

湘西碳沥青若干微量元素地球化学特征

张鹤¹, 王崇敬^{1,2}, 陈健明³, 曹代勇¹

1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083
2. 辽宁工程技术大学矿业学院, 阜新 123000
3. 湖南煤田地质局第二勘探队, 株洲 412003

摘要 为分析碳沥青的微量元素地球化学特征, 采用 Element XR 等离子体质谱分析仪及对选取的碳沥青样品进行测试。结果显示, 碳沥青的微量元素丰度与页岩、围岩差异明显, 其中 V(1039.40 μg/g)、Ni(345.90 μg/g)、Sr(227.67 μg/g) 和 Mo(64.70 μg/g) 显著富集。对以上 4 种元素的赋存和富集模式进行分析, 结果表明: 元素 V 和 Ni 在碳沥青中富集的主要原因包括, 继承了原油微量元素特征、较强的螯合作用和油气演化 3 个方面, 在本身绝对含量不减或微增的情况下, 其他元素和有机质总量的亏损在一定程度上突出了 V 和 Ni 的相对富集; Mo 与 V、Ni 具有相似的赋存和富集机理, Sr 的富集可能与油气运移过程中对地层中 Sr 的溶解和储层热演化过程中的有机质络合作用有关, 但是也可能与 Sr 尚不明确的地球化学行为有关。

关键词 湘西; 碳沥青; 微量元素

中图分类号 P595

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.16.007

Geochemistry of trace elements in the anthraxolite from Xiangxi

ZHANG He¹, WANG Chongjing^{1,2}, CHEN Jianming³, CAO Daiyong¹

1. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing, Beijing 100083, China
2. Liaoning Technical University, College of Mining Engineering, Fuxin 123000, China
3. The Second Prospecting Team, Hunan Coalfield Geology Bureau, Zhuzhou 412003, China

Abstract The Element XR was used to analyze the geochemical characteristics of elements in the anthraxolite. The results show that the element abundance of anthraxolite is apparently different from that in shale and surrounding rock. Furthermore, V(1039.40 μg/g), Ni(345.90 μg/g), Sr(227.67 μg/g) and Mo(64.70 μg/g) have significant enrichment. Analysis of the occurrence and enrichment pattern of the four elements shows that the enrichment of V and Ni in anthraxolite is the comprehensive effect of three aspects, including the trace element characteristics in crude oil, strong chelation and evolution of crude oil. With the absolute content of the element not reduced or even incremental, the loss of other elements and organic matter extrudes the relative enrichment of V and Ni to some extent. Mo shares the similar occurrence and enrichment mechanisms with V and Ni. The concentration of Sr may be related to the dissolution of Sr in the stratum during the migration process of crude oil, and the organic complexation in the heat evolution process of oil in the reservoir, but it may also be related to the unclear geochemical behavior of the element Sr.

Keywords Xiangxi; anthraxolite; trace elements

湖南省湘西州属江南隆起西缘, 区内构造发育, 整体因受东北—西南(NE—SW)向古丈—吉首—凤凰断裂的控制而断裂丰富。碳沥青在古丈复背斜西翼和排碧向斜东翼的寒

武系地层的断裂中广泛分布, 其中以耙榔组、清虚洞组、敖溪组和车夫组地层为最。赋矿断裂近乎直立, 倾角多大于 70°, 对碳沥青矿体的空间展布严格控制; 矿体厚度变化较大, 在

收稿日期: 2015-05-07; 修回日期: 2015-06-25

基金项目: 中国地质调查局资源评价项目(12120113040600)

作者简介: 张鹤, 硕士研究生, 研究方向为非常规能源地质, 电子信箱: zhanghe92@163.com; 曹代勇(通信作者), 教授, 研究方向为构造地质学、能源地质学, 电子信箱: cdy@cumb.edu.cn

引用格式: 张鹤, 王崇敬, 陈健明, 等. 湘西碳沥青若干微量元素地球化学特征[J]. 科技导报, 2015, 33(16): 51-55.

