

doi: 10.13745/j.esf.2016.03.028

茂名油页岩沉积有机质特征及古气候意义

曹新星^{1,2}, 宋之光^{1,*}, 李 艳¹, 王 丽¹

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

CAO Xinxing^{1,2}, SONG Zhiguang^{1,*}, LI Yan¹, WANG Li¹

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

CAO Xinxing, SONG Zhiguang, LI Yan, et al. The characteristics of organic matter in Maoming oil shales and their paleoclimate significance. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(3): 243-252

Abstract: The late Eocene to the early Oligocene (about 33.5 Ma) climate transition determined by the marine sediment studies was a global event based on marine sediments during the Paleogene, while there is few researches on the terrestrial sediment records of this climate transition. The Youganwo Formation oil shales from Maoming basin of Guangdong Province, deposited during the late Eocene to the early Oligocene, have been studied in terms of organic matter abundance, hydrocarbon components and the carbon isotopic composition of individual hydrocarbon compounds, and aiming to study the response of terrestrial organic matter to the Eocene-Oligocene transition (EOT) at the low latitude region. The results show that the $\delta^{13}\text{C}$ composition of n-alkanes in the shallower buried sample display a significant positive excursion ranged from -19.1‰ and -25.9‰ with an average of -22.2‰ . By contrast, the $\delta^{13}\text{C}$ composition of n-alkanes in the deeper buried sample is much negative and varied from -23.7‰ and -30.2‰ with averaged at -26.3‰ . The difference between the $\delta^{13}\text{C}$ compositions of corresponding n-alkanes in these two samples vary from 1.5‰ to 8.1‰ with an average deviation of 4.6‰ . This significant shift in the $\delta^{13}\text{C}$ composition of n-alkanes signals that the terrestrial organism(s) at the low latitude land response to the paleoclimate changes which may closely related to the decrease in the concentration of atmospheric CO_2 and the ocean temperature during EOT. Therefore, the discrepancy in the $\delta^{13}\text{C}$ composition of n-alkanes may suggest that there was an significant shift or increase from C_3 plant to C_4 plant at the low altitude continental region of Maoming basin, which resulted in a remarkable change in the $\delta^{13}\text{C}$ composition of sedimentary organic matter; while it is also possible that the positive excursion of organic matter might be due to the decrease in the concentration of atmospheric CO_2 that gives rise to the $\delta^{13}\text{C}$ composition of atmospheric CO_2 . Finally, this primary study suggests that more detailed research on the Maoming oil shale could provide some critical information to a better understanding of low latitude continental paleoclimate changes during EOT.

Key words: Eocene-Oligocene transition; low altitude terrestrial organic matter; carbon isotopic composition of individual hydrocarbon compounds; Maoming oil shale

摘 要: 基于海洋沉积确定的始新世晚期至渐新世早期(约 33.5 Ma)的气候过渡期是新生代全球性气候事件,但长期以来相关的陆相沉积记录研究则比较缺乏。本文对形成于始新世晚期至渐新世早期的茂名油页岩组油页岩样品进行了有机质丰度、烃类组成、单体烃碳同位素组成等分析,以期研究低纬度陆相沉积有机质对

收稿日期:2015-01-09;修回日期:2015-07-29

基金项目:国家自然科学基金团队项目(41321002)

作者简介:曹新星(1989—),女,博士研究生,油气地球化学专业。E-mail:caoxinxing@gig.ac.cn

* 通讯作者简介:宋之光,研究员,博士生导师。E-mail:zsong@gig.ac.cn

古近纪始新世—渐新世气候过渡期(EOT)的响应。研究结果显示,埋藏较浅的上部层位样品正构烷烃碳同位素组成显著正偏,为 -19.1‰ ~ -25.9‰ ,平均值为 -22.2‰ ;而下部层位样品正构烷烃碳同位素组成在 -23.7‰ ~ -30.2‰ ,平均值为 -26.3‰ 。两个样品正构烷烃碳同位素组成之差在 1.5‰ ~ 8.1‰ ,平均值之差为 4.6‰ 。正构烷烃碳同位素组成的显著差异指示了EOT低纬度陆相古气候变化引起的陆相有机质响应,而这种响应与当时大气 CO_2 浓度和海洋温度降低导致的气候和植物群落变化密切相关,即可能存在着 C_3 植物向 C_4 植物的转化、 C_4 植物的迅速增加并最终导致沉积有机质碳同位素组成的变化;也可能是由于大气 CO_2 浓度降低导致的大气 CO_2 碳同位素组成整体正偏的结果。很显然,进一步详细的连续剖面分析将对研究古近纪EOT低纬度陆相古气候变化提供重要科学依据。

关键词:始新世—渐新世气候过渡期;低纬度陆相有机质;单体烃碳同位素组成;茂名油页岩

中图分类号:P593;P534.61 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2016)03-0243-10

0 引言

海洋底栖有孔虫氧同位素证据显示古近纪始新世—渐新世全球气候转化时期(EOT)是海洋气候环境发生快速变化的时期,其代表性的指征有南极冰川的快速形成、大洋碳酸盐补偿深度的迅速加深和深海底栖有孔虫氧同位素的增加,全球气候则从相对温暖的“温室气候”快速转变为一个寒冷的冰期^[1]。导致气候快速变化的起因并不十分清楚,包括大洋洋流体系的改变^[2]、大气 CO_2 浓度的降低^[3]以及太阳辐射变化等^[1]。伴随着南极冰盖的形成,在地球的中高纬度陆地区域也呈现出显著的降温^[4]。相对于较为系统的海相记录研究,有限且零星的陆相沉积记录对EOT气候变化却呈现不同的反应,比如一些陆相记录并未显示与EOT相对应的显著气候变化^[5-6],而另一些记录则显示有约 $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温^[7-8]和更显著的季节性变化^[9]以及区域性的干旱化^[10]。另一方面,陆相沉积记录与海相沉积记录之间的时间匹配性也不是十分的清楚。很显然,研究更多的陆相沉积记录,包括低纬度陆相沉积记录对于更全面的了解始新世—渐新世全球陆相气候变化状态和引起EOT气候变化的原因有重要意义。此外,由于陆相沉积记录的稀少,陆相沉积记录中EOT的主要研究内容和方法大多集中在古哺乳动物化石(牙齿)氧碳同位素分析以及植被的变化上^[11-12],还鲜有研究沉积有机质组成及环境气候意义的报道,特别是低纬度地区。

茂名油页岩油柑窝组是形成于始新世晚期至渐新世早期的富有机质沉积^[13-15],是国内外难得的古近纪始新世—渐新世过渡期(E-O过渡期)低纬度地区的陆相沉积体系,对于研究低纬度地区在EOT的陆相古气候环境变化有重要意义。关于茂名油柑

