

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^①

曹怀仁^{1,2} 胡建芳¹ 席党鹏³ 彭平安¹ 雷艳^{1,2}

(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)

摘要 通过对晚白垩纪松辽盆地后金沟剖面不同类型烃源岩进行详细的有机地球化学分析,揭示嫩江组一段上部到二段下部的烃源岩有机地球化学特征及古环境意义。根据元素分析、Rock-Eval及生物标志化合物等参数,发现嫩江组一段上部随着埋深的减少,有机质的来源以湖泊内源和陆生高等植物混合为主逐渐向以湖泊内源占优势过渡;正构烷烃分布呈现出高碳数的奇偶优势与低碳数偶奇优势共存、高碳数的奇偶优势、低碳数的偶奇优势三种模式; $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 、C/N及海相 C_{30} 甾烷共同证实了海侵作用的发生,且24-正丙基-胆甾烷、24-异丙基-胆甾烷和甲藻甾烷含量分别为0.09~8 $\mu\text{g/g}$ 、0~2 $\mu\text{g/g}$ 、0~0.3 $\mu\text{g/g}$,随着埋深的减少呈现增加趋势。嫩江组二段下部有机质来源以湖泊内源占优势,且非海相藻类对长链正构烷烃有一定的贡献,有机质的保存与缺氧环境和微生物的活动均有关;24-正丙基-胆甾烷、24-异丙基-胆甾烷和甲藻甾烷的含量分别为2.8~12.5 $\mu\text{g/g}$ 、2.4~8.5 $\mu\text{g/g}$ 、0.1~0.64 $\mu\text{g/g}$,随埋深减少呈现一定波动性。因此认为嫩江组一段上部沉积环境总体表现为滨湖到浅湖相的过渡并且伴随海侵作用逐渐增强;嫩江组二段下部被证明是半深湖到深湖相的沉积类型,海相 C_{30} 甾烷含量的波动变化指示了海侵的多期次。

关键词 松辽盆地 嫩江组 碳同位素 正构烷烃 C_{30} 甾烷

第一作者简介 曹怀仁 男 1987年出生 博士研究生 有机地球化学 E-mail: cao.huairen@163.com

通讯作者 胡建芳 女 研究员 E-mail: hujf@gig.ac.cn

中图分类号 P618.13 **文献标识码** A

0 引言

湖泊沉积有机质是恢复陆相古气候/古环境的重要载体之一,作为岩石圈、水圈、生物圈、大气圈的组合载体,记录和保存了丰富的古气候/古环境信息,其中有机质的丰度、类型及其保存会随着环境的变化而改变。沉积有机质的元素组成、碳、氮同位素、热解参数等均可以反映有机质形成时的古环境条件,提取这些信息能够更好地认识和恢复古气候、古环境的演化史^[1],如 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 可以反映古 CO_2 浓度, δD 可以追溯大气湿度变化^[2],利用有机质 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 进行古气候的研究在国内外已经取得了较好的成果^[3],正构烷烃主峰碳数能够指示植被输入类型^[4-6], C_{30} -甲藻甾烷指示陆相湖盆是否遭受海侵作用^[7-8]等。

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^[9-11]。

在海侵和缺氧事件共同控制下,形成了全盆地可对比的黑色页岩,为松辽盆地丰富的油气资源提供了优质的烃源岩^[12-13]。

本文以后金沟剖面(图1)为研究对象^[14],利用有机地球化学的方法对松辽盆地后金沟剖面嫩江组一、二段烃源岩进行有机地化指标的研究,以揭示其有机质的组成及对应的白垩纪古气候/古环境变化特征。

1 地质背景与样品采集

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 ^[15],其沉积地层自下而上可分为火石岭组、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,具有典型的下断上坳双重构造及高热流等特征。坳陷阶段伴随两次海侵事件:第一次为青山口一段,第二次为嫩江组一、二段^[16-17]。在海侵和缺氧事

^①国家重点基础研究发展计划(编号:2012CB822002)与国家自然科学基金(批准号:41372110)联合资助
收稿日期:2014-09-22;收修改稿日期:2014-11-13

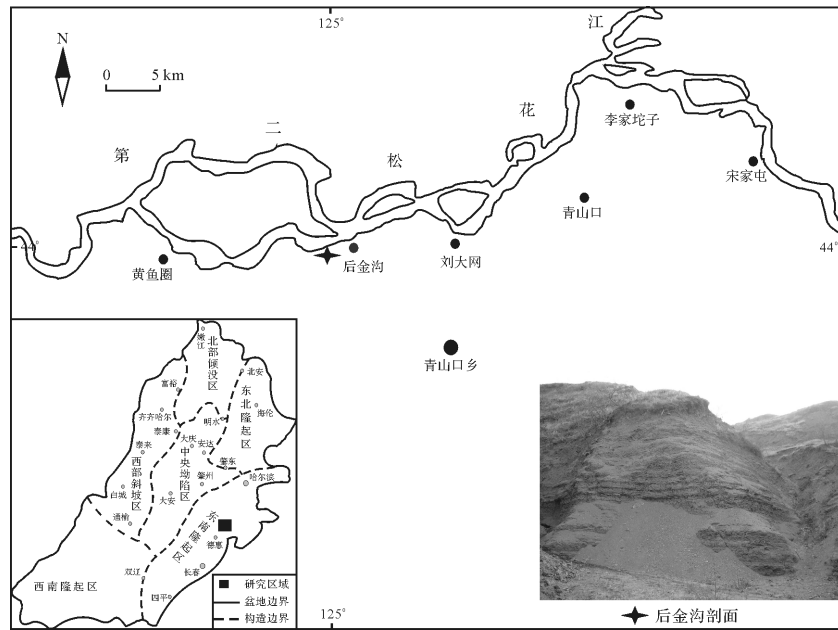


图1 研究区域地理分布图(据闫晶晶,2007)

Fig.1 The location of the study area(after Yan, 2007)

件共同控制下,形成了全盆地可对比的黑色页岩,为松辽盆地丰富的油气资源提供了优质生油岩^[12-13,18]。

后金沟剖面位于松辽盆地东南部青山口乡,具体位置为:44°52′17.63″ N, 125°30′34.85″ E,海拔 179 m,下部为三冬晚期的嫩江组一段(K_2n^1),以灰绿色泥岩、粉砂岩与泥岩互层为主,上部为三冬晚期的嫩江组二段(K_2n^2),以黑色页岩、油页岩为主,剖面顶部为灰绿色泥岩。根据岩性不等距野外采样 20 个(样品描述及地球化学特征详见表 1)。

2 实验过程

2.1 有机碳与热解分析

样品用纯净水清洗表面后干燥、研磨至 200 目。称取 100 mg 样品粉末加入过量的 10% 的盐酸,静置过夜,用去离子水冲洗 3 次以去除碳酸盐,然后将去除碳酸盐的样品置于烘箱内 60℃ 烘干至恒重。元素分析在 Vario EI-III Elemental Analyzer 元素分析仪上进行,数据结果表述为 TOC(干重,%) 和 TN(干重,%),每个样品均测定平行双样,最终结果为其平均值,其标准偏差为 ± 0.02 (碳的总重)和 ± 0.03 (氮的总重)。有机碳的稳定碳同位素($\delta^{13}C_{org}$)的测定方法如下:将样品称重于锡舟内,置于 CE EA 1112 C/N/S Analyzer 分析仪上,样品在 960℃ 条件下燃烧,燃烧产生的气体经还原管和气相色谱后, CO_2 气体被分离出来并进入 DELTA^{plus} XL 质谱仪进行分析, $\delta^{13}C_{org}$

