

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

岩石中碳同位素比值的 EA—MS 测定 及其地球化学应用

郑永飞 龚冰 王峰荣 李一良 杨晓勇

(中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥, 230026)

内容提要 将元素分析仪(EA)与气体质谱仪(MS)连接起来,能够进行硅酸盐岩石微量碳的含量和同位素比值测定。本文介绍了笔者建立这一 EA—MS 连线技术对天然岩石样品进行分析的方法原理及其对若干标准样品的分析结果。应用这一新方法,笔者首次测定了玄武岩、砂页岩和榴辉岩中全碳的含量和同位素组成,结果发现这些岩石普遍含有较高的轻碳($\delta^{13}\text{C} = -20\text{‰} \sim -30\text{‰}$)。皖东玄武岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与碳含量呈正相关变化,指示其岩浆源区含有地表有机碳,岩浆喷发过程中经历过 CO_2 去气效应。巢湖砂页岩的低 $\delta^{13}\text{C}$ 值说明其中富含有机碳。东海榴辉岩的低 $\delta^{13}\text{C}$ 值指示,其玄武质原岩曾出露过地表,受到富含有机碳热液的蚀变。因此,岩石碳含量和同位素比值的 EA—MS 连线同时测定不仅为研究各种岩石的成因和地球化学历史提供了重要信息,而且对探索地球内部与表层之间碳的地球动力学循环提供了制约。

关键词 碳同位素 地球化学 元素分析仪 气体质谱仪

元素分析仪(EA)是测定石油化工产品中挥发性元素(如 C、H、O、N 和 S)含量的常用设备,而气体质谱仪(MS)是测定轻质量数稳定同位素比值的常规仪器。将元素分析仪与气体质谱仪通过一个接口(interface)连接起来,使元素分析仪燃烧得到的气体通过色谱柱分离后直接引入质谱仪进行稳定同位素比值测定,就构成所谓的 EA—MS 连线分析技术。该项技术在国外发展很快,已在医药、食品和农业研究中得到广泛应用,目前正在向环境和地球科学领域扩展。但是,对硅酸盐岩石所含的挥发性元素进行 EA—MS 连线元素含量和同位素比值同时测定,尚未见报道。

目前,对无机岩石内部微量碳同位素组成分析的常见方法是分步加热法,通过在真空条件下按不同的温度间隔提取 CO_2 ,然后进行质谱同位素分析^[1~4]。这一过程包括两个独立步骤:①待测气体样品的提取及其纯化;②对制备气体的质谱测定。该方法不仅耗时费力、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。本文报道了笔者根据 EA—MS 连线技术测定固体无机硅酸盐岩石内部碳含量和同位素比值的方法及其对火成岩、沉积岩和变质岩分析的地球化学应用。

1 分析方法

笔者使用的元素分析仪是由意大利 Carlo Erba 公司生产,型号为 EA1110;气体质谱仪由

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的成果。

本文 1999 年 3 月收到,4 月改回,章雨旭编辑。

德国 Finnigan MAT 公司生产,型号为 Delta+。在元素分析仪与质谱仪之间的接口为 ConFlo II 型,也由 Finnigan MAT 公司生产,它能提供两种参考气体的注入口。图 1 为分析流程示意图。

将称量好的粉末样品装在一个特制的小锡杯里,然后放入旋转式自动载样盘中。自动进样系统每次投入燃烧—反应器中一个样品,即受到连续 He 气流的清洗。根据控制软件发出的信号,样品被送入一个垂直放置的、温度保持在 $1000\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 的石英管中。石英管中充填有氧化剂 WO_3 和还原剂纯 Cu,两者之间及两端均用石英棉隔开。一旦样品掉入燃烧室,氧气阀门自动打开,过量 O_2 进入石英管。随着 He 气流中高纯 O_2 含量增加,样品连同包在外面的锡杯在约 1800°C 高温下闪光式瞬间燃烧。这样高的燃烧温度足以将各种形式的碳(凝聚态薄膜、碳酸盐碳、包裹体 CO_2 和有机碳)全部氧化并提取出来,以 CO_2 的形式进行含量和同位素分析。燃烧释放的混合气体先通过一个 WO_3 催化柱,然后通过纯 Cu 还原柱,产生的水分在通过充有 $\text{Mg}_4(\text{ClO}_4)_2$ 干燥剂的水阱时被除去。反应产生的所有混合气体进入一个色谱柱(GC),不同成分气体按时间先后得到分离(N_2 最先,然后分别是 CO_2 , SO_2 和 H_2O)。

被分开的 CO_2 气体在 He 载气流的带动下通过分离接口,经毛细管进入质谱仪的离子源。来自钢瓶的 CO_2 参考气体以脉冲形式从元素分析仪和分离接口之间的注入口进入质谱仪的离子源。通过一个差分泵不断地对离子源抽真空,但由于 He 气的存在,离子源和分析室的真空度只能保持在 0.1 MPa 。首先进入离子源的是参考气体 CO_2 ,然后燃烧样品所得到的 CO_2 气