横向和垂向上均呈S型,从2 m到几乎尖灭都有分布;矿体与围岩界限清晰,但矿体中的脉状方解石和石英与矿体互相包裹。碳沥青在当地作为煤的替代品,长期被居民开发利用,至今还有正在规模性开采的矿井。国内学者对于碳沥青成因的研究在早期经历了石煤塑性流动^[1]成因和油藏演化^[2]成因的争论,也有观点认为碳沥青来源于围岩。目前,多数学者认为碳沥青的成矿物质来源于早古生代古油藏^[3,4],而研究区的古油藏与下寒武统牛蹄塘组的黑色页岩、石煤具有亲源关系^[5]。因此,下寒武统黑色页岩和石煤与碳沥青存在着密不可分的关系。尽管前人对碳沥青的成因^[2-4]、特征^[6,7]、赋存规律等已经做了大量有价值的工作,但对于碳沥青的微量元素地球化学特征还没有系统分析。源岩的微量元素特征记录了一定的遗传信息,而碳沥青的特殊微量元素分布模式是其复杂的结果。碳沥青与源岩、围岩的微量元素特征对比,可

以反映碳沥青在形成的过程中所经历的地质作用及不同元素的地球化学行为,是研究碳沥青形成、演化过程的良好信息载体。本研究选取湘西矿井内的质量良好的碳沥青为对象,同时采集牛蹄塘组页岩、石煤及矿脉围岩样品,从碳沥青中若干微量元素的高值特征入手,讨论分析碳沥青形成和演化过程与微量元素富集作用的关系。

1 样品与实验

为保证实验样品的优质性,本次实验针对研究区的碳沥青矿井中的样品。其中结联矿和大塘坡矿曾开采多年,现已停采。万溶江矿目前还在生产当中,碳沥青质量良好、纯正。碳沥青样品代号为T,围岩样代号为WY;页岩和石煤采自下寒武统牛蹄塘组的良好露头,代号分别为Y和S(表1)。

表1 样品清单
Table 1 Sample list

样品编号	采样地	样品编号	采样地	样品编号	采样地	样品编号	采样地
Y1	包脑村	T6	万溶江矿	T2	结联矿	T12-1	万溶江矿
Y2	包脑村	T8	万溶江矿	T3	结联矿	T12-2	万溶江矿
S1	排若	T9	万溶江矿	T4	结联矿	WY1	结联矿
S3	排若	T10-1	万溶江矿	T5	大塘坡矿	WY3	万溶江矿

碳沥青中微量元素分析,首先对样品进行研磨处理至粉末状的预处理,再使用Element XR等离子体质谱分析仪,依照《GB/T 14506.30—2010 硅酸盐岩石化学分析方法》进行测定,共测出微量元素40种。

2 碳沥青微量元素特征与丰度对比

2.1 横向对比

碳沥青样品中检测出的微量元素种类众多(表2),共检出40种,可按丰度分为3类。

表2 微量元素丰度
Table 2 Abundance of trace elements

元素种类	页岩	石煤	碳沥青	围岩	元素种类	页岩	石煤	碳沥青	围岩
Cs	9.50	3.69	0.11	7.64	Li	31.25	22.45	5.88	49.15
Tl	1.05	1.83	0.09	0.81	Y	23.10	24.60	4.09	33.10
Rb	139.50	74.80	3.10	174.00	Er	2.36	2.02	0.30	3.19
Ba	3082.00	27769.00	77.78	806.00	Tm	0.39	0.35	0.04	0.47
W	1.85	1.90	0.45	2.64	Yb	2.53	2.23	0.22	2.91
Th	14.20	6.65	0.15	18.05	Lu	0.36	0.33	0.03	0.41
U	4.84	12.15	0.25	98.27	V	118.15	677.00	1039.40	146.5
La	37.90	40.40	2.23	48.45	Ho	0.76	0.59	0.12	1.13
Ce	68.30	56.40	4.75	93.80	Be	2.79	2.87	0.11	3.00
Pb	21.75	29.65	3.18	14.61	Sc	14.35	7.89	0.44	15.50
Pr	8.52	7.74	0.62	11.53	Cr	83.45	86.70	14.46	117.00
Mo	13.00	80.30	64.70	1.97	Co	14.10	1.45	1.08	12.50
Sr	93.40	103.70	227.67	469.00	Ni	40.90	45.65	345.90	41.15
Nd	31.30	27.15	2.64	44.55	Cu	54.75	38.90	38.35	62.45
Sm	5.76	3.26	0.67	8.37	Zn	71.20	74.70	24.92	72.20
Eu	1.15	0.61	0.22	140	Bi	0.60	0.31	0.06	0.48
Sb	0.88	4.30	0.53	0.56	Ga	19.80	14.65	1.34	21.80
Gd	4.58	2.8	0.69	7.01	Cd	0.56	0.32	0.22	0.29
Tb	0.79	0.48	0.12	1.13	In	0.07	0.02	0.01	0.06
Dy	4.22	2.68	0.64	6.16	Re	0.01	0.05	0.02	0.01

