

doi: 10.13745/j.esf.2017.01.010

## 松辽盆地晚三冬期的黑碳记录及其古环境意义

祝孟博<sup>1,2</sup>, 宋建中<sup>1,\*</sup>, 童晓宁<sup>1,2</sup>, 胡建芳<sup>1</sup>, 席党鹏<sup>3</sup>, 曹怀仁<sup>1,2</sup>, 彭平安<sup>1</sup>,  
万晓樵<sup>3</sup>

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 100039
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

ZHU Mengbo<sup>1,2</sup>, SONG Jianzhong<sup>1,\*</sup>, TONG Xiaoning<sup>1,2</sup>, HU Jianfang<sup>1</sup>, XI Dangpeng<sup>3</sup>,  
CAO Huairan<sup>1,2</sup>, PENG Ping'an<sup>1</sup>, WAN Xiaoqiao<sup>3</sup>

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

ZHU Mengbo, SONG Jianzhong, TONG Xiaoning, et al. The records of black carbon from Songliao Basin, Northeast China in Late Santonian, and their paleoenvironment implication. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(1): 166-173

**Abstract:** Black Carbon(BC) is a series of the carbonaceous materials mainly formed from the incomplete combustion of biomass and fossil fuels. BC signatures in ancient geological deposits can be used to record the history of fire activities, terrestrial plants, and paleoenvironment. In this study, the concentration and stable carbon isotopes ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ ) of BC in the outcrops of Yaojia Station profile, Houjingou profile and Yuewang Town profile in Songliao Basin were analyzed for recording the history of wild fire events, and to reconstruct the terrestrial vegetation types and paleoenvironments in Late Santonian. The results showed that the BC concentrations (0%-0.22%) in the sediments in the Member 1 of Nenjiang Formation were relative lower, which may indicate that the wild fire scales were very small. In addition, several high BC/TOC values were observed in the Member 1 of Nenjiang Formation, which suggested some small fire events. In the Lower Member 2 of Nenjiang Formation, the BC concentrations increased abruptly and the highest value was up to 1.4%, which may be related to massive fire activities and volcanic eruption events. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  values (-29.4‰-25.0‰) of BC exhibited positive excursion in the Member 1 of Nenjiang Formation, which may be due to the decreasing of  $\text{CO}_2$  concentrations in the atmosphere. Then an abrupt negative excursion of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  values was observed in the Lower Member 2 of Nenjiang Formation, which could be explained by two reasons. One reason was the increasing  $\text{CO}_2$  concentration caused by the fire activities and volcanic eruption events. The other one was the changes of the predominant vegetation types. And then the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  values were positive excursion again. In summary, the record of BC concentrations indicated some small fire activities occurred in the Member 1 of Nenjiang Formation and more massive fire activities happened in the Lower Member 2 of Nenjiang Formation. And the record of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  values suggested that the atmospheric  $\text{CO}_2$  concentrations were varied in different phase from the Member 1 of Nenjiang Formation to the Lower Member 2 of Nenjiang Formation.

**Key words:** Songliao Basin; Nenjiang Formation; BC concentration;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  values

收稿日期:2016-07-30;修回日期:2016-10-15

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(41473104,41302008,41321002)

作者简介:祝孟博(1988—),女,博士研究生,地球化学专业。E-mail:qq450422498@163.com

\* 通讯作者简介:宋建中(1975—),男,副研究员,主要从事环境有机地球化学的研究。E-mail:songjzh@gig.ac.cn

**摘要:**黑碳(BC)是生物质和化石燃料等不完全燃烧产生的含碳物质, 古老沉积物中的黑碳记录可以重建过去的火灾事件和陆地植被演化历史。文中通过对晚三叠期松辽盆地姚家车站剖面、后金沟剖面和岳王城剖面的黑碳记录进行分析, 来揭示嫩江组一段到二段下部的火灾事件、气候特征及植被变化信息。研究结果显示: 嫩江组一段 BC 的含量较低, 为 0%~0.22%, 表明可能存在的火灾事件规模很小; 在该段时期有几次 BC/TOC 值较高, 暗示着小规模的火灾事件。在嫩二段下部 BC 的含量突然升高, 最高可达 1.4%, 反映了大规模火灾事件的发生。黑碳的稳定碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ )数据表明: 在嫩一段, 黑碳的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值(-29.4‰~-25.0‰) 表现为逐渐偏正的趋势, 可能是由大气  $\text{CO}_2$  浓度逐渐降低所导致; 在嫩二段下部,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值先呈现突然偏负的趋势, 可能是由于大规模的火灾事件以及火山活动引起的大气  $\text{CO}_2$  浓度短暂升高以及植被类型的变化所造成的, 之后  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值又表现为逐渐偏正的特征。综合来看, 在嫩江组一段仅发生小规模火灾事件, 嫩二段下部则发生大规模火灾事件, 由嫩江组一段到二段下部大气  $\text{CO}_2$  浓度呈现降低—升高—再降低的变化趋势。

