

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

中国东南部花岗岩的碳含量和同位素比值

赵子福 郑永飞 龚冰 赵彦冰

中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥, 230026

内容提要 本文应用 EA-MS 连线技术(将元素分析仪(EA)与气体质谱仪(MS)连接起来, 进行硅酸盐岩石微量碳的含量和同位素比值测定)首次测定了中国东南部花岗岩及其部分磷灰石的全碳含量和同位素组成, 结果发现, 这些花岗岩的碳含量和同位素组成分布较宽(碳含量为 0.04%~0.79%, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7.5‰ ~ -37.0‰)。磷灰石与全岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈正相关关系, 指示自花岗岩浆上升到结晶以来未受到同化混染或热液蚀变扰动, 所以全岩碳同位素组成反映了其源区 $\delta^{13}\text{C}$ 值的不均一性。对部分全岩进行 HCl 溶解后分析, 结果表明碳在花岗岩中以不同的形式存在(碳酸盐碳和非碳酸盐碳)。碳含量和同位素组成分别成对数正态分布和双峰正态分布, 反映了不同含碳储库的地球化学混合。结合已有的 Nd、Sr 同位素数据, 发现碳同位素组成与钕、锶同位素和碳含量之间的相关性呈非简单壳幔两端元混合特征, 其中地幔端元的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -7‰ , 而地壳端元的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较大(-20‰ ~ -35‰), 对应的初始 Sr 同位素比值变化也较大(0.715~0.735), 但初始 Nd 同位素组成相对均一($\epsilon_{\text{Nd}}=-18$)。部分初始 Sr 同位素比值 <0.710 的 I 型花岗岩同样具有低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 可能指示其火成岩原岩曾出露过地表, 受到了有机碳的混染。

关键词 有机碳 碳酸盐碳 碳同位素 地球化学 混合作用 花岗岩

前人已对花岗岩类的放射成因同位素(如 Nd、Sr 和 Pb)和稳定同位素(如 H、O)进行了较为广泛和深入的研究(Allegre et al., 1980; Gariepy et al., 1985; 黄萱等, 1986; 李献华等, 1987; 朱金初等, 1989; 张玉泉等, 1989; 袁忠信等, 1992; 闵茂中等, 1995; 于津生等, 1997), 并通过这些同位素体系的制约确定花岗岩的物质来源、演化历史和形成条件。相对于氢和氧稳定同位素体系, 碳在花岗岩类中的含量甚微, 分析技术上的困难是未能广泛开展花岗岩碳同位素研究的主要原因。但如其他稳定同位素体系一样, 碳同位素能够为揭示花岗岩的形成与演化提供重要信息。Fuex 等(1973)对采自美国 Colorado 中西部地区的 18 个花岗岩样品进行了碳同位素分析, 结果发现这些花岗岩样品中的碳酸盐碳含量为 0%~0.76%, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -5.6‰ ~ -9.0‰ ; 而非碳酸盐碳含量为 0.003%~0.036%, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -19.7‰ ~ -26.6‰ 。同时发现碳酸盐碳的浓度与长石蚀变程度有关, 表明其中的碳酸盐矿物为次生成因, 可能是通过循环的热液或地下水而引进的。Hoefs(1965)对德国花岗岩样品的碳含量分析结果表明, 花岗岩样品中碳酸盐碳的含量为 0.02%~0.11%, 非碳酸盐碳的含量为 0.011%~0.027%。

碳是宇宙中最丰富的元素之一, 但在地球上含量并不大。碳在地球中的存在形式有: 自然碳(金刚石、石墨)、氧化态碳(CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_2 和 CO 等)和还原态碳(煤、有机化合物等)。自然界碳主要有两大储库: 有机碳和碳酸盐, 其碳同位素组成差别很大, 前者轻($\delta^{13}\text{C}=-25\text{‰}$), 后者重($\delta^{13}\text{C}=0\text{‰}$)。岩浆岩中的碳以多种形式存在, 如分散吸附状态、造岩矿物中

注: 本文为国家自然科学基金(编号 49453003)和中国科学院专项基金资助项目。

本文 1999 年 5 月收到, 10 月改回, 刘淑春编辑。

的类质同象取代物或形成碳酸盐、碳化物、石墨或金刚石等矿物。前人对岩浆岩碳同位素的研究主要集中在超镁铁岩(Craig, 1953; Wickman, 1956; Jaques et al., 1990)、玄武岩(Pineau et al., 1983; Des Marais et al., 1984; Matthey et al., 1984; 张铭杰等, 1998; 郑永飞等, 1999)和地幔包体(Nadeau et al., 1990; Pineau et al., 1990; Porcelli et al., 1992; 储雪蕾等, 1995; 樊祺诚等, 1996)等直接来源于地幔的岩石, 而对与地壳关系密切的花岗岩则很少有人涉及。鉴于此, 笔者采用 EA-MS 连线技术测定了中国东南部显生宙花岗岩的全碳含量及其同位素组成, 并结合沈渭洲等(1999)报道的 Nd、Sr 同位素数据, 对形成这些花岗岩的物质来源进行探讨。

1 地质背景

本文研究的样品采自中国东南部的浙江、福建和江西省, 具体地质情况参见沈渭洲等(1999)。本次研究区域内的一级大地构造单元的分界线大致位于浙赣铁路线附近, 浙赣线北侧为扬子地块, 南侧为华夏地块。根据最新年代学资料, 这两个地块的基底都是由古元古代和中元古代变质岩组成。华夏地块有古元古代八都群、麻源群和中元古代陈蔡群(龙泉群)和马面山群, 扬子地块有古元古代星子群和中元古代双桥山群和上溪群。基底变质岩之上覆盖新元古代浅变质岩和显生宙沉积。

采自浙江、福建和江西三省的样品包括显生宙不同成因的花岗岩, 时代主要为燕山期和印支期, 部分为加里东期和海西期。岩性主要有黑云母花岗岩、二云母花岗岩、碱性花岗岩、二长花岗岩、角闪花岗岩、流纹岩和花岗闪长岩。从花岗岩分类学上来看, I 型和 S 型(初始 Sr 同位素比值以 0.710 为界)两种均有。这 3 个省的花岗岩样品分布如图 1 所示。

2 分析方法

目前, 对无机岩石中微量碳同位素组成分析方法主要是分步加热法, 通过在真空条件下按不同温度间隔提取 CO_2 , 然后进行质谱分析(Pineau et al., 1976; Matthey et al., 1984; 储雪蕾等, 1995; 张铭杰等, 1998)。Fuex 等(1973)采取酸溶和燃烧两个步骤分别提取碳酸盐碳和非碳酸盐碳, 然后进行质谱测定。上述两种方法不仅耗时费力、样品需求量大, 而且对微量碳含量的测定存在较大的不确定性。因此, 准确、高效地测定天然无机岩石中微量碳的含量和同位素比值是地球化学分析中有待解决的问题。笔者采用 EA-MS 连线技术测定了中国东南部不同时代、不同成因花岗岩样品中的碳含量和同位素比值。