值表述为‰(PDB 标准),其测定标准偏差为 0.3‰。每个样品均测定平行双样,最终结果为其平均值。热解分析在 Rock-Eval 6 上完成,平行样品 3 次分析的 T_{max} 误差 $<2^\circ C$ 。

2.2 生物标志化合物分析

称取 50~60 g 样品粉末加适量内标($nC_{24}D_{50}$, C_{27} $\alpha\alpha\alpha$ -steranes),以二氯甲烷/甲醇(9:1, V:V)为溶剂索氏抽提 72 h,抽提物经浓缩和溶剂转换以后进行氧化铝/硅胶柱分离,得到烷烃组分,利用气相色谱(GC)及色谱/质谱/质谱(GC/MS/MS)对烷烃进行定性和定量分析。

GC 分析条件:利用 Agilent 6890 气相色谱仪,检测器为 FID,温度为 290℃,进样口温度 290℃,色谱柱为 DB-5MS 硅熔融毛细柱(30 m 长 \times 0.25 mm 内径 \times 0.25 μm 涂层),无分流进样模式。升温程序为:初始温度 80℃ 保留 2 min,然后以 15℃/min 升至 120℃,再以 4℃/min 升到 290℃,保留 25 min。

GC/MS/MS 分析条件:利用 Thermo scientific Trace GC ULTRA 进行分析,进样口温度 290℃,检测器 305℃。色谱柱为 DB-5MS 硅熔融毛细柱(60 m \times 0.32 mm 内径 \times 0.25 μm 涂层),扫描方式为 SRM,扫描时间为 0.25 s。母离子: m/z 414,子离子: m/z 231、217、98,碰撞能为 10 V,峰宽为 0.7 FWHM,升温程序:初始温度 110℃ 保留 2 min,然后以 10℃/min 升至 240℃,保留 10 min 再以 1.5℃/min 升到 305℃,

表1 后金沟剖面烃源岩有机地球化学参数

Table 1 Source rock organic geochemical parameters of Houjingou profile

样号	时代	地层	深度 /m	岩性	TOC /%	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ /‰	TN /%	C/N	Pr/Ph	HI	OI	T_{max} /°C	A /($\mu\text{g/g}$)	B /($\mu\text{g/g}$)	C /($\mu\text{g/g}$)
Q3-9-12		K_2n^2	20.26	灰色泥岩	2.9	-28.6	0.17	19.2	1.0	370	58	434	2.80	2.42	0.07
Q3-9-11		K_2n^2	17.9	灰色泥岩	3.2	-27.6	0.17	21.2	0.9	431	50	434	5.39	6.35	0.64
Q3-9-10		K_2n^2	17.32	油页岩	1.9	-27.5	0.13	17.3	0.7	305	92	433	3.56	4.72	0.25
Q3-9-09		K_2n^2	17.05	黑色页岩	5.4	-28.0	0.23	26.9	0.4	517	43	435	2.84	8.49	0.40
Q3-9-08		K_2n^2	16.18	油页岩	2.2	-29.2	0.12	20.9	0.8	392	73	435	12.53	6.71	0.21
Q3-9-07	三	K_2n^2	16.05	黑色页岩	5.8	-28.6	0.25	26.9	0.9	516	40	434	2.79	3.10	0.16
Q3-9-06		K_2n^2	15.54	油页岩	3.2	-28.6	0.16	22.7	0.5	419	65	433	6.53	3.68	0.14
Q3-9-05		K_2n^2	15.34	黑色页岩	5.6	-28.8	0.24	27.1	0.5	491	41	433	6.04	3.08	0.15
Q3-9-03	冬	K_2n^2	14.61	磷灰岩	4.4	-28.0	0.21	24.2	0.8	417	72	430	10.23	4.76	0.15
Q3-9-02		K_2n^2	14.23	黑色页岩	5.0	-29.3	0.24	24.9	0.6	466	47	435	11.37	4.61	0.15
Q3-9-01	晚	K_2n^2	13.72	灰黑色页岩	4.5	-29.6	0.19	26.9	0.6	505	43	432	5.21	5.85	0.26
Q3-8-03		K_2n^1	13.72	互层	0.9	-28.1	0.1	9.6	0.8	203	74	437	8.49	1.99	0.03
Q3-8-02		K_2n^1	12.52	互层	0.9	-27.4	0.06	17.6	0.9	10	70	432	7.74	0.86	0.30
Q3-8-01	期	K_2n^1	9.52	互层	0.3	-27.7	0.08	4.4	1.0	92	88	430	1.06	0.02	0
Q3-5-01		K_2n^1	7.1	灰绿色泥岩	0.3	-26.6	0.14	2.6	1.7	32	99	432	0.97	0.09	0
Q3-3-02		K_2n^1	6.25	灰绿色泥岩	0.2	-25.6	0.14	1.7	1.5	10	110	434	0.30	0.01	0
Q3-3-01		K_2n^1	5.3	灰绿色泥岩	0.6	-26.9	0.09	8.4	1.6	13	127	430	0.18	0	0
Q3-2-01		K_2n^1	3.2	灰绿色泥岩	0.1	-26.1	0.07	1.2	0.8	16	59	429	0.14	0	0
Q3-1-02		K_2n^1	2.05	角砾状泥岩	0.2	-26.3	0.16	1.5	1.0	20	64	435	0.39	0.01	0
Q3-1-01		K_2n^1	0	灰绿色泥岩	0.3	-26.3	0.11	2.8	1.2	10	117	426	0.09	0	0

注:互层为浅黄色含钙泥质粉砂岩与泥岩互层;Q3-1-01 见结核及介形虫壳层若干;Q3-9-01 含叶肢介、鱼碎片化石;Q3-9-09 含大叶肢介化石; TOC. 总有机碳含量;C/N. 碳/氮原子;TN. 总有机氮; $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. 总有机碳同位素;Pr. 姥鲛烷;Ph. 植烷;HI. 氢指数 (mg/g TOC);OI. 氧指数 (mg/g TOC) A. 24-正丙基-胆甾烷;B. 24-异丙基-胆甾烷;C. 甲基甾烷(结构见图2)。

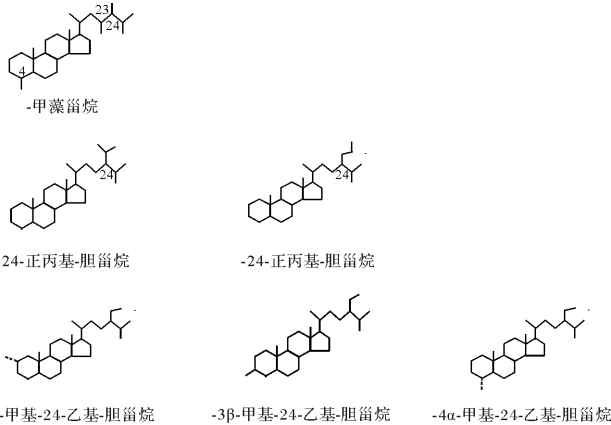


图2 C₃₀甾烷结构图

Fig.2 The structures of C₃₀-steranes

保留 30 min。

上述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 TOC、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 及热解参数