注:数据为各样品平均值。

一类元素的丰度高于 $10 \mu\text{g/g}$, 包括 Ba、Mo、Sr、V、Cr、Ni、Cu、Zn。二类元素的丰度在 $1\sim 10 \mu\text{g/g}$, 包括 Rb、La、Ce、Pb、Nd、Li、Y、Co、Ga; 其他丰度在 $0.01\sim 1 \mu\text{g/g}$ 的元素属于三类元素。不同元素的富集和亏损表现出了它们不同的地球化学特征和习性, 这也是碳沥青复杂成矿演化过程的结果。值得注意的是 V ($1039.40 \mu\text{g/g}$)、Ni ($345.90 \mu\text{g/g}$)、Sr ($227.67 \mu\text{g/g}$) 和 Mo ($64.70 \mu\text{g/g}$) 几种元素较其他元素明显富集, 含量均接近或已经达到次要元素等级, 并以 V 最为显著。

2.2 纵向对比

在明确碳沥青元素丰度的基础上, 针对碳沥青中赋存较多, 丰度大于 $1 \mu\text{g/g}$ 的元素与牛蹄塘组源岩的对应微量元素丰度进行对比, 得到两种分布模式。第一类为碳沥青低值元素, 包括: 1) $Y>S>T$: Rb、Ba、Li、Cu、Ga、Nd; 2) $S\approx Y>T$: La、Ce、Y、Cr、Zn; 3) $S>Y>T$: Pb; 第二类为碳沥青高值元素, 包括: 1) $T>S>Y$: V、Ni、Sr; 2) $S>T>Y$: Mo。两种分布模式反映了碳沥青从油气的生烃成藏到后期热演化和运移过程中两类微量元素不同的地球化学行为。碳沥青低值元素显示出烃源岩生烃之后, 原油在运移及热演化过程中对应元素的流失 (以稀土元素 La、Ce、Nd、Y 的强烈分馏作用为代表), 这体现了一种亏损; 碳沥青高值元素则显示在该过程中对应元素的浓集及对运移通道内指定元素的“抢夺”, 表现了一种富集。

3 V、Ni、Mo、Sr 的赋存和富集

碳沥青是油气演化的终极产物, 其微量元素组成在某种程度上继承了烃源岩和先成油气的微量元素特征。微量元素在烃源岩和原油中的赋存状态不同, 研究区页岩、石煤的微量元素分布决定于古海洋的高有机质产率和缺氧背景^[8]。在沉积物的形成阶段, 金属元素通过与有机化合物的结合完成了微量元素的原始积累。随埋深加大和温度的升高, 在热作用下有机质发生热解-聚合反应, 如 V、Ni、Mo、Hg、Sb、U 等活泼金属一部分发生改造, 随有机质迁移和淋滤; 另一部分则以硫化物或吸附在硫化物表面的形态残存在源岩中。因此在最初的生烃阶段, 元素的化学性质决定了各元素在原油中丰度初始高低。活泼的元素在初始原油中富集, 惰性元素则因难以被迁移和淋滤而滞留在源岩中。

原油中的微量元素赋存方式主要分 3 种: 一是呈分散态在原油中的乳化态水中所含的盐类; 二是悬浮于原油中的极细小的矿物质微粒; 三是与有机化合物或络合物结合的螯合赋存状态。原油的微量元素丰度还受外部成油和运聚环境控制, 以沥青质为主要载体, 在“烃-水-岩”地球化学体系的复杂有机-无机相互作用下, 以金属-卟啉螯合物、有机络合物或吸附态等形式在原油中聚集^[9]。原油中沥青质的含量随成熟度的升高逐渐降低, 碳沥青已进入过成熟的热演化阶段, 族组分相对含量为“饱和烃>芳香烃>非烃>沥青质”, 而微量元素赋存的主要载体是沥青质, 因此原油中大部分微量元素的丰度随着成熟度的升高而降低。