碳含量和同位素比值采用 EA-MS 连线技术测定, 使用的元素分析仪由意大利 Carlo Erba 公司生产、型号为 EA1110; 气体质谱仪由德国 Finnigan MAT 公司生产, 型号为 Delta⁺。具体分析方法郑永飞等(1999)已有详细介绍。碳同位素分析结果的 $\delta^{13}\text{C}$ 相对于 PDB 标准, 碳含量以 C 的重量百分数表示。

对 NBS-18 火成碳酸盐、IAEA-CH-6 蔗糖和 USGS24 石墨标准样品的重复分析得到, 它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 $-5.1\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ 、 $-10.3\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ 和 $-16.3\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$, 与已知标准值误差范围一致。但对地质样品重复分析给出的误差范围为 $\pm 0.5\text{‰}$, 对部分碳含量较低($<0.06\%$)的样品通过加大称样量进行重复分析, 得到 $\delta^{13}\text{C}$ 值与按普通称样量分析结果在误差范围内一致。由于 1800°C 高温闪光式燃烧后还可能存在未被氧化的碳残留熔融玻璃中, 对硅酸盐样品的碳含量分析有时可能偏低。不过, 重复性测定得到, 其碳含量的分析精度优于 $\pm 0.01\%$ 。

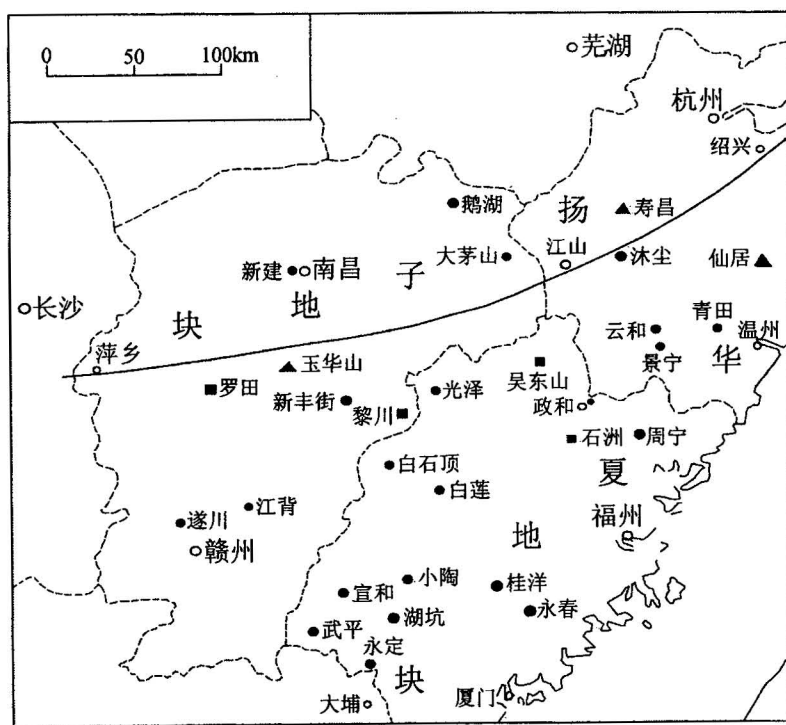


图1 中国东南部花岗岩样品分布图

Fig. 1 Diagram showing the sample distribution of granites from southeast China

■—前中生代花岗岩类; ●—中生代花岗岩类; ▲—中生代酸性火山岩

■—Pre-Mesozoic granitoids; ●—Mesozoic granitoids; ▲—Mesozoic acid volcanic rocks

为了正确应用全岩碳含量和同位素组成来研究花岗岩的形成与演化,本文还从所研究的花岗岩样品中分离出磷灰石并测定了其碳含量和同位素比值,但大多数花岗岩样品难以分离出可供分析的磷灰石样品。

3 花岗岩全岩碳含量和同位素特征

表1列出了笔者测定的中国东南部花岗岩全岩碳含量及其同位素组成。沈渭洲等(1999)已对这些样品的Nd-Sr同位素进行了系统的研究,数据一并列于表1中。

如表1所示,这些花岗岩的全岩碳含量变化较大,从0.04%~0.79%(福建97026样品碳含量高达0.79%, $\delta^{13}\text{C}$ 值高达-7.5‰,可能混入了次生碳酸盐),但大部分落在0.05%~0.30%之间。如图2所示,碳含量呈很好的对数正态分布,经高斯拟合得到 $\ln C$ 众数为-2.0,对应碳含量为0.13%。Allegre等(1995)认为,对数正态分布是多次地质作用的结果。本文中参加统计的样品数将近40个,应该算是不小的样本,因而碳元素含量呈对数正态分布应是多次地质作用的结果,并且不同的地质作用对碳含量的影响是不一致的。事实上如下文所述,在壳-幔混合之前,地幔物质可能经历了分异、地壳物质混染等作用;地壳物质则经历了变质、风化沉积、热液蚀变等过程。风化沉积、变质作用、壳-幔混合和岩浆去气等都会对岩石的碳含量产生显著影响,而部分熔融和结晶分异过程对碳含量影响是很小的。

图3为碳同位素组成频率分布直方图。所示花岗岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要落在-32‰~-20‰之

表 1 中国东南部花岗岩产地、年龄和全岩钕、锶及碳同位素组成

Table 1 Location, age and Nd-Sr-C isotope compositions of granites from southeast China