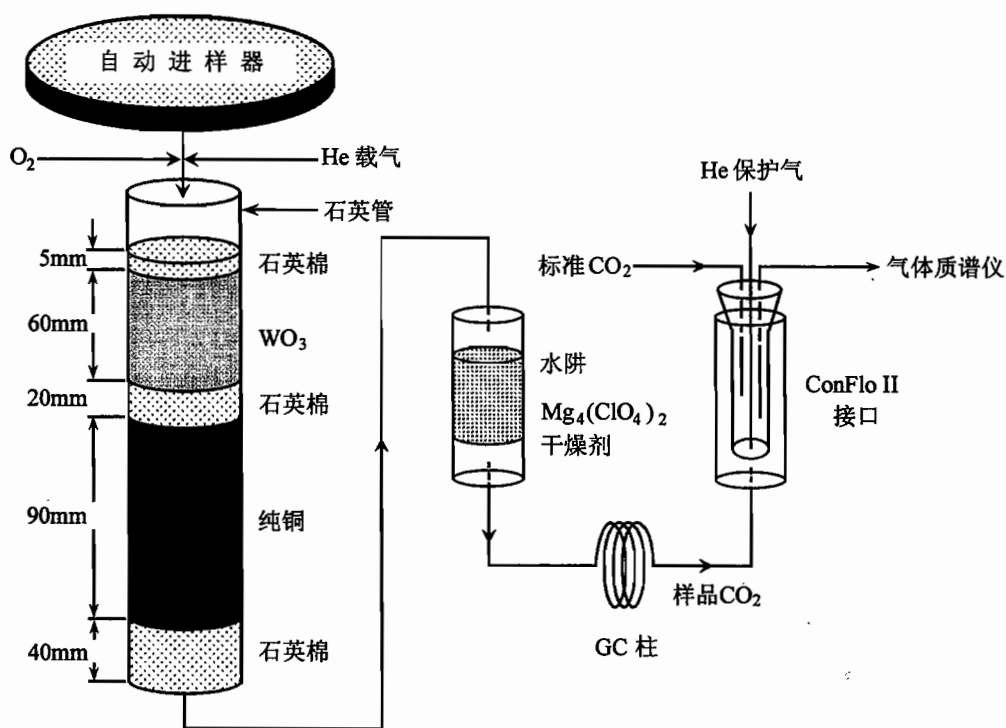


图 1 EA—MS 碳同位素分析流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram showing analytical procedures of carbon concentration and isotopic ratio by EA—MS online technique

体进入。 CO_2 气体的质量数 44 和 45 的离子流强度在气体通过离子源的整个时间内都被记录下来,将整个峰进行积分,并通过样品与参考气体的比较,即可计算得到样品的碳同位素比值(以 $\delta^{13}\text{C}$ 相对于 PDB 标准给出)。整个操作过程和计算均可由 Finnigan MAT 公司提供的软件来控制。对 NBS-18 火成碳酸岩、IAEA-CH-6 蔗糖和 USGS24 石墨标准样品的重复分析得到,它们的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 $-5.1\% \pm 0.3\%$ 、 $-10.3\% \pm 0.3\%$ 和 $-16.3\% \pm 0.3\%$,与已知的标准值在误差范围内一致。但对地质样品的重复分析给出的误差范围为 $\pm 0.5\%$,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,得到的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与按普通称样量分析的结果在误差范围内一致。

在每次分析时,将一已知碳含量和同位素比值的标准样品首先分析,在得到的碳同位素比值与已知标准值之间符合误差范围后,再进行地质样品的分析。对于每个样品,必须予以准确称量,燃烧释放的 CO_2 在通过 GC 柱后与标准样品的 CO_2 气体的峰积分面积相比较,从而得到待测样品的碳含量(以元素 C 的质量百分数形式给出)。在笔者的分析中,IAEA-CH-6 蔗糖被用作工作标准,已知其碳含量为 42.10%, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -10.43% 。由于约 1800℃ 高温闪光式燃烧后还可能存在未被氧化的碳残留在熔融的玻璃中,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 $\pm 0.01\%$ 。

为了便于对比,笔者还对其中的岩浆岩和变质岩采用常规 BrF_5 法测定氧同位素比值,结果以 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对于 SMOW 标准表示,分析精度优于 $\pm 0.2\%$ 。

2 地球化学应用

为了检查 EA—MS 连线技术在分析天然岩石全碳的含量和同位素组成方面的适用性,笔者分别对国内 3 个产地的火成岩——玄武岩、沉积岩——砂页岩和变质岩——榴辉岩样品进行了分析,对结果的地球化学意义进行了充分讨论,具体如下。

2.1 皖东玄武岩

样品采自安徽省东部来安县、嘉山县和天长县以及江苏省盱眙县一带,大地构造上位于扬子地块东段、郯庐断裂东侧,时代为新第三纪。支霞臣等^[5]已对这些大陆碱性玄武岩的微量元素和放射成因同位素组成进行了详细研究,认为其岩浆源区物质具 EM-1 型富集地幔特征,并通过 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -1/Sr 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -1/Nd 图解排除了岩浆上升过程中受到陆壳混染的可能性。本文研究样品的产地和分析结果列于表 1。

如图 2 所示,皖东晚第三纪玄武岩的碳含量与碳同位素比值之间存在一定的相关性,当碳含量由 0.07% 增加到 0.77%, $\delta^{13}\text{C}$ 值则由 -28.0% 增加到 -11.5% ,因此排除了取样和制样过程中受到人工污染的可能性。对这一变化趋势,地球化学上可有 3 种不同的解释:① 岩浆同化围岩;② 岩浆去气效应;③ 源区混染(壳幔混合)。下面分别予以讨论。

假定原生地幔的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7% ,地壳有机碳的

表 1 皖东晚第三纪玄武岩样品产地和碳、氧同位素分析结果

Table 1 Carbon and oxygen isotope ratios of Late Tertiary basalts from East Anhui

