

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

氧、碳同位素组成与碳酸盐岩成岩作用

王英华 刘本立 陈承业 张秀莲

(北京大学地质学系)

成岩作用是沉积物转化为变质岩之前这一漫长地质历史中一系列重要作用的综合^[1]。碳酸盐沉积物具有化学性质活泼、沉积速度较大、生物沉积作用明显,碳酸盐胶结物既易于形成也易被溶解和交代,及其成岩作用的多样性等特点,因而决定了碳酸盐岩成岩作用对岩石性质的影响远较其它岩类显著。

研究碳酸盐岩的交代(如白云石化)、溶解(如铸模孔、负鲕孔等),压实和胶结等成岩作用与成矿作用的关系,对评价岩石的含矿性具有重要意义。为此,人们从各种角度,如矿物学、岩石的结构和构造类型、岩石的胶结程度和胶结类型、溶解和交代作用的强度以及孔隙类型等方面研究了碳酸盐岩的成岩作用^[1]。

利用氧、碳同位素成分研究碳酸盐岩的成岩作用是有待完臻的一种方法,但根据我们对成岩程度不同的碳酸盐岩中的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 测定的数据分析,这种方法是可行的。

碳酸盐沉积物、填隙物和岩石的氧碳同位素组成,视成岩作用发育程度的不同而各异。不同成岩条件下,碳酸盐岩中氧、碳同位素的组成有明显差别^[2],并可作为成岩作用强度的指示剂。

渗流带近地表的地下水主要由雨水汇集而成,该处地下水的氧、碳同位素组成与雨水近似而均富 C^{12} ^[3]。因此,在成岩作用初期,沉积物的淋失、再沉淀和胶结物性质的差异,均可通过氧碳同位素组成表现出来,特别是当岩石中存在淡水胶结物或早期外源胶结物时,例如具大气淡化孔隙胶结物的广西涠洲岛全新世海滩岩和因遭受天水淋滤后形成的单晶鲕灰岩中, $\delta^{13}\text{C}$ 均可显示

表 1 我国南海一带海滩岩氧、碳同位素组成*

样品编号	样品名称	$\delta^{18}\text{O}$		$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	产地及产状
		SMOW	PDB		
H-81-1	海滩岩	27.09	-3.31	0.32	广东崖县小东海
H-81-2	海滩岩	26.71	-3.68	0.68	广东崖县鹿回头海滩岩由底至顶的系统样品
H-81-3	海滩岩	26.08	-4.29	0.55	
H-81-5	海滩岩	19.36	-10.08	-1.98	
H-81-6	海滩岩	26.65	-3.74	-0.12	
QyO-3	海滩岩	22.60	-7.67	-6.99	广西涠洲岛海滩岩顶底样品
QyO-8	海滩岩	24.40	-7.06	-0.85	
C ₇	单晶鲕灰岩	21.42	-8.82	-4.25	京西斋堂双石头
8015-11	鲕状菱铁矿	19.54	-10.64	-12.33	贵州菜园子
8013-16	鲕状菱铁矿	21.48	-8.76	-17.24	

* 本文引用的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 的数据,除注明者外,余皆由陈承业、刘本立分析。

较高负值（表 1）。从表 1 可以认为，贵州菜园子的鲕状铁矿可能是鲕粒经大气淡水淋滤后，再次被菱铁矿充填而成的。因为此类矿石的 $\delta^{13}\text{C}$ ，不同于其它样品而具较高的负值（表 1）。

深埋条件下，随埋藏深度加大、温度升高而引起岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 降低^[2]，故在成岩、改造程度不同的矿区中，虽同为细粒灰色菱铁矿，但其中 $\delta^{18}\text{O}$ 可以相差很大。例如陕西大西沟（成岩作用强）

