

doi: 10.13745/j.esf.2017.01.013

松辽盆地青山口组二段下部湖泊水体环境变化

曹怀仁^{1, 2}, 胡建芳^{1,*}, 彭平安¹, 席党鹏³

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国地质大学 生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083

CAO Huairen^{1,2}, HU Jianfang^{1,*}, PENG Ping'an¹, XI Dangpeng³

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

CAO Huairen, HU Jianfang, PENG Ping'an, et al. The variation of paleo-lake environment in the Lower Member 2 of Qingshankou Formation in the Songliao Basin. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(1): 205-215

Abstract: The data of rock-eval and biomarkers in the samples of the Lijiatuozi Section were analyzed for better understanding the paleo-lake environment of the Lower Member 2 of the Qingshankou Formation(K_2qn^2) in the Songliao Basin. The organic matters (OMs) were mainly originated from aquatic organisms according to plot of hydrogen index (210-773 mg HC/g TOC) and oxygen index (2-188 mg CO₂/g TOC) in low maturity source rock. The evolution of paleo-lake environment could be divided into three stages based on geochemical data. In the stage I, low values of gammacerane index and aryl isoprenoid/phenanthrene ratio, corresponding with low ratios of diasterane/sterane and the plot of pristane/phytane and dehydroxyl vitamin-E index, parameters mentioned above all indicated that the lake was considered as being anoxic and brackish water conditions. In the stage II, the occurrence of short time marine incursion was defined by variable contents of 24-n-propyl-cholestanes and 24-i-propyl-cholestanes, leading to semi-deep or deep water environment; seawater intrusion with sea creatures, oxygen, nutrition, organic matter and sulfurous substances, which were helpful with formation of increasing salinity for brackish water and salt water; abundant composition of aryl isoprenoid displayed that stratified lake water was rich in free state of H₂S with euphotic zone of anoxia and upward chemocline during this period. However, the lake was dominantly given priority to fresh water to the brackish water deposition with increasing oxygen content at the same time, which suggested that fresh water input increased in the latter stages of stage II. The lake was in high salinity water, anoxia, and the shallow chemocline due to being influenced by semi-arid climate conditions during the sedimentary period of stage III, and turbulent water body was against growth of green sulfur bacteria and preservation of free H₂S.

Key words: Songliao Basin; biomarkers; salinity; stratified water; anoxic condition

摘要:以松辽盆地李家坨子露头剖面为研究对象,利用热解和生物标志化合物数据研究了青山口组二段下部(K_2qn^2)的沉积水体环境。该剖面样品成熟度均较低,氢指数和氧指数分别介于 210~773(mg HC/g TOC)和 2~188(mg CO₂/g TOC),其交叉图表明有机质主要来源于水生生物。根据地球化学数据,整个剖面湖泊水体环境演化可分为 3 个演化时期:阶段 I 的伽马蜡烷指数及芳基类异戊二烯/菲比值较低,结合低的重

收稿日期:2016-07-11;修回日期:2016-10-23

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2012CB822002);国家自然科学基金项目(41372110,41321002)

作者简介:曹怀仁(1987—),男,博士研究生,有机地球化学专业。E-mail:cao.huairen@163.com

* 通讯作者简介:胡建芳(1972—),女,研究员,主要从事生物/环境有机地球化学的研究。E-mail:hujf@gig.ac.cn

排甾烷/规则甾烷比值及姥鲛烷/植烷比值和脱羟基维生素指数交叉图, 指示湖水以半咸水的缺氧条件为主。阶段Ⅱ中, 24-正丙基-胆甾烷和 24-异丙基-胆甾烷含量变化证明该阶段发生短时间尺度的海水入侵事件, 并导致半深湖到深湖相的缺氧环境; 海水入侵带来大量的海洋生物、氧气、营养有机质及含硫物质, 使得湖水盐度升高并以半咸水到咸水为主; 高丰度的芳基类异戊二烯化合物反映该时期水体中富含自由态的 H_2S , 并且伴随水体分层、透光带缺氧及化跃层上移现象。但是, 阶段Ⅱ演化的后期阶段湖水以淡水到半咸水沉积为主, 同时氧含量升高, 指示淡水输入量增加。阶段Ⅲ沉积时期因受到半干旱气候条件的影响, 水体出现高盐度、缺氧且化跃层较浅的沉积环境, 此时期动荡的水体不利于绿硫细菌的生长发育及游离态 H_2S 的保存。

关键词: 松辽盆地; 生物标志化合物; 盐度; 水体分层; 缺氧

中图分类号: P534.53; P342; P531 文献标志码: A 文章编号: 1005-2321(2017)01-0205-11

0 引言

湖泊水体环境的变化一般比海洋明显, 且主要表现在氧化还原界面(化跃层)、盐度、温度、pH 值及古生物演化等方面^[1-2]。水体还原条件是有机质保存的重要条件之一, 地质历史中全球性的缺氧事件往往形成富含有机质的黑色泥、页岩^[3]; 底层水缺氧有利于厌氧微生物的繁盛^[3]; 湖泊水体垂向上的盐度分层可以阻碍化跃层上、下的物质及氧气交换, 形成缺氧环境, 有利于优质烃源岩的形成^[4]。松辽盆地沉积有两套优质烃源岩^[5-6], 分别为青山口组一、二段(K_2qn^{1+2})和嫩江组一、二段(K_2n^{1+2}), 但关于这两套烃源岩沉积的水体环境特征一直存在争议^[6]。一些研究认为上述两套烃源岩主要形成在湿润-半湿润条件下, 以淡水-微咸水沉积环境为主^[7]; 另一些研究却认为嫩江组一段的暗色泥岩在沉积过程中受到水体盐度分层的控制^[4], 嫩江组二段黑色页岩形成于缺氧且盐度较低的环境^[3]; 青一段黑色泥岩主要发育在微咸水到半咸水的缺氧环境中^[8]; 青山口组二段沉积早期湖盆为相对稳定的浅湖到半深湖相^[9]。总之, 水体环境变化对有机质的富集及保存具有重要的意义。

Wan 等^[2]针对松辽盆地上白垩统微生物化石进行详细的划分, 分别得到 21 种介形虫、10 种浮游生物、7 种孢粉及 4 种轮藻类化石聚集带, 并且发现具有海相特征的有孔虫化石, 为松辽盆地古水体环境的研究提供了非常重要的证据。有机地球化学的证据使得松辽盆地烃源岩沉积过程中水体分层和盐度变化的规律得到进一步认识^[4,6,10-11]。Hu 等^[10]证实青山口组二段下部出现 C_{30} 海相甾烷的突增事件, 指示海侵事件的发生(SWIEs), 且在哪些层位均发现海相和咸水化石^[12], 例如咸水双壳、介形虫和鱼类等化石, 但是仍然不能确定精细的水体环境变

化。王璞珺等^[13]详细描述松科一井南孔青山口组二、三段的沉积序列, 识别出 422 m 级旋回, 指示 K_2qn^{2+3} 时期多旋回的湖相事件沉积, 然而缺乏水体环境的研究。冯子辉等^[14]在多口钻井的青山口组(包括青一和二段)检测出伽马蜡烷、芳基类异戊二烯化合物、脱羟基维生素 E 等指示水体盐度及分层特征的生物标志化合物, 但并非为完整序列, 不能反映特定时期水体动态变化过程。总体来看, 针对青山口组二段水体环境变化的系统研究仍相对不足。