窝组的时代,前人根据在油页岩中发现的各类化石确定其处于始新世中晚期至渐新世早期^[13],如广东省地质矿产局研究发现油柑窝组油页岩富含爬行类和鱼类化石,其中鱼类化石*Cyprinus maomingensis*(茂名鲤)的时代属始新世中晚期,最迟不超过渐新世初期^[13]。另外,严焕榕等^[14]在沉积相方面的研究表明,茂名盆地在始新世—渐新世($\text{E}_{2.3}\text{y}$)地壳下沉,水域范围扩大,水体稳定,该时期主要为半深湖—深湖相沉积,具备有利于油页岩发育的沉积环境条件。

尽管前人对茂名油页岩形成环境、沉积有机质组成等已做了不少的研究,如傅家谟等^[16]和Bras-sell等^[17]对茂名油页岩生物标志物组成做了较为详细的检测分析,鉴定出丛粒藻烷、4-甲基甾烷、藿烷等生物标志物,并据此探讨了油页岩有机质母源输入特征;于志强等^[18]对茂名油页岩有机质正构烷烃的碳同位素组成进行了分析,发现不同碳数之间的碳同位素变化较大,认为油页岩有机质具有多重来源,但对该油页岩沉积体系所承载的古近纪古气候环境变化、特别是EOT的古气候环境状态缺乏关注。因此,本文对采自茂名盆地油柑窝组油页岩采矿场(如图1)作业面的上下两块新鲜油页岩样品(M-1和M-2)进行了系统的有机地球化学测试分析,以期研究该沉积剖面有机质组成分布特征及其可能代表的EOT陆相古气候响应。

1 样品地质背景

茂名盆地曾是我国重要的油页岩产区,发育了厚达 $20\sim 30\text{ m}$ (最厚达 52.17 m)的富有机质油页岩。茂名油页岩矿区位于茂名盆地的西南缘,矿田呈北西—南东走向,全长 50 km ,南北最大宽度十余 km ^[16]。

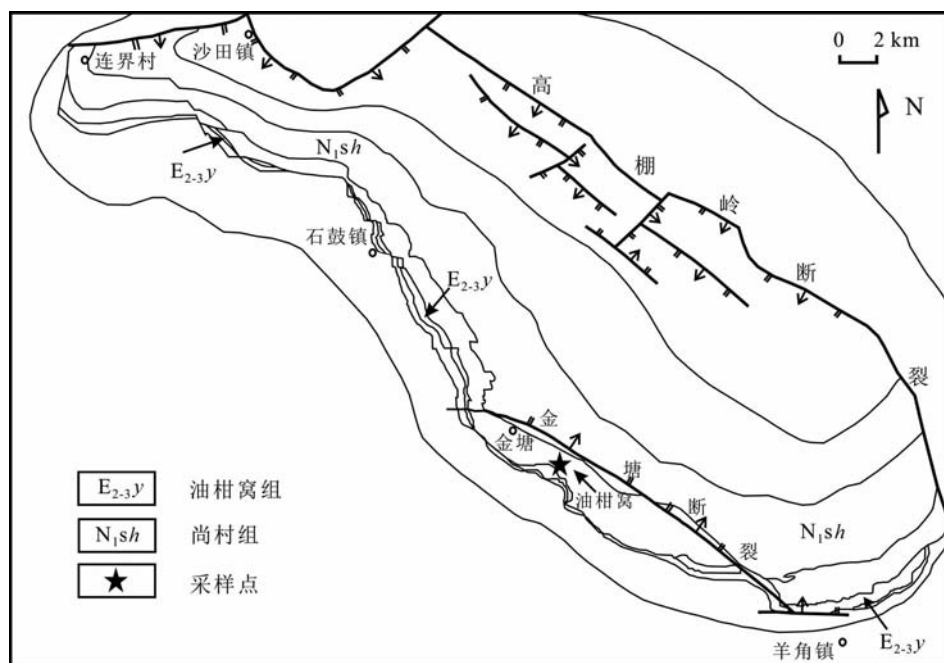


图1 茂名盆地采样点地层图

Fig.1 Stratigraphic map of Maoming oil shale and the sampling location in Maoming basin

茂名盆地为拉张作用下形成的半地堑式断陷盆地,主要发育了油柑窝组和尚村组的油页岩^[17]。油柑窝组发育于始新世晚期至渐新世早期,无地表露头,仅见于露天开采场及矿井,以黑褐色油页岩为主;尚村组油页岩发育于中新世,分布于碧桥、尚村和山口,成岩后长期出露地表^[19-20]。油柑窝组不整合于白垩系红层之上,下部为红色砾岩,中下部变为浅色砂、砾岩,其上为砂泥岩以及炭质页岩夹褐煤层,上部为油页岩^[16];尚村组岩性较为单一,上部为灰白色、褐色泥岩夹褐色油页岩、泥质粉砂岩,中部以含油率低的页岩及油页岩夹钙质粉砂岩和褐煤层,下部为有机质泥岩夹粉砂岩和细砂岩^[20]。油页岩样品为2010年采自正在作业的油柑窝组露天矿坑剖面(茂名油页岩矿已于2012年全部停产,矿坑多被垃圾或水填充)的新鲜样品,两块样品上下相距5 m,上部样品距油页岩顶面约10 m,采样点地理位置示意于图1。

2 实验分析

茂名油页岩样品低温干燥后粉碎至100目,称取20 g左右的粉末样品,用二氯甲烷+甲醇(体积比9:1)混合溶剂索氏抽提72 h;总抽提物先用正己烷沉淀、分离沥青质,除去沥青质的总烃用硅胶和

氧化铝填充层析柱进行族组分离,分别用正己烷、正己烷+二氯甲烷(体积比4:1)混合溶剂、二氯甲烷+甲醇(1:1)混合溶剂淋洗填充柱,依次得到饱和烃、芳烃和非烃组分。饱和烃采用尿素络合法分离为正构烷烃和异构烷烃,分别进行单体碳同位素分析。岩石热解参数通过Rock-Eval 6 Plus型岩石热解仪获得,相关分析参数列于表1。

饱和烃和芳烃气相色谱(GC)分析应用Agilent公司生产7890A型色谱仪,配以氢火焰离子检测器(FID),色谱分离柱为JW-DB-5型30 m×0.25 mm×0.25 μm硅熔毛细柱,注射室和检测器的温度分别为290℃和300℃。采用无分流模式进样,氮气为载气。饱和烃分析时,柱箱初始温度为80℃保持2 min后,以20℃/min的速率升至130℃,再以3℃/min的速率升温至终温290℃并保持20 min。而芳烃分析时,柱箱初始温度为80℃保持2 min后,以4℃/min的速率升温至终温290℃并保持20 min。