**关键词:**松辽盆地; 嫩江组; 黑碳含量; 黑碳稳定碳同位素

**中图分类号:** P597; P539.6; P534.53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2321(2017)01-0166-08

## 0 引言

白垩纪是地质历史上一个典型的温室气候时期, 对该时期古气候古环境的重建, 不仅对我们认识古温室气候特征有重要意义, 而且对于研究地球环境变化、预测未来温室效应变化等方面也具有重要的科学意义。相对于海洋的晚中生代古环境、古气候研究而言, 陆相记录较分散, 完成区域对比的难度较大<sup>[1]</sup>, 因此陆相晚中生代的古环境、古气候研究相对有限。松辽盆地是我国东北部大型中、新生代陆相沉积盆地, 也是我国陆相白垩系发育最为完整的地区, 记录了完整的古气候/环境信息, 为白垩纪陆相地质事件和全球气候变化提供比较完整的沉积记录<sup>[2-3]</sup>。例如 Wang 等<sup>[4]</sup>通过对白垩纪松辽盆地样品中的氧同位素、古生物等方面进行研究, 发现松辽盆地白垩纪时期存在 4 次降温、3 次升温以及 3 次半干旱事件。而嫩江组作为松辽盆地沉积发育的一个全盛时期, 是松辽盆地的主力烃源岩层段, 也是地质信息保存非常完整的层段。因此, 嫩江组是目前松辽盆地沉积环境研究最主要的目标层系之一<sup>[5]</sup>。

黑碳(Black Carbon, BC)是生物质和化石燃料等不完全燃烧后产生的一系列含碳物质, 包括部分炭化的植物残体和木炭, 以及由挥发性组分重新聚合而成的烟灰颗粒等<sup>[6-8]</sup>, 其广泛地分布在土壤、水体以及河流、湖泊、海洋的沉积物中<sup>[9]</sup>。由于具有高度稳定的芳香性结构、较高的生物和化学惰性, 黑碳可以在土壤、湖泊和海洋沉积物等环境中中长期保存, 是陆地和海洋碳汇中循环最慢的一种碳<sup>[7,10]</sup>。作为火活动的直接产物, 古老地质样品中的黑碳是研究地质历史时期大火的重要指标, 对古老沉积样

品中的黑碳记录进行研究, 首先有助于了解地质历史时期的火灾历史。例如沈文杰等<sup>[11]</sup>通过对浙江煤山二叠-三叠系界线地层中黑碳记录进行研究, 认为其反映出二叠纪末期陆地生态系统发生突然的衰退和强烈的天然大火。另外基于植物在不完全燃烧生成黑碳后, 黑碳的稳定碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )不再发生变化的特征, 对黑碳的  $\delta^{13}\text{C}$  值进行分析, 还可以间接了解该段地质时期的陆地植被特征、气候特征以及大气  $\text{CO}_2$  浓度的变化趋势等<sup>[12-14]</sup>。例如古老土壤和沉积物中黑碳的  $\delta^{13}\text{C}$  值可以间接地代表着陆地植被的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  组成, 被用于古环境的重建, 恢复古代火灾事件和植被特征<sup>[15]</sup>。另外, 由于植物光合作用与大气  $\text{CO}_2$  浓度密切相关, 因此地质样品中的黑碳  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值也可以示踪大气  $\text{CO}_2$  浓度, 反映古气候和古环境的变化<sup>[16]</sup>。Schnyder 等<sup>[16]</sup>通过对比利时蒙斯盆地早白垩系木炭稳定碳同位素的研究, 得到当时  $\text{CO}_2$  浓度的变化特征。

目前对于松辽盆地嫩江组古气候古环境的研究主要集中在孢粉、化石等古生物<sup>[17-19]</sup>以及生物标志化合物<sup>[20-21]</sup>和碳、氧、硫同位素<sup>[1,4,22]</sup>等方面。例如 Xi 等<sup>[17,23]</sup>通过海洋以及半咸水化石的发现证明松辽盆地嫩江组一段、二段发生了海侵事件; Hu 等<sup>[21]</sup>通过海洋生物标志物的研究为松辽盆地海侵事件的研究提供了可靠的方法论及确凿的证据。尽管关于嫩江组的沉积环境和气候已经开展较多的研究, 但对于样品中的黑碳记录未见深入报道。因此, 非常有必要对嫩江组地质样品中的黑碳记录进行研究, 探讨这段地质时期的火灾事件和古环境特征。本文以吉林省德惠县姚家车站、农安县后金沟和岳王城这 3 个剖面作为研究对象, 拟通过对嫩江组一段、二段下部的黑碳进行分析, 来揭示该时期的火灾事件

及其对应的古气候、古环境特征。

## 1 地质背景与样品采集

松辽盆地位于我国东北地区,地跨黑龙江省中部、吉林省西部、辽宁省北部和内蒙古自治区东部,位于  $119^{\circ}40' \sim 128^{\circ}24'E$ ,  $42^{\circ}25' \sim 49^{\circ}23'N$ , 长 750 km, 宽 330~370 km, 总面积达  $26 \times 10^4 \text{ km}^2$  [24-25]。盆地内白垩系自下而上分为火石岭组、沙河子组、营城组、登娄库组、泉头组、青山口组、姚家组、嫩江组、四方台组和明水组共 10 个组。本研究主要针对嫩江组早期的 3 个剖面开展研究, 具体为:

(1) 姚家车站剖面。姚家车站剖面位于吉林省德惠市菜园子镇姚家车站附近的公路边, 起点坐标为  $125^{\circ}53'13.5''E$ ,  $44^{\circ}47'4.8''N$ 。岩层产状近水平, 略向东倾斜, 沿着公路出露有完整的嫩江组一段下部地层, 剖面底部岩性主要为油页岩, 中上部则以灰绿色泥岩为主。根据岩性不等距野外采样 32 个, 剖面的具体描述详见文献 [19]。