烃源岩中有机质的种类、丰度及保存与水体环境具有密切的关系, 它能很好地记录古气候/古环境的信息^[6-8,10-11]。例如, C_{30} 甾烷等海相特征产物可以反映海水入侵^[10-11,15], 结合沉积相带可判识湖泊水体动力学的演化特征; 芳基类异戊二烯、伽马蜡烷及脱羟基维生素 E 等生物标志化合物可以反映湖泊缺氧及盐度变化情况^[4,6,11,14]。因此, 本文选择松辽盆地水体环境研究较为薄弱的青山口组二段下部为研究对象, 以热解及生物标志化合物为分析手段, 着重讨论青山口组二段下部水体环境特征。

1 地质背景与样品

松辽盆地位于中国东北部, 是叠置于古生代基底上的大型中、新生代陆相沉积盆地, 总厚度超过 10 000 m, 最大面积约 260 000 km^2 ^[16]。基于大地构造及区域地质研究, 其沉积地层自下而上为火石岭组(K_1h)、沙河子组(K_1s)、营城组(K_1y)、登娄库组(K_1d)、泉头组(K_2q)、青山口组(K_2qn)、姚家组(K_2y)、嫩江组(K_2n)、四方台组(K_2s)和明水组(K_2m), 具有典型的下断上坳双重构造及高热流等特征^[17]。青山口组一段(K_2qn^1)发生一定规模的湖水入侵事件, 形成了一套深湖相的黑色泥页、页岩^[18], 然而 K_2qn^1 后期盆地沉降速度逐渐减慢, 湖

水变浅, 水体相对稳定^[9]; 进入青山口组二段时期 (K_2qn^2), 以温暖较湿润的亚热带、热带气候为主, 古湖泊相对稳定, 属于浅湖-半深湖相(图 1a)^[9,16], 总体表现为还原环境^[9]。松辽盆地陆相沉积年代学已被广泛研究^[19-23], 以前认为青一段时期大体介于 90.1~91.4 Ma^[19-21], 青山口组二、三段的年龄为 90.1~86.13 Ma^[19-21]; 最近 Wang 等^[23]通过高精度的 U-Pb 锆石测年法(CA-ID-TIMS)对松辽盆地年代学研究进行校正, 认为青一段年龄为 91.0~91.9 Ma。本文以位于吉林省德惠市青山口乡的李家坨子剖面(N44°54'42", E125°39'34")的青山口组二段下部为研究对象(图 1b), 该剖面以灰绿色泥岩及白云岩成互层状分布为主, 且多发育水平层理^[9]。依据古生物的研究得知李家坨子剖面发育在青一段沉积末期及青二段下部时期^[9], 因此该剖面下部沉积年龄约 91.0 Ma。

2 实验方法

2.1 总有机碳与热解

采集的样品首先用蒸馏水清洗其表面、60 °C 烘干, 研磨至 200 目。称取其中约 100 mg 加入过量的

10% 的盐酸用于溶蚀碳酸盐岩, 随后用去离子水洗 3 次以上去除多余盐酸, 最后烘干恒重。总有机碳利用 Vario EF-III Elemental Analyzer 元素分析仪, 每个样品进行平行样测定, 标准偏差为 ± 0.02 (C 的总重)^[11]。

热解分析在 Rock-Eval 6 上完成, 平行样品分析 2 次, T_{max} 误差 < 2 °C, 最终取其平均值。

2.2 生物标志化合物分析

称取 50~60 g 磨碎的样品加入适量的内标 $5\alpha-C_{27}$ 甾烷($C_{27} \alpha\alpha\alpha$ -sterane), 以二氯甲烷/甲醇(9:1, V:V)为淋洗液索氏抽提 72 h, 抽提物经过浓缩、溶剂转化后过氧化铝硅胶柱, 分别得到烷烃、芳烃和非烃组分。将烷烃组分进行 GC、GC/MS 和 GC/MS/MS 分析, 芳烃组分进行 GC/MS 分析。

GC 的分析条件: Agilent 6890 气相色谱仪, 火焰离子检测器(FID), 进样口温度 290 °C, 色谱柱条件为 DB-5MS 硅熔融毛细柱(30 m 长 \times 0.25 mm 内径 \times 0.25 μ m 涂层), 无分馏进样模式, 检测器温度为 290 °C。升温程序: 起始温度 80 °C 保留时间为 2 min, 接着以 15 °C/min 的升温速率达到 120 °C, 再以 4 °C/min 的升温速率升到 290 °C, 并且保留 25 min, 其中载气为高纯氮。

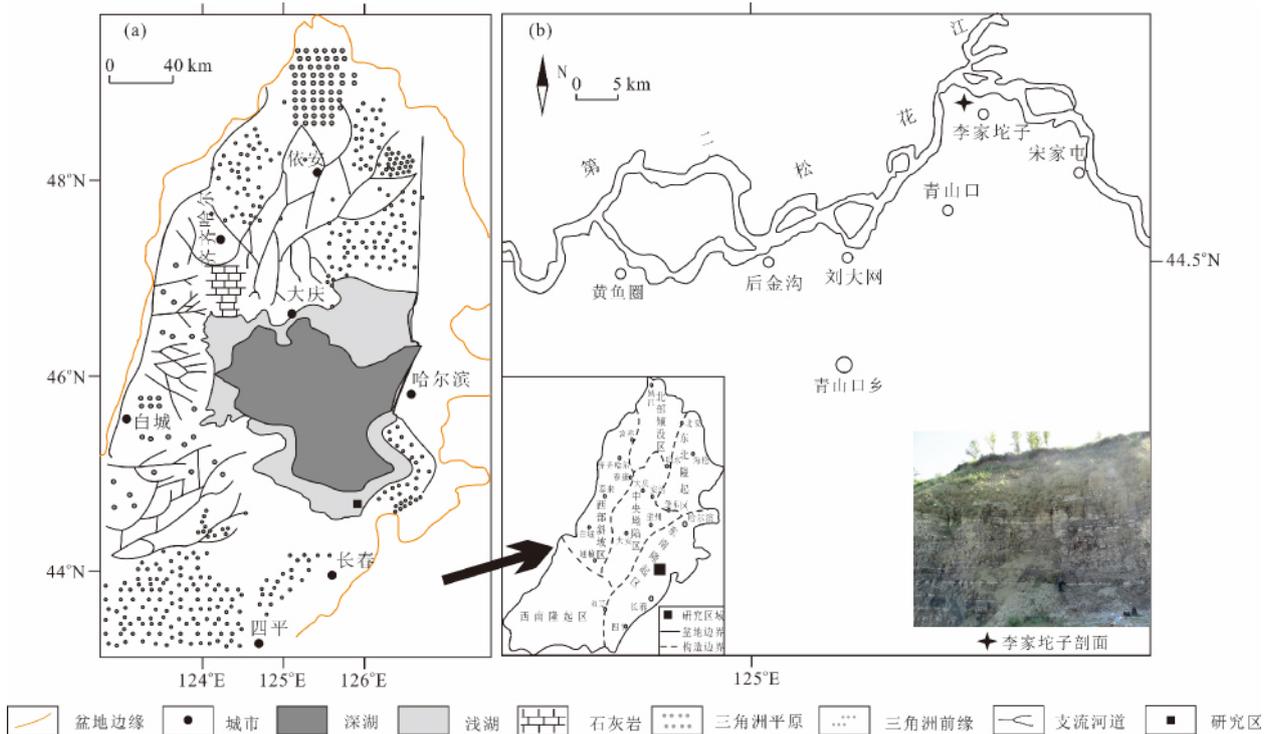


图 1 青山口组二段下部的沉积相及研究区域的地理位置
(据文献^[9,16])

