

咸水湖盆沉积物原始有机碳定量恢复的新方法——以青海湖布哈河口区沉积物为例*

王昌勇¹, 孟祥豪^{1**}, 魏亚琼¹, 王磊¹, 刘文武², 郑荣才¹

(1: 成都理工大学沉积地质研究院油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610059)

(2: 宜宾学院化学学院, 宜宾 644000)

摘要: 烃源岩中原始有机碳(TOC)总量的恢复是烃源岩评价的重点和难点, 以青海湖西北部的布哈河口区沉积物为研究对象, 探讨一种全新的利用沉积物中硼元素含量对原始 TOC 含量进行恢复的方法. 布哈河口区沉积物主要为泥、粉砂、细砂及其过渡类型, 黏土矿物含量总体较低, 沉积物中干酪根类型主要为 II₁ 和 II₂ 型, 有机质大部分来自陆源生物, 少量来自水生生物. 布哈河口区沉积物中 TOC 含量介于 0.02%~4.29% 之间, 其中半深湖及前三角洲环境 TOC 含量总体较高. 有机质对部分微量元素有明显的富集作用, 沉积物中 TOC 含量与硼、钪、钴、镍、锌、镓、铷、铯、铅及铀等微量元素存在明显相关性. 有机质对微量元素的富集能力和强度受沉积物和水体接触时间控制, 因此微量元素与 TOC 含量的相关性在不同沉积环境存在明显差异: 在河流、三角洲平原、前三角洲、浅湖及半深湖沉积区较高, 而在滨湖区较低. 硼元素对 TOC 含量变化的反映最灵敏, 即便是在间歇暴露的滨湖沉积中硼含量与 TOC 含量呈明显的正相关性, 因此硼可以作为反映烃源岩原始 TOC 含量的有效指标. 根据布哈河口区沉积物中硼含量与 TOC 含量之间极好的线性相关性, 建立了利用烃源岩中的硼含量对原始 TOC 含量进行定量计算的公式, 该公式主要适用于陆相微咸水、半咸水及咸水环境泥质岩类原始 TOC 总量的恢复.

关键词: 有机碳恢复; 硼元素; 咸水湖; 布哈河口; 青海湖; 沉积物

A new method of reconstruction of original total organic carbon for sediments in salt water lakes—A case study on modern sediments in Buha River estuary, Lake Qinghai

WANG Changyong¹, MENG Xianghao^{1**}, WEI Yaqiong¹, WANG Lei¹, LIU Wenu² & ZHENG Rongcai¹

(1: State Key Laboratory for Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Sedimentary Geology Institute, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, P.R.China)

(2: School of Chemistry and Chemical Engineering, Yibin College, Yibin 644000, P.R.China)

Abstract: Reconstruction of original total organic carbon (TOC) in source rocks is the key and difficult point of hydrocarbon source rock evaluation. The paper focuses on the sediments of Buha River estuary in the northwest of Lake Qinghai, and a new method of original TOC reconstruction via boron element in sediments was discussed. The sediments of Buha River estuary sediments are mainly made of mud, silt, fine sand and transitional type composition. The sediments are generally have low clay mineral content. The main types of kerogen in the sediments were II₁ and II₂, and most of organic matter come from terrigenous organisms while a small quantity of organic matter come from aquatic organisms. TOC in Buha River estuary sediments is in the range of 0.02% to 4.29%. TOC in the sediments of semi-deep lake and prodelta is usually higher than that in other environmental sediments. Organic matter has a significant effect on the enrichment of some trace elements. There is a significant positive correlation between the trace element concentration and TOC content in the sediments, the trace elements include boron, cobalt, nickel, zinc, gallium, rubidium, cesium, lead and uranium. The enrichment ability and intensity of organic matter to trace elements are controlled by the contact time of sediment and water, and so the correlation between trace element and TOC has obvious difference in

* 国家自然科学基金项目(41302088)资助. 2016-12-29 收稿; 2017-05-31 收修改稿. 王昌勇(1981~), 男, 博士, 副教授; E-mail: wangchangyong09@cdut.cn.

** 通信作者; E-mail: mxh@cdut.edu.cn.

different sedimentary environment. TOC is higher in sediments of fluvial, delta plain, prodelta, shallow lake and semi-deep lake environment, while it is lower in sediments of lakeshore environment. Boron was the most sensitive to the variation of organic carbon content, and the content of boron in the sediments of intermittent exposure environment like lakeshore is also showed a significant positive correlation with TOC. Boron is an effective index that can reflect original organic carbon content of the hydrocarbon source rocks. According to the excellent linear relationship between the boron concentration and TOC in the sediments of Buha River estuary, a formula for the quantitative calculation of the original organic carbon content via the content of boron in the source rock was established. The formula is suitable for the reconstruction of the original total organic carbon in the terrestrial brackish water and salt water of environment.

Keywords: Organic carbon reconstruction; boron; salt water lake; Buha River estuary; Lake Qinghai; sediments

沉积岩中总有机碳含量(TOC)是烃源岩评价的重要指标^[1],但由于成岩作用和有机质热演化与排烃过程中导致的岩石质量变化,导致烃源岩中残余有机碳含量(TOC_r)低于沉积物中原始有机碳(TOC_o)总量^[2],即现今沉积岩中 TOC_r含量已经不能真实反映烃源岩的原始生烃潜力,因此,沉积岩中 TOC_o的恢复对烃源岩评价非常重要.目前 TOC_o总量的恢复主要采用模拟实验的有机地球化学方法^[3-9],该方法来源于烃源岩评价的生烃动力学方法^[10],以研究烃源岩中有机质在高压作用下的受热过程为主,根据模拟实验中产生烃类的数量、成分、碳同位素变化等研究有机质与受热时间、受热温度的关系^[11],预测烃源岩不同演化阶段的实际生烃量^[12].各类烃源岩的热模拟实验^[13-22]实验条件存在差异,分为密闭体系和开放体系、加水热解和干法热解、恒温热解和恒速升温热解等类型^[23].所有模拟实验结果均表明有机质类型越好,在热演化过程中的减碳效应最为明显,有机碳恢复系数最大,但在相同热演化程度条件下,同类型有机质恢复系数仍然存在较大争议,特别是在开放体系下有机碳恢复系数明显较封闭体系下高^[12,24-26],另外由于不同沉积岩中有机质类型、丰度及成熟度的不同,以及烃源岩中有机质的排烃效率存在极大差异^[27-29],从而导致 TOC_o恢复系数出现不同程度的偏差^[2].同时,现有模拟实验方法对 TOC_o含量进行恢复的过程较为复杂,因此,寻求一种简易的 TOC_o恢复方法是很多学者的共同目标. Lyons 等^[30]发现静海沉积物中 TOC_o与 Mo/Al 比值存在明显相关性,表明元素或元素比值可作为 TOC_o含量的潜在指标,但熊国庆等^[31]利用 Mo/Al 比值对藏南白垩系海相泥页岩 TOC_o含量进行估算后认为,其恢复结果较传统方法略偏大,因此利用 Mo/Al 比值恢复烃源岩 TOC_o的有效性仍需斟酌.本次研究发现,现代咸水湖河口区沉积物中 TOC_o总量与某些微量元素含量存在良好相关性,特别是硼元素在不同沉积环境条件下均与 TOC 含量呈明显正相关性,显示其在烃源岩 TOC_o恢复上具有很好的应用前景.

1 样品采集与分析测试

样品采自青海省境内的青海湖(36°32′~37°14′N, 99°36′~100°46′E),该湖形成于新近纪^[32],是我国内陆最大的咸水湖,湖区周缘发育 40 条大小河流,其中布哈河最大,提供了青海湖入湖径流总量的 67%^[33-34].布哈河口区(36°55′~37°02′N, 99°50′~99°55′E)位于青海湖西北部,布哈河携带大量的泥沙分别在鸟岛两侧入湖处形成南、北两个三角洲(图 1).共采集青海湖表层沉积物样品 67 件,其中包括鸟岛南部的滨湖沉积物 16 件、浅湖沉积物 13 件、半深湖沉积物 5 件、南布哈河前三三角洲沉积物 15 件、北布哈河三角洲平原沉积物 17 件、布哈河道沉积物 1 件(图 1),并现场同步测量了沉积物上覆的底层水体盐度(底水),测量结果表明底层水体盐度变化范围较大,介于 0.74‰~18.03‰之间,囊括了从河道区至半深湖区的淡水、微咸水、半咸水及咸水环境,具有很好的代表性.所获样品在室内剔除新鲜植物体后先经自然风干,为了将水分排干,选择在 102℃ 较高的温度条件下对样品烘干处理,这一温度对有机质总量不会有明显影响.处理后的 67 件样品全部进行全岩 X 衍射、有机碳总量及微量元素分析,并随机选取不同沉积环境的 20 件样品磨制普通薄片及显微镜下鉴定分析,对 10 件样品进行干酪根类型及其显微组分鉴定,并对鄂尔多斯盆地延长组 6 件烃源岩样品硼含量、TOC 总量、镜质体 Ro、干酪根类型及其显微组分等进行了分析.其中,X-衍射分析在四川大学进行,仪器为理学 DMAX-3C 衍射仪,CuKα,Ni 滤光;镜质体 Ro、干酪根类型及其显微组分鉴定在四川省煤田地质局实验室进行;硼元素含量在中国地质科学院矿产综合利用研究所分析测试中心分析,仪器为 Opima5300V 电感

耦合等离子体光谱仪; 钪、钴、镍、锌、镓、铷、铯、铅和铀等元素含量在成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室分析, 仪器为 Agilent 7700 ICP-MS; TOC 含量在成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室分析, 仪器为 LECO-CS230 碳硫分析仪, 分析流程见文献[35].