嫩江组一段上部 0~13.72 m 作为阶段I,嫩江组二

段下部 13.72 m 到 20.26 m 作为阶段II(图 3~6)。

阶段 I :该层 TOC 变化范围为 0.1%~0.9%;C/N 为 1.2~18;TN 变化范围为 0.06%~0.16%; $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 介于-28.1‰~-25.6‰;氢指数(HI)、氧指数(OI)的平均值分别为 45 mg/g TOC、90 mg/g TOC,变化范围分别为 10~203 mg/g TOC,59~117 mg/g TOC; T_{max} 介于 426°C~437°C。嫩江组一段最顶部出现 HI 较高(203 mg/g TOC),OI(74 mg/g TOC)、C/N(9.6)均较低的特殊层位(表 1,2)。

阶段 II :该层 TOC 变化范围为 1.9%~5.8%;C/N 为 17~27;TN 变化范围为 0.12~0.25%; $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 介于-29.6‰~-27.5‰;HI、OI 的平均值分别为 439 mg/g TOC、57 mg/g TOC,变化范围分别为 305~517 mg/g TOC,40~92 mg/g TOC; T_{max} 变化范围 430°C~435°C(表 1,2)。

表2 后金沟剖面烃源岩有机地化参数平均值

Table 2 Average of source rock organic geochemical parameters of Houjingou profile

时代	地层	C/N	Pr/Ph	HI	OI
三冬晚期	K_2n^2	24	0.7	439	57
	K_2n^1	9.6	1.2	45	90

3.2 生物标志化合物

3.2.1 正构烷烃

I 和 II 阶段正构烷烃碳数分布范围分别为 $C_{14} \sim C_{37}$ 和 $C_{12} \sim C_{37}$, 嫩江组一段上部出现偶碳优势(图 7, Q3-8-03)、奇碳优势(图 7, Q3-3-01)、偶碳优势与奇碳优势(图 7, Q3-2-01)共存的三种模式, 嫩江组二段下部只存在中碳数到高碳数的奇碳优势(图 7, Q3-9-01, Q3-9-05, Q3-9-12)。I 阶段 Pr/Ph 均值为 1.2, II

阶段 Pr/Ph 均值为 0.7(表 2)。

3.2.2 C_{30} 甾烷

在剖面样品中检测出了 C_{30} 甾烷, 包括 24-正丙基-胆甾烷, 24-异丙基-胆甾烷和甲藻甾烷(图 2, 8)。I 阶段这些化合物的含量范围分别为 $0.09 \sim 8 \mu\text{g/g}$ 、 $0 \sim 2 \mu\text{g/g}$ 、 $0 \sim 0.3 \mu\text{g/g}$ (表 1)。II 阶段三种生物标志化合物的含量明显增加, 分别达 $2.8 \sim 12.5 \mu\text{g/g}$ 、 $2.4 \sim 8.5 \mu\text{g/g}$ 、 $0.1 \sim 0.64 \mu\text{g/g}$ (表 1)。