Fig. 1 Depositional facies of Lower Member 2 of the Qingshankou Formation and location of study area

烷烃和芳烃利用 GC/MS 分析, 其条件: 色谱柱的类型为 DB-5MS 硅熔融毛细柱 (60 m 长 \times 0.25 mm 内径 \times 0.25 μ m 涂层), 检测器为 Thermal DSQ II 四级杆质谱。升温程序: 80 $^{\circ}$ C 保留 2 min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 150 $^{\circ}$ C, 再以 4 $^{\circ}$ C/min 升至 310 $^{\circ}$ C 保留 25 min。He 为载气; 无分馏进样模式, 进样口温度 290 $^{\circ}$ C, 离子源为 EI。质子扫描: 烷烃, TIC, m/z 0~650, 碎片特征离子 m/z 191, 217, 231; 芳烃: TIC, m/z 0~650, 碎片特征离子 m/z 133, 134, 178。

C_{30} 甾烷的分析利用 Trace GC ULTRA-Thermo TSQ Quantum XLS, 其中色谱柱为 DB-1MS 硅熔融毛细柱 (60 m 长 \times 0.32 mm 内径 \times 0.25 μ m 涂层), He 为载气, 扫描时间 0.25 s, 碰撞电压 10 V。质谱扫描模式: 母离子 414, 对应子离子 217 (C_{30} 甾烷); 母离子 376, 子离子 221 (标样, C_{27} $\alpha\alpha\alpha$ -sterane)。气相升温程序: 100 $^{\circ}$ C 保留 1 min, 以 4 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C, 再以 2 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C 保留 20 min, 测定参考文献[10], 平行样标准偏差低于 5%。

以上实验均在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成。

3 结果

3.1 总有机碳 (TOC) 与热解参数

青山口组二段下部岩石样品 TOC 含量介于 0.2%~6.5% (表 1), 随着埋深的加大, TOC 含量显示一定的波动性变化。依据 Rock-Eval 实验得出李家坨子剖面的 $T_{max} < 436$ $^{\circ}$ C, 氢指数 (HI) 介于 210~773 (mg HC/g TOC), 氧指数 (OI) 分布在 2~188 (mg CO₂/g TOC) (表 1、图 2)。

3.2 生物标志化合物

3.2.1 饱和烃组分

在李家坨子剖面的样品中, 饱和烃气相色谱图 (GC) 显示研究地区的烷烃成分以中、低碳数占优势, 高碳数含量较低 (图 3); 姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph) 的比值 (Pr/Ph) 介于 0.15~1.19, 整体表现为低值 (表 1)。在该剖面中发现较为丰富的伽马蜡烷化合物 (图 4), 且得知伽马蜡烷指数 (Gammacerane/ C_{31} R-Hop) 介于 0~5.14, 阶段 I 伽马蜡烷指数 (Ga/ C_{31} R-Hop) 较低, 阶段 II 和阶段 III 均出现升高趋势 (图 5b)。

表 1 青山口组二段下部烃源岩的热解和生物标志化合物

Table 1 The parameters of rock-eval and biomarkers from source rocks in the lower of K₂qn²

层段	样号	深度/m	岩性	$w(\text{TOC})$ /%	T_{max} / $^{\circ}$ C ^①	HI (mg HC /g TOC) ^②	OI (mg CO ₂ /g TOC) ^③	Pr/Ph	正构烷烃 的峰型	C_{27-29}		
										CPI	dia/steranes	MTTCI
阶段 III												
	Q1-21-1	19.42	绿灰色泥岩	3.4	434	681	40	0.52	双峰	1.7	0.02	0.71
	Q1-19-2	18.05	灰色泥页岩	0.7	433	445	81	0.36	双峰	1.6	0.01	0.72
	Q1-18-1	15.8	浅绿灰色泥岩	3.3	435	654	44	0.15	双峰	1.5	<0.01	0.52
	Q1-17-1	15.05	绿灰色泥岩	1.3	430	438	2	1.19	单峰	1.1	0.03	0.66
阶段 II												
青 山 口 组 二 段 下 部	Q1-16-3	14.8	绿灰色泥岩	0.5	434	353	188	1.05	单峰	1.5	0.02	0.76
	Q1-16-2	13.45	绿灰色泥岩	1.4	431	296	80	0.56	单峰	1.5	<0.01	0.71
	Q1-16-1	12.45	绿灰色泥岩	2.1	434	505	51	0.67	双峰	1.6	<0.01	0.75
	Q1-15-1	11.2	灰黑色泥岩	6.5	431	773	22	0.55	双峰	2.3	<0.01	0.70
	Q1-13-1	10.5	绿灰色泥岩	1.7	431	463	51	0.54	双峰	2.0	<0.01	0.73
	Q1-11-1	9.43	绿灰色泥岩	0.5	429	210	138	0.97	双峰	1.8	<0.01	0.63
	Q1-9-2	8.45	绿灰色泥岩	1.0	432	305	63	0.66	单峰	1.9	0.01	0.66
	Q1-9-1	7.55	绿灰色泥岩	2.3	430	545	44	0.40	单峰	1.6	<0.01	0.75
阶段 I												
	Q1-3-1	4.41	绿灰色泥岩	0.2	432	482	82	1.00	双峰	1.7	<0.01	0.63
	Q1-1-3	3.5	绿灰色泥岩	1.8	436	453	60	0.50	双峰	1.8	0.01	0.75
	Q1-1-2	2.6	绿灰色泥岩	2.3	433	653	30	0.54	双峰	1.7	0.02	0.82
	Q1-1-1	1.5	绿灰色泥岩	1.2	430	518	21	0.49	双峰	1.3	0.01	0.71

注: ①指示最大热解温度; ②为氢指数 (mg HC/g TOC); ③为氧指数 (mg CO₂/g TOC)。

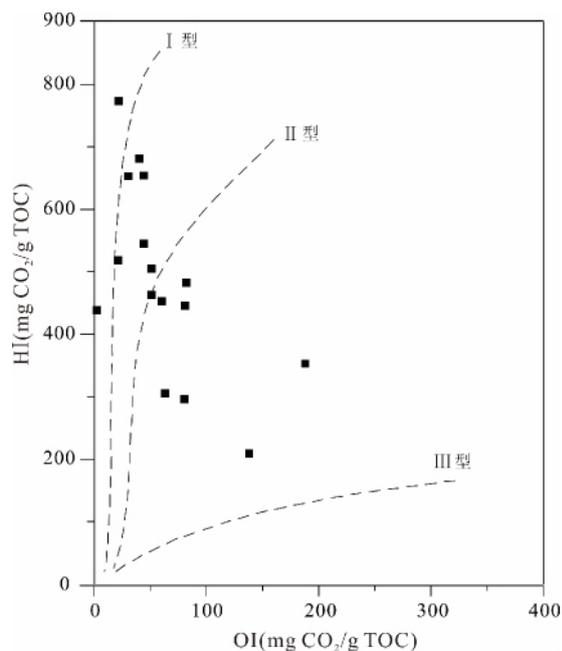


图2 李家坨子剖面热解参数分析

Fig. 2 Data of rock-eval from the Lijiatuozizi outcrop

3.2.2 芳烃化合物

在该剖面的所有样品中均检测到脱羟基维生素E类物质, MTTCI(α -MTTC/总的MTTCs)的值介于0.52~0.82(表1)。本文在研究区检测到丰富的芳基类异戊二烯(Aryl-isoprenoid)化合物, 且以低峰度的C₁₂、C₁₇、C₂₃烷基侧链为特征(图6); 此类化合物与稳定的菲(Phenanthrene)类物质之间的比值