样品号	产地	C (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
SJN	四桥南	0.05	-28.0	6.9
LWS	龙王山	0.28	-16.3	6.3
XJS	小嘉山	0.37	-12.3	7.2
QMS	清明山	0.27	-11.5	8.1
DSS	打石山	0.10	-20.6	7.5
HQ	河桥	0.05	-24.9	8.1
MCL	马槽山	0.33	-18.2	7.5
XYL	盱眙林场	0.09	-26.4	8.3
QW	桂五	0.77	-13.2	8.5
BT	半塔	0.07	-24.0	7.1
LJS	老嘉山	0.11	-21.3	7.8

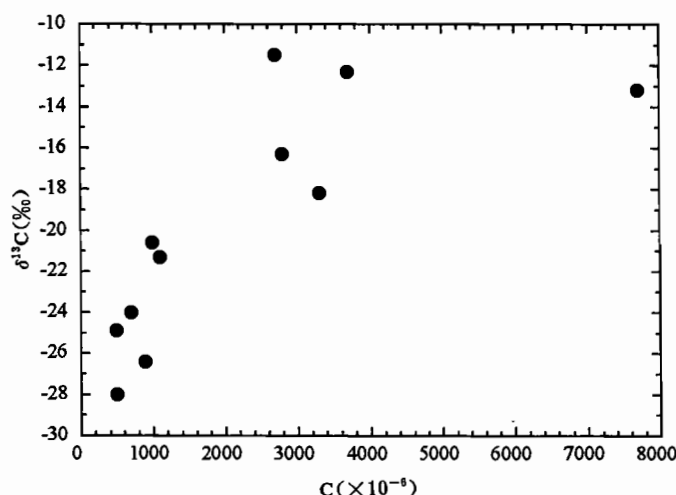


图2 皖东上第三系玄武岩碳含量与碳同位素组成之间的关系
Fig. 2 Relationship between concentration and isotopic ratio of carbon in Late Tertiary basalts from East Anhui

$\delta^{13}\text{C}$ 值为 -30‰ ,幔源岩浆上升过程中同化地壳围岩能够导致玄武岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化从 -30‰ 到 -7‰ 。这一解释要求地幔的碳含量显著小于地壳物质的碳含量,与图2所示的正相关趋势不符,因此排除了地幔岩浆上升过程中混染地壳有机碳的可能性。

已知玄武岩熔体中 CO_2 的溶解度随着压力升高而增大^[6],在500 MPa、1 GPa和2 GPa下分别为0.15%~0.17%、0.45%~0.51%和1.49%; CO_2 与玄武岩熔体之间的平衡碳同位素分馏在1200~1400℃下为2.2‰~1.8‰。在岩浆减压上升过程中, CO_2 溶解度降低,不仅发生 CO_2

去气作用,而且存在碳同位素分馏^[7~9]。因此,图2所示皖东玄武岩的碳同位素比值随着碳含量降低而减小的相关关系可以指示,岩浆上升喷发过程中发生过显著的瑞利型 CO_2 去气作用,结果导致残留在岩石中的碳含量和碳同位素比值同步降低^[10],而源区岩浆在上升喷发前具有与正常地幔碳类似的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C} > -8\text{‰}$),但其碳含量可能高达约0.8%,与未去气的地幔碳含量(约1.0%)相当,但显著高于正常地幔的碳含量($< 0.1\%$)。

但是皖东玄武岩氧同位素分析得到的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为6.3‰~8.5‰(表1),平均 $7.6\text{‰} \pm 1.2\text{‰}$ 。这个值不仅高于洋中脊玄武岩(MORB)的平均 $\delta^{18}\text{O}$ 值 $5.7\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$,而且高于邻区江苏六合—仪征一带新生代大陆玄武岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值(5.6‰~7.0‰,平均 $6.0\text{‰} \pm 0.4\text{‰}$)^[11],但低于意大利钾质玄武岩的平均值 $8.5\text{‰} \pm 1.3\text{‰}$ ^[12]。已知 CO_2 相对于碳酸盐和硅酸盐富集 ^{18}O ,但由于去气 CO_2 中氧仅占岩浆氧的很小一部分,因此 CO_2 去气作用只能导致残留熔体稍微亏损 ^{18}O 。这在实际分析的皖东玄武岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值上是难以反映出来的,因此不能排除 CO_2 去气引起图2所示的变化趋势。在这些玄武岩的氧同位素比值与碳含量和碳同位素组成之间不存在相关性,排除了这些玄武岩在岩浆通过地壳向上迁移过程中受到地壳混染而使其 $\delta^{18}\text{O}$ 值升高的可能性,与支霞臣等^[5]根据Sr-Nd同位素地球化学研究得到的结论一致。小的 $\delta^{18}\text{O}$ 值范围(6.3‰~8.5‰)与大的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围($-28.0\text{‰} \sim -11.5\text{‰}$)相比指示,在岩浆源区内部壳幔物质混合过程中,氧同位素均一化的速率比碳同位素快得多。

在扬子板块与华北板块之间发生碰撞造山过程中,俯冲的大陆板块有可能断离或拆沉进入深部地幔^[13, 14],通过高温高压熔融形成岩浆。已知大别—苏鲁地区榴辉岩及其共生的正、副片麻岩和邻近的麻粒岩具有异常低的、变化的 $\delta^{18}\text{O}$ 值($-10\text{‰} \sim +9\text{‰}$)^[15~20]。如果由这些亏损 ^{18}O 的陆壳物质再循环进入上地幔并发生熔融形成玄武岩浆的话,对应玄武岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值应该是降低而不是升高。然而,这些皖东玄武岩的氧同位素比值高于正常地幔值,要求其岩浆源区含有富集 ^{18}O 的地壳物质。因此,皖东玄武岩浆不可能是由亏损 ^{18}O 的俯冲陆壳加入所产生的。