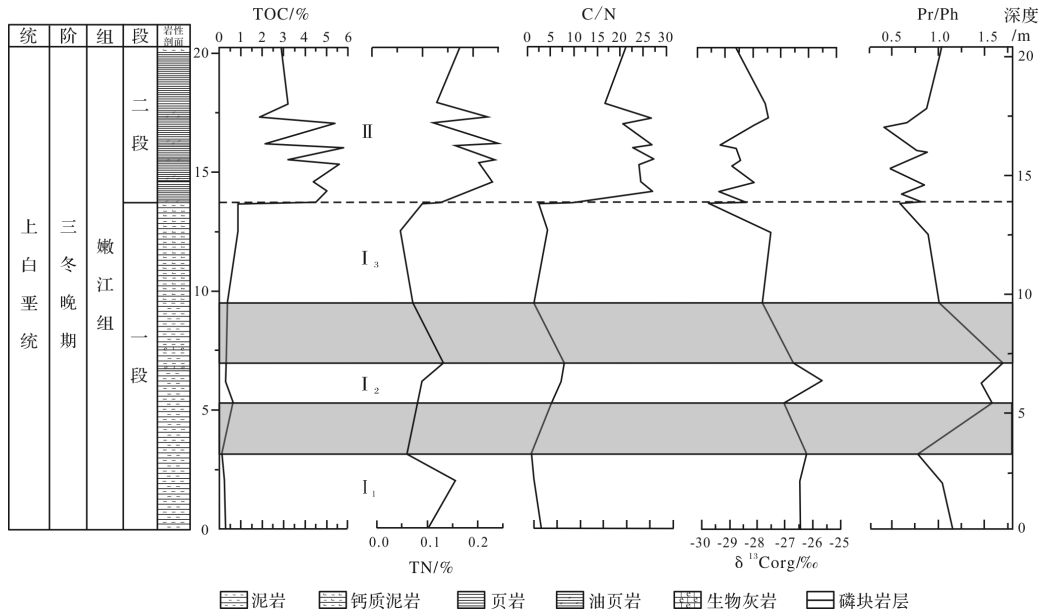


图 3 后金沟剖面有机地化参数

Fig.3 Organic geochemical parameters of Houjingou profile

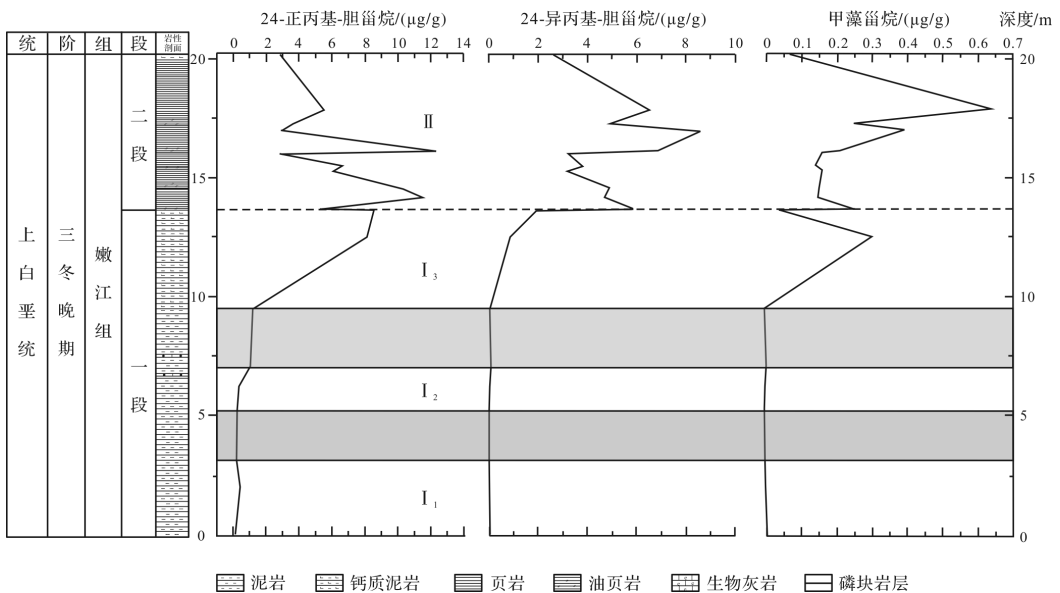


图 4 后金沟剖面 C_{30} 甾烷含量

Fig.4 The content of C_{30} -sterane of Houjingou profile

4 讨论

4.1 嫩江组一段上部 (I)、嫩江组二段下部 (II) 烃源岩的特征

4.1.1 烃源岩有机质的丰度、类型及保存

I 阶段 TOC 介于 0.1%~0.9%, TN 为 0.06%~0.16%, C/N 值较低, 反映出有机质的来源以湖泊内源为主^[2, 19-20]; 从 Van Krevelen 图 (图 5) 看出 I 阶段 HI、OI 的均值分别为 45、90 (表 1), 说明烃源岩形成于弱还原环境^[21-22], HI 和 TOC 之间不存在较好的线性关系 (图 6), 说明在早期沉积和埋藏阶段, 有机质类型主要受控于沉积环境^[22], 相对低的 TOC 和 TN 指示低的生物产率或者河流输入陆源碎屑对有机质的稀释作用^[23], 因而虽然 I 阶段有机质来源以湖泊内源为主, 但是较弱的保存条件和陆源输入使得有机质发生变质作用并趋于向 III 型转变^[23]。

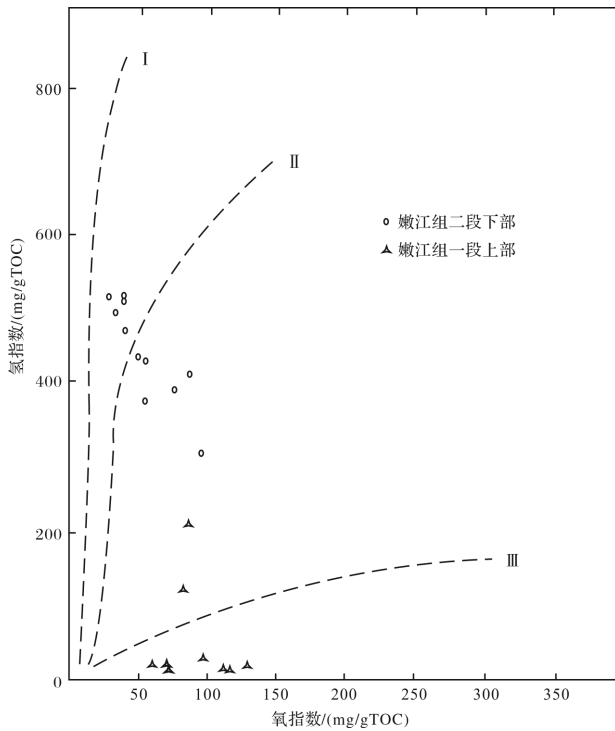


图 5 后金沟剖面氢指数和氧指数图解

Fig.5 HI and OI of Houjingou profile

在 0~3.2 m (I₁) 发现结核及介形虫壳层碎片, TOC 低至 0.1% (表 1), 推测为浅湖相环境且水体保持变浅趋势^[24]; 5.3~7.1 m (I₂) 发现介形虫灰岩, 含鱼及其他爬行类化石碎片, HI 为 13~32 mg/g TOC, OI 为 99~127 mg/g TOC, 反映出滨湖相的弱还原环境; 9.52~13.72 m (I₃) 以特征的浅黄色含钙泥质粉

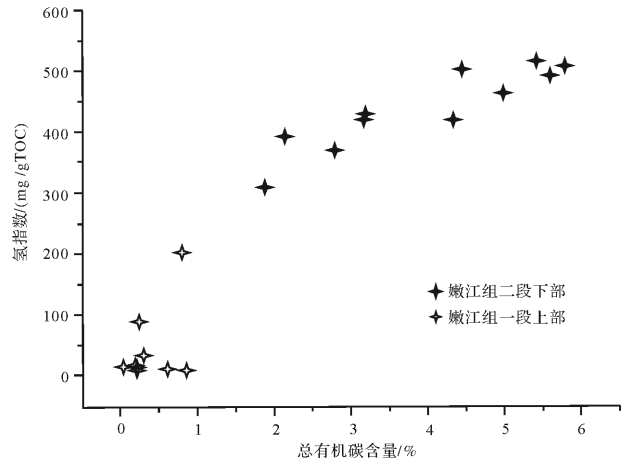


图 6 后金沟剖面总有机碳与氢指数之间的关系

Fig.6 The relationship of TOC and HI in Houjingou profile

砂岩与泥岩互层为主, 水平层理发育, 代表水动力条件较弱的浅湖相环境, 与闫晶晶等^[25]的研究结果一致, 但是在嫩一段与二段的过渡地层中, HI (203 mg/g TOC) 较高, OI (74 mg/g TOC)、C/N (9.6) 较低, 具有一定的海相特征^[26], 前人就松辽盆地晚中生代拗陷阶段已经做过相应研究, 认为嫩江组一、二段发生了海侵事件^[16-17], 本文与之结果一致, 但是闫晶晶^[25]通过介形类化石丰度及分异度等特征推测嫩江组一、二段发生湖侵过程。

II 阶段铁板层 (叶德泉等, 2002) TOC 介于 1.9%~5.8%, TN 介于 0.12%~0.25%, 指示了高的生产力水平, HI、OI 的平均值分别为 439 mg/g TOC、57 mg/g TOC (表 1, 2, 图 5), 有机质类型以 I b 和 II a 型为主, 指示当时菌藻类繁盛, 但 II 阶段下部油页岩、黑色页岩中 C/N 值异常高 (均值 24)。在中、晚白垩世黑色页岩中 C/N 异常高的现象非常普遍^[28-29], 对 Kerguelen 高原 ODP1138 有机碳的研究发现, 其 C/N 为 28~32, HI 超过 150 mg/g TOC, 认为有机质来源具有海相性质^[22]。目前对于这种高 C/N 值的解释有两种: 一是基于现代蓝藻富含糖脂和多糖类, 而不含氮类组分^[22], 研究认为非自养细菌、蓝藻、化学自养型细菌等对松辽盆地优质烃源岩的形成有一定的贡献^[30], 易造成氮的缺失, 提高了 C/N; 一是对现代沉积物的研究, 认为在缺氧的环境中, 反硝化作用占主导^[31], 氮的利用具有选择性^[22], 微生物的贡献使得有机质贫氮富碳, 同时缺氧环境有利于有机质的保存^[29], 从而导致较高的 C/N 值。因此, 异常高的 C/N 可能指示嫩江组二段下部烃源岩的形成与微生物活动密切相关, 且最终保存于缺氧环境中。

