

碳、氧同位素在碳酸盐岩研究中的应用

高仁祥

(地质矿产部石油地质中心实验室)

本文主要根据碳、氧同位素分馏机理、影响因素和组成特征,对碳酸盐岩的沉积、成岩、变质等作用进行了研究。研究表明,碳、氧同位素的组成特征与沉积环境、成岩程度、变质程度、生源物构等有着密切关系。

众所周知,目前大部分的研究者已不再认为碳酸盐岩是纯化学沉积了,它是由不同时代的矿物和胶结物所组成,成岩后期还将形成岩石细脉等。因此,在应用碳氧同位素研究碳酸盐岩时,确定某些地质作用的物理化学条件等将有着特殊意义。

一般说来,水中沉积的碳酸盐,氧同位素的组成主要取决于沉积时的温度和水的氧同位素组成,碳同位素则主要与碳的来源有关。例如生物甲烷的形成过程,由于碳同位素的分馏,前期形成的甲烷碳同位素组成较轻,后期形成的甲烷碳同位素组成轻重,它们氧化后形成的二氧化碳,就为碳酸盐的形成提供了两种碳同位素组成不同的碳源。

本文主要根据碳、氧同位素的分馏机理和影响因素以及组成特征等,对碳酸盐岩形成过程的沉积、成岩、变质等进行研究。

一、沉积环境的研究

必须指出,碳酸盐沉积以后,经受了各种地质营力的作用,不同程度地改变了原来的同位素组成,因此应用碳、氧同位素组成特征研究沉积环境时,必须考虑各种地质营力的影响。一般说来,地质营力较强或时代较老的碳酸盐岩不宜作沉积环境的研究。

1. 生物化石的同位素组成

很多研究表明,由于生物化石具有一层有机保护层,较好地保持了原来的同位素组成,因此以生物化石的碳、氧同位素组成特征研究沉积环境,具有实用意义。

(1)表1列出了几种生物化石的同位素组成。表中三个现代海洋介壳的氧同位素计算得到的温度和盐度,与实测的资料相一致。其中珊瑚骨屑算出的温度可能偏高,其原因可能是礁体上部受雨水等的影响,使氧同位素偏负所致。另外,根据太湖地区现代螺类和砚类介壳的氧同位素,计算的年平均气温为12.6—10.3℃,与现代的气象资料也基本一致。渡村725孔一个第四系陆相剖面,随着取样深度的增加(即年代的变化),年平均气温呈周期性变化,结合该地区的沉积速率和沉积厚度,也可算出其变化的周期。

新疆卡普沙良河侏罗系的一个龟板化石, 计算的年平均气温在零下1℃左右。

(2) 我们系统地测定了近代有孔虫的同位素组成, 从表2的两个孔站的资料来看, 研究时应注意种属的挑选。南海 I 号孔站的园幅虫, 取样位置水深2000多米, 岩性为粉砂质泥, 取样深度为现代海底的0—27厘米, 大体代表了二万多年的时间。在这一段历

表1 生物化石及介壳同位素组成表

编号	化石名称	时代	产地	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰)	Z值	海水温度 (℃)	海水盐度 (‰)	年平均温度 (℃)
1	贝壳	现代	西沙永兴岛	3.46	-1.7	133.5	24.6	31.97	
2	贝壳	现代	西沙永兴岛	2.76	-1.1	132.5	21.5	32.95	
3	珊瑚骨屑	现代	西沙永兴岛	-0.61	-4.41	123.9	37.5		
4	砚类介壳	近代	太湖夹浦	-7.08	-6.41	109.6			10.3
5	螺类介壳	现代湖泊	太湖灯标	-6.62	-4.86	111.3			12.6
6	砚类介壳	现代湖泊	太湖灯标	-7.86	-4.86	108.7			12.6
7	生物介壳	Q	渡村725孔	-7.75	-7.30	107.8			9.1
8				-6.69	-5.90	110.7			11.1
9				-5.43	-9.86	101.3			5.4
10				-4.08	-6.33	115.7			10.5
11				-4.36	-8.37	114.3			7.5
12				-2.97	-5.76	115.5			11.3
13				-4.02	-6.31	111.9			10.5
14	女星介	E ₁ t	苏北	-2.72	-5.51	118.9			11.6
15	三角海星介	E ₁ t	苏北	-1.50	-6.02	121.2			
16	龟板化石	J ₂	新疆卡普沙良河	-0.70	-14.09	118.9			-0.8

