

文章编号:0253-9993(2006)02-0206-05

# 枣庄八一矿瓦斯中 $H_2S$ 气体异常成因分析

傅雪海, 王文峰, 岳建华, 王 峰, 崔中杰

(中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221008)

**摘 要:** 通过对枣庄八一煤矿瓦斯中  $H_2S$  异常区段地质背景、气体成分、浓度及  $H_2S$  同位素分析, 认为燕山晚期辉绿岩岩墙的热力作用使煤和围岩中含硫有机质和硫酸盐岩发生热化学分解作用和热化学还原作用, 生成的  $H_2S$  气体被岩墙两侧的煤层(瓦斯已遭逸散)吸附或充填于岩墙两侧煤层的孔、裂隙之中。岩墙东侧因断层和地下水的的作用, 煤层中  $H_2S$  气体后期遭逸散, 西侧因封盖条件较好而呈现出  $H_2S$  气体异常。

**关键词:** 瓦斯;  $H_2S$  气体; 成因; 岩浆活动

**中图分类号:** TD712.1      **文献标识码:** A

## Genesis analyses of $H_2S$ gas abnormity in gas of Bayi coal mine in Zaozhuang

FU Xue-hai, WANG Wen-feng, YUE Jian-hua, WANG Feng, CUI Zhong-jie

(School of Mineral Resource and Earth Science, China Unirrrsity of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** Based on the analysis of the geological background, gas compositions and concentration of exceptional sector of  $H_2S$  gas, and isotope, it is educed that  $H_2S$  gas is derived from thermochemical decomposition effect of organic matter containing sulphur and thermochemical reducing action of sulfate in coal and adjacent formation in the effect of heat of diabase dike of the Late Yanshan movement, and that  $H_2S$  gas is adsorbed by coals which located at the sides of the dike or infilled into pore-fracture of coals. Because of faults and ground water  $H_2S$  gas of the coal seam of the east side of the dike is escaped in late stage, while the west side takes on  $H_2S$  abnormity because of well capping conditions.

**Key words:** gas;  $H_2S$  gas; exceptional genesis; magma activity

对于硫化氢的成因, 国外学者较早地就微生物硫酸盐还原作用(BSR)、硫酸盐热化学还原作用(TSR)等方面有针对性地进行了试验和研究<sup>[1~10]</sup>。国内的研究则比较薄弱, 积累的资料也相对较少, 且集中在天然气中硫化氢的地球化学特征、形成条件和分布规律等方面<sup>[11~22]</sup>。因煤矿瓦斯中硫化氢正常含量很低, 对其成因的研究涉及得很少。但是近年来, 不少煤矿瓦斯中出现硫化氢气体异常(即瓦斯中  $H_2S$  气体的浓度  $>0.006\%$ ), 严重影响到矿井煤炭资源的开发。本次籍枣庄八一煤矿瓦斯中  $H_2S$  气体异常成因分析, 为矿井瓦斯中  $H_2S$  气体预测与预防提供有用的信息。

### 1 地质背景

八一煤矿位于滕州市官桥镇, 隶属于枣庄矿业集团。其地理坐标为: 东经  $117.24 \sim 117.28^\circ$ , 北纬  $34.89 \sim 34.96^\circ$ 。井田南北走向最长约  $7.744 \text{ km}$ , 东西倾斜宽最大为  $3.10 \text{ km}$ , 面积  $10.028 \text{ km}^2$ 。

收稿日期: 2005-08-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划“973”基金资助项目(2005CB221501)

作者简介: 傅雪海(1965-), 男, 湖南衡阳人, 博士, 教授, 博士生导师。Tel: 0516-3995716, E-mail: fuxuehai@163.com

## 1.1 煤层煤质

枣庄八一煤矿属华北型隐蔽式石炭-二叠纪煤层, 山西组含煤3层(从上到下依次为1, 2, 3煤层), 其中3煤层为主要可采煤层, 1, 2煤层为局部可采煤层, 它们赋存在本组的中下部; 太原组含煤14层(从上到下依次为4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 14<sub>上</sub>, 14<sub>中</sub>, 14<sub>下</sub>, 15, 16, 17, 18煤层), 其中可采或局部可采煤层2层(14, 16煤层), 它们位于本组的中下部。