3.1 V 和 Ni 元素

V 和 Ni 属于变价金属元素, 在石油的微量元素组成中占主要地位, 除常规的在石油中的赋存方式, V 和 Ni 能够与生物色素反应, 生成钒卟啉和镍卟啉^[10]。碳沥青中 V 和 Ni 的高丰度继承了先成原油的特征, 表现出相对高值。V、Ni、Co、Mo 相互间的比值常被用来进行油源对比和评价烃源岩的沉积环境。图 1 显示了碳沥青、页岩和石煤中元素 V、Ni 和 Co 之间的丰度比值分布。从图 1(a) 中可以看出碳沥青与页岩的样品点在图幅左下角聚集, 其规律性变化显示出元素 V 和 Ni 相对含量在整个油气系统演化过程中的稳定性, 说明碳沥青与页岩亲缘关系密切。如图 1(b) 所示, 碳沥青样品点聚集在 Ni/Co 的高值区, 页岩样品点聚集在 Ni/Co 的低值区, 而石煤样品点聚集在 $V/(V+Ni)$ 的高值区。三者分立图幅三端, 显示出碳沥青中的不同元素在经历复杂形成与演化过程后所表现出的不同微量元素地球化学特征。碳沥青已经经历了复杂的地质演化过程, 其微量元素特征也有了较大改变, 寻找与 V、Ni 相配合的微量元素油源对比参数比较困难。因此高热演化阶段的“源-矿”对比的可行性和对比指标的选择还需要继续探讨和探索。