(A-i/P)范围介于0~4.3(图5c), 阶段II的A-i/P比值相对较高, 但存在一定的波动性变化, 整个剖面的下部和上部A-i/P比值相对较低。

3.2.3 C₃₀甾烷

在李家坨子剖面中, 检测到了24-正丙基-胆甾烷和24-异丙基-胆甾烷, 它们的含量变化范围分别是0.0~2.3 μ g/g和0.0~1.0 μ g/g, 呈现相似的分布规律(图5d和5e), 且阶段II沉积时期两类化合物含量最高, 下部最低, 上部次之。

4 讨论

4.1 沉积剖面的划分基于有机地球化学证据

李家坨子剖面青山口组二段下部样品TOC含量介于0.2%~6.5%(图5a), 表明有机质丰度变化较为明显; 另外热解数据显示烃源岩成熟度属于未熟到低熟($T_{max} < 436$ °C, 表1), 因此在整个剖面的研究过程中可以忽略成熟度带来的影响。从图2中看出, 研究区烃源岩有机质以I和II类型为主, 而且正构烷烃分布模式显示中、低碳数占主要优势, 表明母源以湖泊内源生物为主(图3)。本文也发现正构烷烃主峰碳呈一定规律性变化(表1), 以此将该剖面划分为3个阶段: 每个阶段沉积时期正构烷烃的峰型主要表现为双峰型, 然而相邻两个区域过渡阶段正构烷烃出现明显的单峰型。在

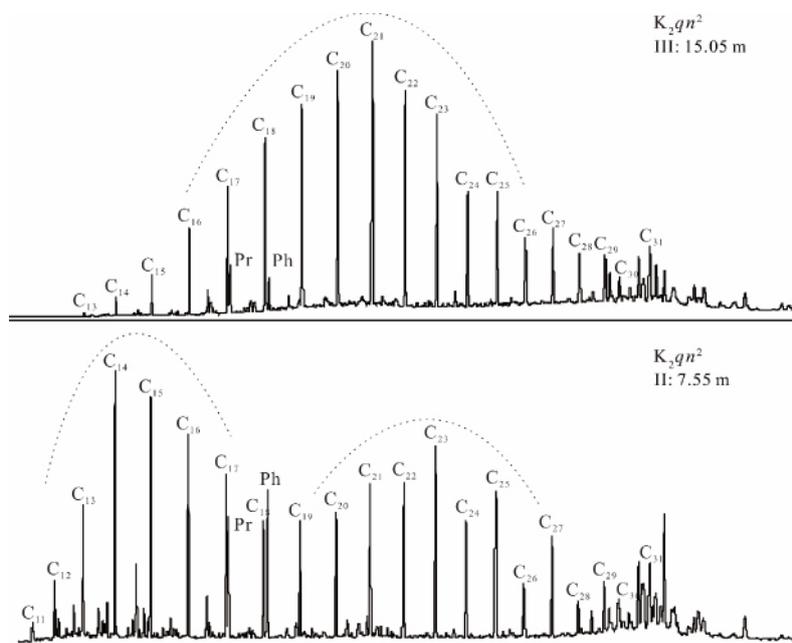


图3 研究区的烃源岩抽提物饱和烃气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatography of saturated hydrocarbon extracted from source rocks in the study area

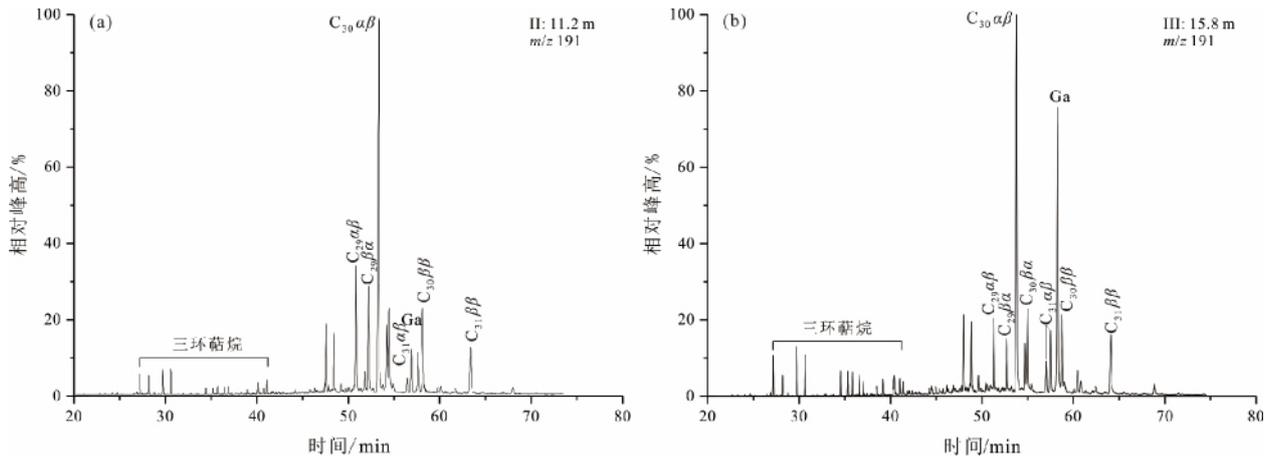


图 4 青山口组二段下部烃源岩中饱和烃 m/z 191 的质量色谱图

Fig. 4 The m/z 191 mass chromatography for the Lower Member 2 of the Qingshankou Formation