3煤层厚度0.35~7.50 m, 一般为3.50 m, 顶板为中粒砂岩, 局部为泥岩, 底板为砂质泥岩, 煤层下部含夹矸1层, 厚0.20~10.00 m, 将3煤层分隔为3<sub>下</sub>, 3<sub>上</sub>煤分层; 14煤层顶板为泥岩, 底板为砂质泥岩, 含夹矸2层, 上层夹矸厚0~1.50 m, 下层夹矸厚0~5.00 m, 将14煤层分成3个分层, 上分层、下分层均较薄, 中分层0~1.80 m, 平均为1.00 m; 16煤层厚度0.14~1.20 m, 平均为0.80 m, 顶板为10<sub>下</sub>灰岩, 底板为砂质泥岩。

本区煤为气煤。3煤层平均灰分含量为14.88%, 为低中灰煤; 14, 16煤层平均灰分含量分别为23.83%, 12.49%, 14煤层为中灰煤; 16煤层为低中灰煤。3煤层原煤全硫平均含量约为0.70%, 为特低硫煤; 14煤层原煤平均含量为3.86%; 16煤层原煤平均硫含量为2.74%, 二者均为富硫煤层。3, 14煤层均为特低磷煤, 16煤层为低磷煤。14, 16煤层平均焦油含量分别为13.70%, 16.02%, 均为高油煤。

## 1.2 构造与岩浆活动

受区域构造的影响, 地层总体呈东倾的阶梯式单斜构造, 煤系西浅东深, 北东向正、逆断层均较发育, 但褶皱轻微。岩浆岩为燕山晚期侵入体, 岩性为辉绿岩和辉绿玢岩、云煌岩和霏细斑岩。煤系上部以辉绿岩为主, 偏下部以煌斑岩为主。产状以岩墙为主, 与岩浆岩接触地带煤层大部变为天然焦, 局部变为煤焦混合体, 侵入煤层的岩浆岩主要为辉绿岩。

## 1.3 3煤层顶板砂岩水文地质概况

3煤层顶板砂岩为中粒石英砂岩, 多为钙质胶结, 次为泥质和铁质, 间夹薄层泥岩, 有时变化为粗粒砂岩、细粒砂岩和砂泥岩互层。勘探钻孔遇此层时个别钻孔出现漏水现象。该层为弱含水层, 在浅部由于受第四系潜水的补给, 开采3煤层时有淋水现象; 在深部(埋深300 m以下)基本不含水。但其富水程度取决于构造和裂隙的发育程度, 例如在10号采区1001溜煤下山, 遇断层后, 巷道沿煤层掘进时, 由于顶板砂岩中构造裂隙发育曾出现出水现象, 当时最大涌水量为10 m<sup>3</sup>/h, 但过数日后即自行疏干, 而后在附近煤层中开掘巷道时, 顶板亦无出水现象。说明3煤层顶板砂岩存在局部含水现象, 明显受构造和裂隙的控制。此层属孔隙-裂隙含水层。单位涌水量 $q=0.005$  L/(s·m), 渗透系数 $K=0.026\sim0.070$  m/d, 影响半径 $R=55\sim117$  m。

## 1.4 矿井瓦斯

全矿井为低瓦斯矿井, 相对瓦斯涌出量平均为6.57 m<sup>3</sup>/t, 绝对瓦斯涌出量平均为4.31 m<sup>3</sup>/min。开采的煤层越厚, 其涌出量越高; 煤层埋藏越深, 其涌出量越大; 构造越复杂, 涌出量越高。

## 2 瓦斯中 $H_2S$ 气体异常区特征

$H_2S$ 气体异常区位于1102工作面西一采区岩浆岩墙西侧, 浅部窄小, 向深部逐渐宽大, 与岩墙厚度变化一致(图1)。本采区深部边界、东北、西南边界均由断层构成, 煤层走向50~60°, 倾向北西, 倾角12°, 异常区附近未见小断层和小褶曲。但在异常区东侧50~100 m内有一走向约10°的岩墙, 厚度自浅部(-215 m水平)的数米增至深部(-370 m水平)的50~70 m。异常区附近除一处有裂隙淋水外, 其它都干燥无水, 采空区距异常区200~300 m以上, 与 $H_2S$ 气体异常无直接联系。

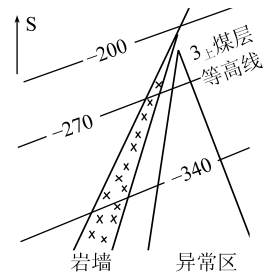


图1  $H_2S$  气体异常区位置

Fig. 1 The location of exceptional sector of  $H_2S$  gas

区内3<sub>上</sub>煤层厚4.4~6.5 m, 平均5.5 m, 伪顶厚0.5 m, 直接顶厚2~5 m, 多为砂质泥岩, 老顶为砂岩, 局部无伪顶和直接顶; 3<sub>下</sub>煤层距3<sub>上</sub>煤层7~10 m, 厚1.5~3.8 m. 层间多为砂质泥岩, 异常区内3<sub>下</sub>, 3<sub>上</sub>及其顶、底板基本稳定. 异常点处3<sub>上</sub>煤层含硫量为0.41%~0.74%, 与矿井总体一致(表1).