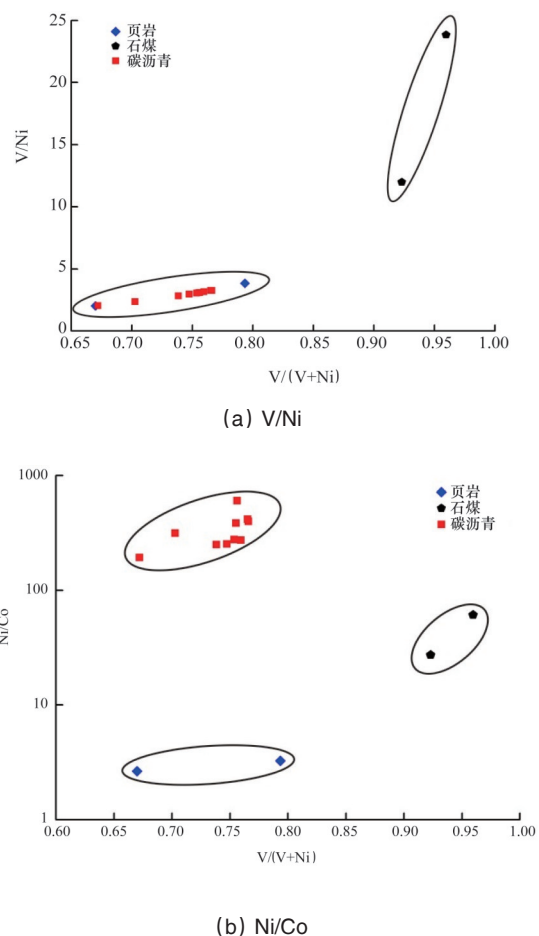


图 1 样品 V、Ni 和 Co 丰度比值分布

Fig. 1 Distribution characteristics of V, Ni and Co

碳沥青 V 和 Ni 的富集源于原油中这两种元素的高值和稳定的赋存状态,研究区 V/Ni 比值为 2.04~3.25,是典型的海相原油^[11],与现今美国、中东及委内瑞拉的原油^[9]及加拿大艾伯特塔沥青具有相似特征。通过源岩、现今原油和碳沥青的对比可以看出,在这一系列的有机质及热演化过程结束后,V 和 Ni 相对含量并没有大幅度改变。由此可以推断,随烃源岩生烃进入到油气中的 V 和 Ni,通过形成有机络合物或螯合物等多种方式,以卟啉为主要形式在原油中稳定赋存^[12]。原油运移过程中,以乳状水溶液和矿物颗粒形式存在的微量元素很容易丢失。同时,当其他元素受地层滤失时,V 和 Ni 发生微量或不发生元素流失,甚至可能会选择性“刮带”运移通道内的部分元素(如 V 和 Ni 等),导致元素的相对富集。另外,热作用对微量元素的丰度有一定影响,但对 V 和 Ni 的影响甚微^[13]。随着湘西地区油气系统的演化,原油二次运移结束,在热作用的影响下原油进入较高的热演化阶段,并向干气阶段发展,轻重质的分异使储层中残存的有机质总量大幅减少,但轻质分子的逸散不会减少 V 和 Ni 的绝对含量反而会使二者相对浓集。

元素 V 和 Ni 在碳沥青中的富集原因包括继承先成原油微量元素特征、原油热演化作用及较强的螯合作用。在本身绝对含量不减或微增的情况下,其他元素和有机质总量的亏

损在一定程度上突出了 V 和 Ni 的相对富集。

3.2 Mo 元素

Mo 在原始海洋中通常以 MoO_4^{2-} 的 +6 价氧化态存在^[14],在工作区早寒武世的缺氧环境中,在有机质的催化下,形成多硫钼酸盐或者 Fe-Mo-S 的簇状无机复合体而富集沉积^[15],Mo 的析出量随还原强度的加大而增多。本区页岩与石煤的 Mo 丰度均较高,均值分别达到 13、80.3 $\mu\text{g/g}$,石煤中 Mo 含量的高值特征可能与低等生物对 Mo 的富集的积极作用有关^[16],碳沥青的 Mo 含量介于二者之间为 64.7 $\mu\text{g/g}$,都远大于围岩的含量。虽然 Mo 与 V, Ni 同属变价金属元素,但在页岩、石煤和碳沥青三者之间却表现出不同的地球化学分布模式。

图 2 显示碳沥青与页岩的 V、Ni 丰度与 Mo 丰度基本成线性相关,而石煤样品点则自成体系于页岩和碳沥青的拟合线之外,表现出“高 Mo 低 V、Ni”的特征。Mo 在石煤中多以硫钼酸盐或无机复合体的形式赋存,在热成烃过程中难以随有机质迁移,大量滞留于石煤层中;在页岩中,Mo 的赋存方式与 V 和 Ni 类似,+2 价的低价离子易与卟啉结合形成稳定且方便运移的络合物,页岩中的 Mo 随生烃而流失。加之图 1(a)和图 2(a)的良好对应关系,可以推断碳沥青中的 Mo 拥有与 V 和 Ni 相似的赋存及富集机理。