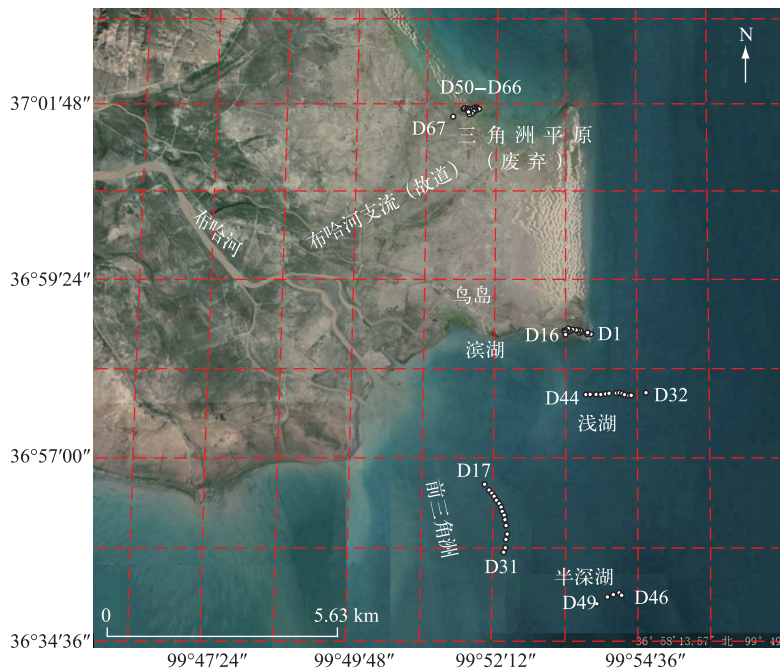


图 1 采样点位置(底图来源于 Google 地图)

Fig.1 Location of the sampling points(Base on the map of Google Earth)

2 沉积物组分特征

布哈河口区沉积物类型较多, 其中: 滨湖沉积物, 主要为石英、长石粉-细砂, 少量碳酸盐岩岩屑, 多呈次棱角状-一次圆状, 含少量破碎的介形虫壳瓣(图 2A); 前三角洲沉积物, 以较高的泥质含量为特征, 含少量石英和长石粉砂等碎屑及介形虫壳瓣(图 2B); 浅湖沉积物, 主要为泥质和石英、长石粉砂, 少量石英细砂、碳酸盐岩及石英岩岩屑, 磨圆较差(图 2C), 常含有较多介形虫壳瓣(图 2D); 半深湖沉积物, 以较高的有机质含量为特征, 含少量石英、长石粉砂碎屑和介形虫壳瓣(图 2E); 三角洲平原分流河道沉积物, 主要由次圆状的石英、长石细砂组成, 有机质含量较低(图 2F), 而分流间洼地则主要为含石英、长石粉砂的泥质沉积物(图 2G), 有机质含量相对较高; 河道侧翼沉积物主要为泥质和石英、长石细砂及碳酸盐岩岩屑等, 碎屑磨圆度差异很大, 棱角状-一次圆状均有分布(图 2H). 从总体上看, 三角洲平原分流河道、滨湖及浅湖环境沉积物中砂质含量最高, 而前三角洲及半深湖环境沉积物中泥质含量最高; 介形虫壳瓣仅发育在湖泊相沉积物中, 以浅湖沉积物中最丰富, 保存最完整, 而滨湖沉积物中介形虫壳瓣多呈破碎状.

全岩 X-衍射分析结果进一步表明, 布哈河口区沉积物主要由黏土、石英、长石、方解石和白云石等矿物组成, 部分样品中含少量黄铁矿、沸石及文石等, 其中前三角洲及半深湖环境样品主要为泥质沉积物, 黏土矿物含量相对较高, 大部分样品含量超过 25%, 最高 36%(表 1), 半深湖沉积区的样品还以较高的文石含量为另一特征. 总体看来, 布哈河口区沉积物囊括了泥、粉砂、细砂等不同粒径范围的陆源碎屑, 可视作泥岩、粉砂质泥岩、泥质粉砂岩及粉砂岩等岩石类型的代表, 其中前三角洲及半深湖沉积物在矿物成分上与很多古代地层中的泥、页岩物质组分相似, 完全可以类比.

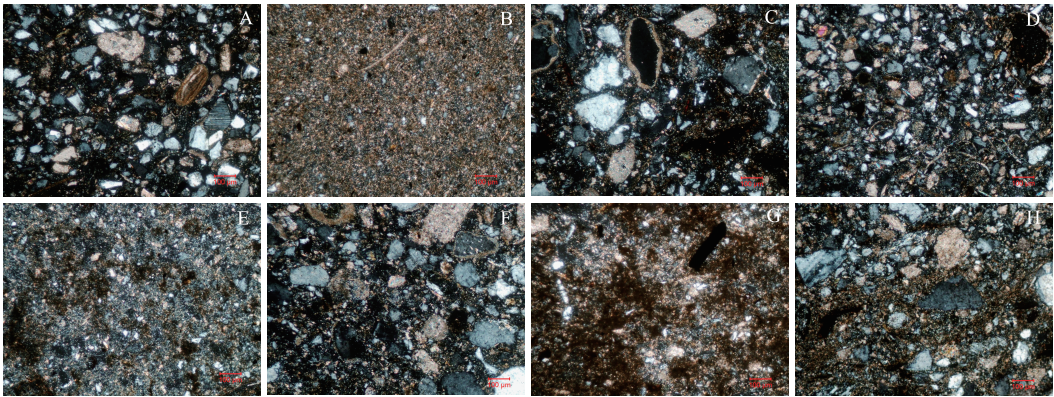


图 2 不同沉积环境沉积物普通薄片特征

A:粉-细砂沉积,含石英、长石及碳酸盐岩屑,含少量破碎的介形虫壳瓣(+),滨湖,D5;B:含粉砂泥沉积,含介形虫壳瓣(+),前三角洲,D20;C:泥质粉-细砂沉积,含碳酸盐岩屑,分选较差(+),浅湖,D33;D:泥质粉砂沉积,含石英、长石、碳酸盐岩屑、石英岩岩屑及介形虫壳瓣(+),浅湖,D41;E:泥质沉积(+),半深湖,D47;F:粉砂质细砂沉积,含碳酸盐岩屑(+),分流河道,D50;G:含粉砂泥沉积,含植物碎片(+),分流间洼地,D60;H:泥质粉-细砂沉积,含石英、长石、碳酸盐岩屑及植物碎片(+),布哈河,D67

Fig.2 Characteristics of common thin sections of sediments in different sedimentary environments

表 1 布哈河口区沉积物主要矿物组成(X-衍射分析结果)*

Tab.1 Major mineral and clay mineral constituent of sediments from Buha River estuary (determined by X-ray diffraction)