(2) 后金沟剖面。后金沟剖面位于吉林省农安县青山口乡第二松花江沿岸, 后金沟剖面发育一套连续的嫩江组一段地层, 露头良好, 地层厚度 16.53 m。剖面位置为  $125^{\circ}30'34.85''E$ ,  $44^{\circ}52'29.4''N$ , 野外共划分为 14 个层位, 中、下部主要为黄绿色、灰绿色水平层理泥岩, 上部有数米厚的黑色页岩夹油页岩, 最顶部为灰绿色泥岩。由于 8 层以上覆盖严重, 未能采样, 其余层位根据岩性不等距采样 18 个, 剖面的具体描述详见文献 [18]。

(3) 岳王城剖面。岳王城剖面位于吉林省农安县黄鱼圈乡八里营子村岳王城遗址附近, 剖面位置为  $125^{\circ}30'17.41''E$ ,  $44^{\circ}52'17.1''N$ , 海拔 76 m, 发育了一套连续的嫩江组二段地层, 露头良好, 地层厚度 31.535 m。野外共划分为 24 层, 下部为页岩夹油页岩, 上部主要为土黄色、褐色泥岩, 根据岩性不等距采样 55 个。

## 2 实验过程及方法

### 2.1 黑碳的分离

环境样品中黑碳的分离测定方法很多, 主要包括光学法 [26]、分子标志物法 [27-28]、热氧化法 [29-30]、化学氧化法 [9, 31] 等。其中土壤和沉积物样品处理中最常用的是化学氧化法。该方法主要通过使用重铬酸

钾等氧化剂把有机质氧化去除, 而剩余为黑碳。对于古老地质样品来说, 高成熟度的干酪根可能会干扰黑碳的测定, 但通过延长氧化时间, 可以对干酪根进行更好地去除, 较为准确地对黑碳进行分离和测定 [32-33], 具体处理步骤见图 1。

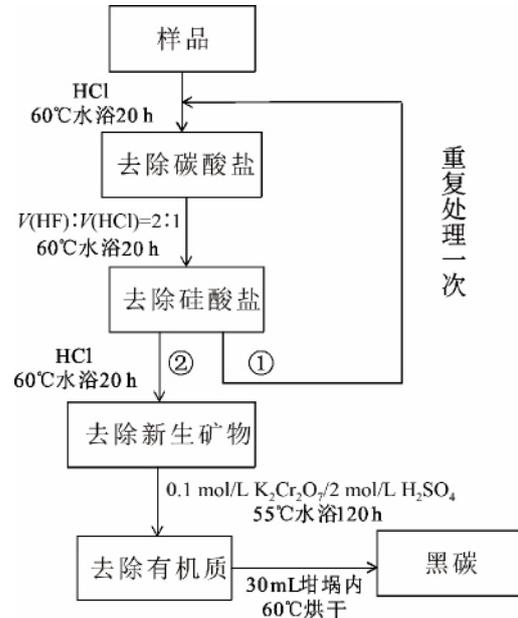


图 1 黑碳分离流程图

Fig. 1 A flowchart of experimental procedure for black carbon separating

#### 2.1.1 酸处理过程

(1) 去碳酸盐: 称取 3 g 左右样品分别装入 50 mL 聚丙烯反应瓶中, 量取 40 mL 6 mol/L HCl 溶液缓慢倒入反应瓶中, 搅拌均匀, 60 °C 水浴反应 20 h, 反应后将酸液倒掉, 用 18.2 MΩ Milli-Q 水离心清洗 3 次。

(2) 去硅酸盐: 取  $V(\text{浓 HF}) : V(\text{HCl}, 6 \text{ mol/L}) = 2 : 1$  的溶液 40 mL 缓慢倒入反应瓶中, 搅拌均匀, 60 °C 水浴反应 20 h, 反应后将酸液倒掉, 用 18.2 MΩ Milli-Q 水离心清洗 3 次。

(3) 去除新生矿物: 重复上述两步, 最后量取 40 mL 6 mol/L HCl 溶液缓慢倒入反应瓶中, 搅拌均匀, 60 °C 水浴反应 20 h, 反应后将酸液倒掉, 用 18.2 MΩ Milli-Q 水离心清洗 3 次。

#### 2.1.2 氧化处理过程

将酸处理后的样品加入 40 mL 0.1 mol/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  / 2.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的氧化剂在 55 °C 恒温水浴下反应 120 h。在反应过程中, 根据反应溶液的颜色及时更换反应液。反应完成后, 离心分离, 将氧化剂倒掉, 用 18.2 MΩ Milli-Q 水继续离心清洗 3 次, 去除残余酸液等。

将 30 mL 的坩埚在 600 °C 下煅烧 2 h, 冷却后转移到干燥器内恒重 24 h 后称重, 将处理后的样品转移到坩埚中, 放入烘箱 60 °C 烘干后转移到干燥器内恒重 24 h, 恒重后称重, 之后取出坩埚内的样品, 用玛瑙研钵研磨均匀放入 4 mL 小瓶中保存。

## 2.2 分析测试

### 2.2.1 元素分析

准确称取 2~3 mg 处理后的黑碳样品放入锡舟中, 使用 Elementar Vario EL CUBECHN 元素分析仪测定碳含量, 数据结果表述为 BC(干质量, %)。仪器燃烧温度为 950 °C, 加纯氧。

