

沉积有机质中稳定碳同位素 逆转现象初探^①

张爱云 蔡云开 初志明

(中国地质大学, 北京)

徐永昌 沈平

(气体地球化学国家重点实验室, 兰州)

提要 本文研究了沉积有机质的可溶部分(抽提物)和不溶部分(干酪根)及抽提物的族组分(饱和烃、芳烃、非烃、沥青质)的碳同位素组成特征。通过其 $\delta^{13}\text{C}$ 的分布为:干酪根>抽提物;沥青质>非烃>芳烃>饱和烃。研究表明由于生源物质的不同,沉积环境的差异可构成沉积有机质碳同位素组成异常。如非烃>沥青质>芳烃>非烃,本文称为沉积有机质碳同位素局部逆转。当沉积有机质可溶部分>干酪根时,称之为总体逆转。湖沼相或河间湖相等植物来源常为正常组或型;经细菌强烈改造生源以高等植物为主有低等生物为类脂组分加入常形成局部逆转的碳同位素组成。总体逆转则常现于有机质演化程度很高的海相沉积岩中。

关键词 沉积有机质 碳同位素逆转 $\delta^{13}\text{C}$

第一作者简介 张爱云 女 58岁 教授 煤田地质

碳是生命赖以生存的基础,是生物圈中最重要的元素。自然界碳元素由轻碳同位素 ^{12}C 和重碳同位素 ^{13}C 两种稳定同位素组成。含碳物质的碳同位素组成通常以 $\delta^{13}\text{C}$ 表示,采用的标准为PDB。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{样品}} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}}} \times 1000\text{‰}(PDB)$$

自然界碳的存在状态有三种形式:氧化态、还原态和自然元素态。三种状态碳的同位素组成、来源、赋存与形成机理各不相同。氧化态碳的存在形式有二氧化碳(CO_2)、一氧化碳(CO)、重碳酸盐(HCO_3)、碳酸盐(CO_3)及各种成因的碳酸盐矿物;还原态碳的存在形式有甲烷和矿物燃料中的各种有机化合物;自然元素状态碳的存在形式如石墨、金钢石等。由于同位素分馏机理不同,氧化态的陆源碳是在大气 CO_2 -溶解 HCO_3 - CaCO_3 体系中的同位素交换平衡反应形成的,使碳酸盐富集 ^{13}C (Murphey B. F. *et. al.*, 1941; Rankama K., 1948)。而光合作用的动力分馏效应,使 CO_2 转化为还原性的碳化合物,致使有机碳中

①气体地球化学国家重点实验室资助课题

相对富集 ^{12}C (Park R., et al., 1960; Galimov E.M., 1985)。自然元素态的碳由于其来源和成因复杂, 其同位素组成变化很大。本文所涉及的是沉积有机质中还原性碳的稳定同位素的分异组成与分布规律。

沉积有机质在沉积-成岩-热演化过程中, 碳同位素受物理、化学和生物的作用而发生分馏, 轻重两种同位素比值在有机质的不同物质之间发生重新分配的状况不同。按同位素分馏效应之常规, 有机质的不同分子类型馏分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值按下列顺序逐渐增大, 饱和烃-芳烃-非烃-沥青质, 抽提物中的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于干酪根。然而, 在某些类型的沉积有机质中, 碳同位素的分异组成“违背”了同位素分馏之“常规”, 出现了不同馏分的同位素组成的逆转现象。为了研究沉积有机质中稳定碳同位素的分异组成与分布特点, 揭示逆转现象及其分布规律, 对不同盆地、不同时代、不同环境、不同生源的沉积有机质及其分离产物如氯仿沥青A、干酪根、饱和烃、芳烃、非烃与沥青质等族组分进行了系统的稳定碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定。研究结果初步揭示了沉积有机质中稳定碳同位素分异组成的形式、逆转现象及其分布规律, 并初步探讨了逆转现象产生的原因, 为沉积有机质的来源、成因、类型和演化提供了稳定碳同位素的参数和依据。这对油气勘探和评价及生物演化的研究具有重要意义。