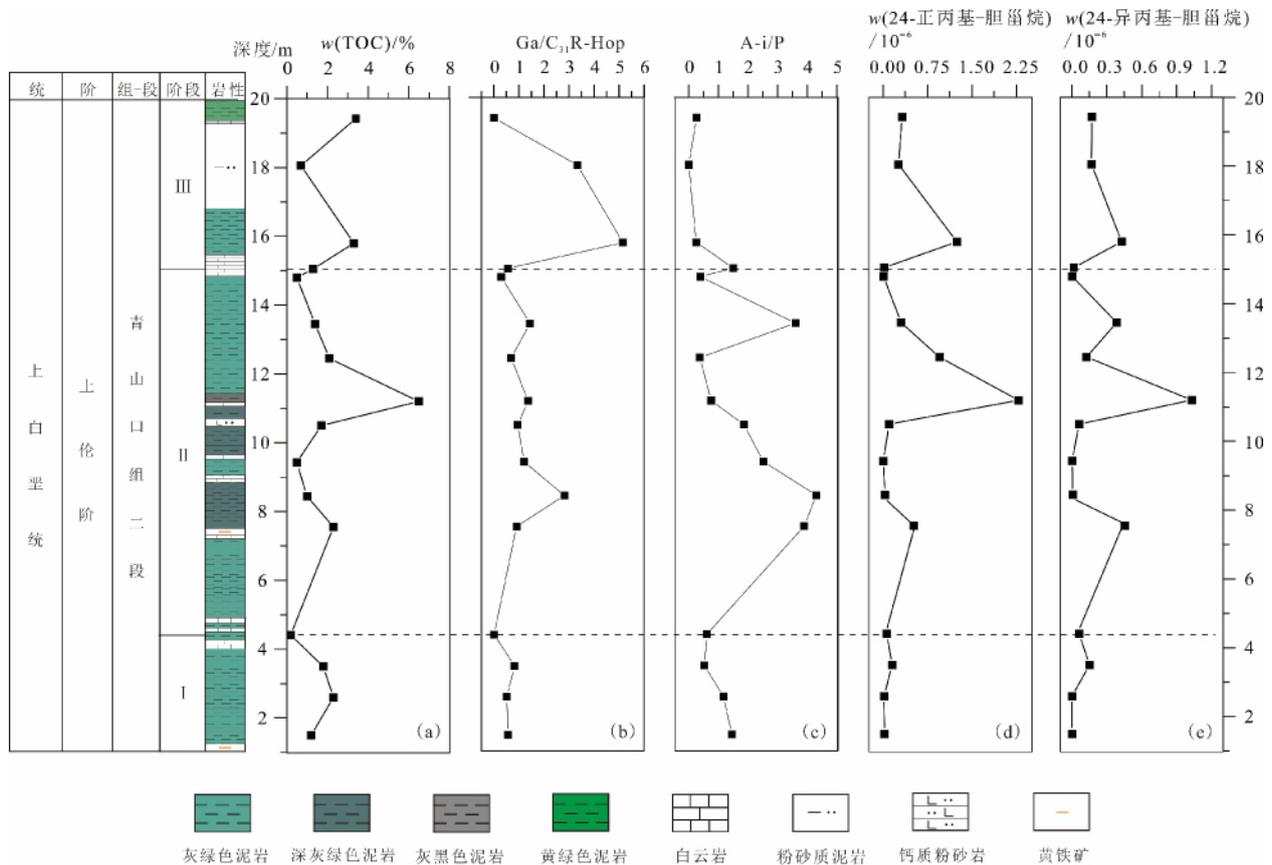


图 5 李家坨子剖面样品的生物标志化合物特征

Fig. 5 The characteristics of biomarkers from the samples of the Lijiutuozhi Section

已有的研究中,明显的单峰型优势与较低的碳优势指数(表 1)可能指示咸水环境或者与特殊藻类的产生相关^[6-7]。

4.2 水体氧化-还原界面

姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)均可来自蓝细菌和光合藻类产生的叶绿素植烷基侧链^[24]。在缺氧环境

中,叶绿素侧链断裂形成植醇,生成的植醇首先被还原为新植二烯与二氢植醇,进而被还原为植烷^[25],这个过程也伴随硫参与反应^[26];在氧化条件下,植醇被氧化为植酸,进而转变为姥鲛烷^[25]。因此,Pr/Ph 可以作为氧化-还原沉积环境的指标^[24-26]。Peters 等^[24]进一步限定,Pr/Ph < 0.8 是

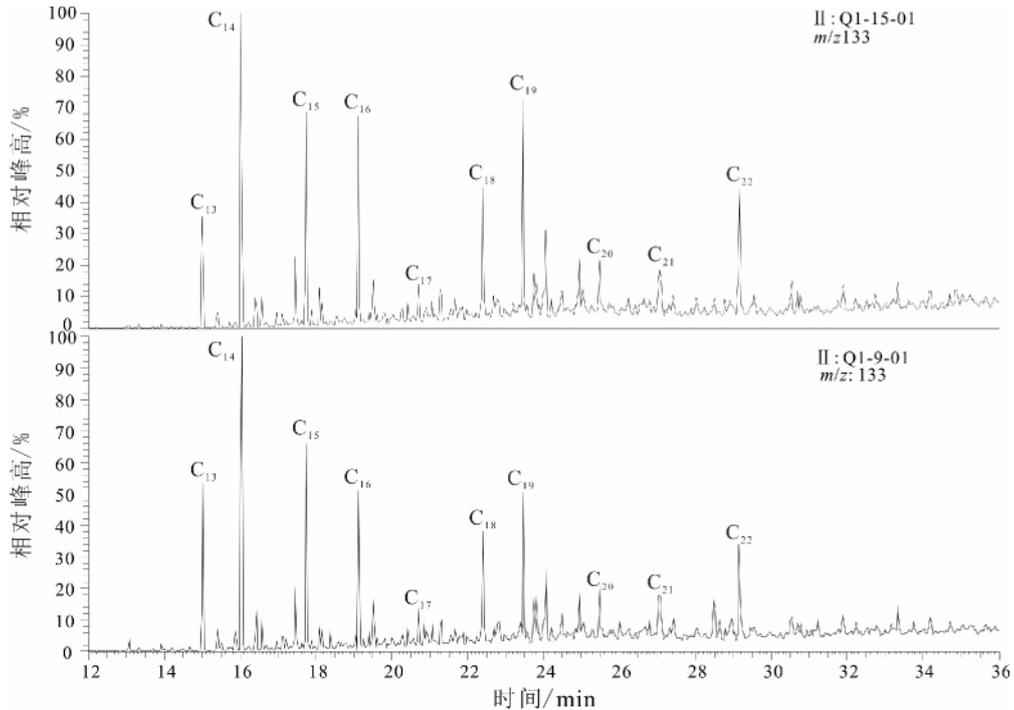


图6 芳基类异戊二烯化合物的质量色谱图

Fig. 6 The mass chromatography of aryl-isoprenoid compounds

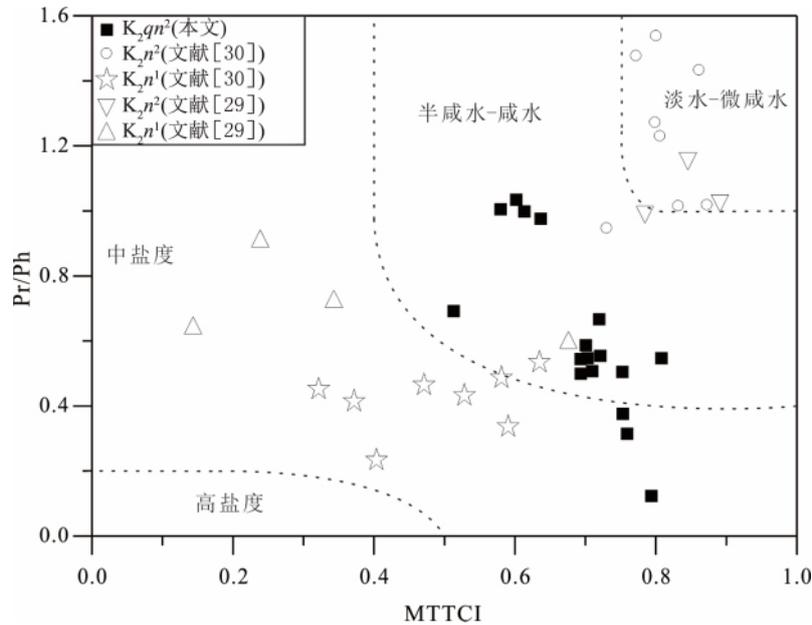


图7 Pr/Ph 和 MTTCI 的交叉图

(据文献[31])

Fig. 7 Plot of Pr/Ph and MTTCI

还原环境的标志, $Pr/Ph > 3.0$ 指示氧化环境, 然而 Pr/Ph 介于 $0.8 \sim 3.0$ 不能单独作为评价沉积环境的标准。青山口组二段下部的 Pr/Ph 总体较低 (表 1), 且出现黄铁矿层及乳白到浅黄色介形类化石^[9]。这些结果均表明该时期湖泊总体处于还原

环境, 即氧化-还原界面较浅, 有利于有机质的保存。但是阶段 II 沉积末期 Pr/Ph 和 OI 逐渐上升, 暗示水体中氧含量增多、氧化-还原界面下降, 可能与淡水的输入量增加相关^[6-7], 最终引发水体环境趋于氧化^[6]。