样品编号	地区及岩性	年龄(Ma)	(⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr) _i	ε _{Nd}	T _{DM} (Ma)	δ ¹³ C(‰)	C(%)
浙江	97001 云和黑云母花岗岩	120	0.7106	-10.8	1799	-27.4	0.30
	97002 平水宫 A 型花岗岩	92		-6.0	1373	-20.4	0.21
	97005 青田黑云母花岗岩	115	0.7081	-11.4	1830	-29.1	0.08
	97006 城门石英闪长岩	110				-11.6	0.19
	97007 景宁二长花岗岩	125	0.7100	-12.9	1900	-17.7	0.12
	97008 沐尘角闪花岗岩	124	0.7053	-5.8	1230	-24.2	0.09
	97009 东阳熔结凝灰岩	125	0.7085	-8.9	1646	-9.0	0.51
	97010 仙居熔结凝灰岩	125	0.7108	-12.6	1945	-8.1	0.44
	97017 寿昌流纹斑岩	122	0.7092	-4.9	1278	-22.4	0.11
福建	97021 光泽花岗岩	180	0.7098	-4.0	1291	-15.6	0.22
	97022 武平花岗岩	166	0.7078	-5.6	1413	-24.7	0.07
	97023 宣和二长花岗岩	214	0.7318	-11.8	1951	-24.8	0.07
	97024 小陶花岗岩	180	0.7246	-6.2	1473	-18.8	0.29
	97026 吴东山花岗岩闪长岩	246	0.7105	-12.3	2018	-7.5	0.79
	97028 白石顶花岗岩	103	0.7106	-9.9	1705	-29.7	0.09
	97029 永定花岗岩	145	0.7070	-7.5	1550	-37.0	0.20
	97031 湖坑二长花岗岩	165	0.7294	-16.4	2281	-8.9	0.30
	97032 白莲花岗岩	140	0.7108	-12.7	1962	-31.0	0.13
	97033 桂洋二长花岗岩	201	0.7226	-9.8	1778	-28.1	0.33
	97036 永春花岗岩闪长岩	120	0.7064	-7.5	1524	-16.0	0.29
	97037-1 政和花岗岩	140	0.7087	-10.2	1759	-20.2	0.14
	97037-2 政和花岗岩	140	0.7087	-10.2	1759	-23.2	0.05
	97039 石洲花岗岩	422		-11.1	2067	-28.5	0.13
	97040 西洋花岗岩	140	0.7083	-8.8	1644	-15.6	0.18
	97041 周宁花岗岩	120	0.7087	-9.7	1703	-21.0	0.09
江西	97052 罗田花岗岩	260	0.7102	-9.3	1788	-25.6	0.13
	97053-2 遂川黑云母花岗岩	185	0.7398	-9.3	1723	-20.2	0.10
	97054 江背黑云母花岗岩	180	0.7115	-12.1	1948	-12.1	0.30
	97055 罗布里二长花岗岩	142	0.7159	-12.9	1981	-17.4	0.15
	97056 新丰街黑云母花岗岩	175	0.7142	-12.7	1996	-29.7	0.09
	97057 周田二云母花岗岩	125	0.7191	-9.8	1723	-26.8	0.04
	97058 大茅山黑云母花岗岩	180	0.7242	-13.8	2087	-26.2	0.12
	97059 玉华山次火山花岗岩	140	0.7127	-10.3	1769	-30.8	0.11
	97060 新建黑云母花岗岩	150		-10.7	1815	-32.9	0.09
	97064 信丰黑云母花岗岩	180				-34.2	0.09
	97069 蒙山黑云母花岗岩	170	0.7227	-8.3	1635	-27.4	0.09
	97070 周坊黑云母花岗岩	170	0.7107	-9.7	1748	-30.6	0.09
	97071 黎川花岗岩闪长岩	470	0.7071	-8.9	1930	-25.5	0.12
	97072 鹅湖黑云母花岗岩	165	0.7129	-12.1	1938	-28.1	0.12

间,但范围宽达-37.0‰~-7.5‰。与碳含量分布不同,碳同位素比值呈双峰正态分布。两种不同的成因总体和混合过程均可表现为双峰正态分布。Allegre 等(1995)认为,除不同分布总体的混合会产生双峰或多峰正态分布外,不同源区组分之间的地球化学混合过程也可能产生双峰或多峰正态分布。如果不同组分混合均匀,呈单峰正态分布;混合不均一或按不同比例混合,则呈双峰或多峰分布。碳同位素比值的这种双峰正态分布正是反映了两端元组分

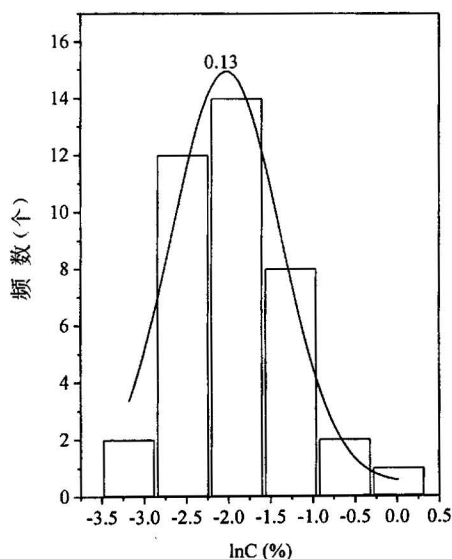


图2 中国东南部花岗岩全岩碳含量
频率分布直方图

Fig. 2 Histogram for the carbon concentration
of granites from southeast China

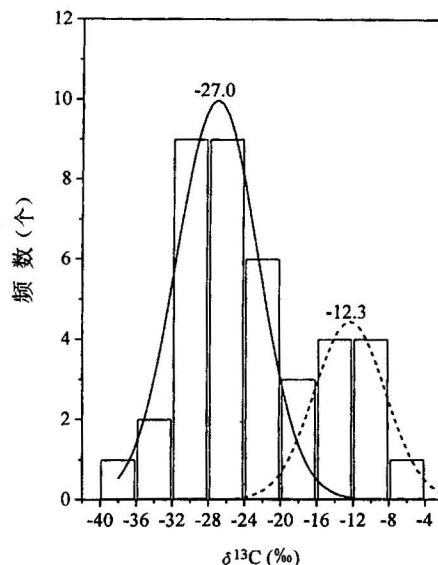


图3 中国东南部花岗岩碳同位素组成
频率分布直方图

Fig. 3 Histogram for the carbon isotope com-
position of granites from southeast China

混合不均一或按不同比例混合的结果(见下文讨论)。经双峰高斯拟合,其碳同位素比值的众数分别为 $-27.0‰$ 和 $-12.3‰$ 。

如前所述,中国东南部花岗岩碳含量及其同位素组成分布范围较宽,指示花岗岩中存在不同形式的碳(碳酸盐、碳质薄膜和有机碳等)。为了验证这种推测,对 $\delta^{13}C$ 值大于 $-15‰$ 和分选有磷灰石的全岩样品进行酸溶(5N HCl),然后测定其碳含量和同位素组成,结果列于表2,磷灰石全碳含量和同位素组成一并列于表2中。用高浓度盐酸(5N HCl)溶解全岩样品,是为了彻底洗掉以碳酸盐形式存在的碳。盐酸不影响以有机物或单质形式存在的碳,因此经过酸溶的样品代表非碳酸盐碳的特征,分析结果证实了这一点(表2)。