一、稳定碳同位素的分异组成形式

对不同类型沉积有机质的抽提物与干酪根, 饱和烃、芳烃、非烃和沥青质等馏分的稳定碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 进行了系统测定, 结果表明, 沉积有机质中稳定碳同位素的分异组成主要有三种类型: 整体正常、局部逆转和总体逆转。各类型的特点如下:

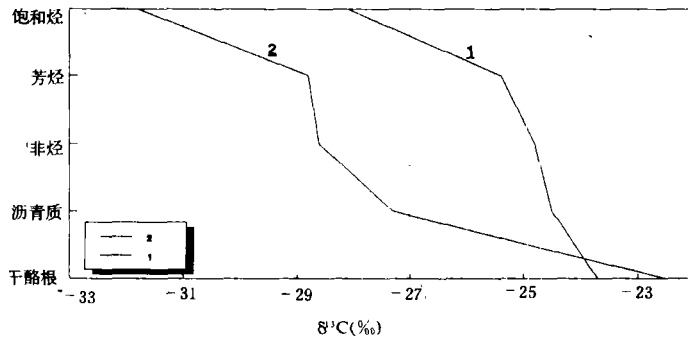
1. 正常的组成形式

沉积有机质中稳定碳同位素符合常规的变化特点, 称之为正常组成形式。即 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布为: 干酪根 $>$ 抽提物; 饱和烃 $<$ 芳烃 $<$ 非烃 $<$ 沥青质, 如宁夏侏罗纪14号煤, 阜新白垩纪泥岩等的分馏产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 的组成(图1)。

2. 局部逆转的组成形式

沉积有机质的干酪根碳同位素相对于可溶有机质偏重, 在总体上符合一般规律。但是, 其族组份的碳同位素组成出现了局部异常现象, 称之为局部逆转, 见表1, 图2。

局部逆转有多种现象, 与煤的形成条件和有机质生源类型密切相关。如茂名油页岩饱和烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 。府谷山西组煤(JI-①)沥青质的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$; 陕西石炭纪煤(No.18)、山西组泥岩(No.8), 芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于非烃的 $\delta^{13}\text{C}$; 内蒙平沟石炭纪煤(PG-9)、石炭纪泥岩(No.3)非烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于沥青质的 $\delta^{13}\text{C}$; 内蒙东胜侏罗纪煤芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于非烃的 $\delta^{13}\text{C}$, 非烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于沥青质的 $\delta^{13}\text{C}$ 。



1.GS-14 (J₂煤) 2.52-No.33 (K 泥岩)

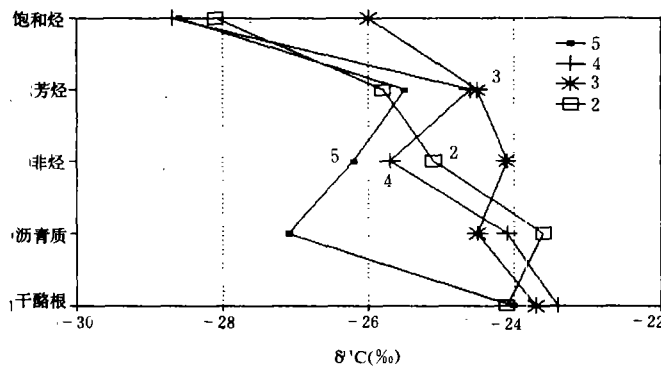
图 1 稳定碳同位素分异的正常组成形式

Fig. 1 Normal compositional forms of stable carbon isotopic fractionation

表 1 稳定碳同位素分异的局部逆转组成形式 (δ¹³C‰为平均值)

Table 1 Partially reversed compositional forms of stable carbon isotopic fractionation (δ¹³C‰ are mean values)

类型	岩性	抽提物	饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	干酪根
II ₅	煤	-26.67	-28.64	-25.48	-26.2	-37.08	-23.01
II ₄		-24.95	-28.67	-24.61	-25.69	-24.07	-23.41
II ₃		-24.48	-26.01	-24.47	-24.12	-24.49	-23.77
II ₂		-25.05	-28.10	-35.82	-25.11	-23.59	-24.14
II ₄	泥岩	-27.74	-29.91	-27.02	-28.22	-26.93	-17.60
II ₃		-25.38	-29.60	-23.44	-24.63	-25.00	-21.22
II ₂		-28.87	-29.56	-28.89	-27.11	-24.42	-25.34
II ₁		-24.38	-24.62	-26.06	-25.54	-23.78	-21.78