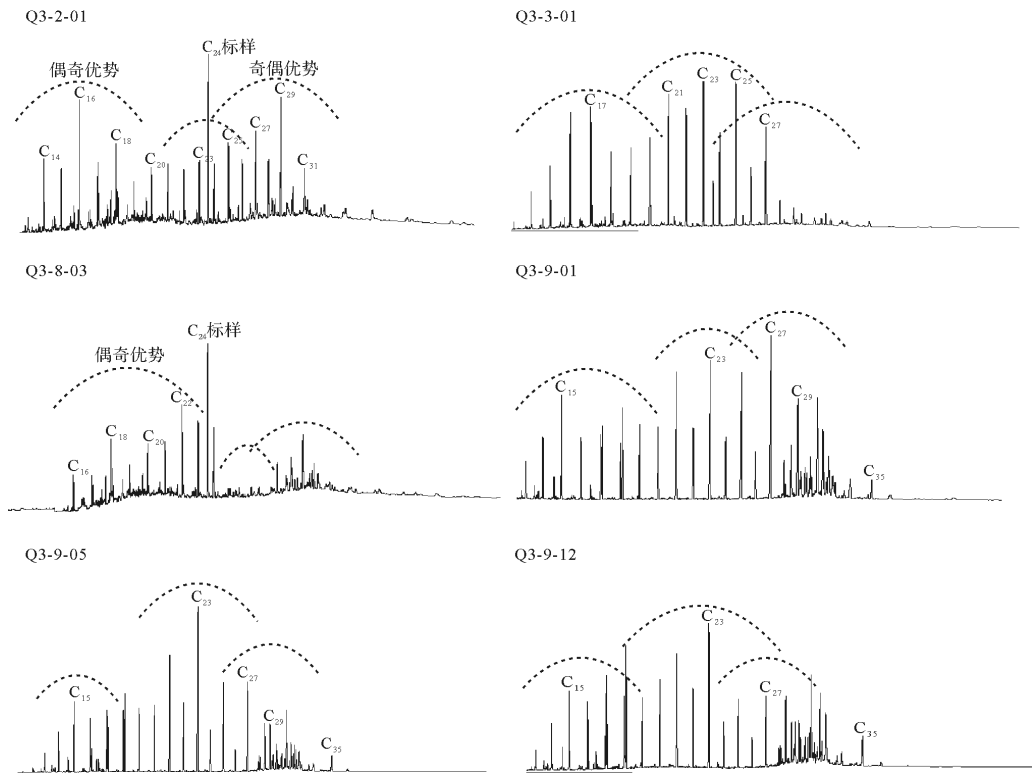


图7 后金沟剖面嫩江组正构烷烃

Fig.7 The distribution of *n*-alkanes of Houjinguo profile

4.1.2 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 的指示意义

I 阶段 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值为 $-25.6\text{‰} \sim -28.1\text{‰}$ (表 1), 反映出陆相湖泊和海洋有机质的混合来源。白垩纪或更老沉积物中海洋来源有机质的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值比湖泊来源有机质偏轻, 具体来讲, 可将 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值在 $-29\text{‰} \sim -27\text{‰}$ 的有机质划分为海洋来源, 而将 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值在 $-25\text{‰} \sim -24\text{‰}$ 左右的划分为陆相湖泊来源^[32]。因此, 嫩一段烃源岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 组成可能反映了海侵的发生, 给松辽古湖泊带来了海洋有机质。

II 阶段 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ($-27.3 \sim -29.6\text{‰}$) 比起 I 阶段更加负偏, 负偏最大达到 4‰ (图 3、表 1), 可能指示海洋有机质输入贡献更多, 反映海侵程度比 I 阶段更强^[32]。中、晚白垩世黑色页岩的研究也发现类似的变化规律^[33-35, 29], 认为这与全球气候变化有关, 中白垩纪大气 CO_2 浓度是如今的 4~6 倍以上^[36], 气候环境较新生代有明显差异^[29]; 河流和海侵作用易引发湖泊盐度分层, 导致缺氧环境形成^[18, 22], 阻碍有机质在垂向上的混合, 使得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 负偏^[22]。因此, 本剖面中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值的负偏, 一方面反映了海侵作用对古湖泊沉积有机质的影响, 另一方面反映了气候条件对湖泊沉积有机质的控制。

4.2 有机质来源的生物标志化合物特征

4.2.1 正构烷烃的分布模式

正构烷烃主峰碳可以用来判断有机质的来源, 陆源高等植物碳数分布范围为 $\text{C}_{27} \sim \text{C}_{35}$; 菌藻类碳数分布范围为 $\text{C}_{15} \sim \text{C}_{20}$; 沉水、漂浮与挺水植物碳数分布范围以 $\text{C}_{21} \sim \text{C}_{25}$ 为主^[4-6, 23, 37]。

I 阶段主峰碳以 C_{16} 、 C_{23} 和 C_{29} 为主 (图 7)。I₁ 出现 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{20}$ 偶奇优势与高碳数 ($\text{C}_{27} \sim \text{C}_{31}$) 奇偶优势的共存模式 (图 7, Q3-2-1), 说明有机质来源为湖泊内源和陆源的混合, Pr/Ph 为 0.8, 指示湖泊可能处于半干旱咸水环境^[35, 38-40], 而且孢粉组合揭示当时古气候出现偏凉偏干的迹象^[25]; I₂ 阶段正构烷烃主峰碳为 C_{23} , 不存在低碳数的偶奇优势 (图 7, Q3-3-01), 说明湖泊内源物质占优势, 陆源输入量相对减少, 咸化程度相对较弱, 同 Bechtel 等^[30] 结果一致, OI 为 99~127 mg/g TOC, Pr/Ph > 1.5 (表 1), 水体总体表现为滨湖到浅湖相的氧化环境^[42]; I₃ 阶段正构烷烃缺失中、高碳数化合物, 陆源物质输入减少, $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{20}$ 范围内出现偶碳优势 (图 7, Q3-8-03), 这是湖水咸化的表现^[39], 同时该层发现少量的沟鞭藻化石^[25], 结合前文 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 C/N 的论述, 说明 I₃ 阶段湖平面扩大

并可能伴随湖海沟通事件的发生,且海水的入侵使得湖水发生盐度分层,为有机质的保存提供了良好的环境。

II阶段正构烷烃以中、低碳数占优势,主峰碳为C₂₃、C₂₇为主,高碳数烷烃含量低(图7),推测有机质主要来源于低等水生生物或菌藻类;HI为305~517 mg/g TOC,OI为40~92 mg/g TOC,Pr/Ph<1,最低达0.4(表1),反映较强的还原环境^[21-22];nC₃₅的峰值较高(图7,Q3-9-12),可能与特殊藻类输入有关^[43]。已有的研究认为在松辽古湖泊中非海相藻类对高碳数正构烷烃有较高的贡献^[23,30,44],如*Botryococcus braunii*可以产生长链烷烃^[45]。在扶Y1、川5的油页岩和鱼6的泥岩中都鉴定出一定含量的葡萄藻(*Botryococcus*)^[46]。总体来说,II阶段有机质形成于湖平面扩大、水体较深的半深湖到深湖相沉积环境,其高丰度的中、低碳数正构烷烃指示了有机质来源以湖泊内源生物占优势,但不能排除陆源高等植物的混入。