一般认为,大陆玄武岩的 ^{18}O 富集特点可由两种途径获得^[12]:① 所在地区大陆岩石圈地幔含有富集 ^{18}O 的地块,在部分熔融过程中氧同位素特征被继承下来;② 由于岩浆在大陆地壳内的储存和迁移所产生。Turi 等^[21]曾设想意大利高 $\delta^{18}\text{O}$ 基性钾质火山岩起源于富集 ^{18}O 的岩石圈地块。对于皖东玄武岩来说,其低 $\delta^{13}\text{C}$ 值或者指示岩浆喷发过程中经历了强烈的 CO_2 去气作用,或者指示岩浆源区含有地表有机碳组分。后一种可能性与其高 $\delta^{18}\text{O}$ 值要求岩浆中含有富 ^{18}O 的陆壳物质是一致的。另一方面,其高 $\delta^{13}\text{C}$ 值地幔端元具有高的碳含量(约0.8%),指示这些样品或者这种地幔岩浆尚未经历过 CO_2 去气作用,它与中国东部岩石圈地幔成因之间的关系尚有待于进一步深入研究。

2.2 巢湖砂页岩

样品采自安徽省巢湖市北郊狮子口—凤凰山一带,该区古生代地层发育较好,尤其是志留系以上的古生界露头完整,成为安徽省扬子型古生界的标准剖面之一。该区的基本构造格架是轴向为NNE的复式褶皱,样品采自褶皱转折端附近,为一连续的志留纪至二叠纪沉积岩剖面(图3),具体岩性和分析结果列于表2。

如图4所示,巢湖狮子口—凤凰山剖面页岩、砂岩和泥岩的碳含量由0.07%变化到0.84%, $\delta^{13}\text{C}$ 值则集中在-29.4‰和-23.4‰之间,属于典型的沉积有机碳。泥岩的碳含量较高,表明其中含有较多的有机碳。取自中石炭统黄龙组的结晶灰岩具有全碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值-5.0‰,但其中无机碳酸盐碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则为-1.8‰(常规磷酸法分析结果),指示该样品中含有相当量的有机碳。取自下二叠统栖霞组的含沥青质灰岩具有全碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值-17.9‰,但其中无机碳酸盐碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为+2.79‰(常规磷酸法分析结果),指示该样品中不仅含有大量的有机碳,而且其存在引起水体中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值发生正向漂移,结果导致碳酸盐出现正的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

已知沉积岩中有机碳的含量较高,通常比岩浆岩的碳含量高约20倍^[22]。Ronov^[23]通过对俄罗斯地台不同时代沉积岩的碳含量分析并加权平均后得到,粘土和页岩的碳含量较高(0.67%),砂和砂岩较低(0.24%);而Gehman^[24]对北美页岩的分析发现,其平均碳含量高达1.14%。Watanabe 等^[25]对南非Kapaal 克拉通前寒武纪页岩的分析得到,其全碳含量为0.06%~2.79%, $\delta^{13}\text{C}$ 值为-32.8‰~-19.0‰。Gao 等^[26]对中国东部华北地台南缘、南秦岭和北秦岭造山带以及扬子地台上地壳岩石的分析得到,它们的有机碳平均碳含量分

表2 巢湖狮子口—凤凰山剖面样品岩性、层位和碳同位素分析结果

Table 2 Carbon concentration and isotope ratio of sedimentary rocks from a Paleozoic profile at Shizikou—Fenghuangshan in Chaohu

样品号	岩石名称	地层层位	C(%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
CH01	黄褐色页岩	S ₂ f 坟头组	0.18	-24.7
CH02	粉砂岩夹层	S ₂ f 坟头组	0.16	-26.2
CH03	黄褐色页岩	S ₂ f 坟头组	0.19	-24.4
CH04	中厚层状粉砂岩	S ₂ f 坟头组	0.11	-27.1
CH05	薄层状粉砂岩	S ₂ f 坟头组	0.10	-27.9
CH06	中厚层状长石石英细砂岩	S ₂ f 坟头组	0.15	-28.1
CH07	粉砂岩夹层	S ₂ f 坟头组	0.20	-26.3
CH08	中厚层状长石石英细砂岩	S ₂ f 坟头组	0.47	-29.4
CH10	砾岩	D ₃ w 五通组	0.07	-24.9
CH11	长石石英砂岩	D ₃ w 五通组	0.12	-25.9
CH12	长石石英砂岩	D ₃ w 五通组	0.16	-27.4
CH09	泥岩	C ₁ g 高骊山组	0.84	-26.3
CH13	石英砂岩	C ₁ g 高骊山组	0.31	-23.4
CH14	结晶灰岩	C ₂ h 黄龙组	5.01	-5.0
				-1.8 ^①
CH15	含沥青质灰岩	P ₁ x 栖霞组	2.78	-17.9
				+2.8 ^①