饱和烃和芳烃气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析仪器为Thermo GC Ultra Trace-DSQ II质谱仪,离子源为电子轰击源(70 eV),色谱分离柱为JW-DB-5型30 m×0.25 mm×0.25 μm硅熔毛细柱。样品采用无分流模式进样,氮气为载气,气化室温度为290℃,饱和烃和芳烃的升温程序分别与GC一致,质谱扫描范围为50~650 amu。

表 1 茂名油页岩热解参数
Table 1 Pyrolysis data of Maoming oil shales

样品	S ₁ 含量 /(mg·g ⁻¹)	S ₂ 含量 /(mg·g ⁻¹)	S ₃ 含量 /(mg·g ⁻¹)	T _{max} /°C	HI /(mg·g ⁻¹)	OI /(mg·g ⁻¹)	TOC 含量 /%
M-1	0.83	87.32	4.33	426	695	34	12.57
M-2	0.84	71.97	2.94	430	597	24	12.05

注:S₁ 代表可溶烃; S₂ 代表热解烃; S₃ 代表 CO₂; T_{max} 为热解峰温; HI 为氢指数; OI 为氧指数; TOC 含量指残余有机碳含量。

饱和烃单体碳同位素分析所用仪器为英国 GV 公司的 Isoprime 色谱-同位素质谱仪。仪器条件为:JW-DB-5 型 30 m×0.25 mm×0.25 μm 硅熔毛细柱,无分流模式进样,进样室温度为 280 °C,氦气为载气。升温程序与 GC 分析饱和烃一致,同位素测定误差小于 0.5‰。

3 结果

3.1 有机质丰度及组成

两块茂名油页岩样品总有机碳与可溶有机质含量非常接近,TOC 含量分别为 12.57%和 12.05%,可溶有机质含量分别为 0.76%和 0.75%,可溶有机质族组成相对丰度呈沥青质>非烃>饱和烃>芳烃。表 1 列示了两个油页岩样品的岩石热解参数:上部样品(M-1)HI 指数为 695 mg(烃)/g(TOC),OI 指数为 34 mg(烃)/g(TOC),下部样品(M-2)HI 指数为 597 mg(烃)/g(TOC),OI 指数为 24 mg(烃)/g(TOC)。

茂名油页岩饱和烃色谱分析显示,有机质饱和烃呈低碳数前峰群和高碳数后峰群分布模式(图 2),主峰碳分别是 n-C₁₇ 和 n-C₂₇,高碳数后峰群呈绝对优势。后峰群主峰 n-C₂₇ 在色谱图上为绝对优势化合物,M-1 和 M-2 的 Σn-C₂₁⁻/Σn-C₂₂⁺ 比值分别为 0.26 和 0.21;后峰群具有明显的奇碳数优势,CPI 比值分别为 4.67 和 5.30,显示较高的奇偶优势。

3.2 正构烷烃碳同位素组成

单体烃碳同位素组成是区分其有机质母质来源输入特征的关键依据,且能够反映碳循环过程及相应标志物合成时的环境特征^[21]。表 2 显示,茂名油页岩 M-1 中正构烷烃碳同位素组成分布范围为-19.1‰~-25.9‰,平均值为-22.2‰,其中 n-C₂₇ 碳同位素组成最重,为-19.1‰,除了 n-C₃₁ 较为偏负外,其他正构烷烃碳同位素变化范围很窄,为-19.1‰~-23.1‰;下层 M-2 正构烷烃碳同位

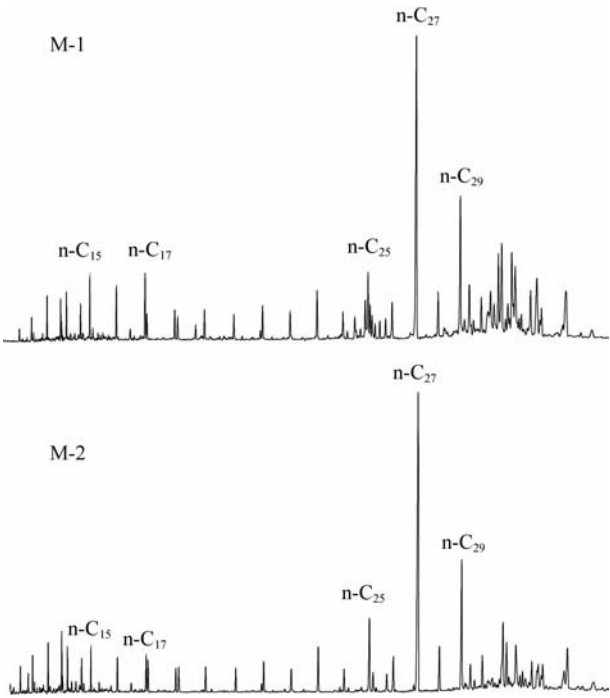


图 2 饱和烃色谱图
Fig. 2 Gas chromatograms of the aliphatic hydrocarbon fractions

素组成分布范围为-23.7‰~-30.1‰,平均值为-26.3‰,其中也以 n-C₂₇ 碳同位素组成最重,为-23.7‰。两个样品正构烷烃碳同位素组成差值为 1.5‰~8.1‰,平均值之差达 4.6‰。

3.3 生物标志物组成及碳同位素组成

茂名油页岩含有较高丰度的甾萜类生物标志物。茂名油页岩两个样品中均检测到降藿烷、藿烷、升藿烷系列化合物(图 3),如:17α(H)-22,29,30-三降藿烷、17β(H),21β(H)-降藿烷、17β(H),21β(H)-藿烷、22R-17α(H),21β(H)-升藿烷、新藿-13(18)烯等。除此之外,M-1 中还检测到了一定丰度的 17β(H),21α(H)-莫烷;M-2 中则检测到一系列甾烷化合物(图 4):C₂₇、C₂₈ 规则甾烷,C₂₈、C₂₉、C₃₀-4α-甲基甾烷,以及 C₃₁ 升藿烯化合物。但 M-1 中规则甾烷相对丰度极低,只鉴定出较低丰度的 C₃₀-4α-甲基甾烷。

表 2 茂名油页岩正构烷烃碳同位素组成
Table 2 n-alkanes carbon isotopic composition of Maoming oil shales