4.2.2 海相C₃₀甾烷的变化特征

C₃₀甾烷可以作为湖相烃源岩中海相输入的证据^[8],例如24-正丙基-胆甾烷、24-异丙基-胆甾烷分别是海相金藻和海绵的特征产物^[47-48]。松辽盆地广泛分布的甲藻甾烷被认为是海侵事件发生的直接证据^[49-50],但一些研究也认为生活在陆相半咸水—咸水环境中的甲藻也是甲藻甾烷的生源^[51]。因此,仅仅甲藻甾烷的检出不足以证明是海相的输入。但上述三种化合物的同时检出可以充分证明海洋物质的

输入。本研究在松辽盆地后金沟剖面检测出了这三种C₃₀甾烷化合物(图8),且对这些化合物进行了定量计算。利用这些化合物的含量指示了海侵程度的相对大小^[52]。

I阶段(嫩江组一段上部)C₃₀甾烷含量较低(表1、图4),24-正丙基-胆甾烷、24-异丙基-胆甾烷和甲藻甾烷的含量分别为0.09~8 μg/g、0~2 μg/g、0~0.3 μg/g(表1),I₁和I₂阶段C₃₀甾烷含量变化相对较小,说明当时的海侵程度相对较小,但是I₃阶段C₃₀甾烷含量增加明显(图4),表明海侵开始增强。

II阶段(嫩江组二段下部)黑色页岩和油页岩中24-正丙基-胆甾烷、24-异丙基-胆甾烷和甲藻甾烷含量分别为2.8~12.5 μg/g、2.4~8.5 μg/g、0.1~0.64 μg/g。相对于I阶段,其C₃₀甾烷显著增加,但这种增加呈现出波动性(图4),反映出当时的海侵程度增强,且是多期次的。由于海侵程度增大,海洋输入对湖泊沉积有机质的影响增强,海侵作用不仅带来丰富的海洋有机质,而且带来丰富的营养盐,结合¹³C_{org}、TOC及C/N等参数所反映的信息,说明海侵使得湖泊自身的初级生产力提高^[53],有利于形成大规模的优质烃源岩。

5 结论

松辽盆地后金沟剖面研究发现,嫩江组一段上部由下而上依次出现正构烷烃的高碳数奇偶优势与低碳数偶奇优势、仅高碳数奇偶优势、仅低碳数偶奇优

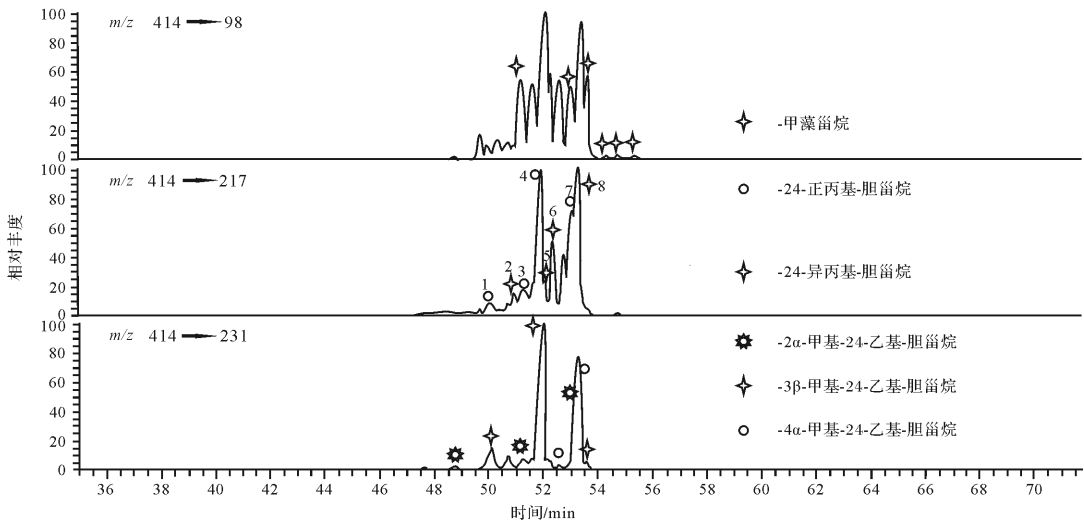


图8 后金沟剖面C₃₀甾烷GC/MS/MS

1. αα20S-24-正丙基-胆甾烷; 2. αβ20S-24-异丙基-胆甾烷; 3. αβ20R-24-正丙基-胆甾烷; 4. αβ20S-24-正丙基-胆甾烷; 5. αβ20R-24-异丙基-胆甾烷; 6. αβ20S-24-异丙基-胆甾烷; 7. αα20R-24-正丙基-胆甾烷; 8. αα20R-24-异丙基-胆甾烷。

Fig.8 The C₃₀-sterane GC/MS/MS of Houjingou profile

势三种模式: I_1 有机质类型来源为湖泊内源和陆源输入的混合, 湖泊类型为浅湖相的半干旱咸水环境; I_2 以湖泊内源生物为主, 湖泊总体表现为滨湖到浅湖相的氧化环境; I_3 以湖泊内源占优势。对于海相 C_{30} 甾烷, I_3 较 I_1 、 I_2 增加明显, 结合 $\delta^{13}C_{org}$ 、C/N 参数分析表明湖泊此时存在海洋有机质影响的特征。

嫩江组二段下部的黑色页岩和油页岩中, 有机质来源以湖泊内源占优势; 优质烃源岩的 TOC 介于 1.9%~5.8%, 较嫩江组一段上部 $\delta^{13}C$ 负偏最大达 4‰, 24-正丙基-胆甾烷、24-异丙基-胆甾烷和甲藻甾烷定量分别为 2.8~12.5 $\mu g/g$ 、2.4~8.5 $\mu g/g$ 、0.1~0.64 $\mu g/g$, 均指示海侵的范围和强度较大, 且存在一定的波动性; C/N 明显较嫩江组一段偏大, Pr/Ph 和 OI 偏低, 湖泊呈现半深湖到深湖相的缺氧古环境特征, 有机质的保存与缺氧环境和微生物的活动均有关。

24-正丙基-胆甾烷、24-异丙基-胆甾烷和甲藻甾烷的同时检出充分证明了松辽盆地嫩江组一、二段沉积时期海侵事件的发生。 C_{30} 甾烷的定量研究也表明当时发生的海侵是多期次的。

致谢 感谢评审专家和编辑部的宝贵意见。

参考文献 (References)

- 1 吴敬禄, 蒋雪中, 夏威夷, 等. 云南程海近 500 年来湖泊初始生产力的演化[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2002, 22(2): 95-98. [Wu Jinglu, Jiang Xuezhong, Xia Weilan, et al. Climate and primary productivity over the last 500 years of the Chenghai Lake, Yunnan[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2002, 22(2): 95-98.]
- 2 Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(5/6): 213-250.
- 3 沈吉, 吴瑞金, 安芷生. 大布苏湖沉积剖面有机碳同位素特征与古环境[J]. 湖泊科学, 1998, 10(3): 8-12. [Shen Ji, Wu Ruijin, An Zhisheng. Characters of the organic $\delta^{13}C$ and paleoenvironment in the section of Dabusu Lake[J]. Journal of Lake Sciences, 1998, 10(3): 8-12.]
- 4 Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes[J]. Science, 1967, 156(3780): 1322-1335.
- 5 Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II[J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(6): 513-527.
- 6 Zheng Y H, Zhou W J, Meyers P A, et al. Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China[J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(11): 1927-1940.
- 7 Hou D J, Li M W, Huang Q H. Marine transgressive events in the gigantic freshwater lake Songliao: paleontological and geochemical evidence[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(7/8): 763-768.