注:① 对其中碳酸盐碳的常规磷酸法分析结果。

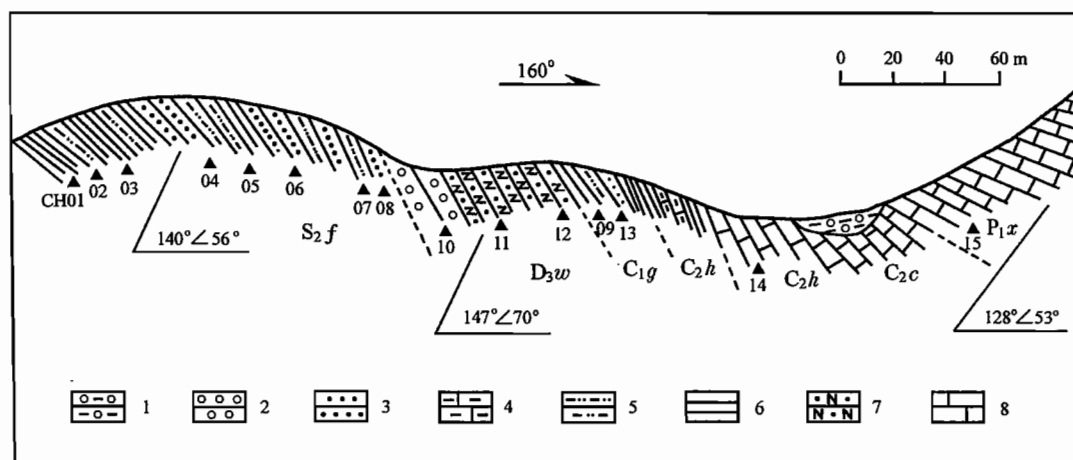


图3 巢湖狮子口—凤凰山古生界剖面及样品位置分布图

Fig. 3 Paleozoic profile at Shizikou—Fenghuangshan in Chaohu and sample locality

1—砾岩和粗砂岩; 2—砾岩; 3—细粒砂岩; 4—泥质灰岩; 5—粉砂岩;

6—页岩或泥岩; 7—长石石英砂岩; 8—石灰岩

1—Conglomerate and gritrock; 2—conglomerate; 3—poststone; 4—argillaceous limestone; 5—silt rock;

6—shale or mudstone; 7—arkose-quartzose sandstone; 8—limestone

别为0.33%、0.13%、0.25%和0.31%。由于本文分析的是样品全碳含量,说明巢湖地区古生代地层砂页岩的碳含量相对较低(泥岩除外),并且以富有机碳(亏损 ^{13}C)为特征。这是首次报道的显生宙沉积岩全碳同位素组成,结果指示其中不含有显著数量的碳酸盐。进一步的大面积采样和深入的全碳同位素分析不仅对于研究地壳的沉积碳循环,而且对于地球不同层圈之间的碳同位素交换都具有重要的意义。

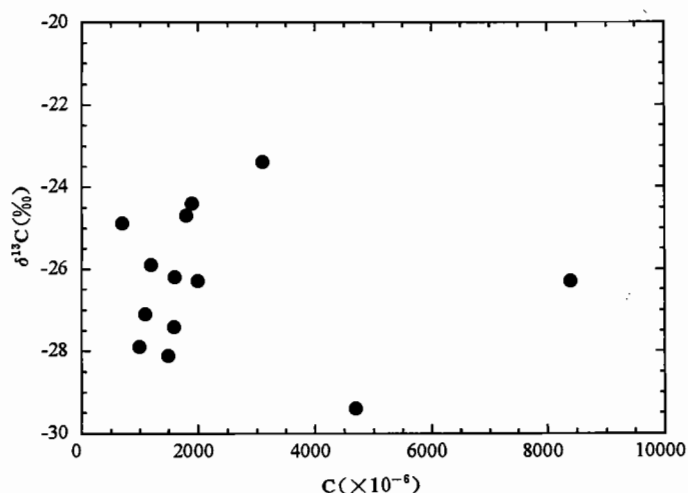


图4 巢湖狮子口—凤凰山剖面碳含量和同位素组成

Fig. 4 Carbon concentration and isotope ratio of sedimentary rocks from a Paleozoic profile at Shizikou—Fenghuangshan in Chaohu

进一步的,对于研究地壳的沉积碳循环,而且对于地球不同层圈之间的碳同位素交换都具有重要的意义。

2.3 东海榴辉岩

样品采自江苏省东海县境内的青龙山、孟中和杜常沟,大地构造上位于苏鲁地体的西部。傅斌等^[19]对这些经历过超高压变质样品进行了详细描述,并分析了矿物中氧和氢同位素特征,得到较大的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围(绿辉石和石榴石的变化范围为 $-10.4\text{‰} \sim +4.8\text{‰}$),但多硅白云母的 δD 值却具有较小的变化范围(-104‰ 。

~-83‰)。本文对这些榴辉岩样品的碳和氧同位素分析结果列于表3。

如图5所示,东海榴辉岩的碳含量变化在0.040%~0.120%之间,但 $\delta^{13}\text{C}$ 值均分布在-28.5‰~-22.3‰之间。这些亏损 ^{13}C 的榴辉岩在 $\delta^{18}\text{O}$ 值上表现出较大的变化范围(-9.6‰~+4.5‰)(图6)。傅斌等^[19]已经发现,这些榴辉岩矿物之间保持了氧同位素平衡。这不仅证明这些超高压岩石在榴辉岩相变质以前原岩曾与亏损 ^{18}O 的大气水相互作用得到低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,而且排除了在退变质作用期间外部流体淋滤引起榴辉岩低 ^{18}O 的可能性。因此榴辉岩的 ^{18}O 亏损反映了超高压变质以前榴辉岩母岩的特征。在超高压榴辉岩中异常低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的保存暗示,在包含榴辉岩母岩的大陆板块俯冲到地幔深度过程中,只发生过非常有限的壳幔相互作用^[15, 16]。

地幔的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-7‰ $\pm$ 2‰,这排除了在地幔深度超高压变质作用期间通过正常地幔交代作用导致榴辉岩低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-28.5‰~-22.3‰)的可能性。因此榴辉岩的 ^{13}C 亏损同样反映了榴辉岩母岩在超高压变质以前所具有的碳同位素特征。