表 2 三矿区不同矿石相的氧、碳同位素组成

矿石类型	样品编号	$\delta^{18}\text{O}$		$\delta^{13}\text{C}$	产地
		SMOW	PDB		
灰色菱铁矿	Q-5-6	23.09	-7.19	0.52	贵州水城观音山
	W-001	20.04	-10.16	-2.00	陕西大西沟
	W-006	19.11	-11.06	-1.23	陕西大西沟
	W-1187	17.56	-12.56	-1.57	陕西大西沟岩心
	W-1414	17.08	-13.03	-2.55	陕西大西沟岩心
	W-544	16.83	-13.27	-1.91	陕西大西沟岩心
黄色菱铁矿	Q-5-12	23.35	-6.94	-0.85	贵州水城观音山
	8011-11	16.26	-13.83	-5.83	贵州菜园子
	8015-20	16.85	-13.25	-5.78	贵州菜园子
	7904-4	15.76	-14.31	-6.14	贵州菜园子
	7906-28	16.35	-13.74	-5.61	贵州菜园子
	7906-29	16.90	-13.20	-4.85	贵州菜园子
	8013-4	17.36	-12.76	-4.95	贵州菜园子
	8013-5	17.63	-12.50	-4.96	贵州菜园子
	8013-9	16.18	-13.90	-5.46	贵州菜园子
	8013-12	16.04	-14.04	-5.87	贵州菜园子
	8013-18	16.16	-13.92	-4.80	贵州菜园子

和贵州水城观音山（成岩作用弱）两矿区中灰色菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化，即清楚的显示了这一规律（表 2）。在对比细晶灰色菱铁矿和粗晶黄色菱铁矿时，其 $\delta^{18}\text{O}$ 虽无显著差别，但后者 $\delta^{13}\text{C}$ 的负值明显增大（表 2，图 1）。由此可见，黄色菱铁矿的形成可能与大气成岩作用密切相关，而观音山的成岩作用强度显然较大西沟或菜园子为弱。当然，观音山菱铁矿 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏高还与围岩具较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 有关。

矿石和围岩稳定同位素组成的一致性可用于“阐明矿床的沉积成因。沉积菱铁矿矿床的碳酸盐岩围岩，其 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值虽可因地层时代、形成环境和成岩强度的不同而有所差别^[4]，但在一个具体矿区中，无论是远离矿体或近矿围岩，甚至作为矿体内夹石的岩石，都与矿石具有相近似的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ （特别是 $\delta^{18}\text{O}$ ）。这种现象说明了矿质的聚集过程可能就是成岩过程，而不是类似热液蚀变那样强烈水热变质的过程。表明前者对围岩地球化学特点的影响并不明显（表 3）。

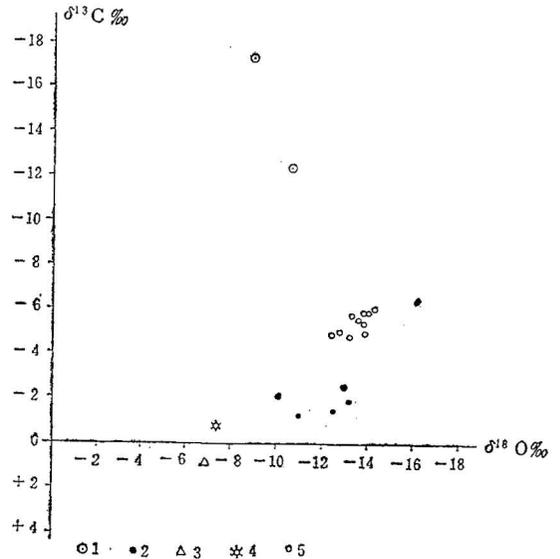


图 1 不同类型菱铁矿 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 间的关系
 1—贵州菜园子鲕状菱铁矿；2—陕西大西沟灰色菱铁矿；3—水城观音山灰色菱铁矿；4—水城观音山黄色菱铁矿；5—贵州菜园子黄色菱铁矿