2.JI-① (P.S 煤) 3.F-2 (J₂煤) 4.NO.18 (C₃₁煤) 5.2-2 (J₂煤)

图 2 煤中稳定碳同位素分异的局部逆转组成形式

Fig. 2 Partially reversed compositional forms of stable carbon isotopic fractionation

3. 总体逆转的组成形式

指沉积有机质中的可溶有机质的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 高于干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 在总体上出现了异常的同位素分馏现象, 称为总体逆转。在总体逆转的基础上, 饱和烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于芳烃的, 非烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于沥青质的, 沥青质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于干酪根或其中两者(表 2)。

表 2 沉积有机质的稳定碳同位素总体逆转组成形式

Table 2 Totally reversed compositional forms of stable carbon isotopic fractionation in sedimentary organic matter

岩性	时代	抽提物	饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	干酪根
黑色页岩	O-F	-29.00	-30.79	-31.15	-29.41	-30.24	-32.80
		-28.62	-30.10	-30.06	-27.67	-25.11	-32.70

湖北均县寒武纪黑色页岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{抽}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{芳}}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{非}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{沥}}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{沥}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{干}}$ 。又如江西上饶寒武纪黑色页岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{抽}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{芳}}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{沥}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{干}}$ 。

二、稳定碳同位素组成型式的分布特征

沉积有机质中稳定碳同位素分异组成类型的分布与沉积有机质的生源和环境有密切的关系。生物群落、覆水深浅、氧化与还原程度及细菌降解程度的不同均可引起碳同位素组成形式的差别。不同组成形式的分布特征见图 3。

1. 整体正常组成形式分布特点

整体正常组成形式基本上分布在时代较新的陆相的沉积有机质中。既出现在断陷盆地的湖泊—三角洲沉积体系的沉积有机质中, 如阜新盆地白垩纪的煤和泥岩中。也出现在坳陷盆地湖泊—三角洲体系的水退系列的泥炭沼泽相沉积有机质中, 如鄂尔多斯盆地侏罗纪的 15 煤、7 煤, 也出现在上三角洲平原的河间湖相泥岩中, 无论是煤或泥岩中的有机质的生源主要是高等植物, 这些生物残体在未固结的沉积物中受到了相当程度厌氧细菌的分解。有机质类型一般为 III₁ 型。如镜质组 GS-6 (R^0 0.5%) 为代表, 其氢指数 ($I_{\text{H}} \text{mg} / \text{TOC}$) 平均值为 136

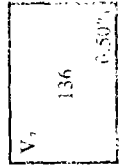
2. 总体正常局部逆转组成形式的分布特点

这种组成形式的分布从宏观来看, 一是在近海的沉积有机质或过渡型环境的湖相和沼泽相的有机质中, 如华北石炭纪太原组、二叠纪山西组和华南二叠纪龙潭组等泻湖相泥岩和覆水沼泽相的煤中。又如鄂尔多斯盆地侏罗纪湖泊—三角洲体系的水进序列的覆水沼泽相的煤和深水湖相泥岩中。另一种情况是在氧化程度较强的废弃三角洲平原上的泥炭沼泽沉积有机质中, 这种组成形式的有机质除了大量来源于高等植物之外, 还有较多的低等生物残体的加入, 并且在未固结的沉积物中受到喜氧或厌氧细菌的强烈改造。为了更准确地反映其形成条件, 以同一种组份镜质组的氢指数 $I_{\text{H}}(\text{mg} / \text{TOC})$ 加以区分, 由表 5 可见稳定碳同位素分异组成的局部逆转形式是受着有机质的生源、沉积环境和细菌改造程序控制的。局部逆转的现象具有明显的分布特点。

图 3 沉积有机质的稳定碳同位素的组成型式的分布
Fig. 3 Distribution of stable carbon isotopic composition modele in sedimentary organic matter