图4所示,花岗岩经酸溶后 $\delta^{13}C$ 值非常集中,介 $-26‰ \sim -31‰$ 之间,为典型有机碳特征,且含量变化不大(0.10%左右),因此未溶花岗岩 $\delta^{13}C$ 值变化主要由其中碳酸盐的含量不同所引起。部分全岩样品在未用HCl溶解前的 $\delta^{13}C$ 值高达 $-8‰$,而HCl溶解后均降至 $-26‰ \sim -31‰$,并且其中所含磷灰石的 $\delta^{13}C$ 值也较低($< -18‰$),指示这部分全岩样品中含一定量的低 $\delta^{13}C$ 值原生碳酸盐。据质量平衡原理,可计算出花岗岩中碳酸盐碳含量和同位素比值(表2),结果可分成两组:① $\delta^{13}C$ 值为 $-27.8‰ \sim -21.6‰$,C含量为0.01%~0.04%,具典型有机碳特征,可能是由有机碳氧化形成;② $\delta^{13}C$ 值为 $-9.8‰ \sim -3.1‰$,C含量为0.02%~0.65%,具有典型地幔碳特征,可能代表了花岗岩中的原生地幔碳组分。

4 讨论

4.1 磷灰石与全岩碳同位素组成之间的关系

磷灰石在沉积岩、变质岩和岩浆岩中均是常见的副矿物。一般来说,磷灰石可以看作是由

羟基磷灰石、氟磷灰石和碳酸盐磷灰石构成的固溶体系列。大量研究表明, 沉积岩磷灰石中晶格 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的含量及其碳同位素组成可以作为成岩和古环境的指示剂(Shuffert et al., 1990)。磷灰石是岩浆岩中较早结晶的矿物之一, 常被晚期结晶的矿物所包裹。磷灰石的强抗晶内扩散、蚀变和风化特性使其碳同位素特征难以发生次生蚀变, 所以磷灰石碳同位素组成直接反映了其源区和成岩过程中的碳同位素特征。全岩碳同位素组成容易受次生热液蚀变作用的影响, 因此一般情况下, 磷灰石比全岩更能反映源区碳同位素特征。如果花岗岩自形成后未受到次生热液蚀变, 全岩的碳同位素组成也能够反映源区的碳同位素分布特征。

表 2 中国东南部花岗岩部分全岩及磷灰石碳同位素组成

Table 2 Carbon isotope compositions of apatite and hosted granites from southeast China

样品编号	地区及岩性	HCl 溶解前全岩		HCl 溶解后全岩		碳酸盐碳 ^①		磷灰石	
		$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	C(%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	C(%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	C(%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	C(%)
浙江	97006 城门石英闪长岩	-11.6	0.19	-27.9	0.06	-4.1	0.13		
	97008 沐尘角闪花岗岩	-24.2	0.09	-28.7	0.07	-8.3	0.02		
	97009 东阳熔结凝灰岩	-9.0	0.51	-27.6	0.11	-3.9	0.40		
	97010 仙居熔结凝灰岩	-8.1	0.44	-31.0	0.08	-3.0	0.36		
福建	97021 光泽花岗岩	-15.6	0.22	-28.2	0.11	-3.0	0.11	-20.7	0.15
	97023 宣和二长花岗岩	-24.8	0.07	-26.2	0.05	-21.6	0.02	-24.2	0.09
	97026 吴东山花岗闪长岩	-7.5	0.79	-27.9	0.14	-3.1	0.65	-18.7	0.19
	97028 白石顶花岗岩	-29.7	0.09	-29.9	0.08	-27.8	0.01	-23.2	0.41
	97031 湖坑二长花岗岩	-8.9	0.30	-26.8	0.07	-3.4	0.23		
	97037-1 政和花岗岩	-20.2	0.14	-29.3	0.08	-8.2	0.06	-24.8	0.05
	97040 西洋花岗岩	-15.6	0.18	-28.3	0.07	-7.5	0.11	-28.9	0.12
	97041 周宁花岗岩	-21.0	0.09	-27.8	0.06	-7.4	0.03	-24.7	0.10
江西	97052 罗田花岗岩	-25.6	0.13	-27.3	0.09	-21.7	0.04	-24.4	0.12
	97053-2 遂川黑云母花岗岩	-20.2	0.10	-26.1	0.07	-6.5	0.03	-20.4	0.12
	97054 江背黑云母花岗岩	-12.1	0.30	-26.6	0.11	-3.7	0.19		
	97055 罗布里二长花岗岩	-17.4	0.15	-30.1	0.08	-2.9	0.07	-23.4	0.16
	97058 大茅山黑云母花岗岩	-26.2	0.12	-29.5	0.10	-9.8	0.02	-27.0	0.04

注: ①根据质量平衡原理计算。

在福建和江西的样品中分选出部分磷灰石样品, 测定了其碳含量和同位素组成(表 2)。如图 5 所示, 磷灰石与全岩的碳同位素组成呈正的线性相关(表 2 中样品 97040 除外), 当磷灰石的 $\delta^{13}\text{C}$ 从 -27.0‰ 增加到 -18.7‰ 时, 全岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -29.7‰ 变化到 -7.5‰。全岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值系统地高于磷灰石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 指示全岩样品中含有富集 ^{13}C 的碳酸盐。对这些全岩样品采用 5N 盐酸溶解洗涤后重新分析, 得到其 $\delta^{13}\text{C}$ 值集中在 -26‰ ~ -31‰ 之间, 比磷灰石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值略小。磷灰石 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于酸溶后全岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值而小于未溶全岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 指示花岗岩中原生碳酸盐碳与非碳酸盐碳之间存在一定的同位素分馏。如果花岗岩形成以后未受到次生热液蚀变, 磷灰石和全岩碳同位素组成应该同步变化。磷灰石和全岩碳同位素组成正的线性相关表明, 这些花岗岩不仅在岩浆上升过程中未受到地壳碳的混染, 而且结晶后未受到次生热液蚀变作用, 因此全岩碳同位素特征基本反映了其源区碳同位素成分分布特征。

福建西洋样品 97040 的全岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值较高(-15.6‰), 而磷灰石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低(-28.9‰), 说明该全岩样品中含有次生碳酸盐碳。对盐酸溶解后的全岩样品进行分析, 得到其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -28.3‰, 与磷灰石 $\delta^{13}\text{C}$ 值一致; 计算的碳酸盐碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7.5‰, 指示次生碳酸盐蚀变是由岩浆期后热液引起的。