根据大别-苏鲁超高压榴辉岩的岩石化学特征,一般认为其变质前原岩为玄武质岩浆岩而不是沉积泥岩^[27, 28]。但是在别山东部存在与大理岩互层的超高压榴辉岩^[29],可能指示其原岩是泥灰岩。玄武质岩浆岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常接近地幔值(-7‰ $\pm$ 2‰),而泥灰岩中碳酸盐碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常接近或稍低于海相灰岩值(0 $\pm$ 2‰)^[30]。变质作用中的钙硅酸盐去挥发份作用可以导致 $\delta^{13}\text{C}$ 降低几个千分点,而与碳酸盐之间扩散控制的同位素交换则会导致其 $\delta^{13}\text{C}$ 增加几个千分点^[30, 31]。分析与大别山超高压变质带榴辉岩有关的大理岩得到,其 $\delta^{13}\text{C}$ 范围在+1‰~+6‰^[29]。在野外和显微镜下均没有发现本文所研究的榴辉岩与大理岩共存。虽然在镜下没有发现样品中存在碳酸盐和石墨,但榴

表3 苏北东海榴辉岩样品碳和氧同位素分析结果

Table 3 Isotopic ratios of carbon and oxygen in eclogite from Donghai in north Jiangsu

产地	样品号	C (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
青龙山	SQ92-2	0.04	-25.7	-9.4
	95QL01	0.12	-22.3	-9.6
	95QL02	0.06	-26.0	-9.2
	95QL04	0.06	-25.3	-9.5
	95QL11	0.07	-24.4	-9.6
	95QL21	0.06	-24.3	-2.2
	95QL22	0.06	-25.1	-4.9
	95QL29	0.08	-25.2	-8.1
	95QL13	0.08	-25.3	-8.9
	95QL17	0.06	-24.4	-8.7
孟中	95MZ01	0.08	-26.1	+4.3
	95MZ05	0.11	-25.1	+0.5
杜常沟	95DC01	0.06	-28.5	+4.2
	95DC03	0.09	-26.2	+4.5

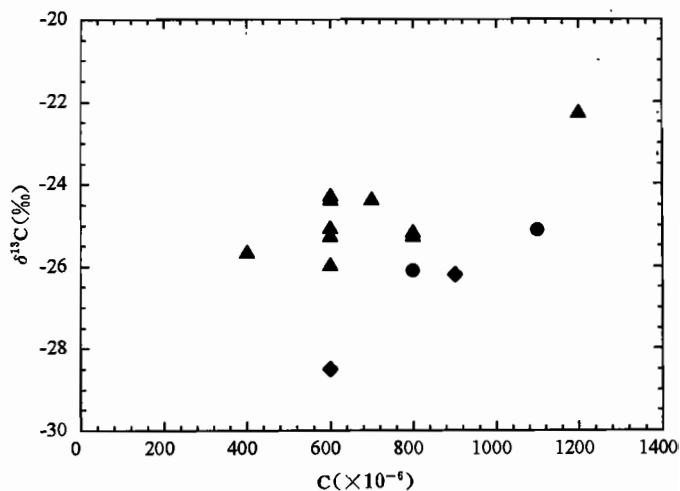


图5 苏北东海榴辉岩碳含量与碳同位素组成之间的关系

Fig. 5 Carbon concentration and isotopic ratio of eclogite from Donghai in north Jiangsu

样品产地:▲—青龙山;◆—杜常沟;●—孟中

Sample location:▲—Qinglongshan;◆—Duchanggou;●—Mengzhong

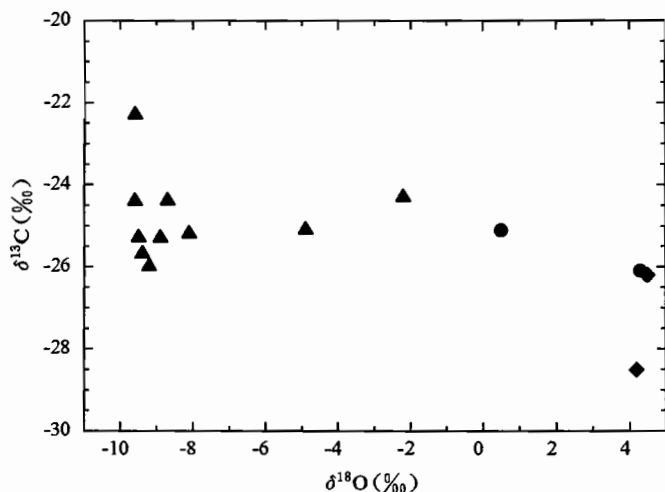


图 6 苏北东海榴辉岩 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图

Fig. 6 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ diagram of eclogite from Donghai in north Jiangsu

样品产地: ▲—青龙山; ◆—杜常沟; ●—孟中

Sample location: ▲—Qinglongshan; ◆—Duchanggou; ●—Mengzhong

曾经在地壳表面经受过含有机碳流体的蚀变,从而获得所观察到的亏损 ^{13}C 特征。这一结论与其极端低亏损 ^{18}O 的特征所指示的地表地质过程相一致,即榴辉岩原岩在板块俯冲前曾经受到过大气降水热液蚀变^[19]。

进一步,若要使榴辉岩原岩较大程度地亏损 ^{13}C ,质量平衡原理要求其碳含量较低($<0.01\%$)。虽然本文对巢湖页岩和泥岩的碳同位素分析得到其 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低(-26.3% ~ -24.7%),由其变质后能够产生亏损 ^{13}C 的榴辉岩,但是其碳含量相对变化较大(0.18% ~ 0.84%),特别是泥岩的含碳量很高(0.84%),显著高于东海榴辉岩的碳含量(0.04% ~ 0.12%)。因此,东海榴辉岩的原岩是一种火成玄武岩而不是沉积泥岩。这一结论与前人的岩石化学研究结果^[26, 27]是一致的。