稳定碳同位素分布状况	可降解有机质				煤				泥岩			
	饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	形成环境	组分与生源	I _p mg/gTOC	代表性样品编号	形成环境	组分与生源	I _p mg/gCOI	
正常	▲	▲	▲	▲	三角洲平原上部干涸-半潜水森林泥炭沼泽相	GS-7 V-63% I-56% E-1% 结构组分 63%	V ₁ 136 0.30%	GS-15 (J ₂ , Y) 552-NO.33(K)	河间湖	GS-V-78.9% I-20.5% E-2.6%	GS-15 231 0.54%	
总体正常	▲	▲	▲	▲	废弃三角洲平原干涸森林泥炭沼泽相	东-1 V-43% I-57% E-微	V ₂ 97 0.41%					
局部逆转	▲	▲	▲	▲	三角洲平原下部半潜水森林泥炭沼泽相	2034-10 V-73.7% I-25.3 E-1.2% 结构组分 41%	V ₁ 140 0.54%	DL(P ₂) NO.8(P, S)	浅湖	NO.8 V-51% I-15% E-2.0% Y-32		
总体逆转	▲	▲	▲	▲	三角洲平原下部半潜水森林泥炭沼泽相	PG-16 V-88% I-10% E-2%	V _{1a} 150 0.52%	GS-12(J ₂ , Y) NO.3(C ₃ , U)	浅-深湖泊	GS-12 V-89.2% I-10.8% E-2%	GS-12 103 0.50%	
总体逆转	▲	▲	▲	▲	滨海平原半潜水-潜水森林泥炭沼泽相	J1-1 V-84% I-9% E-7%	V-P 190 0.71%	NO.4 (P, S) 合 NO.1(T, Y)	滨海浅海湖	NO.4 V-22% I-8% E-0.52% AL-4.12% LM-87.63	M-12 606.73 0.37%	
								M 12(N) GS-20(J ₂ , Y)	海相	M-12 V-3.58% I-1.03% E-0.52% AL-4.12% LM-87.63	M-17 666.73 0.37%	
								0.2%-1.25(E ₁)	陆相	主要为藻类体和有机质		
								S(L ₂)	中深海	主要为藻类体和有机质		

注: 1. I₃₆ In mg/gTOC; V-镜质组 7-煤层号 0.50% ≈ R%
2. V=镜质组 I-惰质组 E-壳质组
3. 左图与表核对应



饱和烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于芳烃的逆转现象, 以茂名油页岩为代表。沉积有机质形成于中深湖环境、强还原条件下, 有机质主要来源于藻类, 也有高等植物残体的介入, 有机质类型为腐殖腐泥型, 沉积有机质的氢指数 I_{H} (mg/TOC) 为 500—600。

干酪根的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值小于沥青质的逆转现象, 以陕西山西组的 JI-煤为代表, 沉积有机质形成于滨海潮间带沼泽环境或泻湖环境或深湖滞水环境, 强还原条件下, 有机质虽然来源于高等植物, 但壳质组含量丰富, 有机质遭受强烈的细菌降解作用, 富氢。有机质类型为腐殖腐泥型, 镜质组的氢指数 I_{H} (mg/TOC) 为 190。

非烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于沥青质的现象, 以灵武延安组的 14 煤为代表。坳陷盆地三角洲平原水进序列的沉积有机质, 一般遭受到较强烈的细菌降解作用, 镜质组的氢指数 I_{H} 值为 150。

芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于非烃, 非烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于沥青质的两对逆转的现象, 以灵武延安组的 2 煤为代表。沉积有机质形成于废弃三角洲平原上的泥炭沼泽中, 弱氧化还原条件下, 有机质除了来源于高等植物, 也受喜氧细菌的强烈分解, 镜质组氢指数较低为 97。