史时期中, 海水的盐度正常(约34.3‰), 水温稳定(约17.5℃)。可以看出, 约在一万年左右, 水温偏高, 达18.7℃, 以后温度有所下降, 差不多降低了1.5℃左右。南海 II 孔站的混合种属有孔虫, 得不出理想的结果, 其数据很难区分出环境的变化。

应用碳、氧同位素研究沉积环境的另一个问题, 是以计算Z值判别海相或陆相环境。

1964年基思和伟伯提出了一个计算Z值的经验公式:

$$Z = 2.048 (\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} + 50) + 0498 (\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 50)$$

Z > 120为海相, Z < 120为陆相。这个公式只适合于侏罗纪以后的碳酸盐岩, 侏罗纪以前的碳酸盐由于受成岩作用影响较大, 得不到理想的结果。

表1所列化石计算Z值表明, 这种判别方法具有一定的可靠性。例如苏北地区第三系的三角海星介和女星介, 在生态环境分析上看法不完全一致, 经同位素测定和计算Z值, 证明两者有一定的差别, 三角海星介生活于海陆交互的环境中, 女星介则为陆相。

表2 近代有孔虫同位素组成表

采样地点	采样深度 (cm)	有孔虫种属	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰)	海水温度 (°C)	海水盐度 (‰)
南海 I 孔站 (水深2700m)	0—2.5	圆幅虫	17.5	-0.11	17.4	34.6
	5—7.5	•	1.64	-0.10	17.3	34.6
	10—12.5	"	1.65	-0.41	18.7	34.1
	15—17.5	"	1.74	-0.23	17.9	34.4
	20—22.5	"	1.71	-0.25	18.0	34.4
	25—27.5	"	1.71	-0.23	17.9	34.4
南海 II 孔站 (水深3800m)	0—2.5	混合有孔虫	1.68	-0.62		
	5—7.5	"	1.75	-0.24		
	10—17.5	"	1.63	-1.00		
	20—27.5	"	1.70	-0.42		
	30—32.5	"	1.63	-0.81		
	35—37.5	"	1.58	-0.61		
	37.5—39.5	"	1.53	-0.87		

表3是新疆塔里木侏罗纪以后的一套灰岩或灰岩夹层的一组数据。从碳同位素组成看, 侏罗系与白垩系之间界线清楚, 碳同位素组成差异明显, 发生突变, 这就是所谓的

表3 新疆塔里木侏罗纪以后几个碳酸盐岩碳、氧同位素组成表

编号	产地	样品名称	时代	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰)	Z值
1	新疆	生物碎屑灰岩	E	0.87	-6.43	125.8
2		•	E	-8.01	-1.68	110
3		灰岩	E	-3.82	-4.41	117
4		灰岩	E	-4.75	-5.95	115.4
5		砂质灰岩	K	-0.75	-13.45	119
6		生物碎屑灰岩	J	1.32	-12.64	123.7
7		内碎屑泥晶泥质灰岩	J	4.41	-6.92	132.9
8		团块状含泥晶灰岩	J	1.45	-7.93	126.5
9		粉砂质生物碎屑泥晶灰岩	J	1.61	-6.53	127.3
10		生物碎屑泥晶灰岩	J	1.73	-6.34	127.6
11		泥灰岩	J	1.70	-13.76	123.9

碳同位素和界限事件的关系；从计算Z值看，侏罗系属海相，白垩系和第三系则为陆相，与采用稀土元素判别相一致。至于与古生物资料有出入，还可进一步研究。

另外，表3中的1号样品， $\delta^{13}\text{C}$ 值明显突变，表明碳的来源有明显的变化，可能与较大的构造运动有关。它是否同属于第三系，值得进一步研究。

二、成岩作用的研究

成岩作用对碳酸盐岩的氧同位素的影响已越来越引起人们的重视。碳酸盐岩经受各种成岩作用后，不同程度地改变了原来的同位素组成，因此以同位素组成的变化研究成岩作用，是一非常重要的课题。