前人应用分步加热爆裂或燃烧法测定得到,中国东部中生代玄武岩及其中捕虏体具有低 $\delta^{13}\text{C}$ 值特征(-30% ~ -20%)^[3, 4, 34, 35],与本文对皖东玄武岩分析所观察到的地壳有机碳组分相一致。东海榴辉岩所记录的有机碳同位素特征表明,原先存在于地壳浅部或表面的有机碳能够随地壳物质一起通过板块俯冲进入深部地幔。根据这一观察可以推测,如果断离的板块在地幔内部重熔形成玄武岩浆,就能够产生中国东部玄武岩及其中捕虏体的低 $\delta^{13}\text{C}$ 值特征;如果携带的沉积有机碳数量很大,就有可能形成一定规模的“幔源”石油或天然气矿藏,但它们的碳同位素组成应该仍以亏损 ^{13}C 为特征。

元素分析仪的调试及其与质谱仪的联机分析得到了田玉杭高级工程师的帮助,支霞臣教授提供了皖东玄武岩样品,李龙同志协助清绘了部分图件,支霞臣教授、储雪蕾博士和魏春生博士对论文初稿提出了宝贵意见,在此一并表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 Pineau F, Javoy M, Bottinga Y. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic Ridge and their

辉岩中必须含有以超显微结构碳酸盐、碳质薄膜或有机碳形式存在的碳。无论如何,榴辉岩的母岩必须在超高压变质之前就较大幅度地亏损 ^{13}C ,然后才被板块俯冲带到地幔。

众所周知,沉积有机碳的氧化能够产生 $\delta^{13}\text{C}$ 值低达 -30% ~ -20% 的元素碳和 CO_2 ;吸附在硅酸盐表面的大气碳与地表水反应也能够产生 $\delta^{13}\text{C}$ 值低达 -30% ~ -20% 的 CO_2 ^[30]。尽管大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般 $>-10\%$,但是吸附在玄武岩玻璃表面的大气碳具有低达 -26% 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[31~33],因此古大气降水的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以低到 -20% ~ -30% ^[30]。无论如何,这些都要求东海榴辉岩的原岩曾

- bearing on the problem of isotopic composition of deep-seated carbon. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1976, 29: 413~421.
- 2 Matthey D P, Carr R C, Wright I P, Pillinger C T. Carbon isotopes in submarine basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1984, 70: 196~206.
 - 3 储雪蕾, 樊祺诚, 刘若新, 霍卫国. 中国东部新生代玄武岩中超镁铁质捕虏体的 CO₂ 包裹体的碳同位素初步研究. *科学通报*, 1995, 40: 62~64.
 - 4 张铭杰, 王先彬, 刘刚, 文启彬, 李立武. 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*, 1998, 27(5): 452~457.
 - 5 支霞臣, 陈道公, 杨晶. 皖东上第三系玄武岩的地球化学特征和成因. *地质学报*, 1995, 69(2): 156~168.
 - 6 Matthey D P. Carbon dioxide solubility and carbon isotope fractionation in basaltic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55: 3467~3473.
 - 7 Taylor B E. Magmatic volatiles: isotopic variation of C, H, and S. *Rev. Mineral.*, 1986, 16: 185~225.
 - 8 Gerlach T M, Taylor B E. Carbon isotope constraints on degassing of carbon dioxide from Kilauea Volcano. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 2051~2058.
 - 9 Macpherson C, Matthey D. Carbon isotope variations of CO₂ in Central Lau Basin basalts and ferrobasalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1994, 121: 263~276.
 - 10 郑永飞, 傅斌, 张学华. 岩浆去气作用的碳硫同位素效应. *地质科学*, 1996, 31(1): 43~53.
 - 11 支霞臣. 苏皖鲁冀新生代玄武岩的氧同位素组成. *科学通报*, 1989, 34(23): 1815~1818.
 - 12 Harmon R S, Hoefs J. Oxygen isotope heterogeneity of the mantle deduced from global ¹⁸O systematics of basalts from different geotectonic settings. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1995, 120: 95~114.
 - 13 李曙光, 聂永红, Jagoutz E, 肖益林, 郑永飞. 大别山俯冲陆壳的再循环——地球化学证据. *中国科学(D辑)*, 1997, 27(5): 412~418.
 - 14 高山, Ducea M N, 金振民, Saleeby J B. 下地壳拆沉作用及大陆地壳演化. *高校地质学报*, 1998, 4(3): 241~249.
 - 15 Yui T-F, Rumble D, Lo C-H. Unusually low $\delta^{18}\text{O}$ ultra-high-pressure metamorphic rocks from the Sulu Terrain, eastern China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 2859~2864.
 - 16 Zheng Y-F, Fu B, Gong B, Li S-G. Extreme ¹⁸O depletion in eclogite from the Su-Lu terrane in East China. *Eur. J. Mineral.*, 1996, 8: 317~323.
 - 17 郑永飞, 傅斌, 肖益林, 龚冰, 葛宁洁, 李曙光. 大别山榴辉岩氢氧同位素组成及其地球动力学意义. *中国科学(D辑)*, 1997, 27(2): 121~126.
 - 18 傅斌, 郑永飞, 王峥嵘, 李曙光. 大别山双河片麻岩氢氧同位素特征及其变质地球化学意义. *岩石学报*, 1997, 13(4): 451~472.
 - 19 傅斌, 郑永飞, 龚冰, 李一良, 李曙光. 苏北东海榴辉岩氢氧同位素地球化学研究. *地球化学*, 1998, 27(1): 35~48.
 - 20 肖益林, 郑永飞, 傅斌, 龚冰, 葛宁洁. 大别山麻粒岩包体的氧同位素研究. *地质论评*, 1998, 44(2): 181~187.
 - 21 Turi B, Taylor H P Jr, Ferrara G. Comparison of ¹⁸O/¹⁶O and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in volcanic rocks from the Pontine Islands, M. Ercini, and Camoania with other areas in Italy. In: Taylor H P Jr, O'Neil J R, Kaplan I R. eds. *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein*, *Geochem. Soc. Spec. Publ.*, Lancaster, 1991, 3: 325~337.
 - 22 Hoefs J. Carbon. In: Wedepohl K H. ed. *Handbook of Geochemistry*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1978. 6-K-1.
 - 23 Ronov A B. Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum). *Geochemistry*, 1958, 5: 510~524.
 - 24 Gehman H M Jr. Organic matter in limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1962, 26: 885~890.
 - 25 Watanabe Y, Naraoka H, Wronkiewicz D J, Condie K C, Ohmoto H. Carbon, nitrogen, and sulfur geochemistry of Archean and Proterozoic shales from the Kaapvaal Craton, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 3441~3459.
 - 26 Gao S, Luo T-Ch, Zhang B-R, Zhang H-F, Han Y-W, Zhao Z-D, Hu Y-K. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62: 1959~1975.
 - 27 Wang X, Zhang R, Liu J-G. UHPM terrane in east central China. In: Coleman R, Wang X-M. eds. *Ultrahigh Pressure Metamorphism*. Cambridge University Press, 1995. 356~390.
 - 28 Liou J-G, Zhang R-Y, Eide E A, Wang X-M, Ernst W G, Maruyama S. Metamorphism and tectonics of high-pressure and ultra-high-pressure belts in the Dabie-Sulu region, China. In: Harrison M T, Yin A. eds. *The Tectonics of Asia*. Cambridge University Press, 1996. 300~344.
 - 29 郑永飞, 傅斌, 龚冰, 肖益林, 李一良. 大别山与榴辉岩共生大理岩的碳同位素异常. *科学通报*, 1997, 42(21): 2316~2320.