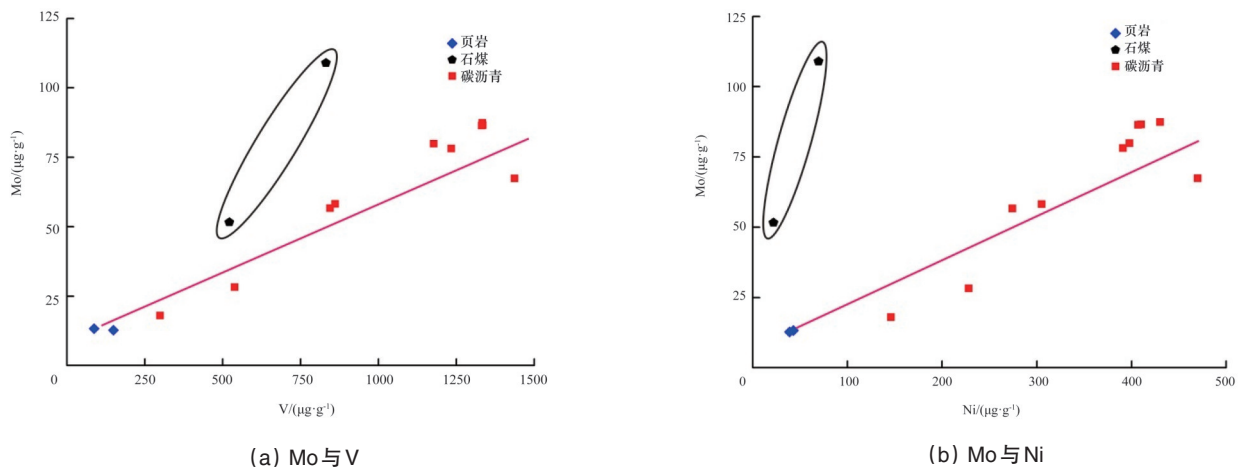


图 2 样品的 Mo 与 V、Ni 丰度关系

Fig. 2 Relationship among Mo, V and Ni abundance

3.3 Sr 元素

Sr 属于碱土金属元素,具有 4 种稳定同位素,而 ^{87}Sr 和 ^{86}Sr 与 ^{87}Rb 的联合使用已经被成熟地应用于地质体定年研究。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 还常用来对古沉积环境进行系统分析,也有学者尝试用 Sr/Ba 比反应古盐度及沉积环境^[17],利用 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 间的比值也可以研究岩溶水的变化规律^[18],但是对于 Sr 在随原油的生成和在原油中的赋存方式很少有学者论及。在地下水中 Sr 以 +2 价的形式存在,主要源于水对围岩的淋滤作用。研究区下寒武统烃源岩生烃向上运移,油气经历的地层均为

海相碳酸盐岩,Sr 丰度高于页岩、石煤,且随沉积时代水深的加大有缓慢增加的趋势^[19]。

在油气运移过程中,原油溶解地层中的 Sr 造成富集,并在后期储层热演化过程中与有机质络合成稳定化合物存在于碳沥青中。虽然在碳沥青中 Sr 与 V、Ni 和 Mo 均属于富集元素,但样品中 Sr 的丰度与三者无明显线性关系,其在碳沥青形成过程的“生烃—运移—演化”等一系列发展过程中的地球化学行为还不明确,因此对于 Sr 在碳沥青中的赋存和富集机理仍需进一步研究。

4 结论

1) 碳沥青微量元素丰度与页岩、围岩区分明显,微量元素在纵向和横向中 V (1039.40 $\mu\text{g/g}$)、Ni (345.90 $\mu\text{g/g}$)、Sr (227.67 $\mu\text{g/g}$) 和 Mo (64.70 $\mu\text{g/g}$) 明显富集。

2) 元素 V 和 Ni 在碳沥青中的富集原因包括继承先成原油微量元素特征、原油热演化作用以及较强的螯合作用。在本身绝对含量不减或微增的情况下,其他元素和有机质总量的亏损在一定程度上突出了 V 和 Ni 的相对富集。

3) Mo 和 V、Ni 具有相似的赋存和富集机理,Sr 的富集可能与油气运移过程中对地层中 Sr 的溶解和储层热演化过程中的有机质络合作用有关,但是也可能与 Sr 尚不明确的地球化学行为有关。

参考文献 (References)