我们对川南某井碳酸盐岩的碳、氧同位素作了系统地测定（表4）。该井主要为云灰岩或含泥云灰岩，下部泥灰岩增多，均属下第三系。剖面中间有一层（序号9、10）相当纯的灰岩，基本没受白云岩化的影响。此层上覆 MgCO_3 含量达23—34%，受了中等程度的白云岩化作用；此层下伏 MgCO_3 明显减少，均在10%以下，白云岩化轻微。

从表4可以看出，整个剖面的方解石和白云岩的同位素组成差别不大，大部分的 $\Delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{18}\text{O}$ 小于0.5%，也就是说方解石与白云岩的碳、氧同位素组成十分接近。这就说明本剖面的白云岩是白云岩化的产物。

另外，根据Degens（1964）方法对该井的方解石和白云岩作 $\delta^{18}\text{O}$ 关系图（图1）。图1表明，上部的白云岩为成岩早期的产物，虽已达到中等程度的白云岩化，但由于后期的成岩压实作用的影响，早期白云岩化产生的孔隙遭受破坏；下部虽是晚期白云岩化的产物，但白云岩化程度较弱，同时先驱碳酸盐岩本身比较致密，所以孔隙也较差。

三、变质作用的研究

碳、氧同位素组成特征应用于变质作用的研究，Sheppard和Schnarcz（1970）研究了大理岩中共生的方解石和白云石之间的碳、氧同位素分馏，建立了两条温度曲线，并用镁方解石的溶解温度作了校正：

$$10^3 \ln \alpha = 0.45 (10^3 T^{-2}) - 0.40 \quad (1)$$

公式（1）是用氧同位素进行计算的，适用于100—650℃，并对100℃以下作了外推。

$$10^3 \ln \alpha = 0.18 (10^3 T^{-2}) + 0.17 \quad (2)$$

公式（2）可根据共生方解石和白云石的碳同位素分馏计算变质温度。

我们测定了四块大理岩样品（85001、85002、85003、85004），这些样品产自闽北地区，为一套元古代或下古生代的变质岩系。85001、85002采于建瓯群龙北溪组、85003采于二叠系溪口组、85004采于侏罗系陈蔡群。根据氧同位素组成计算的变质温度分别为280、240、236、80℃。必须指出，计算中我们发现，根据碳同位素计算的变质温度要比氧同位素计算的高出一倍多。我们认为可能是测量误差造成的，因为共生的方

表4 川南某井下第三系碳酸盐岩碳、氧同位素组成表

序号	岩性	CaCO ₃ (%)	MgCO ₃ (%)	方解石(PDB)		白云岩(PDB)		同位素差值	
				δ ¹³ C‰	δ ¹⁸ O‰	δ ¹³ C‰	δ ¹⁸ O‰	ΔC	ΔO
1	含云灰岩	54.66	23.50						
2	含泥云灰岩	47.52	32.30	-6.26	-4.60	-4.27	-2.95	1.99	1.65
3	泥质云灰岩	43.55	31.06	-2.15	-3.06	-1.62	-2.62	0.54	0.44
4	泥灰岩	62.11	8.69	1.14	-5.27	0.60	-4.13	-0.54	1.14
5	含云泥灰岩	48.96	23.50	-1.87	-3.02	-1.41	-2.63	0.46	0.39
6	云质灰岩	57.11	34.94	-0.99	-5.37	-0.97	-3.31	0.02	2.06
7	含云灰岩泥岩	36.05	23.42	-2.72	-3.10	-2.98	-3.40	-0.26	-0.30
8	含泥质灰岩	42.52	30.64	-0.90	-4.05	-1.94	-4.30	-1.04	-0.25
9	灰岩	93.14	0.78	-1.99	-6.22				
10	灰岩	89.20	0.25	-0.77	-4.83				
11	含云含泥灰岩	69.71	12.5	-1.80	-6.10	-0.93	-3.94	0.87	2.16
12	含云泥质灰岩	62.93	10.29	-1.61	-6.51	-1.40	-5.31	0.21	1.20
13	含泥灰岩	86.86	3.59	-1.61	-6.33	-1.86	-7.08	-0.25	-0.15
14	泥灰岩	59.80	5.88	-1.38	-6.52	-2.08	-8.13	-0.70	-1.61
15	泥灰岩	64.80	7.29	-0.85	-6.72	-0.80	-6.66	0.05	0.06
16	泥灰岩	68.76	4.58	-1.32	-6.68	-0.92	-5.80	0.40	0.88
17	含泥灰岩	77.00	3.26	-0.75	-7.01	-0.73	-7.62	0.02	-0.61
18	含泥灰岩	87.54	1.58	-0.64	-6.67	-0.97	-7.35	-0.03	-0.68