表1 煤层中的各种硫含量

Table 1 The content of various sulfur in the coal seams

煤 层	全硫	硫化物硫	硫酸盐硫	有机硫
3 <sub>上</sub>	0.36~2.68/0.69	0.18~2.36/0.50	0~0.04/0.02	0.11~0.45/0.25
3 <sub>下</sub>	0.56~3.38/1.22	0.21~1.59/0.26	0~0.02/0.013	0.42~2.08/0.70

注: 表中数值表示(最大~最小/平均).

经多次取样鉴定, 掘进工作面炮眼中H<sub>2</sub>S, CO严重偏高(表2), 超规程规定指标2~95倍, CH<sub>4</sub>的日常检测也表明异常区比正常区高5~10倍. 正常区勘探钻孔CH<sub>4</sub>含量一般小于0.18 g/cm<sup>3</sup>(干燥无灰基, daf), 异常区相邻钻孔3<sub>上</sub>煤层CH<sub>4</sub>含量达1.28 g/cm<sup>3</sup>(daf), 3<sub>下</sub>达1.68 g/cm<sup>3</sup>(daf).

表2 1102工作面瓦斯成分与浓度与测试成果

Table 2 The testing results of compositions and concentration of gas of working face NO. 1102

气体成分	H <sub>2</sub> S	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
气体浓度	0.02~0.50	0~0.004 5	18.6~74.2	0.007 1~0.011 6	0.14~0.70	6.56~70.12

### 3 瓦斯中H<sub>2</sub>S气体异常成因分析

#### 3.1 H<sub>2</sub>S气体的成因

根据硫化氢的成因可将自然界中的硫化氢分为有机成因和无机成因两大类和5种成因类型. 有机成因包括生物降解、微生物硫酸盐还原(二者又常被称为生物化学成因)、热化学分解、硫酸盐热化学还原(二者又常被称为热化学成因), 无机成因即岩浆成因<sup>[13,14]</sup>.

生物降解是在腐败作用主导下形成硫化氢的过程, 这种方式出现在煤化作用早期, 生成的硫化氢规模和含量不会很大, 也难以聚集. 微生物硫酸盐还原菌利用各种有机质或烃类来还原硫酸盐, 再将硫酸盐还原生成硫化氢, 这种方式又被称为微生物硫酸盐还原作用(BSR)<sup>[13]</sup>, 由于这种还原作用是在严格的厌氧环境中进行的, 故有利于所生成硫化氢的保存和聚集. 热化学分解是指含硫有机化合物在热力作用下, 含硫杂环断裂形成硫化氢, 又称为裂解型硫化氢. 硫酸盐热化学还原成因主要是指硫酸盐与有机物或烃类物质发生作用, 将硫酸盐矿物还原生成H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>. 岩浆成因是由于地球内部硫元素的丰度远高于地壳, 岩浆活动使地壳深部的岩石熔融并产生含硫化氢的挥发成分.

#### 3.2 H, S同位素分析

煤层瓦斯中正常H<sub>2</sub>S含量一般均小于0.006%, 八一矿主采煤层中局部H<sub>2</sub>S气体含量介于0.01%~0.05%之间, 井下臭鸡蛋味浓烈, 影响到煤矿的正常安全生产, 为查明H<sub>2</sub>S的来源和成因类型, 本次分别对异常区瓦斯气样和太原组碳酸盐岩样进行了同位素测试分析.