样品 编号	黏土矿物 含量/%	石英/ %	钾长石/ %	斜长石/ %	方解石/ %	白云石/ %	黄铁矿/ %	沸石/ %	文石/ %	沉积 环境
D1	16	50	5	13	8	8	—	—	—	滨湖
D2	11	52	—	18	10	9	—	—	—	
D3	29	39	—	13	19	—	—	—	—	
D4	18	38	—	28	10	6	—	—	—	
D5	14	43	11	18	9	6	—	—	—	
D6	6	23	17	47	4	1	2	—	—	
D7	20	33	5	28	9	5	—	—	—	
D8	19	45	—	19	13	4	—	—	—	
D9	26	37	10	13	10	4	—	—	—	
D10	23	34	4	15	12	3	—	9	—	
D11	19	44	—	23	10	5	—	—	—	
D12	12	27	53	—	8	—	—	—	—	
D13	15	39	15	20	11	—	—	—	—	前三角洲
D14	13	42	—	28	13	4	—	—	—	
D15	18	49	—	19	8	5	—	—	—	
D16	15	52	—	20	8	4	—	—	—	
D17	33	27	—	12	21	4	3	—	—	
D18	36	26	—	13	18	4	3	—	—	
D19	30	31	—	13	19	4	3	—	—	
D20	36	23	—	14	20	6	—	—	—	
D21	34	23	11	11	15	5	—	—	—	
D22	31	28	—	13	19	6	3	—	—	

续表 1

样品 编号	黏土矿物 含量/%	石英/ %	钾长石/ %	斜长石/ %	方解石/ %	白云石/ %	黄铁矿/ %	沸石/ %	文石/ %	沉积 环境
D23	36	22	—	15	17	6	3	—	—	浅湖
D24	33	23	—	14	18	9	4	—	—	
D25	30	27	—	15	19	5	3	—	—	
D26	33	24	—	16	19	5	4	—	—	
D27	32	24	—	16	19	6	4	—	—	
D28	35	25	—	16	15	6	4	—	—	
D29	31	21	—	21	19	4	4	—	—	
D30	31	24	—	15	19	5	5	—	—	
D31	31	25	—	17	18	6	3	—	—	
D32	17	36	—	33	10	3	3	—	—	
D33	26	34	5	21	11	3	1	—	—	
D34	19	45	—	22	9	4	—	—	—	
D35	15	40	12	16	10	6	—	—	—	
D36	17	39	4	27	8	4	—	—	—	
D37	17	38	—	30	11	3	2	—	—	
D38	17	40	11	19	13	—	—	—	—	
D39	16	36	5	17	24	2	—	—	—	半深湖
D40	15	44	—	20	14	5	2	—	—	
D41	15	42	13	18	10	—	—	—	—	
D42	11	49	5	21	11	3	—	—	—	
D43	18	44	—	14	17	6	2	—	—	三角洲平原
D44	13	45	10	20	9	3	—	—	—	
D45	27	24	6	19	13	3	—	—	8	
D46	26	32	—	16	14	2	—	—	10	
D47	33	27	5	13	11	3	—	—	9	布哈河
D48	31	29	—	13	14	3	—	—	10	
D49	32	29	—	14	14	—	—	—	11	
D50	19	40	8	20	11	3	—	—	—	
D51	9	38	27	12	9	2	2	—	—	三角洲平原
D52	12	47	8	18	9	4	2	—	—	
D53	10	43	13	17	8	4	—	—	4	
D54	6	32	5	44	10	3	—	—	—	
D55	22	29	5	27	13	4	—	—	—	三角洲平原
D56	10	33	6	26	19	3	—	—	3	
D57	14	31	—	38	9	8	—	—	—	
D58	12	42	—	33	9	5	—	—	—	
D59	15	43	4	21	14	2	—	—	—	三角洲平原
D60	23	30	7	24	12	4	—	—	—	
D61	20	40	—	24	14	—	2	—	—	
D62	20	37	9	17	11	6	—	—	—	
D63	18	39	6	26	9	2	—	—	—	三角洲平原
D64	17	21	10	39	10	3	—	—	—	
D65	19	32	3	26	12	8	—	—	—	
D66	13	42	4	29	8	4	—	—	—	
D67	20	36	4	23	14	3	—	—	—	布哈河

* “—”表示该项未检出或含量极低.

3 有机质特征

3.1 有机质类型及来源

随机抽取 10 件布哈河口区的沉积物样品经过干酪根分离,镜检结果有如下几个特点:①河口区沉积物中干酪根显微组分主要为壳质组,含量介于 47%~71%;其次为腐泥组和镜质组,含量范围分别 4%~36%和 9%~21%;惰质组含量低,一般不超过 6%;②三角洲平原沉积物中腐泥组含量最低为 4%~8%,而湖泊及位于湖泊内部的前三角洲沉积物中腐泥组含量相对较高,一般不低于 12%,以半深湖含量为最高(可达 36%);③壳质组含量以三角洲平原沉积物中最高为 67%~71%,而在半深湖沉积物中相对较低,为 47%~65%(表 2);④干酪根类型主要为Ⅱ₁和Ⅱ₂型,与沉积环境存在密切联系。

需要指出的是,主要来自高等植物或其生物降解产物的角质体、木栓质体、树脂体、腐殖无定形体、正常镜质体及惰质组等显微组分在前三角洲和半深湖富泥沉积物中含量较高,而来自低等水生生物、浮游藻类和低等生物菌类贡献^[36-37]的腐泥无定形体相对较低,因此,青海湖布哈河口区沉积物有机质大部分应该来自于陆源生物,部分来自水生生物。

3.2 有机质丰度

有机碳分析结果表明,布哈河口区沉积物中 TOC 总量与水体盐度值似乎无明显相关性,但 TOC 与沉积环境存在密切联系,有如下特点:①半深湖沉积物中 TOC 含量普遍较高,介于 1.38%~1.94%之间,平均含量为 1.75%;②前三角洲沉积物 TOC 含量较高,介于 1.06%~1.54%,平均含量为 1.29%;③滨岸沉积物 TOC 含量虽然也具有平均为 1.15%的较高值,局部高达 4.29%,但样品间差异极大,结合该样品具有较高的 P₂O₅含量以及采样区鸟类等动物活动频繁,推测其 TOC 含量差值与动物活动的偶然因素有关;④浅湖、三角洲平原及布哈河故道沉积物中 TOC 含量总体普遍较低,一般不超过 1%,其中浅湖沉积物平均值仅 0.48%,三角洲平原沉积物平均值仅 0.37%(表 3)。从总体上看,布哈河口区沉积物中 TOC 总量有随水体加深和泥质含量增加而逐渐升高的变化趋势,即:自三角洲平原→前三角洲,自浅湖→半深湖都有逐渐升高的变化趋势,特别是取自前三角洲、浅湖及半深湖等湖平面之下的样品 TOC 含量较为稳定,而取自三角洲平原及滨湖等湖平面附近及湖岸线之上的样品 TOC 含量变化较大(表 3),显然沉积物中的 TOC 丰度受湖平面变化和动物活动的影响较大。

表 2 布哈河口区表层沉积物干酪根类型及其显微组分特征*

Tab.2 Kerosene types and maceral characteristics of the surface sediments in Buha River estuary

样品 编号	环境	腐泥组/%			壳质组/%							镜质组/%			惰质 组/%	类型		
		浮游藻类体	无定形体	小计	角质体	木栓质体	树脂体	孢粉体	腐殖无定形体	菌孢体	底栖藻无定形体	小计	富氢镜质体	正常镜质体	小计	丝质体	类型指数(Ⅱ)	类型
D04	滨湖	—	14	14	3	16	17	2	2	29	—	69	3	12	15	2	39.3	Ⅱ ₂
D11	前三角洲	—	16	16	4	13	16	4	3	22	—	62	5	14	19	3	36.0	Ⅱ ₂
D18		3	14	17	4	9	19	2	3	27	—	64	4	11	15	4	39.2	Ⅱ ₂
D31		4	13	17	4	10	18	4	4	24	—	64	2	14	16	3	37.7	Ⅱ ₂
D39	浅湖	—	26	26	—	—	34	—	—	29	—	63	—	9	9	2	48.8	Ⅱ ₁
D43	半深湖	—	14	14	—	8	29	—	—	24	—	61	8	12	20	5	31.3	Ⅱ ₂
D47		8	28	36	—	4	20	2	2	19	—	47	4	10	14	3	49.4	Ⅱ ₁
D49		—	12	12	—	14	23	4	2	22	—	65	4	15	19	4	29.7	Ⅱ ₂
D55	三角洲平原	—	8	8	4	16	22	4	2	19	—	67	5	14	19	6	27.5	Ⅱ ₂
D63		—	4	4	8	15	25	6	4	13	—	71	6	15	21	4	28.9	Ⅱ ₂

* “—”表示该项未检出或含量极低.