- 30 Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry, 3rd Edition. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. 1~241.
- 31 Valley J W. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. Rev. Mineral, 1986, 16: 445~489.
- 32 Pineau F, Javoy M. Carbon isotopes and concentrations in mid-oceanic ridge basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 1983, 62: 239~257.
- 33 Des Marais D J, Moore J G. Carbon and its isotopes in mid-ocean ridge basaltic glasses. Earth Planet. Sci. Lett., 1984, 69: 43~57.
- 34 樊祺诚, 刘若新, 林卓然, 储雪蕾, 赵瑞, 霍卫国. 中国东部地幔 CO₂ 流体包裹体的碳同位素初步研究. 地球化学, 1996, 25(3): 264~269.
- 35 刘刚, 王先彬, 文启彬. 张家口大麻坪碱性玄武岩内深源包体流体的碳同位素组成. 科学通报, 1998, 43(19): 2098~2101.

EA—MS Online Analysis of both Carbon Concentration and Isotopic Ratio of Silicate Rocks and Its Geological Applications

Zheng Yongfei, Gong Bing, Wang Zhengrong, Li Yiliang and Yang Xiaoyong

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

Abstract

An EA—MS online method is described for determining both concentration and isotopic ratio of carbon in silicate rocks. Samples are combusted in an elemental analyzer, CO₂ is separated from other combustion gases by gas chromatography, and the gas enters the ion source of the mass spectrometer through a split interface. Both concentration and isotopic ratio of bulk carbon in igneous basalt, sedimentary sandstone and shale, and metamorphic eclogite have been measured to test the applicability of this new technique. The results show that most of the rocks contain isotopically light carbon with $\delta^{13}\text{C}$ of -20% to -30% . It is observed in the Late Tertiary basalt from East Anhui that the $\delta^{13}\text{C}$ value vary from -28.0% to -11.5% with an increase in carbon content from 0.07% to 0.77% , possibly indicating either CO₂ degassing during magma eruption or a mixing between crustal organic carbon and mantle inorganic carbon in magma source. A large amount of organic carbon are detected in the Paleozoic sandstone and shale from Chaohu in Anhui province which have the $\delta^{13}\text{C}$ of -29.4% to -23.4% and the carbon contents of 0.07% to 0.84% . The low $\delta^{13}\text{C}$ values of -28.5% to -22.3% are obtained the carbon contents of 0.04% to 0.12% for the ultrahigh pressure eclogite from Donghai in Jiangsu province, suggesting the incorporation of organic carbon when the eclogite protolith exposed to the continental surface. The new method and results provide a powerful mean to study the chemical geodynamics and carbon recycling between the different spheres of the Earth.

Key words: carbon isotopes; geochemistry; elemental analyzer; mass spectrometer

作者简介

郑永飞,男,1959年生。1982年和1985年于南京大学地质学系分别获学士和硕士学位,1991年于德国哥廷根大学地球化学研究所获博士学位。长期从事同位素地球化学研究,已在SCI检索刊物上发表学术论文40余篇。现任中国科学技术大学地球和空间科学系教授。通讯地址:230026,合肥市中国科学技术大学地球和空间科学系;电话:(0551)3603384;E-mail:yfzheng@ustc.edu.cn。