### 2.2.2 稳定碳同位素测定

根据元素分析所得含碳量, 称取净碳量 20~30 μg 黑碳样品放入锡舟中, 使用 Thermo Quest Finnigan DELTA plus XL 同位素质谱仪测定样品的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值。采取不分馏模式, 每个样品均测定平行双样, 测定过程采用 VPDB 标准, 仪器分析误差为  $\pm 0.2\%$ 。

## 3 结果

由图 2 所示, 样品的 BC 质量分数在 0~1.40% 之间波动,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值变化范围为  $-30.4\%$ ~ $-25.0\%$ 。相应的样品的总有机碳 (TOC) 质量分数在 0.06%~6.86% 之间波动<sup>[34]</sup>。由于所研究区域包括嫩一段及嫩二段下部, 且嫩一段下部及嫩二段底部都有海侵事件发生, 并发育有丰富的油页岩层, 同时嫩一段下部及嫩二段底部的黑碳含量也相对较高, 因此根据沉积序列、特殊事件以及数据结果, 所研究的嫩江组早期的沉积序列可以划分为 4 个阶段: 嫩江组一段姚家车站剖面 0 到 11.8 m 作为阶段 I, 嫩江组一段姚家车站剖面 11.8 m 到顶及后金沟剖面作为阶段 II, 嫩江组二段下部岳王城剖面 0 到 5.5 m 作为阶段 III, 岳王城剖面 5.5 m 到顶作为阶段 IV (图 2)。

阶段 I: 该阶段样品的 BC 含量较低, 变化范围为 0~0.22%, 其中在 6.0 m 和 11.4 m 处有两个峰值, 分别为 0.22% 和 0.14%; 该阶段样品的 TOC 含量较高, 变化范围为 0.07%~3.98%; BC/TOC 值在小的范围内波动 (0~7.05%), 没有明显的规律; 样品的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值相对偏负, 变化范围为  $-29.4\%$ ~ $-27.1\%$ , 其中在 11.4 m 处偏负明显, 达到  $-29.4\%$ 。

阶段 II: 该阶段样品的 BC 含量同样较低, 变化范围为 0.004%~0.15%, 其中在 30.8 m 处出现一

个峰值, 为 0.15%; TOC 含量也相对较低, 变化范围为 0.06%~1.55%; BC/TOC 变化范围较大, 为 1.34%~19.87%, 其中在姚家车站剖面 30.8、22.5 和 19 m 处分别达到 19.87%、12.38% 和 9.52% 3 个峰值;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值同阶段 I 相比具有明显偏正的特征,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值介于  $-28.0\%$ ~ $-25.0\%$ , 在姚家车站剖面上部及后金沟剖面中下部  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值逐渐偏正, 至后金沟剖面顶部出现偏负的趋势。

阶段 III: 该阶段样品的 BC 含量明显升高, BC 含量变化范围为 0.25%~1.40%, 除 0.75、2.3 和 4.7~5.2 m 具有较低 BC 含量, 其他样品 BC 含量都较高; TOC 含量也存在明显升高, 变化范围为 3.01%~6.86%; BC/TOC 波动较大, 变化范围为 5.71%~26.79%; 同阶段 II 相比,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值具有明显负偏的特征,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值介于  $-30.4\%$ ~ $-28.1\%$ , 波动较小。

阶段 IV: 该阶段样品的 BC 含量、TOC 含量和 BC/TOC 都逐渐降低, BC 含量变化范围为 0.006%~0.60%, TOC 含量变化范围为 0.88%~3.59%, BC/TOC 变化范围为 0.62%~18.68%, 在很多层位 BC/TOC 值较高; 该阶段样品  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值逐渐偏正,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值介于  $-29.9\%$ ~ $-27.0\%$ , 在 20.8~21.7 m 处  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值出现了短暂的偏负, 之后又偏正。

## 4 讨论

### 4.1 黑碳的丰度及其对火灾事件的响应

如图 2 所示, 在松辽盆地晚三冬期, 沉积样品中的 BC 记录变化范围为 0~1.40%, 在不同的地质时期表现出明显不同的分布特征。首先在嫩一段的姚家车站剖面和后金沟剖面中下部, 样品中 BC 的含量都表现为相对较低的水平, 反映了这段地质历史时期火灾的规模是很小的。但在这段时期, 样品中 BC 含量的分布和 TOC 含量的分布表现出不同的特征 (图 2), 反映嫩一段早期的阶段 I 和后期的阶段 II 的沉积环境和气候特征有所不同。

阶段 I (图 2), 沉积样品中 BC 含量相对较低, 表明这段历史时期自然大火产生的 BC 很少。在该阶段有两处 (姚家车站 6.0 m 和 11.4 m) 样品中的 BC 含量相对较高 (两个峰值), 分别为 0.22% 和 0.14%, 反映了小规模火灾事件的发生。值得注意的是, 在这两个 BC 含量较高的样品出现后, 样品的 BC 含量又降低到背景值, 再次反映该阶段大火事件的规模很小。另外, 上述两个 BC 含量较高的样品