表 3 布哈河口沉积物中 TOC 含量、水体盐度及采样水深

Tab.3 TOC content in sediments, salinity in water and water depth of Buha River estuary

样品编号	全岩硼 B/ ppm	盐度/ ‰	TOC 含量实测值/%		TOC 含量计算 值 TOC/%	水深 /m	绝对误差 TOC-TOC/%	沉积 环境
			TOC	平均值				
D1	66	11.54	0.94	1.15	0.55	—	-0.38	滨湖
D2	68	11.32	0.77		0.58	—	-0.19	
D3	100	11.36	0.91		0.99	—	0.08	
D4	97	9.07	1.12		0.95	—	-0.17	
D5	130	7.98	0.76		1.37	—	0.61	
D6	50	9.02	0.06		0.35	—	0.29	
D7	150	11.18	1.82		1.62	—	-0.20	
D8	100	10.44	0.85		0.99	—	0.14	
D9	88	3.21	0.83		0.83	—	0	
D10	360	7.96	4.29		4.29	—	0	
D11	130	5.29	0.61	1.29	1.37	—	0.76	前三三角洲
D12	160	9.26	2.18		1.75	—	-0.43	
D13	100	18.03	1.02		0.99	—	-0.03	
D14	120	3.79	0.40		1.24	—	0.84	
D15	120	8.01	0.79		1.24	—	0.45	
D16	87	11.12	1.03		0.82	—	-0.20	
D17	99	11.36	1.14		0.97	13.8	-0.17	
D18	100	11.84	1.15		0.99	14.0	-0.16	
D19	100	11.72	1.15		0.99	13.0	-0.17	
D20	52	11.59	1.13		0.38	13.0	-0.75	
D21	120	11.68	1.06	0.48	1.24	12.6	0.18	浅湖
D22	110	11.77	1.30		1.11	11.0	-0.19	
D23	110	11.72	1.19		1.11	11.0	-0.07	
D24	130	11.79	1.38		1.37	11.5	-0.01	
D25	130	11.90	1.31		1.37	12.0	0.06	
D26	130	11.37	1.44		1.37	12.5	-0.07	
D27	120	11.73	1.27		1.24	12.0	-0.03	
D28	110	11.64	1.40		1.11	12.0	-0.28	
D29	130	11.24	1.42		1.37	12.0	-0.06	
D30	130	11.58	1.54		1.37	12.0	-0.18	
D31	130	11.30	1.52	0.48	1.37	12.5	-0.15	浅湖
D32	55	12.02	0.66		0.41	10.0	-0.25	
D33	69	11.80	0.55		0.59	8.2	0.04	
D34	76	11.69	0.51		0.68	8.0	0.17	
D35	58	11.72	0.47		0.45	7.8	-0.02	
D36	70	11.54	0.46		0.61	7.5	0.15	
D37	59	11.75	0.36		0.47	7.5	0.11	
D38	65	11.82	0.44		0.54	7.4	0.10	
D39	61	11.62	0.33		0.49	7.1	0.17	
D40	85	11.95	0.39		0.80	6.9	0.41	
D41	72	11.67	0.42		0.63	6.5	0.21	
D42	61	11.59	0.46		0.49	7.0	0.04	
D43	71	11.90	0.88		0.62	6.8	-0.26	
D44	60	11.64	0.29		0.48	6.3	0.19	

续表 3

样品编号	全岩硼 B/ ppm	盐度/ ‰	TOC 含量实测值/%		TOC 含量计算 值 TOC/%	水深 /m	绝对误差 TOC-TOC'/%	沉积 环境
			TOC	平均值				
D45	130	12.02	1.94	1.75	1.37	18	-0.57	半深湖
D46	140	11.97	1.38		1.49	18	0.12	
D47	130	12.09	1.92		1.37	18.5	-0.56	
D48	150	11.87	1.73		1.62	19	-0.11	
D49	160	11.76	1.78		1.75	19.5	-0.03	
D50	48	4.33	0.40	0.37	0.33	—	-0.08	三角洲平原
D51	61	4.45	0.06		0.49	—	0.43	
D52	55	6.09	0.10		0.41	—	0.32	
D53	46	8.30	0.11		0.30	—	0.19	
D54	38	7.35	0.09		0.20	—	0.11	
D55	67	11.03	0.49		0.57	—	0.08	
D56	49	7.01	0.15		0.34	—	0.18	
D57	42	9.73	0.19		0.25	—	0.06	
D58	35	10.14	0.27		0.16	—	-0.11	
D59	72	10.21	0.21		0.63	—	0.42	
D60	84	10.56	0.44		0.78	—	0.34	
D61	58	10.46	0.57		0.45	—	-0.12	
D62	81	10.17	0.82		0.75	—	-0.07	
D63	73	9.46	1.24		0.64	—	-0.59	
D64	55	10.49	0.47		0.41	—	-0.05	
D65	50	2.47	0.57		0.35	—	-0.22	布哈河
D66	24	1.22	0.12		0.02	—	-0.10	
D67	39	0.72	0.61	—	0.21	—	-0.40	

* “—”表示无水深数据,湖平面之上的样品.

4 微量元素与 TOC 含量的关系

4.1 微量元素与 TOC 含量的相关性

已有研究发现富有机质层段中 Mo、U、V 等敏感元素和营养型元素明显富集^[38],特别是作为营养元素的硼在有机质含量较高的土壤或煤系地层中通常具有更高的富集程度^[39-40]. 本次研究利用 Excel 软件,分别采用线性、乘幂、指数、对数等方法对 67 件样品微量元素和 TOC 含量分析结果进行统计分析,结果表明微量元素与 TOC 含量存在如下几个关系:①大部分沉积环境中有机质对众多微量元素都具有一定的富集作用,其中以硼(B)、钐(Sm)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)、镓(Ga)、铷(Rb)、铯(Cs)、铅(Pb)和铀(U)10 种元素与 TOC 含量的正相关性较为明显(图 3);②B 与 TOC 含量之间线性相关性最好,相关系数高达 0.90(图 3A),而 Sm、Co、Ni、Zn、Ga、Rb、Cs、Pb 和 U 9 种元素与 TOC 含量之间乘幂相关性相对较好,其中除 Cs 与 TOC 含量之间的相关系数仅 0.26(图 3H)以外,其余 8 种元素与 TOC 含量之间的相关系数均在 0.6 左右(图 3B~G 和 I~J);③除硼元素和滨湖沉积物之外,其它 9 种微量元素与各种环境沉积物中的 TOC 含量都存在较好相关性,而与滨湖沉积物的 TOC 含量相关性较差(图 3B~J);④例外的是,硼元素与滨湖沉积物中的 TOC 也存在良好的正相关性(图 3A). 以上特征为利用硼元素恢复不同环境沉积物的 TOC 丰度奠定了基础.

4.2 TOC 与微量元素富集机理分析

理论上沉积物与水体接触时间越长、微量元素离子半径越小,越有利于有机质对微量元素的吸附,因此,沉积物与水体接触时间、微量元素离子半径大小是影响微量元素丰度与 TOC 含量相关性的主要原因. 如富泥质和有机质的废弃分流河道、分流间洼地、前三角洲、浅湖及半深湖环境,具备常年覆水和相对稳定的沉积环境和条件,沉积物与上覆水体接触时间长,较少受到生物活动的改造,因而有利于有机质对微量元素