- 8 Moldowan J M, Seifert W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks[J]. AAPG Bulletin, 1985, 69(8): 1255-1268.
- 9 王东坡, 刘招君, 刘立. 松辽盆地演化与海平面升降[M]. 北京: 地质出版社, 1994. [Wang Dongpo, Liu Zhaojun, Liu Li. Evolution and Sea Level Change in the Songliao Basin[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994.]
- 10 王成善. 白垩纪地球表层系统重大地质事件与温室气候变化研究——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(8): 838-842. [Wang Chengshan. Coupling of the earth surface system: inferring from the Cretaceous major geological events [J]. Advances in Earth Science, 2006, 21(8): 838-842.]
- 11 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, 2012, 385: 17-30.
- 12 高瑞祺, 蔡希源, 等. 松辽盆地油气田形成条件与分布规律[M]. 北京: 石油工业出版社, 1997: 104-106. [Gao Ruiqi, Cai Xiyuan, et al. Formation and Distribution of Oil and Gas in Songliao Basin[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1997: 104-106.]
- 13 黄清华, 陈春瑞, 王平在, 等. 松辽盆地晚白垩世生物演化与古湖泊缺氧事件[J]. 微体古生物报, 1998, 15(4): 417-425. [Huang Qinghua, Chen Chunrui, Wang Pingzai, et al. The Late Cretaceous bio-evolution and anoxic events in the Songliao Basin[J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 1998, 15(4): 417-425.]
- 14 闫晶晶. 吉林农安地区青山口组 and 嫩江组生物地层及古气候变化[D]. 北京: 中国地质大学, 2007. [Yan Jingjing. Mid-Cretaceous biostratigraphy and palaeoclimate change from the Qingshankou and Nenjiang Formations in Nong'an area, Jilin province[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2007.]
- 15 侯启军, 冯志强, 冯子辉. 松辽盆地陆相石油地质学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009: 65-88. [Hou Qijun, Feng Zhiqiang, Feng Zihui. Continental Petroleum Geology in the Songliao Basin[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 65-88.]
- 16 王成善, 冯志强, 吴河勇, 等. 中国白垩纪大陆科学钻探工程: 松科一井科学钻探工程的实施与初步进展[J]. 地质学报, 2008, 82(1): 9-20. [Wang Chengshan, Feng Zhiqiang, Wu Heyong, et al. Preliminary achievement of the Chinese Cretaceous: Continental scientific drilling project- SK- I [J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(1): 9-20.]
- 17 Wan X Q, Zhao J, Scott R W, et al. Late Cretaceous stratigraphy, Songliao Basin, NE China: SK1 cores[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2012, 385: 31-43.
- 18 王国栋, 程日辉, 王璞珺, 等. 松辽盆地嫩江组白云岩形成机理——以松科 1 井南孔为例[J]. 地质学报, 2008, 82(1): 48-54. [Wang Guodong, Cheng Rihui, Wang Pujun, et al. The forming mechanism of Dolostone of Nenjiang Formation in Songliao Basin——Example from CCSD-SK-1[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(1): 48-54.]
- 19 Emerson S, Hedges J I. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments[J]. Paleogeography, 1988, 3(5):

- 621-634.
- 20 Meyers P A, Dooze H. Sources, preservation, and thermal maturity of organic matter in Pliocene-Pleistocene organic-carbon-rich sediments of the Western Mediterranean Sea[J]. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 1999, 161: 383-390.
- 21 Peters K E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis[J]. AAPG Bulletin, 1986, 70(3): 318-329.
- 22 Meyers P A, Yum J -G, Wise S W. Origins and maturity of organic matter in mid-Cretaceous black shales from ODP Site 1138 on the Kerguelen Plateau[J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 909-915.
- 23 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.
- 24 王晓伏,王成善,金玮. 湖盆类型与烃源岩形成的关系研究新进展[J]. 大庆石油地质与开发, 2011, 30(1): 1-6. [Wang Xiaofu, Wang Chengshan, Jin Wei. New research progress of relation between lake-basin types and formation of source rocks[J]. Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing, 2011, 30(1): 1-6.]
- 25 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. [Yan Jingjing, Xi Dangpeng, Yu Tao, et al. Biostratigraphy and paleoenvironmental change of the lower Nenjiang Formation in the Qingshankou area, Songliao Basin[J]. Journal of Stratigraphy, 2007, 31(3): 296-302.]
- 26 Frey F A, Coffin M A, Wallace P J. Proceedings Ocean Drilling Program, Initial Reports Ocean Drilling Program College Station, TX. Shipboard Scientific Party. Site 1138. 2000.
- 27 叶得泉,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. [Ye Dequan, Huang Qinghua, Zhang Yin, et al. Cretaceous Ostracoda Biostratigraphy in Songliao Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2002: 1-289.]
- 28 Dumitrescu M, Brassell S C. Compositional and isotopic characteristics of organic matter for the early Aptian Oceanic Anoxic Event at Shatsky Rise, ODP Leg 198[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2006, 235(1/2/3): 168-191.
- 29 Meyers P A. Pleoceanographic and paleoclimatic similarities between Mediterranean sapropels and Cretaceous black shales[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2006, 235(1/2/3): 305-320.
- 30 Bechtel A, Jia J L, Strobl S A I, et al. Palaeoenvironmental conditions during deposition of the Upper Cretaceous oil shale sequences in the Songliao Basin (NE China): Implications from geochemical analysis[J]. Organic Geochemistry, 2012, 46: 76-95.
- 31 van Mooy B A S, Keil R G, Devol A H. Impact of suboxia on sinking particulate organic carbon: Enhanced carbon flux and preferential degradation of amino acids via denitrification[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(3): 457-465.
- 32 Arthur M A, 黄泽辉. 现代海洋有机碳中 ^{13}C 的异常富集[J]. 海洋石油, 1986(3): 63-66. [Arthur M A, Huang Zehui. The abnormal enrichment of $\delta^{13}\text{C}$ in modern marine organic carbon[J]. Marine Oil, 1986(3): 63-66.]
- 33 Meyers P A. Sources and deposition of organic matter in Cretaceous passive margin deep-sea sediments; a synthesis of organic geochemical studies from Deep Sea Drilling Project Site 603, outer Hatteras Rise [J]. Marine and Petroleum Geology, 1989, 6(2): 182-189.
- 34 Tsikos H, Jenkyns H C, Walsworth-Bell B, et al. Carbon-isotope stratigraphy recorded by the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event: correlation and implications based on three key localities[J]. Journal of the Geological Society, 2004, 161(4): 711-719.
- 35 Kolonic S, Wagner T, Forster A, et al. Black shale deposition on the northwest African Shelf during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event; Climate coupling and global organic carbon burial[J]. Palaeoceanography, 2005, 20(1): PA1006.
- 36 Norris R D, Bice K L, Magno E A, et al. Jiggling the tropical thermostat in the Cretaceous hothouse[J]. Geology, 2002, 30(4): 299-302.
- 37 Blumer M, Guillard R R L, Chase T. Hydrocarbons of marine phytoplankton[J]. Marine Biology, 1971, 8(3): 183-189.
- 38 江继刚. 江汉盆地咸水湖相潜江组油、气的生成[J]. 石油学报, 1981, 2(4): 83-92. [Jiang Jigang. Origin of oil and gas in Qian Jiang Formation of saline lake facies in the Jianghan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 1981, 2(4): 83-92.]
- 39 黄杏珍,邵宏舜. 柴达木盆地的油气形成与寻找油气田方向[M]. 兰州:甘肃科学技术出版社, 1993: 212-341. [Huang Xingzhen, Shao Hongshun. Formation of Petroleum and Exploration Direction in the Qaidam Basin, Northwest China[M]. Lanzhou: Gansu Science and Technology Publishing House, 1993: 212-341.]
- 40 张枝焕,杨藩,李东明,等. 中国新生代咸水湖相烃源岩和原油生物标志物组合特征[J]. 沉积学报, 1998, 16(3): 119-123, 131. [Zhang Zhihuan, Yang Fan, Li Dongming, et al. Biomarker assemblage characteristics of source rocks and associated crude oils in saline lake facies of Cenozoic in China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 16(3): 119-123, 131.]
- 41 宋宁,王铁冠,李美俊. 江苏金湖凹陷古近系奇碳优势和偶碳优势共存的正构烷烃[J]. 沉积学报, 2007, 25(2): 307-313. [Song Ning, Wang Tieguan, Li Meijun. An *n*-alkane coexisting even and odd carbon number predominance of Paleogene in Jinhu sag[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(2): 307-313.]
- 42 Didyk B M, Simoneit B R T, Brassell S C, et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation[J]. Nature, 1978, 272(5650): 216-222.
- 43 van Kaam-Peters H M E, Schouten S, De Leeuw J W, et al. A molecular and carbon isotope biogeochemical study of biomarkers and kero-gen pyrolysates of the Kimmeridge Clay Facies: palaeoenvironmental implications[J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(7/8): 399-422.
- 44 Metzger P, Largeau C, Casadevall E. Lipids and macromolecular lipids of the hydrocarbon-rich microalga *Botryococcus braunii*. Chemical structure and biosynthesis. Geochemical and biotechnological impor-