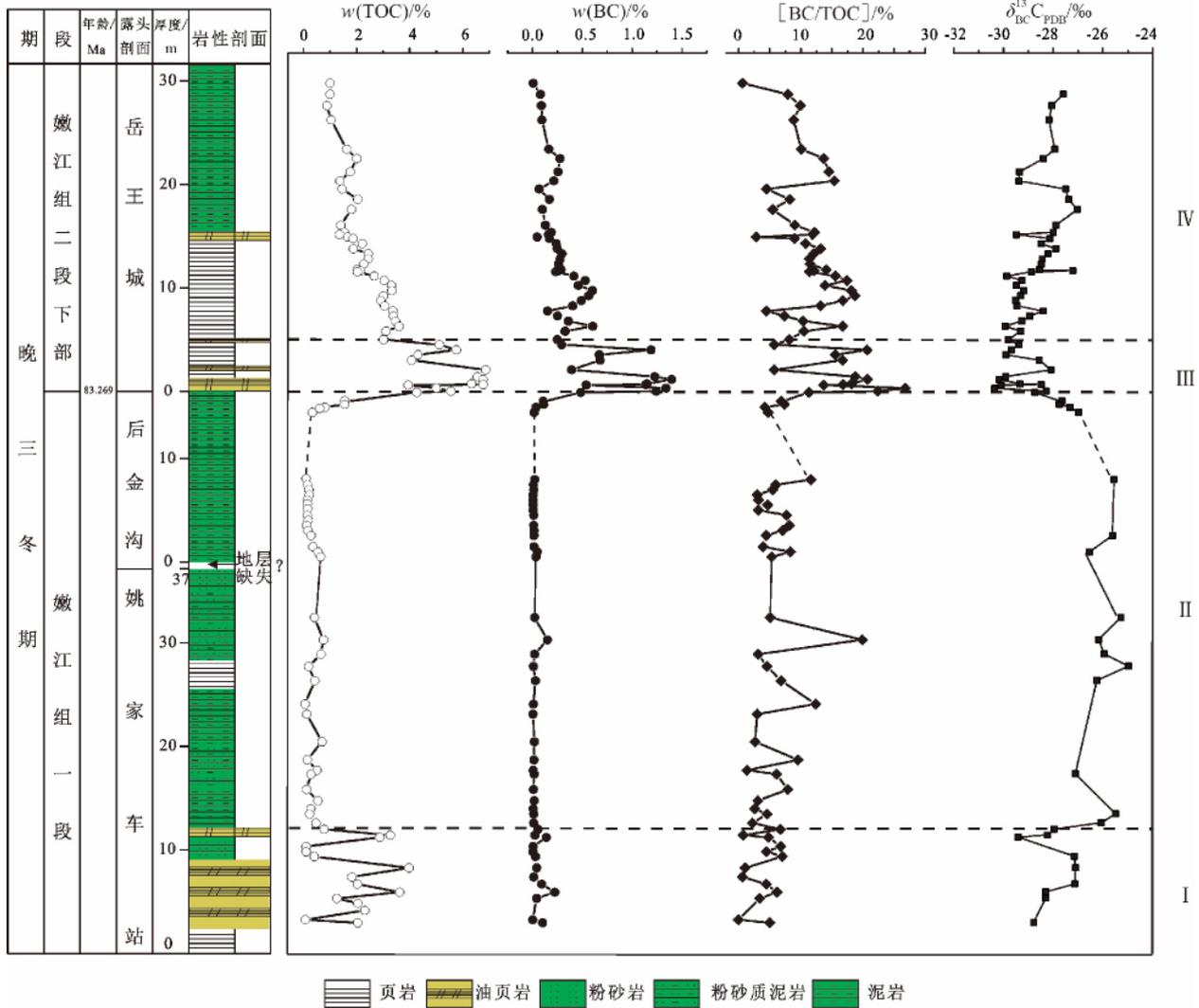


图2 嫩江组一段和二段下部 TOC、BC 含量和  $\delta^{13}C_{BC}$  的记录  
(TOC 含量数据据文献[34])

Fig.2 Records of the TOC and BC concentration, and  $\delta^{13}C_{BC}$  values from Member 1 and Lower Member 2 of Nenjiang Formation

的 BC/TOC 比值并没有表现出明显的高值特征。这种现象可能是由于该段地质时期样品的 TOC 含量相对较高所造成的。根据报道,在阶段 I 即嫩一段早期发生了大规模的海侵事件<sup>[19,21]</sup>,海水入侵带来大量的海洋生物以及营养源,进一步促进湖泊的生产力,同时由于海水的入侵,造成明显的水体分层现象,有利于有机质的保存,从而造成该阶段沉积样品的 TOC 含量较高。

阶段 II,沉积样品的 BC 含量也表现出很低的水平,同样反映了这段地质历史时期的火灾规模很小。但在阶段 II 的中部(姚家车站 30.8 m 处) BC 含量较高,为 0.15%,同时该样品的 BC/TOC 比值也明显较高,为 19.87%,反映了该层位有明显火灾事件发生,但规模不大。除了该层位,其他部分层位

样品的 BC/TOC 值也有几个明显的高值,例如姚家车站 22.5 m 处达到 12.38%,姚家车站 19 m 处达到 9.52%,暗示有几次明显的火灾事件。但这些层位的样品 BC 含量没有表现出较高的特征,可归因于火灾规模较小,产生的黑碳物质较少。根据以前对嫩一段的研究可知,在经过嫩一段早期的大规模的海侵后,湖水开始变浅,至后金沟剖面嫩一段下部时期湖水已变为浅湖-半深湖环境<sup>[18]</sup>,生物的繁盛程度及有机质保存环境均不及阶段 I<sup>[19]</sup>,使得阶段 II 的 TOC 含量也较低。