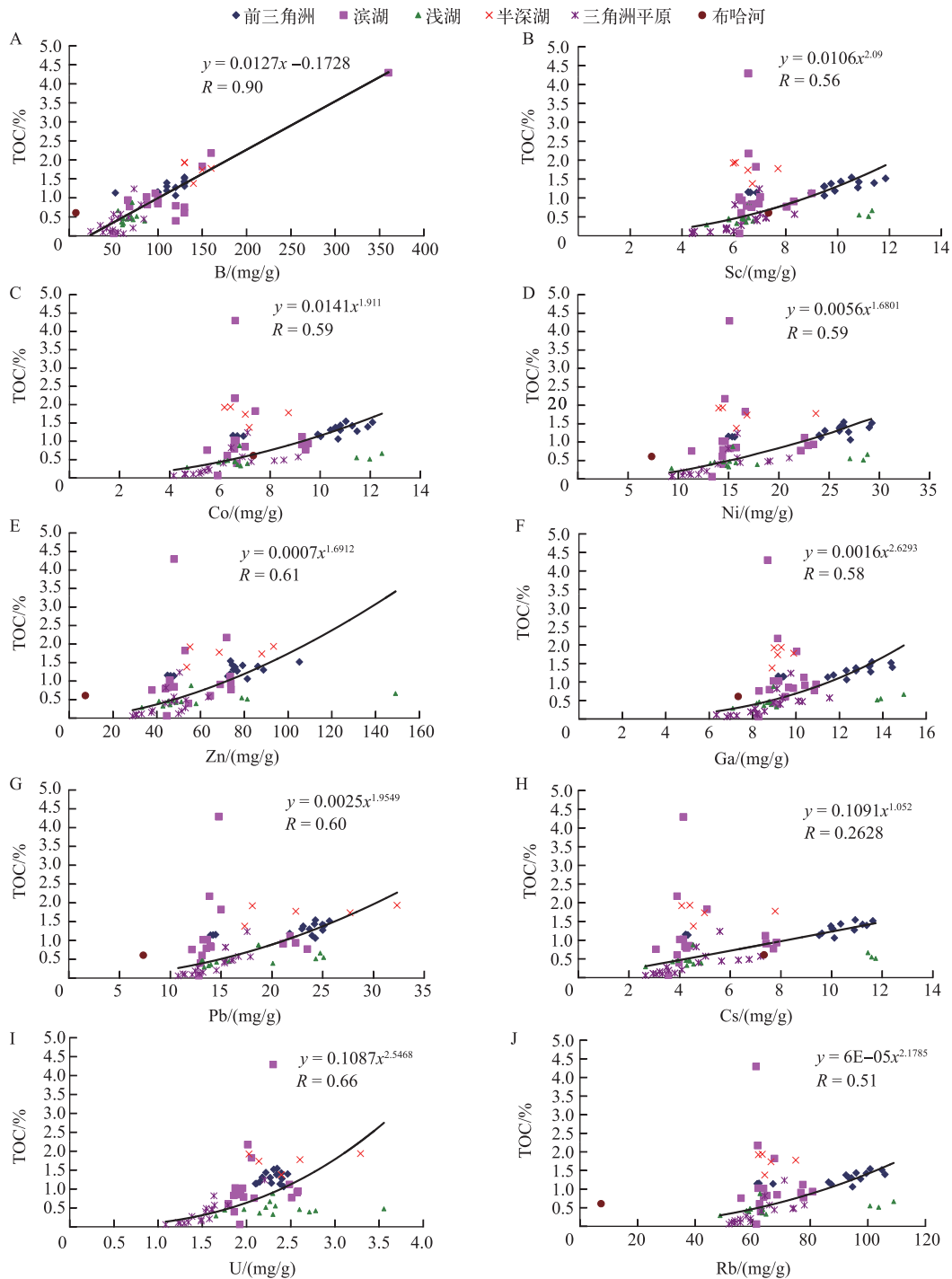


图3 部分微量元素与 TOC 含量的相关性

Fig.3 TOC contents in sediments as function of trace elements

的吸附,硼、钐、钴等 10 种元素含量与 TOC 含量之间呈显著正相关(图 3). 本次研究采样的青海湖浅一半深

湖区正常盐度一般为 12.09‰,而局部的滨湖环境水体盐度异常,高达 18.03‰(表 3, D13 号样品),原因可能受到间歇暴露引起的蒸发作用较强有关,相对应的是局部滨湖沉积物中 TOC 含量突然升高可达 4.2%(表 3, D10 号样品),原因应该与滨湖是鸟类及其它野生动物的主要活动区域,常受到动物排泄物的影响有关。因此,滨湖环境间歇暴露导致的沉积物和上覆水体性质不稳定,应该是导致微量元素与 TOC 相关性相对较差的主要原因。基于青藏高原盐湖卤水的研究^[41-42],卤水中的硼主要以 B_2O_3 的形式存在,由于硼离子半径远小于钪、钴等其他 9 种微量元素,更容易被生物吸收或被有机质吸附,即便在间歇暴露的滨湖环境,沉积物中硼含量与 TOC 含量之间仍然存在的良好相关性,因此,沉积物中硼的浓度可作为反映沉积物有机质丰度的良好的灵敏指示剂。

5 原始有机碳总量的恢复

在对原始有机碳总量进行恢复前,有必要对沉积物中硼的赋存状态以及沉积物中硼的稳定性进行分析。

5.1 沉积物中硼的来源

沉积物中的硼部分来自母岩碎屑物质^[43],而另一部分则来源于环境介质,水体中的硼可被黏土矿物及有机质等吸附^[44],亦可通过植物和一些嗜盐生物的新陈代谢作用摄取到有机体内部^[42,45]。因此,现今沉积物中的硼($B_{\text{全岩}}$)应该包括陆源碎屑物质的继承硼($B_{\text{继承}}$)、沉积物(主要是黏土矿物等)从湖水中的吸附硼($B_{\text{吸附}}$)、有机质中吸收及吸附的硼($B_{\text{有机}}$)3 部分,即:

$$B_{\text{全岩}} = B_{\text{继承}} + B_{\text{有机}} + B_{\text{吸附}} \quad (1)$$

为估算布哈河口区沉积物 $B_{\text{继承}}$ 含量,本次研究选取了 4 件砂质含量较高的样品,用去离子水浸泡并搅拌,待砂质碎屑沉淀后迅速将溶液倒出(去除黏土及灰泥等泥质),以上过程反复进行,直到加入的去离子水不再变浑浊,最终获得了 4 件纯砂样品,烘干后对其硼含量进行分析,以此作为布哈河口区沉积物 $B_{\text{继承}}$ 的近似值。分析结果表明:砂质颗粒中 $B_{\text{继承}}$ 含量介于 0.82~17.96 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 8.73 $\mu\text{g/g}$ (表 4),这一结果与原始地幔和上地壳中硼的平均含量(分别为 0.6 和 15.0 $\mu\text{g/g}$)较为接近^[46]。沉积物岩由砂质所继承的硼含量可以通过提纯法确定,将泥质岩在玛瑙研钵中研磨后用上述方法提纯出砂质样品,烘干后测量其 $B_{\text{继承}}$ 含量。

生物通过生物化学作用可以将被沉积物吸附的硼移除和转移到生物体中,这一生物对沉积物中的硼有强烈吸收能力的性质已被应用到硼污染的治理实验中,并已被证明植物所吸收的硼含量远高于生长土壤中的硼含量^[45]。因此,不论是通过生物的直接吸收还是有机质吸附,有机质在硼富集过程中扮演着极为重要的角色,在有机质含量较高的土壤或沉积物中, $B_{\text{有机}}$ 远大于 $B_{\text{吸附}}$ 含量^[47-48],可以忽略沉积物中黏土矿物等从湖水中吸附的硼($B_{\text{吸附}}$)的影响。

在有机质含量较高的布哈河沉积物中, $B_{\text{吸附}}$ 含量对 $B_{\text{全岩}}$ 的贡献较小,沉积物中极大部分的硼主要继承自母岩以及来自有机质的吸收或吸附。

5.2 沉积物中硼的稳定性

硼的稳定性是有一定条件的,当环境条件发生改变时沉积物中的硼会发生迁移,导致硼迁移、流失的因素主要为流体和温度。大气水的淋滤及地下水的流动会导致土壤中的硼发生淋失,特别是在可溶性硼含量较高的情况下^[47-48],长期的淋滤会造成沉积物中硼产生明显的迁移。随着温度的升高,硼的活动性也会逐渐增强,其迁移能力也随之升高。硼酸盐晶体的熔点仅 170.9℃^[49],此时如果有水的存在,会导致硼大量挥发,实验表明流动的过热水蒸气(200~500℃)可以从硼酸盐矿物的硫酸分解物中提取出超过 93% 的硼^[50],当温度超过 250℃ 时,水蒸气中开始检测到较多的硼,并且随着温度的升高,硼的气相分配系数明显升高^[51],而在 170.9℃ 以下,硼在水蒸气中的含量极低^[49],因此可认为该温度界限以下,硼是比较稳定的。

沉积物在成岩过程中,有机质会在热演化过程中减少,但如果没有外部流体的输入或者高温(400~700℃)热液的影响^[49-53],富含有机质的沉积物在转化为沉积岩的过程中硼含量不会发生明显变化,特别是有机质水解后可生成丰乳糖和葡萄糖等化合物可与硼酸形成更难溶和淋失的络合物^[44],更有利于沉积岩中硼元素的稳定保存。对于渗透性较差的泥质沉积物,如果沉积后没有遭受长期的暴露和淋滤,同时在成岩温度低于 170.9℃ 的情况下,可以认为硼是比较稳定的,沉积岩中的硼含量能够较为真实地反映原始沉积物中

的硼含量.