表 3 若干铁(铅、锌)矿床中含矿围岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 组成

矿 区	样品名称、产状及编号	$\delta^{18}\text{O}$		$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	资料来源
		SMOW	POB		
贵州水城观音山菱铁矿(石炭系灰岩为主要围岩)	黄色菱铁矿(a-5-12)	23.35	-6.94	-0.85	刘本立采样, 陈承业、刘本立分析
	近矿灰岩(Q-5-4)	21.59	-8.65	5.40	
	近矿灰岩(Q-5-0)	23.64	-6.66	4.67	
	矿内夹石灰岩(Q-5-8)	25.11	-5.23	-5.40	
	围岩-泥质灰岩(Q-5-1)	25.82	-4.54	3.85	
	围岩-泥质灰岩(Q-5-3)	24.75	-5.58	3.81	
贵州菜园子菱铁矿(围岩以中泥盆统白云岩为主)	10个黄色菱铁矿平均值	—	-13.55	-5.43	同上
	矿化白云岩(8013-1)	25.02	-5.32	0.85	
	矿内夹石白云岩(8013-7)	24.73	-5.61	2.34	
	矿内夹石白云岩(8013-8)	24.26	6.06	1.09	
	围岩-细晶白云岩(8015-3)	25.20	-5.15	0.80	
	围岩-细晶白云岩(8015-5)	24.32	-6.00	3.21	
	围岩-细晶白云岩(8015-7)	25.69	-4.67	0.49	
	围岩-细晶白云岩(8015-9)	24.96	-5.38	0.14	
陕西大西沟菱铁矿(围岩为灰岩)	10个灰色菱铁矿平均值	—	-12.26	-2.12	同上
	矿体延续50米处的灰岩(w-021)	18.90	-11.26	1.63	
	矿体延续50米处的灰岩(w-022)	18.73	-11.43	1.64	
河北高板河黄铁矿、铅锌矿(围岩以高于庄组白云岩为主)	黄铁矿的围岩-泥晶云岩(北3-01)	23.95	-6.35	—	张兴余采样、北京大学地质学系同位素实验室分析
	黄铁矿的围岩-微晶云岩(北7-02)	24.16	-6.15	-0.35	
	黄铁矿的围岩(北17-06)	24.04	-6.27	0.07	
	铅、锌矿的围岩-砂屑微晶云岩(北164-08)	25.58	-4.78	-0.73	
	铅、锌矿的围岩-微晶云岩(北167-09)	25.85	-4.51	—	
	远离矿体的微晶云岩(北192-10)	24.01	-6.30	-0.55	
甘肃西成铅锌矿带(以西汉水群结晶灰岩大理岩等为主要围岩)	李家沟矿区:	8.88	-20.10	-0.58	①刘本立、王英华采样, 陈承业、刘本立分析 ②样品产出部位参阅附图2、3
	距矿体百米的粉晶灰岩(85-5-1)	16.07	-14.01	-0.10	
	距矿体50米的炭质中晶灰岩(85-5-5)	17.48	-12.64	-1.79	
	矿体间炭质大理岩(85-10-5)	18.43	-11.70	-0.09	
	矿体间细粒结晶灰岩(85-10-7)	16.30	-13.79	4.51	
	矿体下盘含自生石英结晶灰岩(85-10-12)	23.02	-7.26	1.76	
	邓家山矿区	23.15	-7.14	1.55	
	矿体下盘石灰岩(165-8-10)	17.84	-12.29	1.31	
	矿体下盘石灰岩(165-8-11)	21.34	-8.89	1.17	
	矿体间石灰岩(197-2-6)				
	矿体间石灰岩(197-2-8)				
	矿体间石灰岩(197-2-10)	11.43	-18.51	0.16	

对于非沉积菱铁矿来说, 则不遵循上述规律, 例如山东淄河热液型菱铁矿, 其围岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化甚大, $\delta^{13}\text{C}$ 则随接近矿体而增加(图4)。这一现象说明了矿化作用进行时, 矿液使围岩中的有机质大量转化, 富于 C^{12} 的转化物迅速逸出, 故引起了近矿围岩中的 $\delta^{13}\text{C}$ 增值。

为说明成岩作用强度与岩石 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 的关系, 可将贵州观音山、陕西大西沟、甘肃邓家山和李家沟等含层控菱铁矿、铅锌矿床的灰岩以及现代海滩岩、淀晶珊瑚屑灰岩、洞穴灰华等进行对比(表4)。