在嫩二段的岳王城剖面,即从嫩二段底部开始,沉积样品中 BC 的含量明显地增高,表明这段地质历史时期火灾的规模相对较大。

阶段 III,沉积样品的 BC 含量较嫩一段的阶段

I 和阶段 II 有明显升高(最高可达 1.40%), 表明该地质历史时期可能发生较大规模的火灾事件。另外从样品的 BC/TOC 比值看, 几个较高 BC 含量的层位样品的 BC/TOC 值也较高, 再次表明这段时期发生了几次规模较大的火灾事件。这种突发的大规模频发的火灾事件可能反映了该段地质时期气候环境的剧烈变化。有研究表明: 嫩一段下部气候温暖湿润, 嫩一段上部总体为湿润半湿润的热带、亚热带气候, 其间出现短暂的变化, 即偏凉偏干, 嫩二段底部表现为湿润的热带气候, 之后又逐渐转为半湿润半干旱的亚热带气候<sup>[18, 24]</sup>, 天然大火的发生与干湿气候的变化关系密切, 大火燃烧事件往往都与干湿季节交替变化的气候相对应<sup>[35]</sup>。同时在岳王城剖面即嫩二段底部发现了火山灰层, 还证明该时期火山活动也比较频繁, 火山的喷发同样会导致大规模火灾事件的发生, 最终导致阶段 III 样品中 BC 含量的升高。

阶段 IV, 样品的 BC 含量表现出逐渐降低的特征, 但整体含量仍然高于嫩一段的姚家车站剖面和后金沟剖面样品。另外该阶段很多层位样品的 BC/TOC 值也表现很多高值, 这种样品 BC 的分布特征表明了阶段 IV 仍然存在频繁的火灾事件, 但火灾规模呈现出逐渐减小的特征。这种现象可以从两个方面来解释: 一方面随着气候转干凉, 陆地上的初级生产力逐渐减弱, 植被变少; 另一方面, 在嫩二段底部较频繁的火灾不断对陆地植被造成破坏, 以至于相当长时间内不能完全恢复, 呈现出萧条的景象, 从而造成火灾的规模逐渐减小, 黑碳的含量逐渐降低到极低的背景水平。

#### 4.2 黑碳的稳定碳同位素及其对气候特征和植被变化的反应

由图 2 可以看出, 嫩一段(包括阶段 I、阶段 II)的姚家车站和后金沟剖面样品的  $\delta^{13}C_{BC}$  值的变化范围在  $-29.4\text{‰} \sim -25.0\text{‰}$ , 整体表现为从嫩一段底部往上, 逐渐偏正的趋势。这可能与该段地质历史时期的植被变化及大气  $CO_2$  浓度的变化有关。

阶段 I, 样品的  $\delta^{13}C_{BC}$  值相对偏负。根据以往研究, 黑碳的  $\delta^{13}C_{BC}$  值能较好地反映燃烧的植被变化。陆地高等植物因其具有不同的光合作用途径, 可分成  $C_3$  和  $C_4$  植物, 其中  $C_3$  植物  $\delta^{13}C$  值通常在  $-32\text{‰} \sim -20\text{‰}$  范围内变化, 以  $-27\text{‰}$  左右出现的频率最高;  $C_4$  植物  $\delta^{13}C$  值通常在  $-15\text{‰} \sim -9\text{‰}$  范围内变化, 以  $-13\text{‰}$  左右出现的频率最高<sup>[33]</sup>, 因此该

时期的陆地植被主要为  $C_3$  植物。而且已知的有比较确切的化石证据证明  $C_4$  植物出现的时期为中新世<sup>[36]</sup>, 白垩纪时期  $C_4$  植物是否存在仍有待考证。从底部向上, 至嫩一段中上部即阶段 II, 样品的  $\delta^{13}C_{BC}$  值呈现逐渐偏正的趋势。这种变化趋势可能与晚三冬期大气  $CO_2$  浓度具有整体逐渐下降的趋势有关<sup>[37]</sup>, 同时也与该段地质时期的海侵事件有一定关系。在嫩一段底部发生海侵事件时, 由于白垩纪湖泊水体环境偏酸性, 而海洋水体环境则偏碱性, 大规模海侵使碱性的海水涌入湖泊, 造成湖泊水体中  $CO_2$  浓度增加<sup>[21]</sup>。而水体的  $CO_2$  溢出可能会将造成区域范围内大气  $CO_2$  浓度的短暂增加。另外在嫩一段下部海侵事件发生后, 出现了有机质的大量埋藏, 使大量 C 源被固定在沉积物中而无法返还大气, 从而导致大气中的  $CO_2$  浓度呈现出逐渐降低的特征。根据光合作用, 陆地植物从大气中优先吸收  $^{12}CO_2$ <sup>[38]</sup>, 当大气中  $CO_2$  浓度降低时, 陆地植物的稳定碳同位素分馏效应较低, 从而造成陆地植被的  $\delta^{13}C$  值表现为逐渐偏正的特征, 进而由植物燃烧所形成的 BC 的  $\delta^{13}C_{BC}$  值也逐渐偏正的特征。