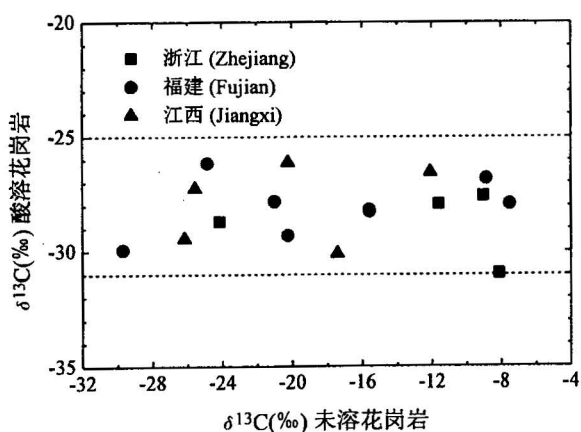


图 4 酸溶花岗岩与未溶花岗岩碳同位素组成相关图

Fig. 4 Relationship in carbon isotope composition between acid treated and untreated granites

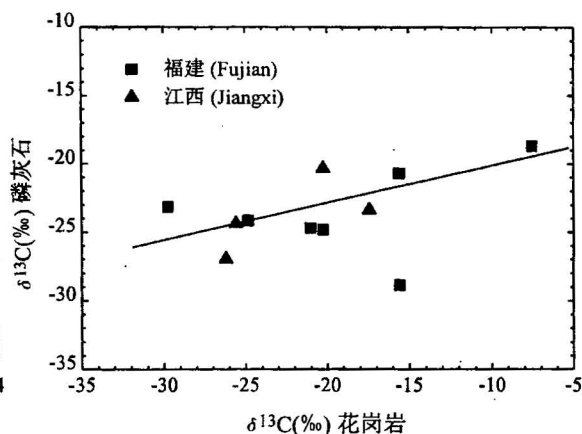


图 5 磷灰石和全岩碳同位素组成相关图

Fig. 5 Relationship in carbon isotope composition between apatite and hosted granites

4.2 碳同位素组成与碳含量之间的关系

碳在火成岩中的含量一般较小,因此碳含量的变化对其同位素组成的影响很大,例如岩浆去气作用和含碳流体的交代作用能够显著改变岩浆岩的碳同位素组成,有机物和碳酸盐的加入也可使岩石碳同位素组成发生显著变化。

如前文所述,花岗岩碳含量呈对数正态分布(图 2)和碳同位素比值呈双峰正态分布(图 3)表明,这些花岗岩样品可能代表不同成因总体的混合或是地球化学混合过程的结果。全岩碳含量(0.04%~0.79%)和 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-37.0‰~-7.5‰)分布范围较宽,而磷灰石与全岩碳同位素组成之间正相关关系(图 5)又排除了后期地质作用的影响,因此单一源区难以解释这些花岗岩碳含量和同位素组成的分布特点。

图 6(a)、(b)和(c)分别表示浙江、福建和江西的花岗岩碳同位素组成与碳含量倒数之间的关系,它们都表现为不同斜率的负相关关系。按两端元混合模式,同位素比值与含量倒数之间会呈线性关系。一般来说,可能的混合作用有以下几种:① 岩浆直接混合;② 源区混合(早于或熔融期间);③ 岩浆同化围岩;④ 热液蚀变。如上文所述,磷灰石与全岩碳同位素之间的正相关性表明,磷灰石自形成以后全岩没有受到明显的化学或同位素组成的改变,且磷灰石结晶较早,因此基本可以排除第③和④种可能性。岩浆混合或源区混合是产生 $\delta^{13}\text{C}$ -1/C 线性相关的可能途径。

图 6 所示不同地区花岗岩碳同位素比值与碳含量倒数之间并不呈一条单一的线性关系。考虑到样品空间分布较广,且包含不同时代、不同成因的样品,因而地壳组分随岩体和地区的变化会有所不同。假定源区 A 的碳含量[C]=0.50%, $\delta^{13}\text{C}$ =-7‰,具有地幔特征,且认为不同地区的地幔组分是一致的。对于浙江的样品,可假定两个地壳源区 B 和 C,其 $\delta^{13}\text{C}$ =-30‰;碳含量分别为 0.07%和 0.29%(图 6a)。福建地壳端元的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有所变化,源区 B 和 C 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为-25‰和-38‰,碳含量则分别为 0.06%和 0.20%(图 6b)。江西的地壳源区 B 和 C 碳含量相同,为 0.09%; $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为-37‰和-23‰(图 6c)。这样根据地壳端元在碳含量和同位素组成上的不均一性,能够解释图 6 中数据点的分布特点。