我国南海的海滩岩和贵州中三叠统关岭组灰岩洞穴中的灰华皆属全新世沉积产物, 与晚古生代的一些灰岩相比, 应具有低负值的 $\delta^{18}\text{O}$ 。但由于大气淡化成岩作用的影响, 其 $\delta^{18}\text{O}$ 的负值仍较

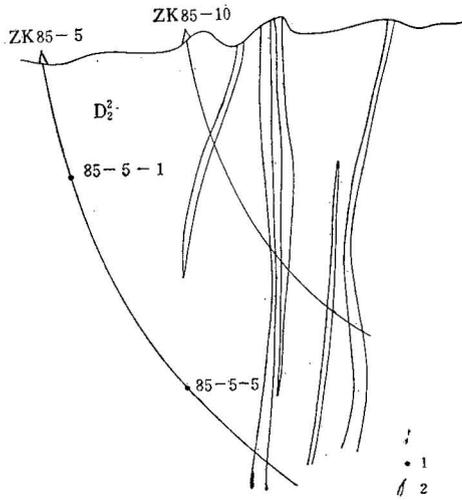


图 2 甘肃李家沟层控铅锌矿围岩同位素样品分布
(1—取样点; 2—矿体)

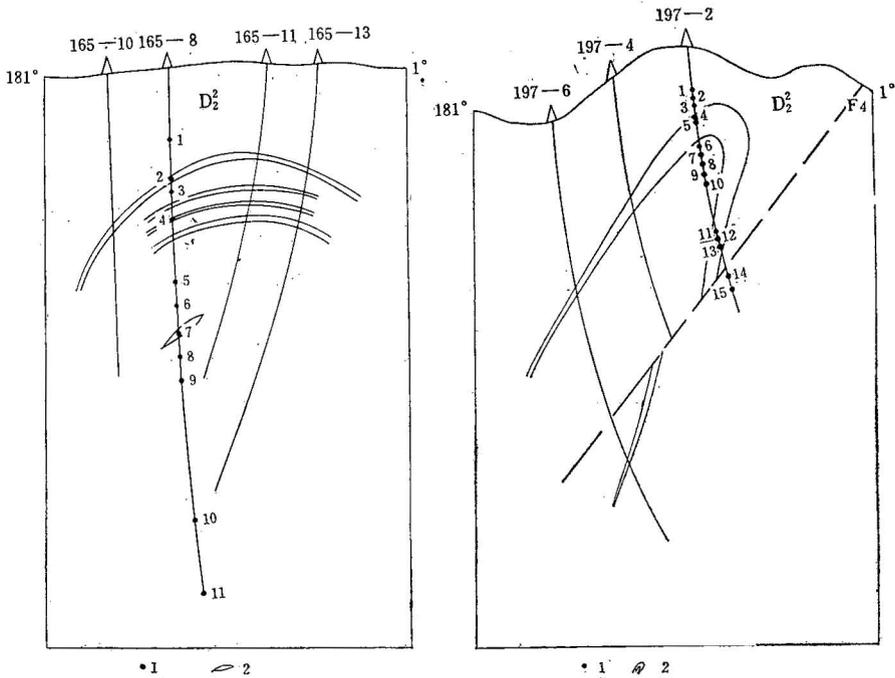


图 3 甘肃邓家山层控铅锌矿围岩同位素样品分布
(F₄—推测断层; 181°—1°剖面方位角; 其余图例同图2)

偏高，而洞穴灰华系淡水沉积物，故 $\delta^{18}O$ (-8.66) 更低于海滩岩的 $\delta^{18}O$ (-5.64)。

观音山菱铁矿赋存在“台盆”沉积物的下石炭统摆佐组泥晶灰岩、骨屑泥晶灰岩中，这些岩石原生结构清晰、重结晶作用不强，较陕西榨水的大西沟组和成县的西汉水群的岩石成岩作用要弱。大西沟组的灰岩虽有腕足、珊瑚等残迹化石的存在，但多呈结晶灰岩出现，与之伴生的粘土