碳数	第一次检测 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$		平行检测 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$		平均值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$		A 与 B 平均值之差 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$
	A	B	A	B	A	B	
n-C ₁₅	-22.3	-25.9	-22.4	-26.1	-22.4	-26.0	3.6
n-C ₁₆	-21.1	-27.7	-21.1	-27.4	-21.1	-27.6	6.5
n-C ₁₇	-20.3	-27.6	-20.3	-27.4	-20.3	-27.5	7.2
n-C ₁₈	-21.9	-30.1	-22.0	-30.1	-22.0	-30.1	8.1
n-C ₁₉	-22.4	-28.2	-22.4	-28.9	-22.4	-28.6	6.2
n-C ₂₀	-22.0	-27.9	-21.9	-28.1	-22.0	-28.0	6.0
n-C ₂₁	-22.9	-27.2	-22.9	-27.4	-22.9	-27.3	4.4
n-C ₂₂	-22.4	-26.1	-22.4	-27.0	-22.4	-26.6	4.2
n-C ₂₃	-22.5	-25.5	-22.5	-25.6	-22.5	-25.6	3.1
n-C ₂₄	-22.5	-25.1	-22.5	-25.2	-22.5	-25.2	2.7
n-C ₂₅	-20.9	-24.7	-20.9	-25.1	-20.9	-24.9	4.0
n-C ₂₆	-21.0	-24.4	-21.1	-24.1	-21.1	-24.3	3.2
n-C ₂₇	-19.1	-23.5	-19.1	-23.9	-19.1	-23.7	4.6
n-C ₂₈	-22.5	-26.8	-22.3	-27.1	-22.4	-27.0	4.6
n-C ₂₉	-23.1	-27.1	-23.2	-27.4	-23.2	-27.3	4.1
n-C ₃₀	-23.2	-27.0	-23.2	-27.4	-23.2	-27.2	4.0
n-C ₃₁	-25.8	-27.5	-26.0	-27.2	-25.9	-27.4	1.5
n-C ₃₂	-22.3	-25.3	-22.6	-25.8	-22.5	-25.5	3.0
n-C ₃₃	—	-28.3	—	-28.1	—	-28.2	—

注:A 代表茂名油页岩上层样品(M-1);B 代表茂名油页岩下层样品(M-2)。

两个样品中姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)丰度相当,其碳同位素组成也接近(表 3),M-1 的 Pr 和 Ph 分别为-25.7‰、-27.2‰,M-2 的 Pr、Ph 分别为-25.4‰、-26.1‰。M-2 中 C_{30-4α} 甲基甾烷的碳同位素组成异常正偏,为-16.4‰,M-1 中甾烷丰度低,无法测其碳同位素组成。

表 3 茂名油页岩异构烷烃碳同位素组成
Table 3 Isoalkane carbon isotopic composition of Maoming oil shales

样品	异构烷烃化合物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$						
	i-Pr	Pr	Ph	$\alpha\beta$ 升藿烷	$\beta\beta$ 藿烷	$\beta\beta$ 升 藿烷	5-C _{30-4α} 甲基甾烷
M-1	-25.0	-25.7	-27.2	-29.2	-28.9	-24.3	
M-2	-27.0	-25.4	-26.1	-34.7	-34.4	-24.9	-16.4

3.4 芳烃化合物组成特征

色谱(GC)和气质联用(GC/MS)分析鉴定显示,茂名油页岩芳烃主要由萘系列化合物组成,如图 5 所示,包括萘、甲基萘、乙基萘、二甲基萘、三甲基萘、四甲基萘;菲系列化合物包括菲、甲基菲、二甲基菲、三甲基菲,其相对丰度较低,在芳烃总离子流图(TIC 图)上不明显;芳烃 TIC 图上还出现由未知化

合物形成的基线隆起(UCM),可能有一定的微生物降解作用发生。

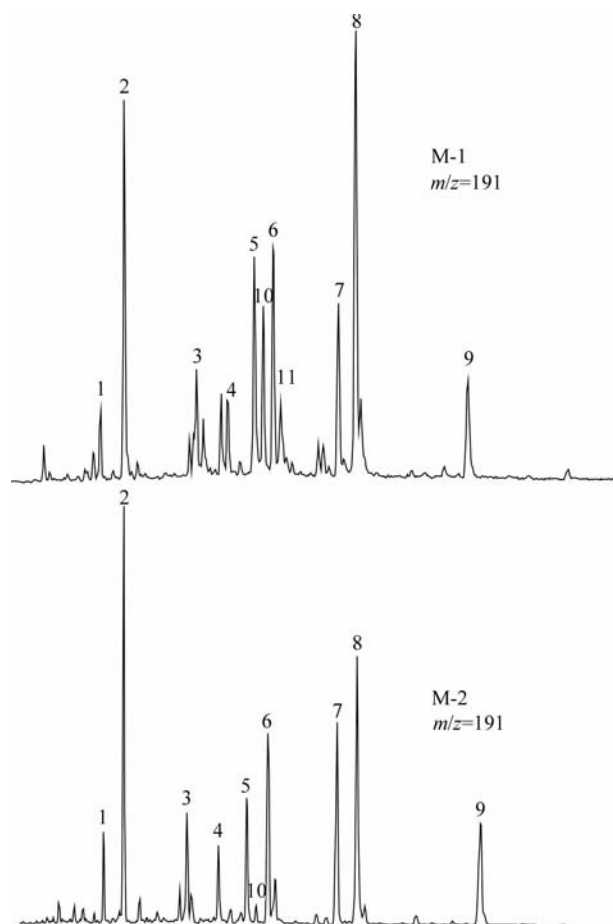
常见的多环芳烃系列化合物包括蒽、芘及蒽烯等在两个样品中均有发现,在 $m/z=133$ 质量色谱图上还检测到一系列从 C₁₁ 至 C₁₆ 低碳数芳基类异戊二烯化合物(如图 6)。

在 M-1 中还鉴定出较高丰度的卡达烯和花侧柏烯等被认为来自陆源高等植物的化合物,以及一系列苯并藿烷。但在 M-2 中只检测到卡达烯,并未发现花侧柏烯和苯并藿烷。此外,仅在茂名油页岩 M-1 的芳香族组分中还检测到了一定丰度的脱羟基维生素 E 化合物(MTTC),有 β -MTTC、 γ -MTTC、 α -MTTC,缺失 δ -MTTC(图 6)。脱羟基维生素 E 化合物参数 α -MTTC/total-MTTC(MTTCI)和 α/γ 比值分别为 0.66 和 3.61。

4 结果讨论

4.1 有机质来源组成变化

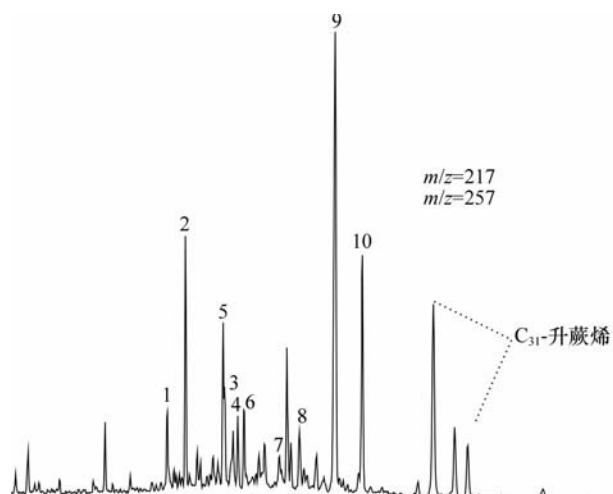
Collister 等^[22]研究认为,C₃ 植物的正构烷烃碳同位素分布范围为-31‰~-39‰,C₄ 植物来源的