3. 总体逆转组成形式

总体逆转组成形式的有机质主要分布在有机质演化程度很高的海相沉积岩中, 如早古生代的海相沉积有机质中。有机质的生源主要是低等生物如藻类、细菌和浮游动物等, 这些生物有机残体在强还原的条件下, 在未固结的沉积物中遭到强烈的细菌降解作用。有机质类型为腐泥型, 生烃潜力很高。如我国南方早古生代的海相黑色页岩的稳定碳同位素的分异组成普遍出现这种形式。沉积有机质中稳定碳同位素分异组成的总体逆转形式是有机质演化程度较高的海相腐泥型有机质的标志。

综上所述, 沉积有机质的稳定碳同位素的分异组成形式具有明显的分布规律。

1. 湖沼相或河间湖相等植物来源的陆相沉积有机质, 其碳同位素分异以正常组成形式为主。

2. 经细菌强烈改造过的以高等植物来源为主, 还有低等生物和类脂组分加入的向陆或向海的过渡相沉积有机质, 其碳同位素分异组成出现局部逆转形式。

3. 海相的藻类、细菌和浮游动物来源的, 在强还原环境下经细菌强烈改造的, 腐泥型的、高演化程度的有机质, 其稳定碳同位素分异组成出现总体逆转现象。

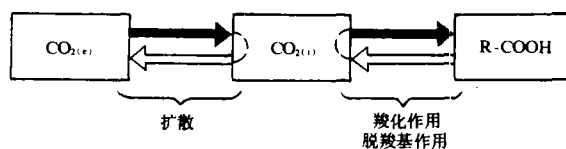
可见, 沉积有机质的稳定碳同位素的分异组成形式可以作为有机质的沉积聚集条件、生源与类型的标志。

三、沉积有机质中碳同位素逆转现象的剖析

有机质中碳同位素逆转现象的分布是受有机质的生源类型控制的。为什么菌藻来源的有机质的碳同位素分异组成出现逆转现象呢? 需从同位素的分馏机理与有机质的来源与组成进行剖析。

1. 光还原作用将大气中 CO_2 转变成有机质, $^{12}\text{CO}_2$ 优先被固定。在自然界, 碳同位素和其它轻元素一亲, 在物理、化学、生物作用下产生分馏。空气中的二氧化碳分子是光合作用中碳的来源。光合作用所导致的同位素分馏是受热力学和动力学的两种作用所控制的, 光合作用使合成的有机物中还原性碳化合物明显地富集轻同位素 ^{12}C 。残余的二氧化碳富集 ^{13}C 。

(Park R., *et al.*, 1960; Galimov E. M., 1980, 1985)。生物碳的固定作用是由绿色植物、光合自养源生生物(如藻类)和原核生物(蓝细菌)从大气中优先吸收 $^{12}\text{CO}_2$, 造成了碳同位素的分馏。大气的二氧化碳穿过细胞壁进入叶绿体, 在酶的作用下, 溶解的 CO_2 发生羧化反应, $^{12}\text{CO}_2$ 优先被固定在初级光合作用产物(磷酸甘油酸酯、丙酮酸酯、磷酸烯醇丙酮酸酯)中(图4)(Galimov E. M., 1980)。生物碳循环中, 大部分初级产物是由光还原作用将 CO_2 转变成有机质的(GGalimov E. M., 1980)。这一过程使细胞质中剩余的溶解的 CO_2 相对富集 ^{13}C 。植物或者从它的根部、或者在夜间通过叶子的呼吸, 将这些富含 ^{13}C 的 CO_2 排除出去。排的越有效, 分馏作用越大。那么从宏观来看, 在古代的地质年代里, 由于光合作用的强度的变化, 大气中 CO_2 同位素组成的改变是造成同位素分异组成的异常原因之一。碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 的记录, 随着地质年代增老而变轻的特点, 反映了大气中 CO_2 同位素组成的变化和生物演化的趋势。



黑色箭头: 同化反应 带点的箭头: 异化反应及其它反应

图4 决定自养生物同位素组成的主要步骤概图(Peters *et al.*, 1980)

Fig.4 Sketch map showing the main steps of isotope differentiation that controlling the isotopic composition of autotrophic organisms, black arrow stands for assimilating reaction and dotted arrow for allochemical and other reactions