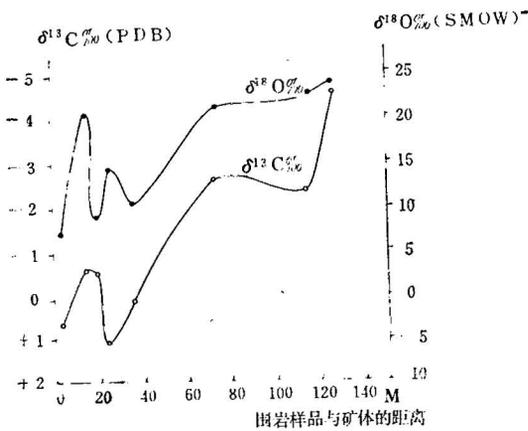


图 4 山东淄河菱铁矿床中围岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 组成 CH_4 。

岩已浅变质成各类千枚岩。含层控铅锌矿的西汉水群曾遭受更强烈的成岩作用，除结晶灰岩外，尚有大理岩和具残余结构的岩石分布。这三个地区碳酸盐岩的成岩—变质程度是强弱不等的，反映在岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值上，则表现为由低负值向高负值变化（图 5）。

灰岩中 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化规律远不如 $\delta^{18}\text{O}$ 那样明显^[5]，这是因为 $\delta^{13}\text{C}$ 的值与岩石中有机碳的含量及碳氢化合物（例如 CH_4 ）的转化和成因密切相关。目前已知 CH_4 是最贫于 C^{13} 的碳化合物，其含量可引起样品 $\delta^{13}\text{C}$ 的显著变化。在碳酸盐岩中 CH_4 大致有两种成因；由有机质缺氧而成的“生化” CH_4 和大于 100°C 时，由石油裂解而成的“热化”

表 4 若干层控菱铁矿、铅锌矿床中灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 对比

对比项目	产地	中国南海	贵州中三叠统关岭	贵州水城观音山	陕西桦水大西沟含	甘肃西成地区层控铅、锌矿带	
		现代海滩岩	组灰岩洞穴灰华	菱铁矿矿床	铅、锌菱铁矿矿床	邓家山矿区	李家沟矿区
岩性组合		全新世骨屑灰岩	全新世灰华	泥晶灰岩 泥晶硅质灰岩 骨屑泥晶灰岩 粉晶白云岩	泥质千枚岩 结晶灰岩 铁白云岩 绢云千枚岩	绢云千枚岩 变粉砂岩 结晶灰岩	黑云母石英片岩 结晶灰岩 大理岩
灰岩结构		淀晶生物屑结构	栉壳状或放射状结构	泥晶结构 泥晶生物结构 生物泥晶结构	残余生物晶粒结构 晶粒结构	残余生物晶粒结构	晶粒结构 残余生物晶粒结构
平均值	$\delta^{18}\text{O}$ (PDB)	-5.64	-8.66	-6.13	-11.35	-10.88	-14.44
	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	0.55	-4.06	4.63	1.63	1.19	0.39
成岩作用强度		现代弱成岩作用	现代沉积物	中 等	强后生作用及局部浅变质	强后生作用及局部浅变质	
弱—————→中—————→强							

* 1. 表内平均值除灰华外，均据表 3 内数据计算求出；海滩岩数据由表 1 求得。
2. 除海滩岩为 7 个样品、观音山为 2 个样品平均外，余皆为 5 个样品平均值。

“生化” CH_4 富 C^{12} ，其 $\delta^{13}\text{C} = -80$ ^[1]。在成岩过程中它的形成和逃逸必将引起碳酸盐岩相对地富 C^{13} ，而使 $\delta^{13}\text{C}$ 增值。因此，用 $\delta^{13}\text{C}$ 的组成可以证明碳酸盐岩中某些菱铁矿结核是“生化” CH_4 逃逸至氧化环境中形成的^[6]。分析我国若干菱铁矿岩和不同类型矿石的 $\delta^{13}\text{C}$ ，也可证明这一矿化机理，其中灰色菱铁矿可能形成于成岩阶段；黄色粗晶的菱铁矿则多为后生或表生作用阶段的产物。综合其矿化过程可大致如图 6 所示。

查明含油岩石中“热化” CH_4 所支配的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化规律，对了解油气转化、裂解或运移等有一定的实际意义。