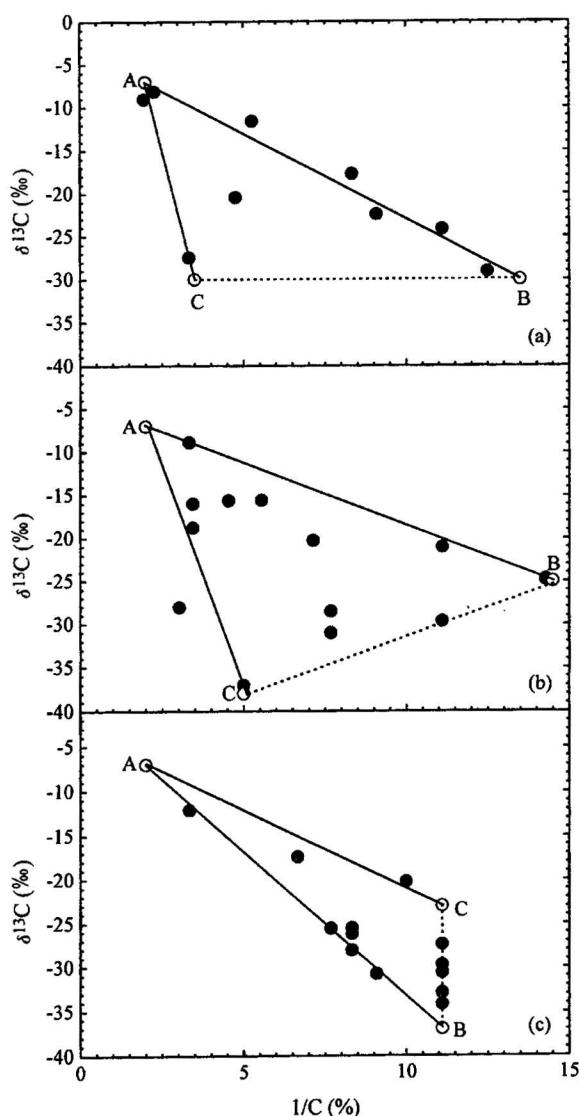


图 6 中国东南部花岗岩碳同位素组成
与碳含量倒数相关图

Fig. 6 $\delta^{13}\text{C}$ -1/C diagram of granites
from southeast China

(a)—浙江; (b)—福建; (c)—江西

(a)—Zhejiang; (b)—Fujian; (c)—Jiangxi

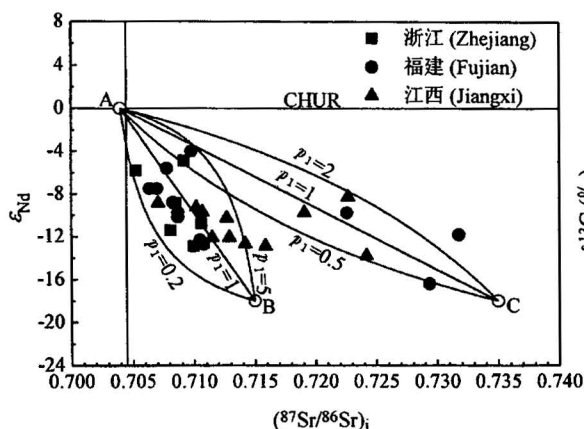
4.3 碳与钕、锶同位素之间的关系

花岗岩碳同位素组成受其源区物质、熔融过程和结晶分异过程中分馏作用以及含碳流体作用等多种因素的影响,所以结合放射成因同位素体系特点能为花岗岩的形成与演化提供更为限定的判别。

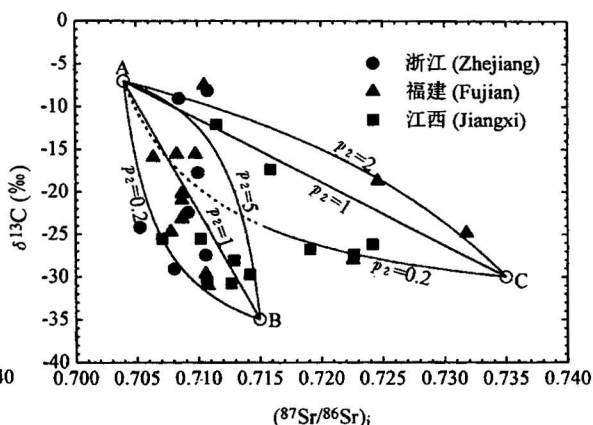
Sm-Nd 和 Rb-Sr 同位素体系的地球化学性质决定了它们在不同地球内部端元之间的分配。由于地壳物质相对地幔物质富集 Rb 但亏损 Sm,因而大陆地壳和地幔岩浆源具有完全不同的钕和锶同位素组成。地壳 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值高, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值低,而地幔正好相反。Depaolo 等(1979)对壳幔混合作用中的 Nd-Sr 同位素体系作了定量分析,建立了二元混合模式,并已被广泛用于研究岩浆岩的物质来源和成因演化。与放射成因同位素的富集和亏损机理不同,稳定同位素组成不因时间而变化,受同位素分馏规律支配,源区和温度是主要因素。稳定同位素体系在作为示踪剂追索地质体的物质来源、成因以及经历过的地球化学过程等方面起着重要的作用。放射成因同位素和稳定同位素都可以用来对火成岩的形成和演化历史进行示踪,而把两种同位素体系结合起来则有着进一步的优越性,这种方法已经被广泛用于研究火成岩的来源与演化过程 (Magaritz et al., 1978; James, 1981; Taylor, 1980)。

沈渭洲等(1999)对中国东南部花岗岩钕、锶同位素进行了系统的研究,得到它们的 Sr 同位素初始比值变化范围较大,从 0.7053~0.7318,但主要集中在 0.704~0.715; ϵ_{Nd} 分布在 -4.0~-16.4 (表 1)。图 7 表示了浙江、福建和江西三地花岗岩样品的

ϵ_{Nd} 值与 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 值之间的关系,样品点均分布在第四象限,且呈两组不同斜率的负相关性,显示复杂的壳-幔混合特征,要求地壳端元具有不同的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值才能合理解释数据点的分布。假定源区 A 的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i=0.704$, $\epsilon_{\text{Nd}}=0$,具有地幔特征;源区 B 的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i=0.715$, $\epsilon_{\text{Nd}}=-18$,源区 C 的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i=0.735$, $\epsilon_{\text{Nd}}=-18$,均具有地壳特征。按 Vollmer (1976)的二元混合方程,设 $p1=(\text{Nd}/\text{Sr})_{\text{地幔}}/(\text{Nd}/\text{Sr})_{\text{地壳}}$,所有样品点均位于 $p1=0.2\sim 5$ 。

图 7 中国东南部花岗岩 $\epsilon_{\text{Nd}}-(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 相关图Fig. 7 ϵ_{Nd} vs $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ diagram of granites

from southeast China

图 8 中国东南部花岗岩 $\delta^{13}\text{C}-(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 相关图Fig. 8 $\delta^{13}\text{C}$ vs $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ diagram of granites

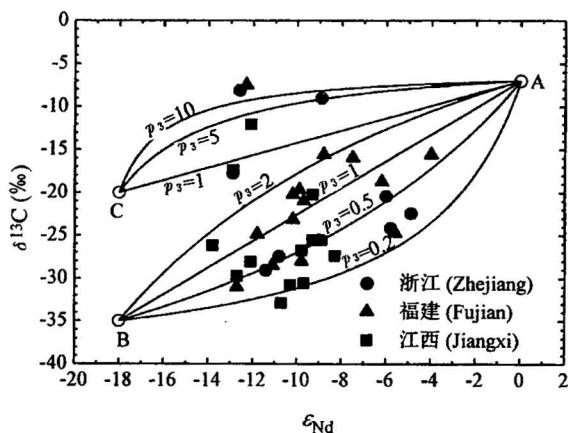
from southeast China

图 8 所示碳同位素组成与锶同位素初始比值呈两组不同斜率的负相关性,即随着锶同位素初始比值的增加, $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐减小。按两端元混合模式,假定源区 A 具有地幔特征, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i=0.704$, $\delta^{13}\text{C}=-7\text{‰}$;源区 B 和 C 均具有地壳特征,其 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 分别为 0.715 和 0.735, $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -35‰ 和 -30‰ 。源区 A 与 B 或 C 混合,混合曲线如图 8 所示,其中 $p_2=(\text{C}/\text{Sr})_{\text{地幔}}/(\text{C}/\text{Sr})_{\text{地壳}}$,所有的样品点均落在 $p_2=0.2\sim 5$ 之间。浙江和福建的样品更靠近 A 端元(含有较多的地幔组分),而江西的样品则多靠近 B 端元(含有较多的地壳组分)。