CO_{2e} 和 CO_{2i} 分别代表外界的和内部的 CO_2 , 而 R-COOH 代表最初对碳起固定作用的酶羧化作用产物。总之, 这些反应导致在细胞质中, CO_2 相对于母体优先聚集轻碳 (^{12}C)。

2. 各种生物物质具有其特殊的化学组成, 其碳同位素组成也出现明显的差异。光合作用产出的光还原碳的初级光合产物的基础上, 在酶的作用下, 由磷酸甘油酸合成各种有机化合物的过程中, 发生碳同位素分馏。导致生物体系中各种特殊的生物化学组份, 在其同位素组成上, 具有特征性的差别(图5)(Dennes P., 1980), 表现了一种热力学有序的分子间和分子内的碳同位素分布, 沉积有机质中, 不同的化学组成的生源物质, 具有不同的同位素的组成。对相同演化程度, 不同成因的有机岩中碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 测定结果表明, 无论哪一种碳同位素的分异形式, 无论是可溶有机质、干酪根和族组份, 煤中的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值均大于泥岩中的, 也大于同一煤层的镜质组中的, 而镜质组中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于海相泥岩中腐泥型有机质中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。换言之, 即高等植物来源的腐殖型有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于菌藻类低等生物来源的腐泥型的有机质。菌藻来源的有机质以富脂肪结构的化合物为主, 类脂物质中具有同位素最轻的馏分, 即富集 ^{12}C 。碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值的大小与类脂组份和菌藻来源有机质的含量多少呈反相关, 与氢指数 I_H 呈反相关的趋(图6)。

注意: 类脂物构成全部生物合成细胞物质中同位素最轻的馏分(富集大部分 ^{12}C), 而碳水化合物则十分接近整体植物的同位素组成。

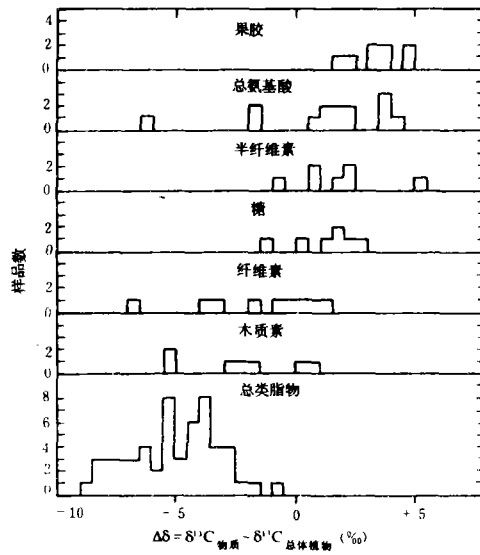
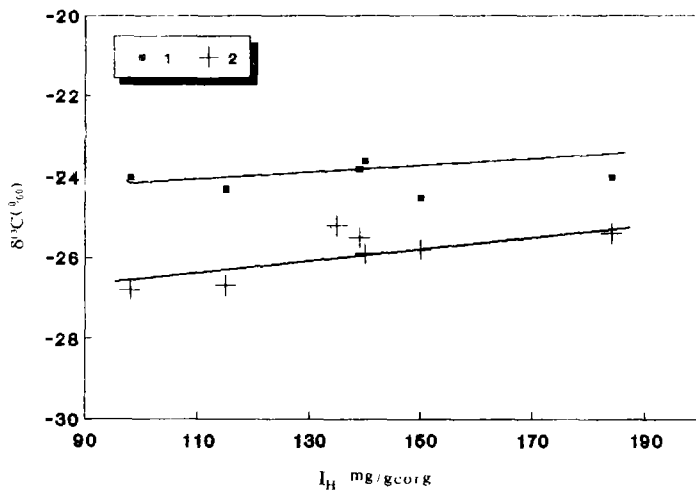


图5 在特殊化学组成的植物物质中的同位素分异*(据 Deines p., 1980 改编)

Fig. 5 Isotopic fractionation of plante matter which has special chemical composition (After Deines P., 1980, modified)