1—17 α (H)-22,29,30-三降藿烷; 2—17 β (H)-22,29,30-三降莫烷; 3—17 α (H),21 β (H)-30-降藿烷; 4—17 β (H),21 α (H)-降莫烷; 5—17 α (H),21 β (H)-藿烷; 6—17 β (H),21 β (H)-降藿烷; 7—22R-17 α (H),21 β (H)-升藿烷; 8—17 β (H),21 β (H)-藿烷; 9—17 β (H),21 β (H)-升藿烷; 10—新藿-13(18)烯; 11—17 β (H),21 α (H)-莫烷。

图3 藿烷质量色谱图

Fig. 3 Mass chromatograms of m/z 191 showing the distribution of hopanes



1—C₂₇, 20R- $\beta\alpha\alpha$ -胆甾烷; 2—C₂₇, 20R- $\alpha\alpha\alpha$ -胆甾烷; 3—C₂₈, 20R-24-甲基- $\beta\alpha\alpha$ -胆甾烷; 4—C₂₈, 20R-24-甲基- $\alpha\alpha\alpha$ -胆甾烷; 5—C₂₈, 20R-4 α -甲基- $\alpha\alpha\alpha$ -胆甾烷; 6—C₂₈, 20R-4 β -甲基- $\alpha\alpha\alpha$ -胆甾烷; 7—C₂₉, 20R-4 α -甲基-24-甲基- $\alpha\alpha\alpha$ -胆甾烷; 8—C₂₉, 20R-4 β -甲基-24-甲基- $\alpha\alpha\alpha$ -胆甾烷; 9—C₃₀, 20R-4 α -甲基-24-乙基- $\alpha\alpha\alpha$ -胆甾烷; 10—C₃₀, 20R-4 β -甲基-24-乙基- $\alpha\alpha\alpha$ -胆甾烷。

图4 甾烷质量色谱图(M-2)

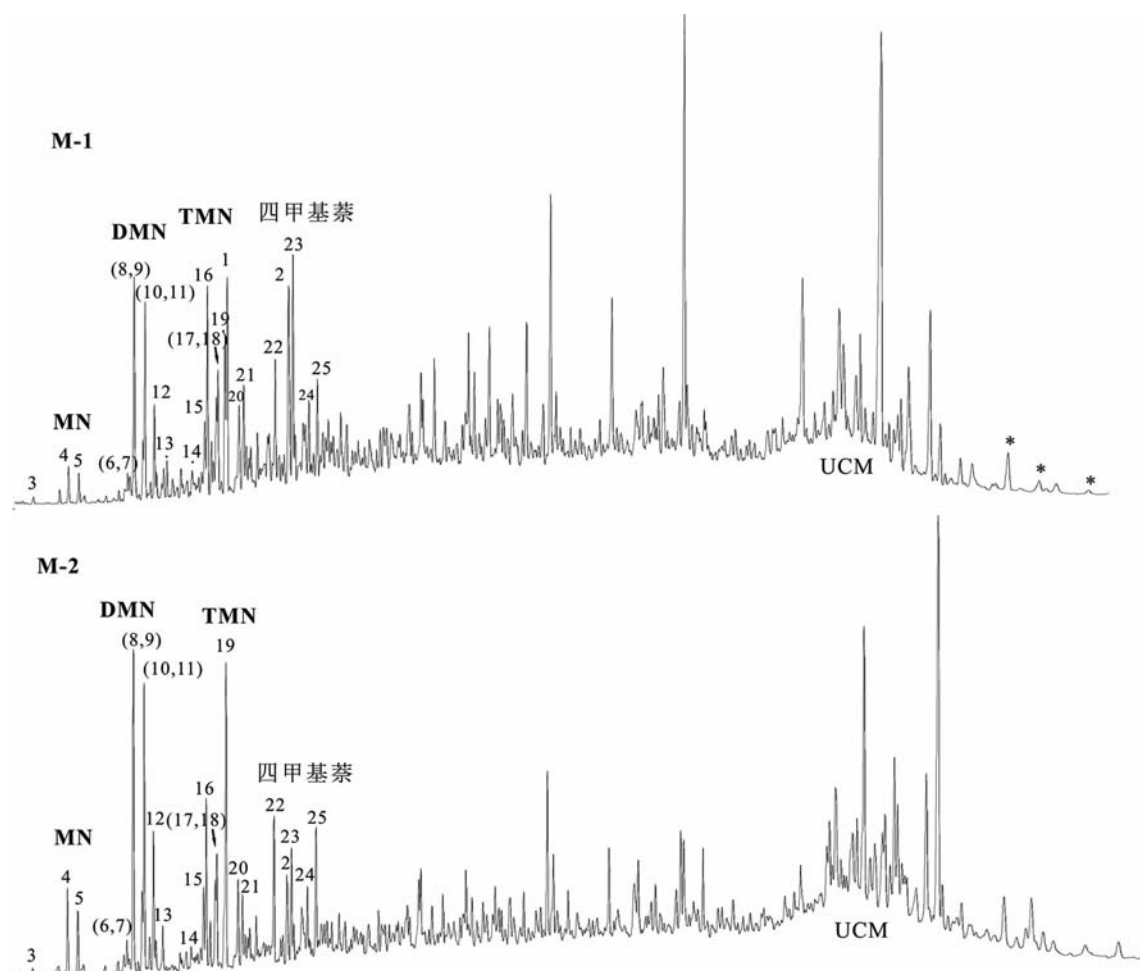
Fig. 4 Mass chromatograms of m/z 217 and m/z 257 showing the distribution of steranes (M-2)

物混合来源输入。

茂名油页岩下部 M-2 中的 C₃₀-4 α -甲基甾烷碳同位素组成偏重,为-16.4‰,这与 Grice 等^[23]在始新世晚期的江汉盆地潜江组岩样中检测到的较高丰度的 4-甲基胆甾烷碳同位素组成(-16.6‰)相近,可以认为是同一来源。4-甲基胆甾烷被认为可能来源于沟鞭藻中的 4-甲基甾醇,也可能来源于甲基营养菌^[23]。然而,甲基营养菌嗜食由甲烷菌产生的轻碳同位素甲烷,因而其脂类中的 $\delta^{13}\text{C}$ 偏轻,不可能形成碳同位素偏重的 4-甲基甾烷^[24-25]。因此, M-2 中较高丰度的 4-甲基甾烷来源于沟鞭藻类。沟鞭藻类在湖泊中快速繁殖会消耗大量的 ^{13}C 并产生 4-甲基甾醇,导致高丰度的 4-甲基甾烷碳同位素组成正偏^[23]。上部层位 M-1 中未检测到规则甾烷,且仅检测到一种丰度很低的 4-甲基甾烷,表明相对于下部层位 M-2 而言,其沉积时期湖泊水体中沟鞭藻类不是很繁盛。