图 9 表示花岗岩碳同位素组成与 ϵ_{Nd} 值之间的关系,它们呈正相关性,即随着 ϵ_{Nd} 值的增加, $\delta^{13}\text{C}$ 值同步增加。按两端元简单混合模式,假定源区 A 的 $\epsilon_{\text{Nd}}=0$, $\delta^{13}\text{C}=-7\text{‰}$,具有地幔特征;源区 B 和 C 的 ϵ_{Nd} 均为 -18 , $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -35‰ 和 -20‰ ,均具有地壳特征。由源区 A 与 B 或 C 混合,混合曲线如图 9 所示,其中 $p_3=(\text{C}/\text{Nd})_{\text{地幔}}/(\text{C}/\text{Nd})_{\text{地壳}}$,所有点均位于 $p_3=0.2\sim 10$ 之间,但主要都分布于 $p_3\leq 2$ 的范围内。

为了应用二元混合模式分别模拟 Sr-C 和 Nd-C 同位素比值的变化,要求地壳端元具有不同的碳同位素组成(分别为 -30‰ 和 -20‰)。现在还不清楚造成这种差别的原因何在,也许暗示实际地质过程比简单二元混合作用复杂,在混合过程中存在碳酸盐碳与非碳酸盐碳之间的碳同位素分馏。

众所周知,锶同位素初始比值与氧同位素比值随地壳组分比例的加大而同步增加(Taylor,1980)。与壳幔混合所呈现的 Sr-O 同位素相关性不同,C-Sr 同位素呈负相关性,

图 9 中国东南部花岗岩 $\delta^{13}\text{C}-\epsilon_{\text{Nd}}$ 相关图Fig. 9 $\delta^{13}\text{C}$ vs ϵ_{Nd} diagram of granites

from southeast China

这是因为地幔端元 Sr 同位素初始比值低,而富 ^{13}C ,地壳端元富 Rb,而贫 ^{13}C 。由于地幔组分富集 ^{13}C 和高的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值,而地壳组分富集 ^{12}C 和低 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值,所以 C-Nd 同位素表现为正相关关系。根据现在的二元混合模拟,地壳端元的初始 Nd 同位素组成相对均一($\epsilon_{\text{Nd}}=-18$),而 Sr 和 C 同位素组成均呈现一定的变化范围,特别 C 同位素组成变化与花岗岩类型关系不大。

已知地幔样品的碳同位素组成变化很大, $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -35‰ ~ $+5\text{‰}$ 。但对金伯利岩中金刚石、玄武岩和地幔包体等地幔样品的碳同位素研究表明,地幔碳同位素组成的众数为 $-7\pm 2\text{‰}$ (Deines, 1992),这也是原生地幔的碳同位素组成特征。地壳中由于表生有机碳的存在,因而 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低,多为 -35‰ ~ -25‰ 。本文所研究的花岗岩样品与 Fuex 等(1973)的分析结果相比,含有更多的非碳酸盐碳,且 $\delta^{13}\text{C}$ 值也略低一些。本文研究区域基底广泛分布有元古宙变质沉积岩和变质火山岩,这些变质岩无疑是中生代花岗岩重要的物源之一,因而作为地壳端元的代表,其 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 和 ϵ_{Nd} 值完全具有成熟地壳的特征,即 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 值较高,而 ϵ_{Nd} 值较低。因此,本文假定地幔端元的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7‰ , $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 值为 0.704, ϵ_{Nd} 值为 0;地壳端元 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -20‰ ~ -35‰ , $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 值为 0.715~0.735, ϵ_{Nd} 值为 -18 。以上混合端元参数的设定相互一致,表明了这些花岗岩样品的源区物质组成能够应用两端元混合模式进行定量解释。

对于那些非常靠近地壳端元的样品,地幔组分所占比例很小,基本是由地壳物质经部分熔融形成的。靠近地幔端元的样品,可能直接来源于幔源物质。Allegre 等(1980)指出,不管是 I 型还是 S 型花岗岩,都可用壳-幔混合模式来解释,因为地壳本身是由地幔分异而来。但是,那些初始 Sr 同位素比值 <0.710 的 I 型花岗岩同样具有较低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(表 1),可能指示这些花岗岩的火成岩原岩曾经出露过地表,受到了有机碳的混染,因此具有地壳再循环的性质,这与其低 ϵ_{Nd} 值是一致的。

5 结论

采用 EA-MS 连线技术测定了中国东南部若干地区不同时代花岗岩的碳含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,结果发现它们的变化范围较大,但分别集中在 0.05‰ ~ 0.30‰ 和 -30‰ ~ -20‰ 之间。磷灰石与全岩碳同位素组成呈正相关关系,指示花岗岩自形成以来未受到后期地质作用的叠加。碳含量的对数正态分布和碳同位素组成的双峰正态分布以及碳同位素组成与钕、锆同位素和碳含量之间的相关性均表明,这些花岗岩的碳同位素分布不均一性是由于源区物质的非简单二元混合所引起的。混合模式计算得到,一个端元具有地幔特征,并且碳同位素分布均一($\delta^{13}\text{C}=-7\text{‰}$);另一个端元具有地壳特征,但碳同位素分布不均一($\delta^{13}\text{C}=-35\text{‰}$ ~ -20‰),对应的初始 Sr 同位素比值变化也较大(0.715~0.735)。对于初始 Sr 同位素比值 <0.710 的 I 型花岗岩,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值与 S 型花岗岩一样较低,可能指示其火成岩原岩曾出露过地表,受到了有机碳的混染。