镜质组: +表示可溶有机质 ■表示干酪根

图6 $\delta^{13}C$ 与 I_H 关系

Fig. 6 The relationship between $\delta^{13}C$ and I_H

vitrinite: black dot represents soluble organic matter and triangle for kerogen

3. 不同类型沉积有机质的有机分子中碳的络合物内的结合能的差异, 导致同位素分馏组成产生差异。有机质的碳同位素组成取决于总碳的同位素组成及形成的物理和化学条件。碳同位素在物理、化学和生物作用下发生分离, 使同位素在两种同位素比值不同的物质间进行分配, 物质在生物和热降解作用期间, 由于有机分子中碳络合物内结合能的差异, 导致同位素的分馏。 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$, $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$, $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 键离能依次增高, $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键较 $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$ 或 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 键能低, 优先破裂, 而固定在芳环结构上的碳, 较固定在链上的碳的化学性质稳定, 不易破裂。因此随着有机质的演化, 碳同位素组成在所产生的各种产物之间进行重新分配, 优先断开并且失去特殊官能团、“重的” COOH 基团, 随着热催化作用加强, 轻碳同位素优先分馏出来, 重的随后, 总的趋向是残余的干酪根相对于前身物加重, 轻组分集中于油气中, 但总碳同位素的比值是不变的 (Part. R. *et. al.*, 1960)。一般而言, 极性大的物质通常富集 $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$, $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$, 各种有机岩的可溶有机质中 $\delta^{13}\text{C}$ 小于干酪根, 饱和烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 低于芳烃, 非烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 低于沥青质, 因此, 在热演化过程中, 含轻同位素分子比含重同位素分子更加活跃, 更易参与作用。

4. 不同类型沉积有机质中芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是不同的, 取决于芳烃的来源。有机质热演化过程中, 一方面是沥青化过程, 烃类不断形成、产出。同时也是芳构化过程, 稠环芳核不断形成、残留。虽然固定在芳环上的化学性质是稳定的。不易破裂。然而, 各类型有机质中芳烃的稳定碳位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值是各不相同的。海相泥岩中芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -31.60% , 湖相泥岩中芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 $-27.54\text{---}27.85\%$, 镜质组中芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 $-25.51\text{---}26.43\%$, 煤中芳烃 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -25.04% 。虽然, 菌藻来源的有机质芳烃 $\delta^{13}\text{C}$ (平均值) 均低于高等植物来源的有机质。也导致了腐泥型干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 偏低。两大类植物的有机组成上有根本的不同, 高等植物来源的有机质以芳香族化合物为主, 芳烃主要来源于先体; 低等生物来源的有机质, 以类脂化合物为主, 芳烃主要来自于“后天”。即是在有机质演化过程中由烃类缩合而形成的。腐泥型有机质中芳烃的碳同位素组成是与高碳数烃类的同位素组成密切联系着的。腐殖型有机质在演化过程中, 芳烃的一直均衡地自母质中产出, 是先天的, 直到过成熟阶段后期, 从母质中大量裂解出来。藻类和壳质组的有机质在演化过程中芳烃的形成与高碳数烃类的破坏密切联系着的, 是后生的。

5. 逆转现象受有机质热动力同位素分馏机理和热动力作用原理的控制。腐泥型有机质在热演化过程中一方面链烃不断形成, 轻同位素率先分馏, 同时由于缩聚作用导致芳烃的形成和缩合。由于随着热演化程度的加深, 产出烃类的碳同位素逐渐偏重, 而先前由烃类缩聚而成的芳烃和稠核芳香体系的碳同位素则偏轻, 出现了碳同位素成分分布上的逆转现象。局部逆转现象的产生, 取决于不同生源物质对各族组分的贡献。如局部逆转型有机质中, 干酪根碳同位素的 $\delta^{13}\text{C}$ 值小于沥青质, 是与低等生物或壳质组的介入有关。

总之, 稳定碳同位素分馏组成的型式取决于有机质的生源和同位素分馏机理。而逆转现象的产生是因为低等生物或类脂组份来源的有机质的热动力作用与动力同位素分馏效应相结合的结果。