- [1] 朱建国. 湖南碳沥青煤成因探讨[J]. 煤田地质与勘探, 1981, 10(28): 26-29.
Zhu Jianguo. Genesis of anthraxolite in Hunan Province[J]. Coal Geology & Exploration, 1981, 10(28): 26-29.
- [2] 童玉明. 从多因复成再造富集型黄材碳沥青矿看湖南早古生代油气前景[J]. 大地质构造与成矿学, 1985, 4(2): 1-7.
Tong Yuming. Hydrocarbon prospects of Early Palaeozoic in Hunan Province from Huangcai polygenetic reconstruction enrichment type anthraxolite[J]. Geotectonica et Metallogenia, 1985, 4(2): 1-7.
- [3] 徐伟民. 浙西及皖南的碳沥青和油气关系[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1991, 15(3): 8-14.
Xu Weiming. Relationship between anthraxolite generation of oil and gas in western Zhejiang and southern Anhui[J]. Journal of the University of Petroleum: Natural Science Edition, 1991, 15(3): 8-14.
- [4] 王崇敬, 曹代勇, 陈健明, 等. 聚集型高演化天然固体沥青成因——以湘西脉状碳沥青为例[J]. 科技导报, 2014, 32(24): 40-45.
Wang Chongjing, Cao Daiyong, Chen Jianming, et al. Formation mechanism of aggregated type natural bitumen with high evolution degree: With vein anthraxolite in Xiangxi as an instance[J]. Science and Technology Review, 2014, 32(24): 40-45.
- [5] 金强, 田海芹, 戴俊生. 微量元素组成在固体沥青-源岩对比中的应用[J]. 石油实验地质, 2001, 23(3): 285-290.
Jin Qiang, Tian Haiqin, Dai Junsheng. Application of microelement composition to the correlation of solid bitumen with source rocks[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2001, 23(3): 285-290.
- [6] 王元祯, 唐少凡. 我国南方煤化沥青与石煤的碳同位素研究[J]. 石油与天然气地质, 1986, 9(2): 192-196.
Wang Yuanzhen, Tang Shaofan. Study of carbon isotope of anthraxolite and bone coal in south China[J]. Oil & Gas Geology, 1986, 9(2): 192-196.
- [7] 曹代勇, 朱学申, 邓觉梅, 等. 湘西北万溶江矿碳沥青特征分析及其地质意义[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(1): 110-112.
Cao Daiyong, Zhu Xueshen, Deng Juemei, et al. Analysis on Features of anthraxolite from northwestern Hunan Wanrongjiang Mine and geological meaning[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(1): 110-112.
- [8] 吴朝东, 储著银. 黑色页岩微量元素形态分析及地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(1): 15-20.
Wu Chaodong, Chu Zhuoyin. Sequential extraction of trace elements and the geological significance of fractions in black shales, west Hunan and east Guizhou[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2001, 20(1): 15-20.
- [9] 曹剑, 吴明, 王绪龙, 等. 油源对比微量元素地球化学研究进展田[J]. 地球科学进展, 2012, 27(9): 925-936.
Cao Jian, Wu Ming, Wang Xulong, et al. Advances in research of using trace elements of crude oil in oil-source correlation [J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(9): 925-936.
- [10] 李广之, 胡斌, 邓天龙, 等. 微量元素 V 和 Ni 的油气地质意义[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(1): 13-17.
Li Guangzhi, Hu Bin, Deng Tianlong, et al. Petroleum geological significance of microelements V and Ni[J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(1): 13-17.
- [11] 徐正球, 邓平. 干酪根和原油中的微量元素研究及其在油气勘探中的应用[M]//中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室研究年报. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1993: 186-193.
Xu Zhengqiu, Deng Ping. Trace elements in kerogen and crude oil: Implication for petroleum exploration[M]//Annual Report of State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 1993: 189-198.
- [12] 李扬, 朱建华, 武本成, 等. 格尔木混合原油中金属元素的赋存状态研究[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(1): 1-4.
Li Yang, Zhu Jianhua, Wu Bencheng, et al. Study on the occurrence state of metallic elements in Geermu mixed crude oil[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2009, 31(1): 1-4.
- [13] Lewan M D, Maynard J B. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46: 2547-2560.
- [14] Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(11/12): 1735-1750.
- [15] 李薇薇, 唐跃刚, 邓秀杰, 等. 湖南辰溪高有机硫煤的微量元素特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(7): 1227-1233.
Li Weiwei, Tang Yuegang, Deng Xiujie, et al. Geochemistry of the trace elements in the high-organic-sulfur coals from Chenxi coalfield [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(7): 1227-1233.
- [16] 张爱云, 武人茂, 郭丽娜. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
Zhang Aiyun, Wu Renmao, Guo Lina. Marine black shale formation geochemistry and mineralization significance[M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [17] 史忠生, 陈开远, 史军, 等. 运用锶钡比判定沉积环境的可行性分析[J]. 断块油气田, 2003, 10(2): 12-16.
Shi Zhongsheng, Chen Kaiyuan, Shi Jun, et al. Feasibility analysis of the application of the ratio of strontium to barium on the identifying sedimentary environment[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2003, 10(2): 12-16.
- [18] 刘昊年, 黄思静, 胡作维, 等. 锶同位素在沉积学中的研究与进展[J]. 岩性油气藏, 2007, 19(3): 60-65.
Liu Haonian, Huang Sijing, Hu Zuowei, et al. Advances of strontium isotope in sedimentology[J]. Lithologic Reservoirs, 2007, 19(3): 60-65.
- [19] 迟清华, 鄯明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
Chi Qinghua, Yan Mingcai. Element abundance data handbook of applied geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007.

(编辑 田恬)