在使用氧、碳同位素值研究成岩强度时，必然遇到氧碳原始组成及其后期变化、保存的问题。也就是说应考虑原子交换（颗粒表面）和扩散（颗粒内部）作用的影响^[2,7]，否则虽然能鉴定岩石中的颗粒、基质和胶结物及其世代，以及岩石诸如变形、溶解、次生交代等后生变化，但能否

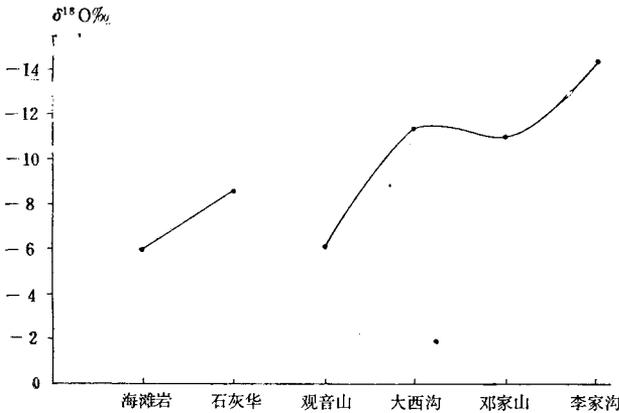


图 5 不同成岩强度的灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 的对比

以及怎样利用氧、碳同位素资料对上述各种作用进行剖析，还是一个值得讨论的问题。Anoleison (1969) 的实验数据证明，成岩过程中固体扩散对中生代以来的石灰岩没什么影响。但在溶解过程中，颗粒内部的氧原子会很快与水中氧原子通过交换而达到平衡。此时新形成的沉淀物中，氧、碳同位素组成与原始组成很不相同，其大小取决于水的同位素组成和物质沉淀时的温度^[1]。

一般情况下，在成岩过程中发生矿物的转变，例如文石质的软体动物壳转变为方解石时，其同位素的变化可反映

转变时的物理—化学条件，因而据此可指示成岩作用强度。由于与碳酸盐接触的溶液中碳的含量极为有限，故 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化意义相对减小，但在开放体系中，当大量孔隙水存在时，溶液和岩石中的碳同位素变化显著，此时测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 是有一定意义的。例如，在对比淡水沉积物、淡水白云石和古生代白云岩的同位素组成时，不难发现，在有大气水参与成岩作用时，各类沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 均有明显的负值，从而表明了 O^{16} 、 C^{12} 相对富集的特征 (表 5)。

通常，古生代岩石中轻同位素成分多于中、新生代岩石，即成岩作用越强，岩石的氧、碳同位素值越低。岩石中常见的瘤体、结核以及重结晶的结晶灰岩都具有更高的轻同位素，而使 δ 值降低^[2,6]。

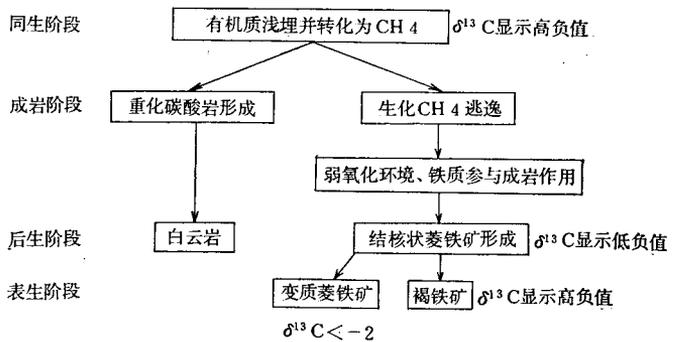


图 6 沉积菱铁矿矿化机理示意图

表 5 现代淡水碳酸盐与古代碳酸盐沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值对比

样品名称	$\delta^{18}\text{O}$		$\delta^{13}\text{C}$ PDB	注
	SMOW	PDB		
北海涠洲岛现代淡水白云石	25.05	-5.29	-4.66	样品号 QYO-4
大气淡化胶结的鹿角珊瑚 (方解石)	23.74	-6.56	-0.98	4 个样品平均值
广西泥盆系灰岩溶洞中的穴珠 (方解石)	22.29	-7.97	-1.34	样品号 QYO-1
贵州三叠系灰岩溶洞中的石钟乳 (方解石)	21.58	-8.66	-4.06	5 个样品平均值
贵州菜园子白云岩 (泥盆系)	24.88	-5.45	1.27	7 个样品平均值
河北高板河白云岩 (寒武系)	24.59	-5.73	-0.26	6 个样品平均值