从嫩一段上部到嫩二段下部(阶段 III、阶段 IV)的岳王城剖面, 样品  $\delta^{13}C_{BC}$  值先是发生明显的偏负, 从  $-25.3\text{‰}$  变化到  $-30.4\text{‰}$ 。然后从嫩二段底部开始,  $\delta^{13}C_{BC}$  值呈现出逐渐偏正的趋势 ( $-30.4\text{‰} \sim -27.0\text{‰}$ )。这种黑碳  $\delta^{13}C_{BC}$  值的变化与当期的气候变化和大气  $CO_2$  浓度的波动是直接有关的。

阶段 III, 黑碳  $\delta^{13}C_{BC}$  值出现了突然偏负的现象, 可能与这段地质时期特定的地质事件和气候的剧烈变化有关。根据黑碳含量的研究, 该时期发生了大规模频发的火灾事件, 另外火山活动频发以及该阶段的海侵事件<sup>[4]</sup>, 都导致区域大气中的  $CO_2$  浓度有短暂的升高, 从而使得陆地植被在光合作用时, 碳同位素分馏效应增加, 造成植被以及燃烧产生的黑碳  $\delta^{13}C_{BC}$  值表现为明显偏负的特征; 另一方面, 闫晶晶等<sup>[18]</sup>对后金沟剖面嫩一、二段的孢粉研究发现, 嫩一段上部陆地植被以裸子植物占优势, 至嫩二段底部则以蕨类植物占优势, 根据 Ren 等<sup>[39]</sup>对 478 种  $C_3$  植物叶片的  $\delta^{13}C$  进行研究发现, 蕨类植物的  $\delta^{13}C$  ( $-29.99\text{‰} \pm 1.41\text{‰}$ ) 较裸子植物的  $\delta^{13}C$  ( $-26.39\text{‰} \pm 2.41\text{‰}$ ) 偏负, 这也是造成嫩二段底部黑碳  $\delta^{13}C_{BC}$  值偏负的原因之一。但从在整个阶段 III 和阶段 IV 来看, 从嫩二段底部往上, 黑碳  $\delta^{13}C_{BC}$  值则表现出逐渐偏正的趋势。这种变化可从两个方面来解释: 首先

在嫩二段底部海侵事件导致有机质的大量埋藏, 大量 C 源被固定, 从而使得大气中的 CO<sub>2</sub> 浓度逐渐降低。陆地植被的同位素分馏效应减小, 植物的  $\delta^{13}\text{C}$  出现偏正的特征, 进而造成样品的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值逐渐偏正。其次有研究表明, 在嫩二段底部的海侵事件后, 气候逐渐变凉, 干燥。在这种环境下, 植被类型发生变化, 即具有较重碳同位素的植物增加。

综合来看, 从嫩一段至嫩二段下部黑碳  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值呈现整体偏正的趋势, 可能反映了晚三冬期大气 CO<sub>2</sub> 含量逐渐下降的趋势, 这与前人根据植物化石证据判断的晚三冬期 CO<sub>2</sub> 浓度有明显下降的变化趋势一致<sup>[37]</sup>。

## 5 结论

本文通过晚三冬期的姚家车站、后金沟和岳王城 3 个剖面样品中的黑碳记录进行研究, 得到以下结论:

(1) 嫩一段样品的 BC 含量整体相对较低, 但有一些峰值, 表明嫩一段发生一些小规模的火灾事件; 在嫩二段下部 BC 含量较高, 反映这段地质时期发生了多次规模较大的火灾事件, 可能与干湿季节的交替变化和火山活动的频发有关。

(2) 在嫩一段, 黑碳的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值表现为逐渐偏正的特征, 可能与嫩一段下部有机质的大量埋藏导致空气中 CO<sub>2</sub> 浓度逐渐降低有关。逐渐降低的大气 CO<sub>2</sub> 浓度, 使得陆地植被燃烧产生的黑碳的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值逐渐偏正; 从嫩一段上部到嫩二段底部, 黑碳  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值发生了突然偏负的现象, 随后又恢复为逐渐偏正的特征。首先, 底部的突然偏负可能是由大规模火灾事件和火山活动的频发以及海侵事件造成区域内大气 CO<sub>2</sub> 浓度短暂的升高造成的, 再加上植被以裸子植物占优势转变为以蕨类植物占优势, 使得  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值偏负。之后随着嫩二段底部有机质的埋藏, CO<sub>2</sub> 浓度再次降低,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值又呈现逐渐偏正的趋势。这种黑碳的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$  值整体偏正的趋势也表明晚三冬期整个三冬期大气 CO<sub>2</sub> 浓度表现为下降的趋势。

特别感谢有机地球化学国家重点实验室何家卓、高淑涛两位老师对黑碳含量及稳定碳同位素测定提供的帮助。

## 参考文献

[1] KUMP L R, ARTHUR M A. Interpreting carbon-isotope

excursions: carbonates and organic matter[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1/2/3): 181-198.

[2] 王成善. 白垩纪地球表层系统重大地质事件与温室气体变化研究: 从重大地质事件探寻地球表层系统耦合[J]. *地球科学进展*, 2006, 21(7): 838-842.

[3] 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.

[4] WANG C S, FENG Z G, 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.

[5] 王丽. 松辽盆地晚白垩系嫩江组古沉积环境分子标志物研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2012.

[6] GOLDBERG E D. Black carbon in the environment: properties and distribution[M]// *Environmental science and technology*. New York: John Wiley and Sons, 1985: xvi, 198.

[7] 宋建中, 胡建芳, 彭平安, 等. 古老地质样品的黑碳记录及其对古气候、古环境的响应[J]. *自然杂志*, 2015, 37(2): 86-92.