H稳定同位素有H<sup>1</sup>和H<sup>2</sup>, 自然界中的丰度分别是99.985%和0.015%; S稳定同位素有S<sup>32</sup>, S<sup>33</sup>, S<sup>34</sup>, S<sup>36</sup>四种, 它们在自然界中的相对分布分别是95.018%, 0.750%, 4.215%和0.017%<sup>[2]</sup>. 实验室主要测试δD(H<sup>2</sup>/H<sup>1</sup>)、δS<sup>34</sup>(S<sup>32</sup>/S<sup>34</sup>)两种, 气(H<sup>1</sup>)和氘(D)及其轻水和重水的物理-化学性质的差异是现代所有测定氢同位素方法的基础, 分离的H<sub>2</sub>S气体在干燥的空气中炙热的CuO上完全燃烧, 生成氧同位素组成恒定的水, 除去矿物质和其他有机杂质, 再用密度法分析水同位素; S同位素测试系将H<sub>2</sub>S从混合气样中分离, 使硫呈CdS沉淀下来, 再把CdS转化为SO<sub>2</sub>. 碳酸盐样中硫化物粉碎后在帕尔弹中燃烧, 使全部S转化成H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 利用国际标准局所提出的稳定同位素测定的世界性标准方案, 即H: 平均大

洋水标准 (SWOW); S: Canyon Diabale 铁陨石的陨铁硫标准 (CDT)<sup>[2]</sup>, 来计算  $\delta S^{34}$ . 测试结果表明, 气样的  $\delta D$  分别为  $-14.1\%$ ,  $-13.0\%$ ;  $\delta S^{34}$  分别为  $1.24\%$ ,  $1.67\%$ ; 碳酸岩盐样的  $\delta S^{34}$  是  $1.44\%$ .

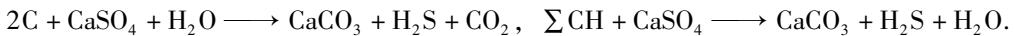
### 3.3 H<sub>2</sub>S 气体异常成因分析

本矿井煤层瓦斯中 H<sub>2</sub>S 异常区位于 3 煤层内, 煤层形成于早二叠世, 燕山运动之前深层煤化作用已使煤变质为气煤, 燕山运动早、中期本区煤系发生块段掀斜, 煤层遭抬升、剥蚀, 生物降解作用和微生物硫酸盐还原菌异化还原作用形成的原生硫化氢气体已被逸散.

H<sub>2</sub>S 异常区位于煤层埋深 300 m 以下, 深层介质不适宜硫酸盐还原菌的生长和繁殖; 3 煤层顶板砂岩已不受第四系潜水的补给, 异常区附近除一处有裂隙淋水外, 其它都干燥无水, 采空区距异常点 200 ~ 300 m 以上. 因此异常区不具备次生生物化学作用形成次生硫化氢的条件, 且生物气中  $\delta D$  偏轻, 在  $-25\%$  左右, 与本次测试成果  $\delta D > -14.1\%$  不符. 因此生物化学作用与 H<sub>2</sub>S 气体异常无直接联系.

本矿井煤层瓦斯中 H<sub>2</sub>S 异常区位于岩墙一侧, 表面看来似乎是岩浆活动从深源带来的 H<sub>2</sub>S 造成的异常, 但异常区范围随岩浆岩墙厚度的增加而增大, 若是伴随岩浆活动带来的 H<sub>2</sub>S 气体在煤层中赋存不可能出现这种情况, 则在岩墙两侧煤层中, 尤其是煤层上方 (浅部) H<sub>2</sub>S 含量会出现异常. 因此, H<sub>2</sub>S 异常系岩浆岩热力作用的结果, 岩墙越宽, 所蕴藏的热量越大, H<sub>2</sub>S 异常区越宽.

热化学作用包括两个方面: ① 热分解成因形成的 H<sub>2</sub>S. 有机硫主要来自成煤植物中的蛋白质和微生物中的蛋白质, 3 煤层中的有机硫的含量较低 (表 1), 但组成相当复杂 (在变质阶段以噻吩硫为主<sup>[23]</sup>), 在热力作用下, 含硫的有机质转化为含硫烃类和含硫干酪根, 当温度增加到一定程度 (大约 80 °C 时) 干酪根中的杂环逐渐断裂, 可生成少量的 H<sub>2</sub>S 气体, 当温度逐渐升高到深成热解作用阶段 (130 °C), 由于 3 煤层为富氢镜质体煤层, 处于气煤阶段, 含油率较高, 发生含硫有机化合物分解, 产生一定量的 H<sub>2</sub>S. ② 硫酸盐热化学还原成因形成 H<sub>2</sub>S. 在较高温度下 (150 °C, 本矿井岩浆活动的烘烤作用), 有机质和 H<sub>2</sub>O 使煤中硫酸盐硫还原生成 H<sub>2</sub>S, 其反应式为