总之，胶结物含量越多，特别是淡水胶结物或早期外源胶结物出现时，岩石中的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 的负值必将增大；“生命效应”决定了化石富 O^{16} 而使 $\delta^{18}\text{O}$ 降低， $\delta^{13}\text{C}$ 则由于有机质的影响而变化很大；含膏盐的白云质灰岩和准同生白云岩因盐度的影响，常具有较高 $\delta^{18}\text{O}$ 值^[8]；富于文石介壳铸模孔隙充填物的岩石，因次生方解石含量增多而使岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 负值增高。但由于影响和

控制岩石中氧、碳同位素原始组成的因素较为复杂,故上述变化趋势只能在一定条件下进行对比,以及用来做为碳酸盐岩不同成岩阶段的指示性标志。因此,在应用碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值研究成岩作用和强度时,需与岩石学的研究工作相配合,以取得更为正确的效果。

本文插图由徐筠同志绘制,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 巴瑟斯特, R. G. C., 1977, 碳酸盐沉积物及成岩作用。科学出版社。
- [2] Hodgson, W. A., 1966, Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments. "G. C. A.", Vol. 30, №12, pp. 1223—1233.
- [3] 奇林格, G. V. 等, 1978, 沉积学进展: 碳酸盐岩。石油化学工业出版社。
- [4] Тимофеева, Э. В. и др., 1976, Изотопы кислорода и процессы сидерито-образования. Геохимия, №.10, ст. 1462—1475.
- [5] 维齐尔, J., 霍夫斯, J., 1979, 沉积碳酸盐中 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 和 $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ 的长期变化趋势。氧同位素地球化学译文集。科学技术文献出版社, 373—380页。
- [6] Донцова, Е. И., 1975, Фракционирование изотопов кислорода в процессах образования сидеритов. докл. АН СССР. том. 222, №.6, ст. 1417—1420.
- [7] Донцова, Е. И., 1970, Изотопный обмен кислорода в процессе образования пород. Геохимия, №.8, ст. 903—916.
- [8] Cortecchi, G. and Orland, P., 1975, Oxygen and carbon isotopic composition of gypsum calcite-dolomite crystals and metamorphic marble assemblages. Chemical Geol., Vol. 15, №.4, p. 309.

OXYGEN AND CARBON ISOTOPIC COMPOSITION AND DIAGENESIS OF CARBONATE ROCKS

(Wang Yinhua Liu Benli Chen Chengye Zhan Xiulian)

(Department of Geology, Beijing University)

Abstract

While taking into consideration the oxygen and carbon isotopic composition controlling and affecting the diagenesis of carbonate rocks, the authors measured $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of some samples of modern carbonate sediments from the South China Sea, beach rocks, cave pearls in caves of Holocene carbonate rocks, oolitic limestones and micrites with different degrees of diagenesis, fine- and medium-grained limestones with relict textures, and grey fine-grained and yellow coarsegrained siderite.

A comparison of measured data shows that when fresh atmospheric water takes part in the diagenesis, the samples all have higher negative $\delta^{13}\text{C}$ values and that $\delta^{18}\text{O}$ shows a trend of changes from lower negative values to higher ones (PDB) with an increase in degree of diagenesis. A study of the trends of changes in $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of different ore facies of stratified siderite can likewise prove that the above-mentioned trend of changes in $\delta^{18}\text{O}$ is also present in the ore districts with different degrees of diagenesis and modification, while the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of the ores and various country rocks in the same ore district show marked consistency. Therefore, this preliminary result indicates that the regularity of the changes in $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ can be used not only to determine the degree and nature of diagenesis but also to study the origin of stratabound deposits.