在上部层位样品中还鉴定出较高丰度的卡达烯和花侧柏烯等被认为来自陆源高等植物的化合物,以及一系列苯并藿烷。苯并藿烷被认为是早期成岩阶段产物,主要出现在未成熟的沉积物中^[26-27],且其前身物是 C₃₅-四羟基藿烷,这种藿烷可能直接来源于一些较高等生物体中的四羟基或六羟基藿烷^[28]。

正构烷烃碳同位素分布为-18‰~-25‰,CAM 植物同时利用 C₃ 和 C₄ 光合作途径,其正构烷烃碳同位素分布为-25‰~-27‰。埋藏较浅的 M-1 中正构烷烃碳同位素组成明显偏正,在-23.2‰~-19.1‰,具有 C₄ 植物来源有机质输入特征。埋藏较深的 M-2 中正构烷烃碳同位素组成变化较大且显著负偏(-23.7‰~-30.1‰),正构烷烃碳同位素组成总体上呈现多重来源特征,其正构烷烃的低碳数部分碳同位素偏负,其来源可能是微藻类;中碳数部分碳同位素偏正,指示可能有少量的 C₄ 植物来源有机质加入;高碳数部分碳同位素组成在-28‰左右,介于 C₃ 植物(-31‰~-39‰)和 CAM 植物(-25‰~-27‰)之间,可能由 C₃ 植物和 CAM 植



1—花侧柏烯; 2—卡达烯; 3—萘; 4—2-甲基萘; 5—1-甲基萘; 6—2-乙基萘; 7—1-乙基萘; 8—2,6-二甲基萘; 9—2,7-二甲基萘; 10—1,7-二甲基萘; 11—1,3-二甲基萘; 12—1,5-二甲基萘; 13—1,2-二甲基萘; 14—甲基-乙基萘; 15—1,3,7-三甲基萘; 16—1,3,6-三甲基萘; 17—1,4,6-三甲基萘; 18—2,3,6-三甲基萘; 19—1,2,7-三甲基萘; 20—1,2,5-三甲基萘; 21—1,4,5-三甲基萘; 22—1,3,5,7-四甲基萘; 23—1,3,6,7-四甲基萘; 24—2,3,6,7-四甲基萘; 25—1,2,3,6-四甲基萘; *—苯并藿烷。

图5 芳烃总离子流图

Fig. 5 Total ion chromatograms of the aromatic hydrocarbon fractions

但在下部层位样品中只检测到卡达烯,这表明上部层位样品中陆源高等植物的输入比下部层位样品中多。

4.2 单体烃碳同位素组成变化与 E-O 过渡期

茂名油页岩上下两个层位沉积有机质丰度类型基本相似,但有机质正构烷烃碳同位素组成以及生物标志物之间存在显著差异,相同碳数正构烷烃碳同位素组成偏差在 1.5‰~8.1‰(图 7)。这表明上下两个样品所代表的沉积层位在其沉积时期有机质母质的构成发生了显著变化,而这种变化正好与 E-O 过渡期大气 CO₂ 浓度降低所引起海洋气候环境变化相契合^[29-30]。E-O 过渡期深海钻孔研究表明,碳酸盐碳同位素在这一时期有 1‰的正偏^[31-32],深海碳酸盐碳同位素的正偏显然与大气 CO₂ 碳同

位素的正偏有关。碳同位素正偏可能存在两种解释:一是大气 CO₂ 浓度降低导致大气 CO₂ 碳同位素的整体正偏,进而反映在有机质碳同位素的正偏上;二是大气 CO₂ 浓度降低造成 C₄ 植物增加从而引起有机质碳同位素正偏。

C₄ 与 C₃ 植物的一个重要区别是在大气 CO₂ 浓度($p_{\text{CO}_2}^{\text{atm}}$)较低时,C₄ 植物较 C₃ 植物更有生存优势^[33],而 E-O 过渡期的一个显著标志即大气 CO₂ 浓度的降低^[34-35]。Pearson 等^[3]研究发现, $p_{\text{CO}_2}^{\text{atm}}$ 在始新世晚期开始下降,至渐新世早期降至 750×10^{-6} 左右,即 E-O 过渡期大气 CO₂ 浓度的显著降低,造成湖盆流域 C₄ 植物的增加或繁盛,反映到沉积有机质上,即其碳同位素组成的异常正偏。因此,茂名油页岩上下两块样品碳同位素组成的显著差异可能

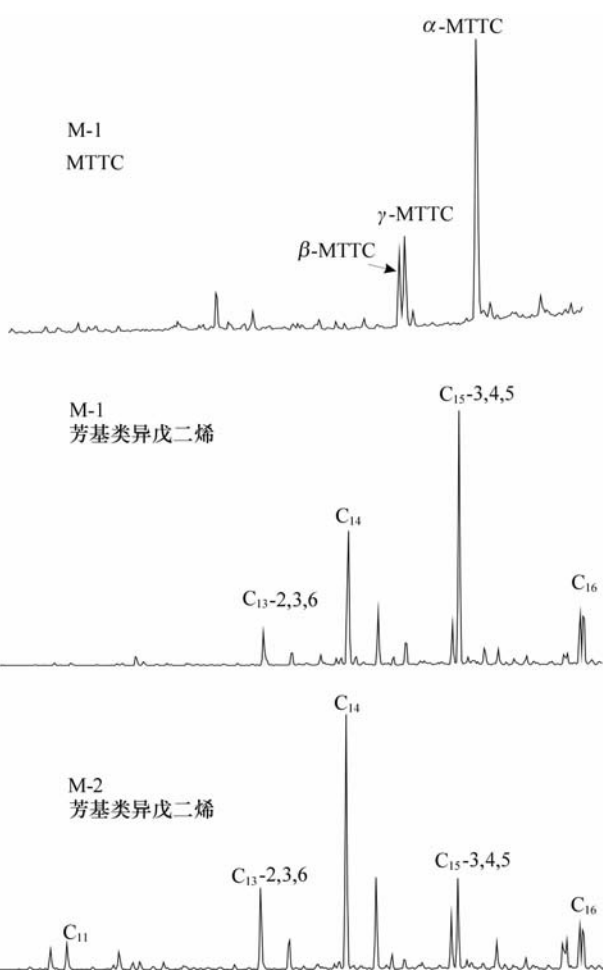


图6 芳基类异戊二烯和MTTC系列化合物
Fig.6 Aryl isoprenoid and MTTC compositions

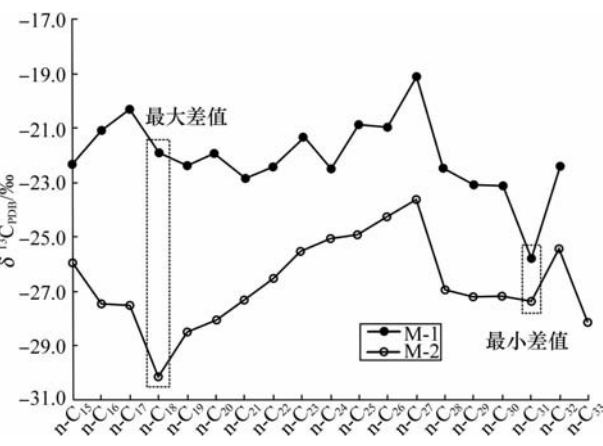


图7 茂名油页岩正构烷烃碳同位素组成的碳数分布模式
Fig.7 $\delta^{13}C$ of n-alkanes changing with carbon number