- tance[M]//Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe/Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. Vienna: Springer, 1991: 1-70.
- 45 Gelpi E, Schneider H, Mann J, et al. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae[J]. *Phytochemistry*, 1970, 9(3): 603-612.
- 46 冯子辉,方伟,王雪,等. 松辽盆地海侵制约油页岩形成的微体古生物和分子化石证据[J]. *中国科学 D 辑:地球科学*, 2009, 39(10):1375-1386. [Feng Zihui, Fang Wei, Wang Xue, et al. Microfossils and molecular records in oil shales of the Songliao Basin and implications for paleo-depositional environment[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2009, 52(10): 1559-1571.]
- 47 Moldowan J M, Fago F J, Lee C Y, et al. Sedimentary 24-n-propylcholestanes, molecular fossils diagnostic of marine algae[J]. *Science*, 1990, 247(4940): 309-312.
- 48 McCaffrey M A, Moldowan J M, Lipton P A, et al. Paleoenvironmental implications of novel C30 steranes in Precambrian to Cenozoic Age petroleum and bitumen [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(1): 529-532.
- 49 侯读杰,黄清华,黄福堂,等. 松辽盆地海侵地层的分子地球化学特征[J]. *石油学报*, 1999, 20(2): 30-34. [Hou Dujie, Huang Qinghua, Huang Futang, et al. The characteristics of molecular geochemistry of marine transgression strata in Songliao Basin[J]. *Acta Petroli Sinica*, 1999, 20(2): 30-34.]
- 50 Brocks J J, Summons R E. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 8: 63-115.
- 51 Fu J M, Sheng G Y, Xu J Y, et al. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 769-779.
- 52 陈笑夜,曹剑,施春华,等. 陆相湖盆海侵地质事件识别及其对烃源岩形成影响[J]. *地质论评*, 2012, 58(5): 901-910. [Chen Xiaoye, Cao Jian, Shi Chunhua, et al. A review on distinguishing of marine transgression in continental basins and its impacts on the formation of hydrocarbon source rocks[J]. *Geological Review*, 2012, 58(5): 901-910.]
- 53 吕炳全,王红罡,胡望水,等. 扬子地块东南古生代上升流沉积相及其与烃源岩的关系[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24(4): 29-35. [Lü Bingquan, Wang Honggang, Hu Wangshui, et al. Relationship between Paleozoic up welling facies and hydrocarbon in southeastern margin Yangtze Block[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2004, 24(4): 29-35.]

Geochemical Characteristics of Hydrocarbon Source Rock and Paleoenvironment Reconstruction in Houjingou Profile of Songliao Basin

CAO HuaiRen^{1,2} HU JianFang¹ XI DangPeng³ PENG PingAn¹ LEI Yan^{1,2}

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

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;

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

Abstract: Different types of source rock of Houjingou profile in Songliao Basin were analyzed in details for understanding the organic geochemical characteristics and the paleoenvironmental significance in Late Cretaceous, which were collected from the upper member 1 of Nenjiang Formation to the lower member 2 of the Nenjiang Formation. The results show that the source of organic matter in the upper member 1 of Nenjiang Formation changed upwardly from hybrids of lake inherent and terrestrial plants to lake endogenous predominance; There were three models in *n*-alkanes, the co-existence between odd-even preference of high carbon number and even-odd preference of low carbon number, odd-even preference of high carbon number, even-odd preference of low carbon number *n*-alkanes, respectively; The concentrations of 24-*n*-propylcholestane, 24-*i*-sopropylcholestane and dinoflagellate-steranes were 0.09 to 8 μg/g, 0 to 2 μg/g, 0 to 0.3 μg/g, respectively, increasing as the buried depth decrease, all of these indicated marine transgression combined with variations of δ¹³C_{org} and C/N values. For the lower member 2 of the Nenjiang Formation, the source of organic matter showed lake inherent and the preservation of organic matter were related with anoxic bottom water and microorganism activities, but the non-marine algae were also contributed to long-chain alkanes; The concentrations of 24-*n*-propyl cholestane, 24-*i*-sopropyl cholestane and dinoflagellate-steranes were 2.8 to 12.5 μg/g, 2.4 to 8.5 μg/g, 0.1 to 0.64 μg/g, respectively. Therefore, the depositional environment of upper member 1 of Nenjiang Formation showed shore lacustrine to transition of shallow lacustrine facies with increasing of marine transgression; The lower member 2 of Nenjiang Formation was turned out to be a semi-deep lake facies to deep lacustrine facies, the concentrations variation of marine algae C₃₀ sterane indicated that marine transgression marched more than once according to irregular fluctuate.

Key words: Songliao Basin; Nenjiang Formation; carbon isotope; *n*-alkanes; C₃₀-sterane