重排甾烷与规则甾烷的比值对水体氧化-还原环境同样具有重要的指示意义, 较高的比值倾向氧化环境, 反之代表还原环境^[24]。本文在李家坨子剖面青山口组二段下部检测到较低的重排甾烷/规则甾烷值(表 1), 表明青山口组二段下部沉积时期水体以缺氧环境为主, 与 Pr/Ph 的研究结果相似。

4.3 水体盐度及分层

4.3.1 水体盐度

伽马蜡烷一般被认为是水体盐度的指标, 其先质是四膜虫醇^[27], 在原生动物、光合硫细菌中广泛分布^[28]。纤毛虫是伽马蜡烷的主要母源, 以绿硫细菌、紫硫细菌及硫氧菌等为食物来源^[28], 并且主要分布在化跃层及其底部的缺氧环境中^[4]。根据青二段下部伽马蜡烷指数 ($Ga/C_{31}R-Hop$) 的变化(图 5b), 指示青山口组二段下部水体总体以半咸水到咸水条件为主, 李家坨子剖面中也发现数层白云岩结核及叠层石, 暗示了较高的水体盐度特征^[9], 且随着地层趋于年轻盐度呈现逐渐增加趋势。在针对松科一井水体环境研究中发现嫩江组一段上部和嫩江组二段下部的 $Ga/C_{31}R-Hop$ 分别介于 0.21~3.96 和 <1.0 ^[29], 本文得到青山口组二段下部 $Ga/C_{31}R-Hop$ 总体介于上述两段之间(图 5b), 指示青二段沉积时期水体盐度变化范围介于嫩江组一段上部和嫩江组二段下部之间。这将有助于更好地理解整个盆地沉积时期水体环境变化。

依据脱羟基维生素 E 官能团结构的差异, 其可以分为以下几种构型: α -MTTC, β -MTTC, γ -MTTC, δ -MTTC, ζ -MTTC 和 η -MTTC。尽管脱羟基维生素 E 的母源还在研究中, 但仍可以利用 MTT-Cl 来确定水体盐度变化^[4,11,29-31], 且 MTTCl 越小指示水体盐度越高, 反之也成立。为了进一步确定水体盐度范围, 往往利用 Pr/Ph 和 MTTCl 交叉图(图 7)来反映水体盐度的情况, 淡水-微咸水盐度标定为 $Pr/Ph > 1.0$, $MTTCl > 0.75$; 高盐度 $Pr/Ph < 0.2$, $MTTCl < 0.5$ ^[31]。因此利用 Pr/Ph 和 MTTCl 的值确定青山口组二段下部沉积时期水体以半咸水到中等盐度为主(图 7); 根据前人研究^[29-31], 嫩江组一段下部泥页岩沉积时期水体以中等盐度为准, 嫩江组二段下部水体总体以淡水到半咸水环境。由本文得知青山口组二段下部水体盐度介于两段之间, 与伽马蜡烷指数的研究具有相似结论。

赵静^[32]认为青一段上部沉积时期水体由淡水-微咸水急剧咸化, 并且发现 K_2qn^1 至 K_2qn^{2+3} 下部

存在指示咸水环境的 *Cymatiosphaera* 化石, 偶尔见少量指示淡水环境的 *Pediastrum*, *Botryococcus*。因此, 伽马蜡烷比值、MTTCl 及古生物证据均表明 K_2qn^2 下部水体环境总体以半咸水到咸水为主, 但存在一定的波动性变化。

4.3.2 水体分层

芳基类异戊二烯化合物作为光合绿硫细菌的重要代谢产物, 主要源自绿硫菌体内芳构化形成的类胡萝卜素^[33]。现代湖泊环境研究中, 这种化合物往往形成于相对静止而且富含 H_2S 的透光带^[34], 也是水体分层的重要指标之一^[11,14,33-35]。在李家坨子剖面的 3 个阶段均检测到芳基类异戊二烯化合物, 且以低碳数 ($C_{13}-C_{22}$) 为主(图 6)。这一点与嫩江组二段下部及青山口组一段的研究结果相似^[11,14,35], 反映了其具有类异戊二烯结构特征^[14,35], 表明青二段下部沉积时期存在明显水体分层现象, 且水体化跃层界面上升至透光带区域, 指示一种湖水较深的还原环境^[11,14,35]。另一方面由芳基类异戊二烯化合物母源的生活习性得知, 在湖水的光合作用带, 绿硫细菌可以利用水体中自由的 H_2S 及 CO_2 最终形成芳基类异戊二烯化合物及自身所需营养物质^[4,24]。该剖面中的 A-i/P 比值范围介于 0~4.3, 阶段 I 的 A-i/P 相对较低, 阶段 II 芳基类异戊二烯化合物明显升高, 而 III 时期 A-i/P 基本消失(图 5b), 青二段下部 A-i/P 比值具有波动性, 表明水体环境存在变化, 且以阶段 II 时期水体分层最为强烈, 阶段 I 次之, 阶段 III 分层现象不明显。与以前的研究相比较, 李家坨子剖面青山口组二段下部的 A-i/P 比值明显高于后金沟剖面(嫩二段下部)黑色泥页岩或油页岩沉积时期 ($A-i/P \leq 0.4$)^[11], 暗示青二段下部与嫩二段下部相比较, 沉积时期水体总体处于分层及相对静置的状态。因此, 在李家坨子剖面中芳基类异戊二烯化合物的存在具有非常重要的古水体研究意义。

4.4 水体环境特征

阶段 I 时期, Pr/Ph 和重排甾烷/规则甾烷比值均较低, 剖面底部出现菱铁矿层, 另外依据前人^[18,36]的研究也发现青一段结束时期湖盆沉降速度降低、湖面积萎缩且陆源碎屑输入量减小, 这些表明该时期湖水为缺氧的半深湖相沉积为主, 即氧化还原界面较浅。 $Ga/C_{31}R-Hop$ (0~0.82) 及 Pr/Ph 与 MTTCl 的交叉图反映当时水体具有半咸水的沉积特征(图 5b, 图 7)。这个结论也进一步得到古生物学研究的支

持^[9,32]。岩相学证据显示该阶段以泥岩沉积为主,且发育水平层理,指示较弱的湖水水动力^[9]。李家坨子剖面下部存在相对丰富的芳基类异戊二烯化合物(A-i/P 介于 0.52~1.45),暗示较弱的水动力条件及水体分层现象,并且得知此时期水体透光带缺氧且湖底含有一定数目可自由活动的 H₂S(图 8)。

阶段 II 早期, Pr/Ph < 1.0, 重排甾烷/规则甾烷比值基本低于 0.01, 在大约 7.5 m 处发现一黄铁矿层, 11.2 m 处发现灰黑色泥岩, 这些均反映出水体逐渐加深过程, 指示半深湖到深湖相且底水缺氧特征。10.7 m 处发现一套富含介形虫的粉砂岩, 指示水体加深的静水环境, 且具有全盆地的可对比性^[9]。该时期伽马蜡烷及芳基类异戊二烯化合物含量总体较阶段 I 高, 结合 Pr/Ph 与 MTTCI 的交叉图(图 7), 表明阶段 II 沉积早期水体呈现半咸水到咸水的分层环境。更高的 A-i/P 比值也指示该时期绿硫细菌在透光带爆发行为, 暗示底水含有更加丰富的自由态 H₂S; 但是阶段 II 时期伽马蜡烷指数及 A-i/P 比值均出现一定的波动, 暗示此时期存在外来水体对水体盐度及分层环境的影响。阶段 II 末期较低的 Ga/C₃₁R-Hop 和 A-i/P 比值指示水体盐度偏低且分层遭到破坏, 而且该时期 Pr/Ph 和 OI 表现为较高的值, 反映出淡水输入影响水体的氧化-还原环境。