5.3 原始 TOC 的恢复公式

沉积物中的硼含量能够灵敏反映有机质的丰度,同时沉积物在转变为沉积岩的过程中硼物质基本守恒,这是利用沉积岩中硼含量对原始有机碳总量进行恢复的理论基础. 理论上原始有机碳总量(TOC_o)应该根据 $B_{有机}$ 含量进行恢复, $B_{有机} = B_{全岩} - B_{继承} - B_{吸附}$,但考虑到富有机质条件下沉积物中的硼主要赋存于有机质的事实^[47-48], $B_{有机} \approx B_{全岩} - B_{继承}$, $B_{全岩} - B_{继承}$ 与 TOC 含量之间的关系同样可以反映 $B_{有机}$ 与 TOC 含量之间的关系. 根据布哈河口沉积物中 $B_{全岩} - B_{继承}$ 含量与 TOC 含量之间的相关性,利用 Excel 进行一元线性回归分析,建立 TOC_o 总量恢复的拟合公式:

表 4 布哈河口沉积物砂质碎屑颗粒硼含量
Tab.4 Boron concentration in sandy debris
of sediments, Buha River estuary

样号	$B_{全岩}/(\mu g/g)$	$B_{继承}/(\mu g/g)$
D34	76.00	9.37
D36	70.00	17.96
D51	61.00	6.74
D61	58.00	0.82
平均值	66.75	8.73

$$TOC_o = 0.0127(B_{全岩} - B_{继承}) - 0.1728 \quad (2)$$

式中,0.0127 和 0.1728 为拟合常数,计算前 $B_{全岩}$ 及 $B_{继承}$ 含量需换算成标准单位($\mu g/g$),计算时将 $B_{全岩}$ 及 $B_{继承}$ 无量纲化. 需要说明的是,本次研究由于经费限制,没有对所有样品进行砂质提纯和测量 $B_{继承}$,而是用 4 件提纯的砂质样品的平均值代替 $B_{继承}$ 含量(表 4),忽略了样品 $B_{继承}$ 之间的差异,可能在一定程度上降低了公式的相关系数.

6 应用与讨论

由于本次研究样品来源的局限性,因此基于该批样品分析所建立的 TOC_o 恢复公式还不具有普适性,因此有必要对该公式的适用条件进行必要的限定,并对其应用效果进行检验.

6.1 公式的适用条件和适用性讨论

利用上述原始有机碳总量恢复公式,可以根据 $B_{全岩}$ 和 $B_{继承}$ 含量对原始有机碳进行估算,这一原始有机碳恢复方法可操作性较强,但对其适用条件和适用性必须严格限定和讨论. 首先,由于 TOC_o 显然不可能为负,故根据公式(2),只有当 $B_{全岩} - B_{继承} \geq 13.6 \text{ mg/g}$ 时该公式才能成立. 其次,本次研究的样品主要来自青海湖西部的布哈河口区,水体盐度范围介于 $0.72\text{‰} \sim 18.03\text{‰}$,包括淡水、微咸水、半咸水及咸水条件,但绝大部分样品来自微咸水~咸水环境,因此,公式(2)也主要适用于微咸水~咸水环境泥质沉积物中的 TOC_o 总量恢复. 另外,虽然本次实验的布哈河沉积物的样品包括泥、粉砂及细砂等不同粒级范围,理论公式(2)同样适用于泥岩、粉砂岩、细砂岩及其过渡岩类 TOC_o 含量的恢复,但考虑到硼在流体中可能出现的迁移^[47-49],渗透性较好的沉积岩中的硼含量未必代表其原始沉积物中的硼含量,公式(2)应该对渗透性较差的泥质岩更为适用. 同时,由于硼在高温($200 \sim 700^\circ\text{C}$)流体中容易挥发^[49-53],公式(2)的适用对象不宜经历高温成岩改造, 170.9°C 应作为该公式的所适用地层的最高成岩温度. 另外,鉴于布哈河口区泥质沉积物矿物组分与大部分古老地层中的页岩相似,公式(2)同样可以适合于页岩的 TOC_o 总量恢复. 由于本次实验样品没有采集到炭质泥岩及煤型沉积物,公式(1)对炭质泥岩及煤型沉积岩的适用性仍有待验证,而对于有机质含量较低的沉积物以及硼酸盐沉积物,公式(2)不适用.

6.2 公式的应用

为了对硼法恢复 TOC_o 的效果进行研究,本次对 6 件鄂尔多斯盆地西南部环县—宁县一带^[54] 延长组的烃源岩样品进行了有机质类型、镜质体 Ro 、硼含量及残余有机碳含量进行了分析,并利用沉积岩中硼含量对原始有机碳含量进行了恢复(表 5). 所有烃源岩样品 Ro 介于 $0.8 \sim 1.0$,根据不同类型有机质湖相烃源岩相对排烃效率与累积排烃率模式^[55],推算 I 和 II 型有机质累计排烃效率介于 $20\% \sim 60\%$, III 型有机质累计排烃效率介于 $10\% \sim 25\%$,取 I 和 II 型有机质排烃效率为 70% , III 型有机质排烃效率为 30% ,对有机碳恢复系数 $KC^{[9]}$ 进行估算,然后对 TOC_o 含量进行恢复. 计算结果表明:1 件样品硼法和热模拟方法的恢复结果基本一致;5 件样品硼法的 TOC_o 含量恢复结果大于热模拟法,所有样品硼法的 TOC_o 含量恢复结果均大于残余有机碳含量(TOC_r)(表 5),较为符合地质事实. 当然,由于本次用于检验硼法 TOC_o 恢复公式的样品数量较少, TOC_o 含量范围较窄,特别是缺少高残余有机碳样品,在今后的研究中需要进一步研究,但总体来看利用硼法

对 TOC_o 的恢复结果与热模拟方法的恢复结果较为接近,没有出现量级上的误差,大部分样品硼法与热模拟恢复方法恢复结果之间的误差 $\leq 30\%$, 因此利用沉积岩中的硼含量对 TOC_o 含量进行恢复具有可行性.

表 5 热模拟法和硼法原始有机碳恢复结果对比*

Tab.5 The comparison of the reconstruction results via thermal analog method to that via boron method

井号	深度/ m	层位	岩性	有机质 类型	R_o / %	TOC_r / %	$B_{\text{全岩}}$ / ($\mu\text{g/g}$)	排烃效率/ %	TOC 恢复系数	硼法 TOC_o / %	热模拟法 TOC_o / %
镇 353	2345.0	长 8	泥岩	Ⅲ	1.0	1.10	107.0	30	1.03	1.2	1.1
镇 288	2204.0	长 8	泥岩	Ⅲ	0.9	0.80	84.8	30	1.02	0.9	0.8
镇 251	2412.6	长 8	泥岩	Ⅲ	0.9	0.70	99.7	30	1.02	1.1	0.7
元 274	2263.0	长 6	泥岩	Ⅱ ₂	0.8	0.48	52.7	70	1.05	0.5	0.5
元 274	2289.0	长 6	泥岩	Ⅱ ₂	0.8	0.34	44.7	70	1.05	0.4	0.3
板 2	—	长 7	灰质泥岩	Ⅱ ₁	0.9	0.16	57.8	70	1.18	0.6	0.2

* 所有样品为纯度较高的泥岩, $B_{\text{继承}}$ 含量极低, 因此其 $B_{\text{全岩}} - B_{\text{继承}} \approx B_{\text{全岩}}$.

本次研究业已证明沉积物中 TOC 与硼含量存在明显正相关关系, 利用泥岩中硼的含量对原始有机碳总量进行恢复是一种全新的认识和技术方法, 但由于硼含量和 TOC 分析可能存在的误差, 对最终建立的拟合公式会带来一定影响, 因此, 该认识和技术方法今后还需要更精确和更多的实验数据加以修正. 但可以肯定的是, 对于诸如鄂尔多斯盆地上三叠统这一类具有微咸水~咸水性质的湖泊三角洲相的泥质沉积岩, 在成岩温度低于 170.9°C 的条件下, 本次研究所建立的原始有机碳总量的恢复公式是适用的, 而对于其它不同类型的陆相及海相沉积物(包括煤岩)还需开展类似研究, 探索该方法对其它沉积环境的适用性.

7 参考文献

[1] Huang W, Zhang XL, Li H *et al.* Interpretation model of organic carbon content of shale in Member 7 of Yanchang Formation, central-southern Ordos Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, **36**(12): 1508-1515. [黄薇, 张小莉, 李浩等. 鄂尔多斯盆地中南部延长组 7 段页岩有机碳含量解释模型. 石油学报, 2015, **36**(12): 1508-1515.]

[2] Lu SF, Xue HT, Zhong NN. Simulating calculation of the variations of organic matter abundance and hydrocarbon-generating potential during geological processes. *Geological Review*, 2003, **49**(3): 292-297. [卢双舫, 薛海涛, 钟宁宁. 地史过程中烃源岩有机质丰度和生烃潜力变化的模拟计算. 地质论评, 2003, **49**(3): 292-297.]