本文研究的花岗岩样品由南京大学沈渭洲教授提供,文稿承蒙沈渭洲教授审阅并提出宝贵意见,在此深表感谢。

参 考 文 献

储雪蕾,樊祺诚,刘若新,霍卫国. 1995. 中国东部新生代玄武岩中超镁铁质捕虏体的 CO_2 包裹体的碳同位素初步研究. 科

- 学通报, 40(1): 62~64.
- 樊祺诚, 林卓然, 刘若新, 储雪蕾, 赵瑞, 霍卫国. 1996. 中国东部地幔 CO₂ 包裹体的碳、氧同位素初步研究. 地球化学, 25(3): 264~269.
- 黄莹, 孙世华, Depaolo D J, 吴克隆. 1986. 福建省白垩纪岩浆岩 Nd, Sr 同位素研究. 岩石学报, 2(2): 50~63.
- 李献华, 桂训唐, 刘菊英. 1987. 西藏曲水岩基的 Pb、Sr 同位素组成及其三元混合成因模式. 地球化学, (1): 60~66.
- 闵茂中, 孔令福, 张国文. 1995. 广西六陈花岗岩的同位素地球化学特征. 地质论评, 41(1): 48~51.
- 沈渭洲, 凌洪飞, 李武显, 黄小龙, 王德滋. 1999. 中国东南部花岗岩类的 Nd-Sr 同位素研究. 高校地质学报, 5(1): 22~32.
- 于津生, 桂训唐. 1997. 花岗岩类同位素地球化学. 见: 于津生, 李耀菰主编. 中国同位素地球化学研究. 北京: 科学出版社, 169~195.
- 袁忠信, 张宗清. 1992. 南岭花岗岩类岩石 Sm、Nd 同位素特征及岩石成因探讨. 地质论评, 38(1): 1~15.
- 张玉泉, 朱炳泉, 谢应雯. 1989. 横断山区花岗岩类铷-锶等时年龄讨论. 地质学报, 63(4): 373~382.
- 张铭杰, 王先彬, 刘刚, 文启彬, 李立武. 1998. 中国东部新生代玄武岩中的流体组成及其碳、氧同位素地球化学特征. 地球化学, 27(5): 452~457.
- 郑永飞, 龚冰, 王峥嵘, 李一良, 杨晓勇. 1999. 岩石中碳同位素比值的 EA-MS 测定及其地球化学应用. 地质论评, 45(5): 529~538.
- 朱金初, 李向东, 沈渭洲, 王银喜, 杨杰东. 1989. 广西花山复式花岗岩体成因的铷、钕和氧同位素研究. 地质学报, 63(3): 225~235.
- Allegre C J, Othman D B. 1980. Nd-Sr isotopic relationship in granitoid rocks and continental crust development; a chemical approach to orogenesis. *Nature*, 286: 335~342.
- Allegre C J, Lewin E. 1995. Scaling laws and geochemical distributions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 132: 1~13.
- Craig H. 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3: 53~92.
- Deines P. 1992. Mantle Carbon: Concentration, mode of occurrence, and isotopic composition. In: *Early Organic Evolution: Implications for Mineral and Energy Resources*. Schidlowski M et al. eds. Berlin: Springer-Verlag, 133~146.
- Depaolo D J, Wasserburg G J. 1979. Petrogenetic mixing models and Nd-Sr isotopic patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 615~627.
- Des Marais D J, Moore J G. 1984. Carbon and its isotopes in mid-oceanic ridge basaltic glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 69: 43~57.
- Fuex A N, Baker D R. 1973. Stable carbon isotopes in selected granitic, mafic, and ultramafic igneous rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 37: 2509~2521.
- Gariépy C, Allegre C, Xu R H. 1985. The Pb-isotope geochemistry of granitoids from the Himalaya-Tibet collision zone: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 74: 220~234.
- Hoefs J. 1965. Ein Beitrag zur Geochemie des Kohlenstoffs in magmatischen und metamorphen Gesteinen. *Geochim Cosmochim Acta*, 29: 399~428.
- James D E. 1981. The combined use of oxygen and radiogenic isotopes as indicators of crustal contamination. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.*, 9: 311~344.
- Jaques A L, O'Neil H St C, Smith C B. 1990. Diamondiferous peridotite xenoliths from the Argyle(AK1) lamproite pipe, Western Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104: 255~276.
- Magaritz M, Whitford D J, James D E. 1978. Oxygen isotopes and the origin of high ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr andesites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 40: 220~230.
- Mattey D P, Carr R H, Wright I P, Pillinger C T. 1984. Carbon isotopes in submarine basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 70: 196~206.
- Nadeau S, Pineau F, Javoy M, Francis D. 1990. Carbon concentrations and isotopic ratios in fluid-inclusion-bearing upper-mantle xenoliths among the northwestern margin of North America. *Chem. Geol.*, 81: 271~297.
- Pineau F, Javoy M, Bottinga Y. 1976. ¹³C/¹²C ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic Ridge and their bearing on the problem of isotopic composition of deep seated carbon. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 29: 413~421.
- Pineau F, Javoy M. 1983. Carbon isotopes and concentrations in mid-oceanic ridge basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 62: 239~257.
- Pineau F, Methez E A. 1990. Carbon isotopes in xenoliths from the Hualalai volcano, Hawaii, and the generation of isotopic variability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 217~227.
- Porcelli D R, O'Nions R K, Galer S J G. 1992. Isotopic relationships of volatile and lithophile trace elements in continental ultramafic xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 110: 528~538.

- Shuffert J D, Kastner M, Emanuele G, Jahnke R A. 1990. Carbonate-ion substitution in francolite: A new equation. *Geochim Cosmochim. Acta*, 54: 2323~2328.
- Taylor H P Jr. 1980. The effects of assimilation of country rocks by magmas on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ systematics in igneous rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 47: 243~254.
- Vollmer R. 1976. Rb-Sr and U-Th-Pb systematics of alkaline rocks; the alkaline rocks from Italy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 283~295.
- Wickman F E. 1956. The cycle of carbon and the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9: 136~153.

Carbon Content and Isotope Composition of Granites from Southeastern China

Zhao Zifu Zheng Yongfei Gong Bing Zhao Yanbing

Department of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

Abstract

Both the content and isotope composition of bulk carbon in apatite and the granites of different ages from southeastern China have been determined by using the EA-MS online techniques. The results show that the carbon content ranges from 0.04% to 0.79%, and $\delta^{13}\text{C}$ from -7.51‰ to -37.03‰ for the granites. A positive correlation in $\delta^{13}\text{C}$ between apatite and the granite indicates that the granitic magma was not affected by crust contamination or hydrothermal alteration during its uplift and crystallization, so that the isotope composition of bulk carbon reflects the isotopic feature of its source. Some of the granites were re-analyzed after the HCl dissolution, and the results show that there are different forms of carbon in granites (carbonate carbon and noncarbonate carbon). The content and isotope composition of bulk carbon show a log-normal distribution and a two-peak normal distribution, respectively, pointing to mixing processes between different carbon reservoirs. Along with the Nd and Sr isotope data, a non-simple two end-member mixing model is suggested with respect to the carbon isotope composition and carbon content of the granites as well as Nd and Sr isotopes. The two end-members have the isotopic features of the mantle and the crust, respectively. The mantle end-member has a single $\delta^{13}\text{C}$ value of -7‰ , whereas the crustal end-member has variable $\delta^{13}\text{C}$ values from -35‰ to -20‰ and also corresponds to large variations in the initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (0.715 to 0.735) but a unified ϵ_{Nd} value of -18 . Some of the I-type granites with the initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios less than 0.710 also have the lower $\delta^{13}\text{C}$ values of -30‰ to -20‰ , probably implying that their igneous protoliths have been to surface and been suffered contamination of the organic carbon.

Key words: carbonate; organic carbon; carbon isotope; geochemistry; mixing; granite

作者简介

赵子福,男,1973年生。1996年毕业于中国科学技术大学地球和空间科学系。现为中国科学技术大学地球和空间科学系博士研究生,研究方向为同位素地球化学。通讯地址:230026,合肥市中国科学技术大学地球和空间科学系;E-mail: zhzf@mail.ustc.edu.cn.