阶段 III, 一方面, Pr/Ph 较低、Ga/C₃₁R-Hop 出现“驼峰”变化(图 5b)及 Pr/Ph 与 MTTCI 的交叉图均表明此时期水体呈现为缺氧且盐度升高(图 7)。针对孢粉丰度和分异度的研究, 得知李家坨子剖面青二段下部时期气候变化: 从半湿润热带到湿润的热带, 再到湿润-半湿润的南亚热带气候^[9]。另外喜热分子 *Cyathidites* 和 *Classopollis* 自 K₂qn² 开始上升, 且 K₂qn²⁺³ 阶段喜热喜干旱的 *Schizaeoisporites* 相对丰富。这些证据表明从 K₂qn¹ 至 K₂qn²⁺³ 沉积阶段, 古气候经历半湿润—温暖潮湿—半干旱阶段^[32], 因此, 阶段 III 盐度升高事件与半干旱的气候条件下强烈的湖水蒸发作用相关。该时期芳基类异戊二烯化合物较低(A-i/P < 0.3), 表明水体透光带没有明显的绿硫细菌及其特征产物(图 8), 这与动荡的水体环境相关; 古生物的证据显示该时期介形虫丰度和分异度均较高, 暗示具有波动性的浅湖到半深湖相沉积环境特征^[9], 与本文的研究结果一致。

4.5 水体环境事件

根据盆地构造演化, 可知青山口组二、三段时期湖水分布特征(图 1a)^[16], 而研究区剖面恰处于深湖相到浅湖相的过渡地带, 表明水体可能出现深湖与浅湖的交替状态^[9]。李家坨子剖面海相化合物的检出表明青山口组二段下部发生短时间尺度的 SWIEs

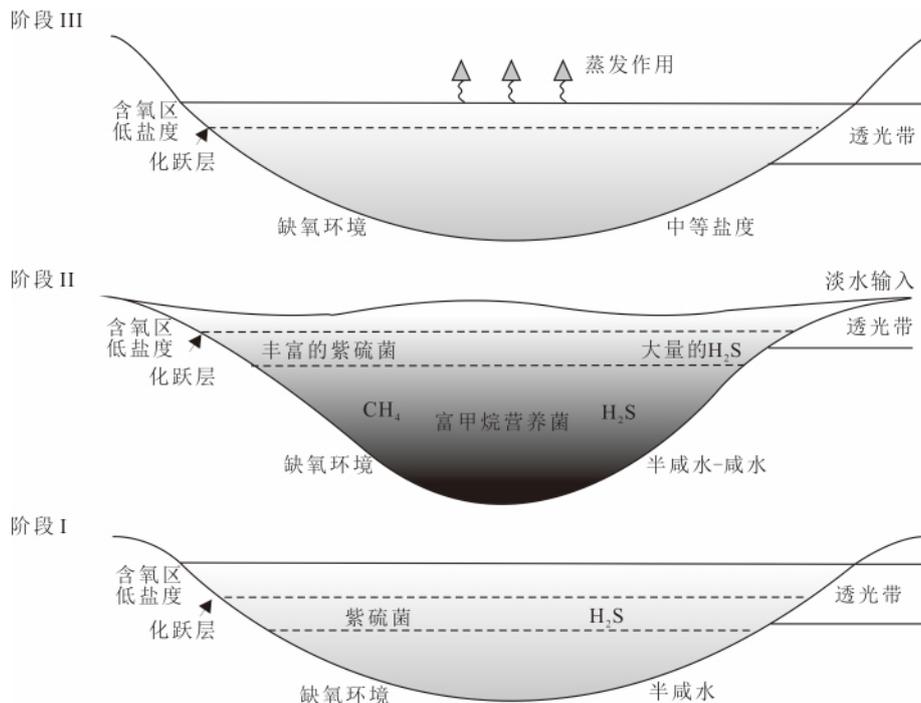


图 8 松辽盆地李家坨子剖面古湖泊水体环境变化

Fig. 8 Variation of paleo-lake environment from the Lijiatuozi outcrop of the Songliao Basin

事件(图 5d 和 5e), 类似于松科一井的研究结果^[10]。古生物学的研究也表明, 青山口组二段下部存在丰富的海相和咸水化石, 例如咸水双壳类、介形虫及鱼等化石, 为海水入侵事件提供重要的证据^[12]。然而李家坨子剖面发育多套水平层理产状的灰绿色泥岩, 指示细粒沉积物在静水环境下的沉积堆积过程, 与前人结果一致^[18], 因此表明青山口组二段下部海侵事件持续时间短且频率较低(图 5d 和 5e), 总体上反映该时期水动力环境相对稳定^[10,18]。

C_{30} 甾烷(24-正丙基-胆甾烷和 24-异丙基-胆甾烷)的相对含量可以反映 SWIEs 规模大小^[10-11], 而且海水入侵过程往往带来大量的海洋生物、陆源碎屑(溶解氧及营养有机质)及含硫等物质, 高含氧物质容易进入化跃层以下, 使有机质降解产生 CO_2 ; 短暂的 SWIEs 结束后, 湖泊水体加深且快速恢复静止, 进而导致水体分层、透光带缺氧且化跃层上移现象^[4], 阻碍湖泊中营养物质与氧气的进一步沟通, 使得水体缺氧, 最终导致降解物质在缺氧环境中产生 CH_4 、 H_2S 、 H_2 等还原性物质; 丰富的 H_2S 易被透光带的绿硫细菌等生物(图 8)作为食物链部分吸收, 产生更加丰富的芳基类异戊二烯化合物及黄铁矿等物质。据研究, 青山口组二段沉积早期湖盆相对稳定^[9,18], 但是海侵作用或者河流输入过程往往使得湖水发生混合、化跃层变深, 上层水体中的氧气进入下层水, 不利于有机质的保存, 同时水体分层平衡被打破, 因此 SWIEs 通道的开放与闭合过程使得 TOC 含量及 $Ga/C_{31}R-Hop$ 和 $A-i/P$ 比值出现波动性变化。

5 结论

通过对李家坨子剖面低成熟度烃源岩热解参数及生物标志化合物的研究, 重建了青山口组二段下部古水体的演化过程(图 8)。 K_2qn^2 下部沉积环境大体分为以下 3 个阶段:

(1) 阶段 I 时期, 低的 Pr/Ph 、重排甾烷/规则甾烷比值表明水体呈半深湖相的缺氧状态; $Ga/C_{31}R-Hop$ 、 $A-i/P$ 指示水体呈现半咸水、分层且透光带区域表现为缺氧环境。

(2) 阶段 II 早期发生较为明显的海水入侵事件, 此过程携带大量的海洋生物、氧气、营养有机质及含硫等物质进入湖泊体系, 并且通过食物链进一步记录在生物体内。较低的 Pr/Ph 、重排甾烷/规则甾烷比值及升高的伽马蜡烷含量和芳基类异戊二烯化合

物揭示半深湖到深湖相的沉积环境, 水体存在丰富的自由态 H_2S , 伴随水体分层、透光带缺氧且化跃层上移现象, 为优质烃源岩的形成提供良好的物质与保存条件。阶段 II 的后期阶段 Pr/Ph 增大, 水体盐度逐渐降低, 分层不明显、化跃层降低, 表现为氧化及淡水到半咸水的沉积特征, 其原因是河流输入量逐渐增大, 对湖泊具有一定的稀释作用。

