂等外来物质的污染、与外来物质发生同位素交换、系统真空度未达到要求等，都可能使反应产物的同位素组成与原始状态不同。

对于沉积有机质样品而言，抽提分离后的族组成应冰箱保存，以防其中的轻烃逃逸损失，更应防止外来的有机物污染。

不论采用何种前处理方法，都应遵守一个原则，即必须使反应产率接近 100%，否则会因产率太低而造成反应产物的同位素组成与原始状态差别。

4. 分析样品的用量

为了确保同位素检测结果准确可靠，待测样品要有足够的代表性和纯度。

在大多数稳定同位素地球化学的分析中，样品的用量一般在几毫克到几十毫克之间（包裹体同位素分析的样品除外）。由于目前所用的 Finnigan - MAT - 251 - 252 型或 VG 公司产出的气体同位素质谱仪检测的下限用气量为 8μl/atm（即 8μl STP），所以对于常规的地质样品用量来说是不困难的。具体的用量可根据样品中各元素的含量进行计算（见表 2-1）。

表 2-1 不同矿物的 O₂、CO₂、H₂ 及 SO₂ 的理论产气量 (μl/mg)

矿 物	分 子 式	分子量	氧 生成 CO ₂	氢 生成 H ₂	硫 生成 SO ₂
粘土					
高岭石	Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	516.3	17.43	7.75	
伊利石	K _{1.25} Al ₄ (Si _{6.5} Al _{2.5} O ₂₀) (OH) ₄	767.88	15.63	2.60	
石英	SiO ₂	60.086	16.65		
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172.17	总量: 17.42 H ₂ O 晶体: 5.81	11.62	5.81
碳酸盐					
方解石、霏石	CaCO ₃	100.09	9.99		
菱镁矿	MgCO ₃	84.33	11.85		
白云石	CaMg (CO ₃) ₂	184.42	10.84		
菱铁矿	FeCO ₃	115.86	8.63		
菱锆矿	SrCO ₃	147.64	6.77		
水	H ₂ O	18.02	27.75	55.49	

产气率的常规方程

$$\text{氧 (生成 CO}_2\text{)} = \frac{1000 \left(\text{分子式中氧原子数} \times \frac{1}{2} \right)}{\text{分子量}}$$

$$\text{碳酸盐的 CO}_2 \text{ 生成量} = \frac{1000 \left(\text{分子式中氧原子数} \times \frac{1}{2} \right)}{\text{分子量}}$$

$$\text{氢 (生成 H}_2\text{)} = \frac{1000 \left(\text{分子式中氢原子数} \times \frac{1}{2} \right)}{\text{分子量}}$$

$$\text{硫化物 (生成 SO}_2\text{)} = \frac{1000 \left(\text{分子式中的硫原子数} \right)}{\text{分子式}}$$

当碳酸盐用量从 20mg 降至 1mg 甚至更少时,就须特别注意降低分析时的本底空白,也就是说,分析管线的去气就特别重要。

三、稳定同位素的分析步骤

实验室内的主要分析步骤如下:

(1) 前期处理:物质的分离与提纯。典型的样品量为 5~15mg,虽然这是目前质谱仪灵敏度的下限要求,但若谨慎操作,毫克级以下的样品亦可作常规分析;

(2) 将元素定量转化为气体,以备送质谱仪检测;

(3) 以真空分馏方法纯化气体;

(4) 以一种实验室标准物质的同位素组成为基准,用质谱法检测气体的同位素组成;

(5) 根据相关的国际标准,计算样品的同位素组成(各个实验室所采用的同位素标准是依据国际标准而确定的)。

分析精度取决于多种因素,包括样品的不均一性、样品的制备和质谱仪分析。分析精度可以不同的方式表达。在一些情况下,只引用质谱分析过程的误差,即碳为 $\pm 0.1\text{‰}$, 氧为 $\pm 0.2\text{‰}$, 硫为 $\pm 0.2\text{‰}$, 氢为 $\pm 0.3\text{‰}$ 。然而,这并不能真正地反映总体误差,因为大部分误差是由样品的非均一性和制备所引起的。一种更常用的表示精度的方式是重复性,即分析人员从相同样品的不同分析中获得相同结果的能力。比如,一个样品的同位素分析结果为 $\delta^{18}\text{O} = +18.4 \pm 0.2\text{‰}$ (2σ)。第二个数值是分析精度为根据平均结果而得出的两个标准偏差 (2σ)。这是分析人员估算的一种结果,这项分析结果应该是重现的,应会获得在允许限度之内的相同分析结果;分析人员应有 95% 的把握,将重复分析的结果保持在 18.2‰ 和 18.6‰ 之间。典型的 2σ 重复性应为: CO_2 和 SO_2 为 $\pm 0.1\text{‰}$, H_2 为 $\pm 1\text{‰}$ 。

应该通过连续分析一种已知同位素组成的标准物质来监测分析的准确度。然而,即使完成了准确的样品分析,也必须记住,这些分析结果仅仅是所分析物质的平均表达式。

第二节 碳酸盐的氧、碳同位素分析方法

自从美国学者 McCrea 于 1950 年首次在 25℃ 真空恒温条件下,用 100% 的磷酸溶液反应生成的 CO_2 测定碳酸盐岩的碳、氧同位素组成以来,虽然也有学者对 McCrea 方法进行过一