跟 E-O 过渡期大气 CO₂ 浓度显著降低引起的植物群落构成的变化有关。

但无论哪种情况,上下两个样品正构烷烃碳同位素成分分布差异应指示了处于低纬度地区的茂名

油页岩沉积有机质对 E-O 过渡期气候环境变化的响应。

4.3 E-O 过渡期沉积环境变化

两块油页岩样品中与环境有关的生物标志物也存在显著差异,反映了 E-O 过渡期茂名盆地沉积环境的变化。茂名油页岩浅层样品中仅检测到 C₃₀-4 α -甲基甾烷,而且相对丰度很低;相比之下,较大埋深的油页岩样品中相对丰度较高的规则甾烷、4 α -甲基甾烷系列化合物的检出指示,沉积时的湖泊水体环境更适宜于沟鞭藻类等低等水生生物的繁殖,水生生物具有较高的生产力。下部样品中并没有检测到脱羟基维生素 E,只有丰度较低的芳基类异戊二烯。芳基类异戊二烯最初研究认为是光合绿硫细菌的成岩转变产物,来源于绿硫细菌体内的芳构化类胡萝卜素,指示源岩形成于水体分层的强还原环境^[36]。而李振西等^[37]认为芳基类异戊二烯化合物不仅是高盐、强还原沉积环境的特征性生物标志化合物,同时对微咸水、还原沉积环境也具有指相意义,而较低丰度的芳基类异戊二烯的检出可能指示水体盐度较低和较弱的水体分层^[38]。故下部样品沉积时期应为半咸水的还原沉积环境。

MTTC 化合物组成分布及相关参数被广泛用于指示水体环境的盐度^[39-41],当 MTTCI<0.4、 α/γ <2 时,指示高盐沉积环境;MTTCI>0.7、 α/γ >15 时则指示半咸水-淡水环境,介于之间则为咸水环境^[42]。茂名油页岩样品中 MTTC 化合物组成分布及相关参数在上下两个样品中也存在明显差异。上部样品中检测到完整系列的 MTTC 化合物,其相关参数比值的变化(MTTCI 和 α/γ 比值)表明,此时湖泊水体盐度比下部样品沉积时期显著增高,这反映了 E-O 过渡期湖泊水体快速地咸化。同时上部样品中检测到一定丰度的芳基类异戊二烯,且 C₁₅-3,4,5 芳基类异戊二烯的相对丰度较高,C₁₅-3,4,5/C₁₃-2,3,6 芳基类异戊二烯比值明显大于下部样品。研究表明,C₁₅-3,4,5/C₁₃-2,3,6 芳基类异戊二烯比值与 Ga/C₃₁H 比值具有正相关关系,并认为 C₁₅ 芳基类异戊二烯的生成受控于水体分层或沉积水体的盐度^[43]。这同样佐证了过渡期水体分层、咸化的特征。

综上所述,沉积剖面上下两块油页岩有机化合物及单体烃碳同位素组成的差异大,应反映了茂名盆地所代表的低纬度陆相沉积有机质对 EOT 气候环境变化的响应,对研究始新世-渐新世全球性气候变化有积极意义。

5 结论

茂名油页岩埋深相距约 5 m 的两块样品的 TOC 含量分别为 12.57% 和 12.05%, 可溶有机质含量分别为 0.76% 和 0.75%, HI 指数分别为 695 mg(烃)/g(TOC) 和 597mg(烃)/g(TOC), 但其生物标志物组成及正构烷烃碳同位素组成存在显著差异。指示沟鞭藻输入的 4 α -甲基甾烷在下部样品中较为丰富, 但缺乏(或丰度较低)脱羟基维生素 E 及芳基类异戊二烯化合物; 上部样品仅检测到低丰度的 C₃₀-4 α -甲基甾烷, 同时检出较高丰度的卡达烯、花侧柏烯和苯并藿烷, 表明上部样品中陆源植物输入增加。单体烃碳同位素组成分析显示, 上部样品正构烷烃碳同位素组成为 -19.1‰ ~ -25.9‰, 下部样品在 -23.7‰ ~ -30.2‰, 正构烷烃碳同位素组成相差在 1.5‰ ~ 8.1‰, 平均差值达 4.6‰, 这种碳同位素组成的差异表明上下两块样品的沉积环境及物源区气候条件发生了显著变化, 可能反映了低纬度陆相沉积有机质对 E-O 气候过渡期的响应。过渡期早期(下层 M-2)有机质正构烷烃碳同位素组成偏负, 指示了有机母质中陆生高等植物的输入以 C₃ 植物和 CAM 植物为主的特征; 过渡期晚期(上层 M-1)有机质正构烷烃碳同位素组成显著正偏, 指示了陆生植物母质中 C₄ 植物来源有机质输入显著增加的特征; 同时有机质正构烷烃碳同位素的正偏也可能是 E-O 过渡期大气 CO₂ 浓度降低导致的大气 CO₂ 碳同位素组成的整体正偏在有机质上的反映。显然, 茂名油页岩沉积剖面对研究 E-O 过渡期低纬度陆相气候环境变化有重要意义, 值得进一步深入地研究。