[3] Cooles GP. Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks. *Organic Geochemistry*, 1986, **10**(3): 235-245. DOI: 10.1016/0146-6380(86)90026-4.

[4] Cheng KM, Jin WM eds. Quantitative evaluation of source beds. In: Huang DF *et al* eds. Organic geochemistry and origin of oil from continental deposits. Beijing: Petroleum Industry Press, 1986: 265-272. [程克明, 金伟明. 生油层定量评价方法研究. 见: 黄第藩等编. 有机地球化学和陆相生油. 北京: 石油工业出版社, 1986: 265-272.]

[5] Pang XQ, Cheng ZM, Cheng FJ *et al* eds. Petroleum-bearing basin geologic history, thermal history, generation, residual and hydrocarbon-expulsion history quantitative model and hydrocarbon source rocks quantitative evaluation. Beijing: Geological Publishing House, 1993: 1-160. [庞雄奇, 陈章明, 陈发景. 含油气盆地地史、热史、生留排烃史数值模拟研究与烃源岩定量评价. 北京: 地质出版社, 1993: 1-160.]

[6] Lafargue E, Espitalie J, Jacobsen T *et al.* Experimental simulation of hydrocarbons expulsion. *Organic Geochemistry*, 1990, **6**(1/2/3): 121-131.

[7] Qin KZ, Chen DY, Li ZG. A new method to estimate the oil and gas potentials of coals and kerogens by solid state ^{13}C NMR spectroscopy. In: Huang DF *et al* eds. The new advancement in geochemistry of oil from coals. Beijing: Petroleum Industry Press, 1993: 38-51. [秦匡宗, 陈德玉, 李振广. 用固体 ^{13}C 核磁共振波谱测算煤与干酪根油气潜力的一种新方法. 见: 黄第藩等编. 煤成油地球化学新进展. 北京: 石油工业出版社, 1993: 38-51.]

[8] Lu SF, Liu XY, Qu JY *et al.* Restoring of original hydrocarbon potential and organic carbon source rocks Huhehu depression, Hailar Basin. *Journal of Daqing Petroleum Institute*, 1995, **19**(1): 31-34. [卢双舫, 刘晓艳, 曲家燕等. 海拉尔

- 盆地呼和湖凹陷烃源岩原始生烃潜力和原始有机碳的恢复. 大庆石油学院学报, 1995, **19**(1): 31-34.]
- [9] Lu SF, Fu XT, Li QM *et al.* Restoration of the original parameters of the chemiealkinetic models for generation of hydrocarbons from mature organic in the Tarim basin and its significance. *Geological Review*, 2000, **46**(5): 556-560. [卢双舫, 付晓泰, 李启明等. 熟化有机质成烃动力学模型原始参数的恢复及意义. 地质论评, 2000, **46**(5): 556-560.]
- [10] Ungerer P, Pelet R. Extrapolation of kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature*, 1987, **327**: 52-54. DOI: 10.1038/327052a0.
- [11] Behar F, Tang Y, Liu J. Comparison of rate constants for some molecular tracers generated during artificial maturation of kerogens: Influence of kerogen type. *Organic Geochemistry*, 1997, **26**(3/4): 281-287. DOI: 10.1016/S0146-6380(97)00003-X.
- [12] Zhang H, Peng P, Liu D *et al.* Weight loss of organic matter, organic carbon, hydrogen and nitrogen in an open system: Kinetic approaches. *Acta Geologica Sinica*, 2008, **82**(5): 710-720. [张辉, 彭平安, 刘大永等. 开放体系下有机质与有机碳、氢、氮损失动力学研究. 地质学报, 2008, **82**(5): 710-720.]
- [13] Lewan MD, Williams IA. Evaluation of petroleum generation from resinites by hydrous pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 1987, **7**(2): 207-214.
- [14] Zhang DJ, Yao HX, Wang PR *et al.* The effect and contribution of kerogen, humic acid and extractive from lignite to oil generation. In: Huang DF, Qin KZ, Wang TG *et al.* eds. Formation and mechanism of oil from coal. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995: 1-32. [张大江, 姚焕新, 王培荣等. 褐煤中干酪根、腐殖酸、抽提物对成油的作用和贡献. 见: 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠等编. 煤成油的形成和成烃机理. 北京: 石油工业出版社, 1995: 1-32.]
- [15] Qin KZ, Shi W, Guo SH *et al.* The mal pressure simulation experiment study on coal under water medium. In: Huang DF, Qin KZ, Wang Tieguan *et al.* eds. Formation and mechanism of oil from coal. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995: 55-82. [秦匡宗, 石卫, 郭绍辉. 煤在水介质下热压模拟的实验研究. 见: 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠等编. 煤成油的形成和成烃机理. 北京: 石油工业出版社, 1995: 55-82.]
- [16] Takeda N, Sato S, Machihara T. Study of petroleum generation by compaction pyrolysis—1: construction of a novel pyrolysis system with compaction and expulsion of pyrolyzate from source rock. *Organic Geochemistry*, 1990, **16**(1-3): 143-153. DOI: 10.1016/0146-6380(90)90034-W.
- [17] Burnham AK, Braun RL. Development of a detailed model of petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks. *Organic Geochemistry*, 1990, **13**(4-6): 839-846. DOI: 10.1016/0146-6380(90)90023-S.
- [18] Lu S, Zhao X, Huang D *et al.* Modelling experiments on the generation and migration of coal—derived hydrocarbons: 1. The characteristics of gaseous and liquid hydrocarbon products and their evolutions. *Petroleum Geology & Experiment*, 1994, **16**(3): 290-302. [卢双舫, 赵锡霞, 黄第藩等. 煤成烃的生成和运移的模拟实验研究: I 气态和液态产物特征及其演化. 石油实验地质, 1994, **16**(3): 290-302.]
- [19] Tang Y, Perry JK, Schoell M. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, **64**: 2673-2687. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00377-X.
- [20] Gao G, Huang Z. The Simulation Method of Oil gas Generation from Carbonate. Beijing: Petroleum Industry Press, 2000. 1-103. [高刚, 黄志龙. 碳酸盐岩油气生成模拟方法. 北京: 石油工业出版社, 2000: 1-103.]
- [21] Cramer B, Eckhard F, Perter G. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments. *Energy & Fuels*, 2001, **15**: 517-532. DOI: 10.1021/ef000086h.
- [22] Xie ZY, Jiang ZS, Zhang Y *et al.* Novel method of whole rock pyrolysis and application to the evaluation of source rock. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, **20**(3): 510-514. [谢增业, 蒋助生, 张英等. 全岩热模拟新方法及其在气源岩评价中的应用. 沉积学报, 2002, **20**(3): 510-514.]
- [23] Lu SH, Wang M, Wang YW *et al.* Comparison of simulation results from the closed and open experimental systems and its significance. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006, **24**(2): 282-288. [卢双舫, 王民, 王跃文等. 密闭体系与开放体系模拟实验结果的比较研究及其意义. 沉积学报, 2006, **24**(2): 282-288.]
- [24] Pepper AS, Corvi PJ. Simple kinetic models of petroleum formation. Part III: Modelling an open system. *Marine and Petroleum Geology*, 1995, **12**: 417-452. DOI: 10.1016/0264-8172(95)96904-5.
- [25] Patience RL. Where did all the coal gas go? *Organic Geochemistry*, 2003, **34**(3): 375-387. DOI: 10.1016/S0146-6380(02)00214-0.
- [26] Peng P, Qin Y, Zhang H *et al.* Kinetics of kerogen transformation by heating in closed system. *Marine Origin Petroleum*