(3) 阶段 III 时期, 强烈的水体蒸发导致湖泊逐渐变为浅水到半深水相, 表现为中等盐度及缺氧环境, 但动荡的水体影响了绿硫细菌的生长发育。

参考文献

- [1] HAO F, ZHOU X H, ZHU Y M, et al. Lacustrine source rock deposition in response to co-evolution of environments and organisms controlled by tectonic subsidence and climate, Bohai Bay Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42 (4): 323-339.
- [2] WAN X Q, ZHAO J, SCOTT R W, et al. Late Cretaceous stratigraphy, Songliao Basin, NE China: SK1 cores[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 385(3): 31-43.
- [3] 侯读杰, 冯子辉, 黄清华. 松辽盆地白垩纪缺氧地质事件的地质地球化学特征[J]. *现代地质*, 2003, 17(3): 311-317.
- [4] WANG L, SONG Z G, CAO X X, et al. Compound-specific carbon isotope study on the hydrocarbon biomarkers in lacustrine source rocks from Songliao Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 87: 68-77.
- [5] WANG C S, FENG Z Q, ZHANG L M, et al. Cretaceous paleogeography and paleoclimate and the setting of SKI borehole sites in Songliao Basin, northeast China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 385: 17-30.
- [6] SONG Z G, YIN Q, GEORGE S C, et al. A biomarker study of depositional paleoenvironments and source inputs for the massive formation of Upper Cretaceous lacustrine source rocks in the Songliao Basin, China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 385: 137-151.
- [7] BECHTEL A, JIA J L, STROBL S A. Paleoenvironmental conditions during deposition of the Upper Cretaceous oil shale sequences in the Songliao Basin (NE China): implications from geochemical analyses[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 46: 76-95.
- [8] XU J J, LIU Z J, BECHTEL A, et al. Basin evolution and oil shale deposition during Upper Cretaceous in the Songliao Basin (NE China): implications from sequence stratigraphy and geochemistry[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 149: 9-23.
- [9] 闫晶晶. 吉林农安地区青山口组和嫩江组生物地层及古气候变化[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2007.

- [10] HU J F, PENG P A, LIU M Y, et al. Seawater incursion events in a Cretaceous paleo-lake revealed by specific marine biological markers[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 9508.
- [11] CAO H R, HU J F, PENG P A, et al. Paleoenvironmental reconstruction of the Late Santonian Songliao Paleo-lake[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, 457: 290-303.
- [12] XI D P, CAO W X, HUANG Q H, et al. Late Cretaceous marine fossils and seawater incursion events in the Songliao Basin, NE China[J]. *Cretaceous Research*, 2015, 62: 172-182.
- [13] 王璞珺, 高有峰, 程日辉, 等. 松科 1 井南孔白垩系青山口组二、三段沉积序列精细描述: 岩石地层、沉积相与旋回地层[J]. *地学前缘*, 2009, 16(2): 288-313.
- [14] 冯子辉, 方伟, 李振广, 等. 松辽盆地陆相大规模优质烃源岩沉积环境的地球化学标志[J]. *中国科学: 地球科学*, 2011, 41(9): 1253-1267.
- [15] 曹怀仁, 胡建芳, 席党鹏, 等. 松辽盆地后金沟剖面烃源岩地球化学特征及其古环境重建[J]. *沉积学报*, 2015, 33(5): 1043-1052.
- [16] FENG Z H, FANG W, ZHANG J H, et al. Distribution and significance of C_{40+} alkanes in the extracts of Cretaceous source rocks from the Songliao Basin[J]. *Science in China*, 2007, 50(10): 1510-1520.
- [17] 侯启军, 冯志强, 冯子辉, 等. 松辽盆地陆相石油地质学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009: 1-654.
- [18] 叶德泉, 黄清华, 张莹, 等. 松辽盆地白垩纪介形类生物地层学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002: 1-289.
- [19] WU H C, ZHANG S H, JIANG G Q, et al. The floating astronomical time scale for the terrestrial Late Cretaceous Qingshankou Formation from the Songliao Basin of Northeast China and its stratigraphic and paleoclimate implications[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 278(3/4): 308-323.
- [20] HE H Y, DENG C L, WANG P J, et al. Toward age determination of the termination of the Cretaceous Normal Superchron[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13(2): 259-262.
- [21] WU H C, ZHANG S H, JIANG G Q, et al. Astrochronology of the Early Turonian-Early Campanian terrestrial succession in the Songliao Basin, northeastern China and its implication for long-period behavior of the Solar System[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 385(3): 55-70.
- [22] DENG C L, HE H Y, PAN Y X, et al. Chronology of the terrestrial Upper Cretaceous in the Songliao Basin, Northeast Asia[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 385(5): 44-54.
- [23] WANG T T, RAMEZANI J, WANG C S, et al. High-precision U-Pb geochronologic constraints on the Late Cretaceous terrestrial cyclostratigraphy and geomagnetic polarity from the Songliao Basin, Northeast China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 446: 37-44.
- [24] PETERS K E, WALTERS C W, MOLDOWAN J M. The biomarker guide [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 23-27.
- [25] 朱扬明, 苏爱国, 梁狄刚, 等. 柴达木盆地咸湖相生油岩正构烷烃分布特征及其成因[J]. *地球化学*, 2003, 32(2): 117-123.
- [26] DIDYK B M, SIMONEIT B R T, BRASSELL S C, et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation[J]. *Nature*, 1978, 272: 216-222.
- [27] OURISSON G, ROHMER M, PORALLA K. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates[J]. *Annual Review of Microbiology*, 1987, 41(41): 301-333.
- [28] KLEEMANN G, PORALLA K, ENGLERT G, et al. Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas-palustris*: first report of a gammacerane triterpene form a prokaryote[J]. *Microbiology*, 1990, 136(12): 2551-2553.
- [29] WANG L, SONG Z G, YIN Q, et al. Paleosalinity significance of occurrence and distribution of methyltrimethyltridecyl chromans in the Upper Cretaceous Nenjiang Formation, Songliao Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(11): 1411-1419.
- [30] JIA J L, BECHTEL A, LIU Z J, et al. Oil shale formation in the Upper Cretaceous Nenjiang Formation of the Songliao Basin (NE China): implications from organic and inorganic geochemical analyses[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 113(4): 11-26.
- [31] SCHWARK L, VLIEX M, SCHAEFFER P. Geochemical characterization of Malm Zeta Laminated carbonates from the Franconian Alb, SW Germany(II)[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(8): 1921-1952.
- [32] 赵静. 松辽盆地晚白垩世早-中期孢粉、藻类及古气候古湖泊条件[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- [33] SUMMONS R E, POWELL T G. Chlorobiaceae in Palaeozoic sea revealed by biological markers, isotopes and geology[J]. *Nature*, 1986, 319: 763-765.
- [34] SUMMONS R E. Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation, and composition[M]//ENGEL M H, MACKO S A. *Organic geochemistry: principles and applications*. New York: Plenum Press, 1993: 3-21.
- [35] 霍秋立, 李振广, 曾花森, 等. 松辽盆地北部晚白垩系青一段源岩中芳基类异戊二烯烃的检出及意义[J]. *沉积学报*, 2010, 28(4): 815-820.
- [36] 叶德泉, 徐静慧. 松辽盆地白垩纪介形类生物地层学[J]. *微体古生物学报*, 1994, 11(4): 429-438.