四、意 义

稳定碳同位素逆转现象的揭示, 本仅对油气勘探和评价有着实际意义, 而且对生命演化

的研究也有重要意义。

1. 稳定碳同位素分异组成形式, 反映了有机质的母质性质, 可以判断源岩有机质的生源和类型。

2. 稳定碳同位素分异组成形式, 反映了有机质沉积聚集条件, 可以作为判断沉积有机质沉积与聚集条件的依据, 辨别沉积有机质所处的环境。

3. 稳定碳同位素分异组成形式及其组成曲线反映了各种源岩有机质的各自性质, 可以作为油源对比、源岩对比的依据。

4. 稳定碳同位素分异组成随着地质历史进程, 由总体逆转—局部逆转—整体正常的渐变形式, 反映了生命进化的自然规律, 为探索生命起源和生命演化规律提供信息。

稳定碳同位素分异组成形式, 逆转现象和逆转机理的研究还有待深入, 这是一项难度大、意义大、研究经费开支大的研究课题, 但是在这个难度大的领域中进行探索, 揭示稳定碳同位素的分异组成形式与分布规律, 应用这些规律去指导勘探实践, 是一项引人入胜的有意义的工作。

在课题研究过程中, 中国地质大学有机地球化学实验室李哲淳、申爱丽同志、中国科学院气体地球化学国家重点实验室文启彬高级工程师为有关实验和图件清绘方面化费了辛勤劳动, 特此表示衷心感谢!

收稿日期: 1992年7月1日

参 考 文 献

- (1) Deines, P., 1980, The isotopic composition of reduced organic carbon. In: P. Fritz and J. Fontes (Editors), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol.1 The Terrestrial Environment. A. Eisevier, Amsterdam. p.329-406.
- (2) Galimov, E. M., 1980, $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ in kerogen. In: B., Durand(Editor) Kerogen. Editions Technip., Paris. p.271-299.
- (3) Galimov, E. M., 1985. The Biological Fractionation of Isotopes. Academic Press. New York, N. Y.
- (4) Park, R. and Epstein, S., 1960. Geochim. Cosmochim. Acta, V.21, p.110-126.
- (5) Peters, K. E., Rohrback, B. G. and Kaplan, I. R., 1980, Laboratory-Simulated thermal maturation of istry, 1979. Physics Chemistry of the Earth, 12. Pergamon. Oxford, p.547-557.
- (6) Rankama, K., 1948, J. Geol., V.56, p.199-209.
- (7) Schidlowski, M., Hayes, J. M. and Kaplan, I. R., 1983, Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. In: J. W. Schopf(Editor). Earth's Earliest. Biosphere: Its Origin and Evolution. Princeton University Press. Princeton. N. J. p.179-186

Preliminary Study on the Reversed Distribution of Stable Carbon Isotopes in Sedimentary Organic Matter

Zhang Ai'yun Cai Chukai Chu Zhiming

(China University of Geoscience, Beijing)

Xu Yongchang She Ping

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

In the present paper, the distribution of carbon isotopes of sedimentary organic matter are studied in the aspects of soluble portion (i. e., abstracts) and insoluble component (i. e., kerogen) as well as in the groups of EOM (i. e., saturated hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, non-hydrocarbon and asphaltene), results show that the distribution of $\delta^{13}\text{C}$ value are as follows: it is higher in kerogen than in abstracts, and for the abstracts, it decreases in the proper order of asphaltene, non-hydrocarbon, aromatic hydrocarbon and saturated hydrocarbon.

The study revealed that different sedimentary environment that fed by different biologic group may result in the abnormal distribution of carbon isotopic composition, for instance, it may be heavier in non-hydrocarbon than in asphaltene, and aromatic hydrocarbon heavier than non-hydrocarbon, the authors defined these phenomenon as partially reversed carbon isotopic distribution of sedimentary organic matter; and if the carbon isotope is heavier in soluble sedimentary organic matter than in kerogen, it would be called as totally reversed distribution.

Normal carbon isotopic composition are usually found in higher plant input limnetic facies and interfluvial lacustrine. Partially reversed distribution is usually found in the facies that input mainly by higher plant but suffered intensively bacterial action and input also by lipid of lower biomass. Totally reversed carbon isotopic distribution is often found in marine sedimentary rocks that with a very high evolution degree of organic matter.