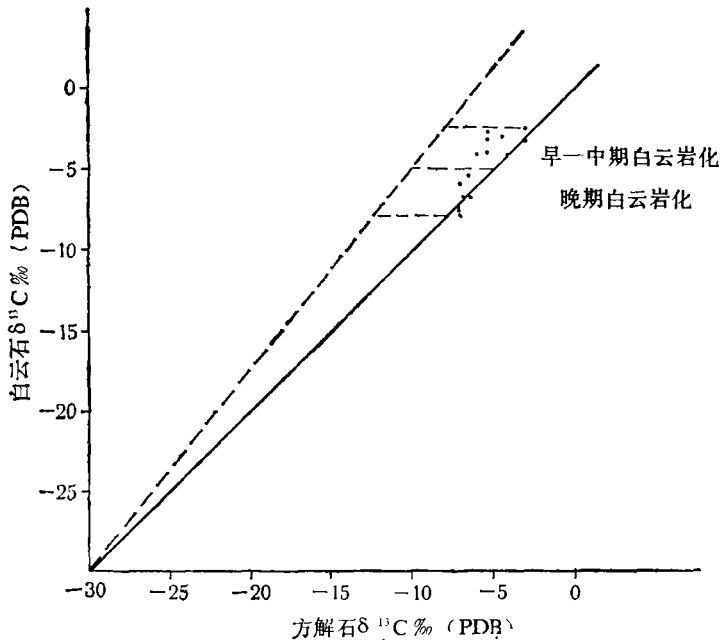


图1 川南某井方解石与白云岩氧同位素关系图

解石和白云石之间的碳同位素差异较小,只要测量上稍有误差,就会带来较大温度偏差。

表 5 大理岩碳、氧同位素组成及变质温度表

样号	时 代	地 质 简 况	方解石(PDB)		白 云 石		同位素差值		变质温度	
			$\delta^{13}\text{C}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$	$\delta^{13}\text{C}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$	ΔC	ΔO	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_o ($^{\circ}\text{C}$)
85001	建瓯群龙北溪组	上部与下部为云母石英片岩,走向上与斜长角闪片岩呈相变,下部为巨厚层豹皮状大理岩	1.42	-14.60	1.82	-13.55	0.40	1.05	600	280
85002	"	绿泥大理岩,受轻微蚀变,次生矿物为绿泥石、绿帘石,下盘为斜长角闪岩,常见小褶皱	-0.43	-15.31	+0.11	-14.04	0.54	1.27	400	240
85003	二叠系溪口组	上段主要为灰绿色角岩、千枚岩、硅质岩,顶部有一层细晶大理岩	2.32	-19.82	2.81	-18.49	0.49	1.33	500	235
85004	J ₅₋₃ 陈蔡群第三段	为中粗结晶大理岩,与斜长角闪岩等互层	-0.98	-12.91	-0.73	-9.69	0.25	3.22		80

综上所述,碳、氧同位素组成特征,在研究碳酸盐岩的沉积、成岩和变质作用方面有着广泛的用途。它不但定量的反映这些地质作用的机理和环境条件,同时我们相信,随着研究的深入,它必将能反映这些地质作用与有机质演化之间的关系,为碳酸盐岩的研究提供新的途径。

(收稿日期:1986年3月18日)

APPLICATION OF CARBON-OXYGEN ISOTOPES TO CARBONATE ROCKS

Gao Renxiang

(Central Laboratory of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

Based on fractionating mechanism, controlling factors, the carbon and oxygen isotopic composition sedimentation, diagenesis and metamorphism carbonate rocks are studied in this paper. It is suggested that the isotopic composition of carbonate rocks could be closely related with the sedimentary environment, diagenesis metamorphism and the source materials of the carbonate rocks, as well as with the maturation of organic matter.