参考文献

- [1] Coxall H K, Wilson P A, Pälike H, et al. Rapid stepwise onset of Antarctic glaciation and deeper calcite compensation in the Pacific Ocean[J]. *Nature*, 2005, 433: 53-57.
- [2] Kennett J P. Cenozoic evolution of Antarctic glaciation, the circum-Antarctic Ocean, and their impact on global paleoceanography[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1977, 82 (27): 3843-3860.
- [3] Pearson P N, Foster G L, Wade B S. Atmospheric carbon dioxide through the Eocene-Oligocene climate transition[J]. *Nature*, 2009, 461: 1110-1113.
- [4] Coxall H K, Pearson P N. The Eocene-Oligocene transition [M]//Williams M, et al. *Deep-Time Perspectives on Climate Change: Marrying the Signal from Computer Models and Biological Proxies*. London: The Micropalaeontological Society, Special Publications, 2007: 357-387.
- [5] Stephen T G, Hooker J J, Collinson M E, et al. Summer temperatures of Late Eocene to Early Oligocene freshwaters [J]. *Geology*, 2005, 33(3): 189-192.
- [6] Kohn M J, Josef J A, Madden R, et al. Climate stability across the Eocene-Oligocene transition, southern Argentina [J]. *Geology*, 2004, 32(7): 621-624.
- [7] Liu Z H, Pagani M, Zinniker D, et al. Global cooling during the Eocene-Oligocene climate transition[J]. *Science*, 2009, 323: 1187-1190.
- [8] Hren M T, Sheldon N D, Grimes S T, et al. Terrestrial cooling in Northern Europe during the Eocene-Oligocene transition[J]. *PNAS*, 2013, 110(19): 7562-7567.
- [9] Eldrett J S, Greenwood D R, Harding I C, et al. Increased seasonality through the Eocene to Oligocene transition in northern high latitudes[J]. *Nature*, 2009, 459: 969-973.
- [10] Dupont-Nivet G, Krijgsman W, Langereis C G, et al. Tibetan plateau aridification linked to global cooling at the Eocene-Oligocene transition[J]. *Nature*, 2007, 445: 635-638.
- [11] Meng J, McKenna M. Faunal turnovers of Palaeogene mammals from the Mongolian Plateau[J]. *Nature*, 1998, 394: 364-367.
- [12] 宋博文. 柴达木盆地北缘早始新世—上新世环境演变及生物群研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2013.
- [13] 南颐, 周国强. 广东省岩石地层[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1996: 177-178.
- [14] 严焕榕, 朱建伟, 李殿超, 等. 茂名盆地金塘矿区油页岩特征及形成条件[J]. *世界地质*, 2006, 25(4): 407-410.
- [15] 金建华. 广东茂名盆地油柑窝组的地质时代[J]. *地质学杂志*, 2008, 32(1): 47-50.
- [16] 傅家谟, 徐芬芳, 陈德玉, 等. 茂名油页岩中生物输入的标志化合物[J]. *地球化学*, 1985(2): 99-113.
- [17] Brassell S C, Eglinton G, Fu J M. Biological marker compounds as indicators of the depositional history of the Maoming oil shale[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(4/5/6): 927-941.
- [18] 于志强, 彭平安, 盛国英, 等. 茂名与江汉第三系油页岩中生物标志物碳同位素研究[J]. *科学通报*, 2000, 45: 2783-2788.
- [19] 郭敏, 周明文, 李瑞, 等. 广东茂名盆地油页岩成矿因素分析[J]. *华南地质与矿产*, 2009, 2: 47-51.
- [20] 李殿超, 朱建伟, 严焕榕, 等. 广东省茂名盆地油页岩的沉积特征及分布规律[J]. *吉林大学学报*, 2006, 36(6): 938-943.
- [21] 贾国东, 彭平安. 有机生物地球化学与晚新生代古全球变化研究[J]. *地学前缘*, 2005, 12(2): 179-187.
- [22] Collister J W, Rieley G, Stern B, et al. Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(6/

- 7): 619-627.
- [23] Grice K, Schouten S, Peters K E, et al. Molecular isotopic characterisation of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29 (5/6/7): 1745-1764.
- [24] Games, L M, Hayes-Robert J M, Gunsalus P. Methane-producing bacteria: Natural fractionations of the stable carbon isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42 (8): 1295-1297.
- [25] Whiticar, M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and fresh-water environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-isotope evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(5): 693-709.
- [26] Hussler G, Albrecht P, Ourisson G. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleum[J]. *Tetrahedron Letters*, 1984, 25(11): 1179-1182.
- [27] 盛国英, 傅家谟, 周中毅, 等. 检出于侏罗系沉积岩的一类新标志化合物: 苯并藿烷[J]. *地球化学*, 1985(1): 75-79.
- [28] Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. Predictive microbial biochemistry: From molecular fossils to prokaryotic membranes[J]. *Trend in Biochemical Sciences*, 1982, 7(7): 236-239.
- [29] Zachos J C, Quinn T M, Salamy K A. High-resolution (10⁴ years) deep-sea foraminiferal stable isotope records of the Eocene-Oligocene climate transition[J]. *Paleoceanography*, 1996, 11(3): 251-266.
- [30] 刘志飞, 拓守廷, 赵泉鸿, 等. 南大西洋深水渐新世初大冰期事件[J]. *科学通报*, 2004, 49(17): 1793-1800.
- [31] Pearson P N, McMillan I K, Wade B S, et al. Extinction and environmental change across the Eocene-Oligocene boundary in Tanzania[J]. *Geology*, 2008, 36(2): 179-182.
- [32] Pusz A E, Thunell R C, Miller K G. Deep water temperature, carbonate ion, and ice volume changes across the Eocene-Oligocene climate transition[J]. *Paleoceanography*, 2011, 26: PA2005.
- [33] 韩家懋, 王国安, 刘东生. C₄ 植物的出现与全球环境变化[J]. *地学前缘*, 2002, 9(1): 233-243
- [34] Pagani M, Zachos J C, Freeman K H, et al. Marked decline in atmospheric carbon dioxide concentrations during the Paleogene[J]. *Science*, 2005, 309: 600-603.
- [35] Huber M, Nof D. The ocean circulation in the southern hemisphere and its climatic impacts in the Eocene[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 231(1/2): 9-28.
- [36] Sunmons R E, Powell T G. Chlorobiaceae in Palaeozoic sea revealed by biological markers isotopes and geology[J]. *Nature*, 1986, 319: 763-765.
- [37] 李振西, 范璞, 李景贵, 等. 芳基类异戊二烯生标在指相上的应用[J]. *沉积学报*, 1998, 16(2): 9-13.
- [38] 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): 1235-1267.
- [39] Sinninghe-Damsté J S, Keely B J, Betts S E, et al. Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: A molecular sedimentary record of palaeosalinity[J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20(8): 1201-1215.
- [40] 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.
- [41] Bechtel A, Gawlick H J, Gratzner R, et al. Molecular indicators of palaeosalinity and depositional environment of small scale basins within carbonate platforms: The late Triassic Hauptdolomite Wiestalstausee section near Hallein[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(1): 92-111.
- [42] 王丽, 宋之光. 松辽盆地嫩江组脱羧基维生素 E 的分布及其地球化学意义[J]. *地球化学*, 2010, 39(5): 469-478.
- [43] 卢鸿, 孙永革, 彭平安. 轮南油田原油中三甲基苯基类异戊二烯化合物的检出及其意义[J]. *高校地质学报*, 2007, 10 (2): 283-289.