[8] LIU L, QIAO Y S, HAO Z G. Black carbon concentration and isotopic composition of surface sand from deserts and dune fields in Northern China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, 445: 1-7.

[9] LIM B, CACHIER H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays[J]. *Chemical Geology*, 1996, 131: 143-154.

[10] MASIELLO C A, DRUFFEL E R M. Black carbon in deep-sea sediments[J]. *Science*, 1998, 280: 1911-1913.

[11] 沈文杰, 林杨挺, 孙永革, 等. 浙江省长兴县煤山剖面二叠—三叠系过渡地层中的黑碳记录及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2008, 24(10): 2407-2414.

[12] WOLBACH W S, LEWIS R S, ANDERS E. Cretaceous extinctions: evidence for wildfires and search for meteoritic material[J]. *Science*, 1985, 230: 167-170.

[13] WOLBACH W S, GILMOUR I, ANDERS E, et al. Global fire at the Cretaceous-Tertiary Boundary[J]. *Nature*, 1988, 334: 665-669.

[14] LEHNDORFF E, LINSTADTER J, KEHL M, et al. Fire history reconstruction from Black Carbon analysis in Holocene cave sediments at Ifri Oudadane, Northeastern Morocco [J]. *Holocene*, 2015, 25(2): 398-402.

[15] JIA G D, PENG P A, ZHAO Q H, et al. Changes in terrestrial ecosystem since 30 Ma in East Asia: stable isotope evidence from black carbon in the South China Sea[J]. *Geology*, 2003, 31(12): 1093-1096.

[16] SCHNYDER J, DEJAX J, KEPPELS E, et al. An Early Cretaceous lacustrine record: organic matter and organic car-

- bon isotopes at Bernissart (Mons Basin, Belgium)[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2009, 281(1/2): 79-91.
- [17] 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*, 2016, 62: 172-182.
- [18] 闫晶晶, 席党鹏, 于涛, 等. 松辽盆地青山口地区嫩江组下部生物地层及环境变化[J]. *地层学杂志*, 2007, 31(3): 296-302.
- [19] 席党鹏, 李罡, 万晓樵, 等. 松辽盆地东南区姚家组—嫩江组一段地层特征与湖泊演变[J]. *古生物学报*, 2009, 48(3): 556-568.
- [20] SONG Z G, QIN Y, 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.
- [21] 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: 1-6.
- [22] CAO H S, KAUFMAN A J, SHAN X L, et al. Sulfur isotope constraints on marine transgression in the lacustrine Upper Cretaceous Songliao Basin, northeastern China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, 451: 152-163.
- [23] 席党鹏, 万晓樵, 冯志强, 等. 松辽盆地晚白垩世有孔虫的发现: 来自松科 1 井湖海沟通的证据[J]. *科学通报*, 2010, 55(35): 3433-3436.
- [24] 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.
- [25] 徐延康. 松辽盆地嫩江组下部高频湖平面变化及其与有机质丰度的关系[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- [26] LEYS B, CARCAILLET C, DEZILEAU L, et al. A comparison of charcoal measurements for reconstruction of Mediterranean paleo-fire frequency in the mountains of Corsica[J]. *Quaternary Research*, 2013, 79(3): 337-349.
- [27] DAI X, BOUTTON T W, GLASER B, et al. Black carbon in a temperate mixed-grass savanna[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 37(10): 1879-1881.
- [28] HAMMES K, SCHMIDT M W I, SMERNIK R J, et al. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(3): 1-18.
- [29] ASCOUGH P L, BIRD M I, BROCK F, et al. Hydroxyprolysis as a new tool for radiocarbon pre-treatment and the quantification of black carbon[J]. *Quaternary Geochronology*, 2009, 4(2): 140-147.
- [30] ZHAN C L, CAO J J, HAN Y M, et al. Spatial distributions and sequestrations of organic carbon and black carbon in soils from the Chinese loess plateau[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 465: 255-266.
- [31] SONG J Z, PENG P A, HUANG W L. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(18): 3960-3967.
- [32] 祝孟博. 地质样品中黑碳分离方法的研究及在松辽白垩纪地层中的初步应用[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2015.
- [33] 周斌, 沈承德, 郑洪波, 等. 黄土高原中部晚第四纪以来植被演化的元素碳同位素记录[J]. *科学通报*, 2009, 54(9): 1262-1268.
- [34] 童晓宁, 胡建芳, 祝孟博, 等. 分子标志物揭示的松辽盆地晚三冬期气候环境[J]. *地学前缘*, 2017, 24(1): 154-165.
- [35] 沈文杰, 张华, 孙永革, 等. 二叠纪—三叠纪界线大火燃烧的地层记录: 研究进展回顾与评述[J]. *地球科学进展*, 2012, 27(6): 613-623.
- [36] 王国安, 韩家懋, 刘东生. C<sub>4</sub>植物的出现与全球环境变化[J]. *地学前缘*, 2002, 9(1): 234-243.
- [37] WAN C B, WANG D H, ZHU Z P, et al. Trend of Santonian (Late Cretaceous) atmospheric CO<sub>2</sub> and global mean land surface temperature: evidence from plant fossils[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2011, 54(9): 1338-1345.
- [38] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [39] REN S J, YU G R. Carbon isotope composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of C<sub>3</sub> plants and water use efficiency in China[J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2011, 35(2): 119-124.