- Geology*, 2008, **13**(2): 27-36. [彭平安, 秦艳, 张辉等. 封闭体系下有机质与有机碳、氢、氮恢复动力学研究. 海相油气地质, 2008, **13**(2): 27-36.]
- [27] Qin JZ, Jin JC, Liu BQ. Thermal evolution pattern of organic matter abundance in various marine source rocks. *Oil & Gas Geology*, 2005, **26**(2): 177-184. [秦建中, 金聚畅, 刘宝泉. 海相不同类型烃源岩有机质丰度热演化规律. 石油与天然气地质, 2005, **26**(2): 177-184.]
- [28] Liu LF, Jiang ZX, Zhou XM *et al.* Hydrocarbon generation potential restoration and expulsion: Taking Paleocene source rock in the western sag of Liaohe Depression as an example. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, **37**(3): 378-384. [刘立峰, 姜振学, 周新茂等. 烃源岩生烃潜力恢复与排烃特征分析——以辽河西部凹陷古近系烃源岩为例. 石油勘探与开发, 2010, **37**(3): 378-384.]
- [29] Zhang H, Peng PA. Study on the recovery of original organic carbon content of source rock. *Geochemica*, 2011, **40**(1): 56-62. [张辉, 彭平安. 烃源岩有机碳含量恢复探讨. 地球化学, 2011, **40**(1): 56-62.]
- [30] Lyons TW, Werne JP, Hollander DJ *et al.* Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 2003, **195**(1-4): 131-157. DOI: 10.1016/S0009-2541(02)00392-3.
- [31] Xiong GQ, Wang XS, WH. A new method to estimate original organic carbon in the marine argillaceous source rocks according to Mo-TOC correlation: An example from the Cretaceous marine mud stones and shales in southern Xizang. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2010, **30**(2): 66-72. [熊国庆, 江新胜, 伍皓. 用 Mo-TOC 相关性估算海相泥质烃源岩原始有机碳的一种新方法——以藏南白垩系海相泥岩、页岩为例. 沉积与特提斯地质, 2010, **30**(2): 66-72.]
- [32] Sun JC. Lake Qinghai. *Geological Review*, 1938, **3**(5): 507-511. [孙健初. 青海湖. 地质论评, 1938, **3**(5): 507-511.]
- [33] Chinese Academy of Sciences eds. Comprehensive investigation report of Lake Qinghai. Beijing: Science Press, 1979: 1-268. [中国科学院. 青海湖综合考察报告. 北京: 科学出版社, 1979: 1-268.]
- [34] Liu WG, Li XZ, Zhang L. Evaluation of oxygen isotopes in carbonate as an indicator of lake evolution in arid areas: The modern Lake Qinghai, Qinghai-Tibet Plateau. *Chemical Geology*, 2009, **268**: 126-136.
- [35] Wang CY, Lin SG, Wei YQ *et al.* Major factors influencing boron adsorption in sediments—A case study of modern sediments in Lake Qinghai. *Environmental Earth Sciences*, 2017, **76**(4): 181. DOI: 10.1007/s12665-017-6507-y.
- [36] Tu JQ, Wang SZ, Fei DX. Classification of the macerals of kerogen in hydrocarbon source rocks by transmitted light-fluorescence. *Petroleum Exploration and Development*, 1998, **25**(2): 27-29. [涂建琪, 王淑芝, 费轩冬. 透射光—荧光下干酪根有机显微组分的划分. 石油勘探与开发, 1998, **25**(2): 27-29.]
- [37] Chen YC, Shen ZM, Luo XP. Petroleum and natural gas geochemistry. Beijing: Science Press, 2007. [陈义才, 沈忠民, 罗小平. 石油与天然气有机地球化学. 北京: 科学出版社, 2007.]
- [38] Li YF, Shao DY, Lv HG *et al.* A relationship between elemental geochemical characteristics and organic matter enrichment in marine shale of Wufeng Formation—Longmaxi Formation, Sichuan Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, **36**(12): 1470-1483. [李艳芳, 邵德勇, 吕海刚等. 四川盆地五峰组—龙马溪组海相页岩元素地球化学特征与有机质富集的关系. 石油学报, 2015, **36**(12): 1470-1483.]
- [39] Sun JH, Li JY. Adsorbing boron properties of five typical soils from suburban in Beijing. *Environmental Science*, 1998, **5**: 66-74. [孙建华, 李继云. 北京郊区几种典型土壤对硼的吸附性能. 环境科学, 1998, **5**: 66-74.]
- [40] Eskenazy G, Delibaltova D, Mincheva E. Geochemistry of boron in Bulgarian coals. *International Journal of Coal Geology*, 1994, **25**: 93-110.
- [41] Sun DP, Gao ZH, Wang KJ. The origins of borates in saline lakes, Qinghai-Xizang plateau. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1984, **2**(4): 111-126. [孙大栅, 高章洪, 王克俊. 青藏高原盐湖硼酸盐形成问题. 沉积学报, 1984, **2**(4): 111-126.]
- [42] Gao CL, Yu JQ, Zhan DP *et al.* Formation and distribution characteristics of B resource in salt lakes of Qaidam basin. *Journal of Salt Lake Research*, 2009, **17**(4): 6-13. [高春亮, 余俊清, 展大鹏等. 柴达木盆地盐湖硼矿资源的形成和分布特征. 盐湖研究, 2009, **17**(4): 6-13.]
- [43] Zhang YF, Liu JD, Xiao RG *et al.* The hyalotourmalites of houxianyu borate deposit in eastern Liaoning: zircon features and SHRIMP Dating. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2010, **35**(6): 985-999. [张艳飞, 刘敬

- 党, 肖荣阁等. 辽宁后仙峪硼矿区古元古代电气石岩: 锆石特征及 SHRIMP 定年. 地球科学: 中国地质大学学报, 2010, **35**(6): 985-999.]
- [44] Keren R, Bingham FT. Boron in water, soil and plants. *Soil Science Progress*, 1987, **15**(2): 2-31. [Keren R, Bingham FT. 水, 土壤和植物中的硼. 土壤学进展, 1987, **15**(2): 2-31.]
- [45] Eliana L, Tassi, Pedron F, Barbafieri M. Evaluating the absorption of boron by plants—A potential tool to remediate contaminated sediments from Cecina River Basin in Italy. *Water Air Soil Pollut*, 2011, **216**: 275-287. DOI: 10.1007/s11270-010-0533-7.
- [46] Thomas R. Determination of the H_3BO_3 concentration in fluid and melt inclusions in granite pegmatites by Laser Kaman Microprobe Spectroscopy. *American Mineralogist*, 2002, **87**(1): 56-68. DOI: 10.2138/am-2002-0107.
- [47] Cao CG, Cai CF, Zhang GY *et al.* The grading of brown soil and its space-time distribution of hilly region of south Hubei Province. *Soil*, 1999, **3**: 144-154. [曹凑贵, 蔡崇发, 张光远等. 鄂南丘陵区棕红壤硼分级及时空分布. 土壤, 1999, **3**: 144-154.]
- [48] Cao CG, Zhang GY, Wang YH *et al.* Distribution, removing and regulation of boron in brown-red soil in the hilly region of south Hubei province. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, **38**(1): 96-103. [曹凑贵, 张光远, 王运华等. 鄂南丘陵区棕红壤硼的分布和迁移特点及其调控. 土壤学报, 2001, **38**(1): 96-103.]
- [49] Zhang S, Chen GW, Seward TM *et al.* Experimental study on boron distribution between coexisting water vapor and boron-rich melt and its geological implications. *Geochemical*, 2014, **43**(6): 583-591. [张生, 陈根文, Seward TM 等. 硼在共存水蒸气—富硼熔体之间分配的实验研究及其地质意义, 地球化学, 2014, **43**(6): 583-591.]
- [50] Kostylkov IG, Rogova LV, Novikova LE *et al.* Steam extraction of boric acid from the products of the sulfuric acid decomposition of Solongo borate ores. *Journal of Applied Chemistry of the USSR*, 1976, **49**(7): 1474-1476.
- [51] Heinrich C A, Günther D, Audétat A *et al.* Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 1999, **27**(8): 755-758. DOI: 10.1130/0091-7613.
- [52] Zhang S, Chen GW, Seward TM. Determination of boron content in hydrothermal vapor by ion selective electrode: insights into the gaseous transport of boron. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, **35**(4): 19-25. [张生, 陈根文, Seward TM. 离子选择电极法测定水热气体中的硼含量及硼的气态迁移能力研究. 岩矿测试, 2016, **35**(4): 19-25.]
- [53] Leeman WP, Sisson VB. Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1996, **33**(1): 645-7.
- [54] Wang CY, Zhang Y, Lin SG *et al.* Discovery of double slope breaks and its significance in Chang 8¹ sand group in Zhenyuan area, Ordos Basin. *Oil & Gas Geology*, 2017, **38**(3): 457-466. [王昌勇, 张懿, 林世国等. 鄂尔多斯盆地镇原地区长 8¹ 砂层组双坡折带的发现及其研究意义. 石油与天然气地质, 2017, **38**(3): 457-466.]
- [55] Chen JP, Sun YG, Zhong NN *et al.* The efficiency and model of petroleum expulsion from the lacustrine source rocks within geological frame. *Acta Geologica Sinica*, 2014, **88**(11): 2006-2028. [陈建平, 孙永革, 钟宁宁等. 地质条件下湖相烃源岩生排烃效率与模式. 地质学报, 2014, **88**(11): 2006-2028.]