3 煤层有机硫的含量和硫酸盐硫含量均很低 (表 1), 形成的 H<sub>2</sub>S 有限. 因岩墙厚度由浅部向深部增大, 深部岩墙对太原组煤层、碳酸盐岩中的含硫有机质和硫酸盐岩发生热化学作用, 生成 H<sub>2</sub>S 气体就近运移到下部 3 煤层之中, 造成下部 3 煤层瓦斯中的 H<sub>2</sub>S 浓度异常. 同位素分析也表明碳酸盐岩样中的  $\delta S^{34}$  与 H<sub>2</sub>S 中的  $\delta S^{34}$  相差不大. 但本区煤中硫酸盐硫及围岩中硫酸盐岩含量较低, 生成的 H<sub>2</sub>S 浓度一般小于 1%. 常规煤成气中  $\delta D$  为  $-27.0\% \sim -10.5\%$ <sup>[2,13]</sup>, 本矿井相对偏重, CH<sub>2</sub>D 官能团的 C-C 键要比 CH<sub>3</sub> 官能团强, 只有增加热力作用才能促使 C-CH<sub>2</sub>D 键断裂, 可见本区岩浆活动 (岩墙) 导致的热化学作用是造成本矿井 H<sub>2</sub>S 异常的主要原因.

上述分析可知, 岩墙导致的热化学作用, 造成 H<sub>2</sub>S 异常应该出现在岩墙的两侧, 为什么只出现在岩墙的西侧呢? 关键在于 H<sub>2</sub>S 气体的保存. 因岩墙东侧 3 煤层及顶、底板中发育两条小断层和一系列裂隙, 顶板砂岩中局部含水, 因 H<sub>2</sub>S 气体极易溶于水, 岩浆热化学作用生成的 H<sub>2</sub>S 气体在后期水文地质作用下遭逸散. 本矿井地层在印支 ~ 燕山早期构造活动中发生块段掀斜, 在煤层抬升剥蚀过程中煤层本身赋存的瓦斯大部分被逸散, 在燕山晚期辉绿岩岩浆热作用下生成的瓦斯 (包括 H<sub>2</sub>S, CO 等) 被煤层吸附或充填于煤层孔、裂隙中. 造成岩墙西侧 H<sub>2</sub>S 异常的关键因素在于 3 煤层及顶底板中未发现断层, 只一处存在裂隙淋水现象, 其它地带均干燥无水, 岩浆热化学作用生成的 H<sub>2</sub>S 气体没有全部被逸散, 从而导致了岩墙西侧煤层瓦斯中 H<sub>2</sub>S 气体异常.

## 4 结 论

八一煤矿辉绿岩岩墙宽段西侧煤层瓦斯中出现 H<sub>2</sub>S 气体异常不是生物降解、微生物硫酸盐岩还原作用生成, 也不是无机成因气, 主要是热化学分解、硫酸盐岩热化学还原作用所形成.

在印支~燕山早期的块段掀斜、抬升剥蚀过程中,煤层中的瓦斯几乎逸散殆尽,煤层存在极强的吸附能力和容气能力.燕山晚期辉绿岩岩墙使两侧煤层或围岩中含硫有机质发生热化学分解作用,硫酸盐岩发生热化学还原作用,生成的 $H_2S$ 气体被煤层吸附或充填于煤层孔、裂隙之中.岩墙东侧因裂隙和地下水作用,煤层瓦斯中 $H_2S$ 气体遭逸散,西侧因封盖条件较好而呈现出 $H_2S$ 气体异常.

#### 参考文献:

- [1] Anisimov I A. Conditions of a biogenic reduction of sulfate in oil and gas-bearing basins [J]. *Geochemi Int.*, 1978, 15: 63~71.
- [2] Ohmoto H, Felder R P. Bacterial activity in the warmer, sulphate-bearing, Archean oceans [J]. *Nature*, 1987, 328 (16): 244~246.
- [3] Odonr J M. Industrial and environmental concerns with sulphate reducing bacteria [J]. *ASM News*, 1990, 56: 473~476.
- [4] Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10 (4): 373~389.
- [5] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C [J]. *AAPG*, 1995, 79 (6): 854~863.
- [6] Vester F, Ingvorsen K. Improved MPN method to detect sulphate reducing bacteria with natural media and radio-tracer [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1998, 64 (5): 1 700~1 707.
- [7] Anderson G M, Garven G. Sulfate sulfide-carbonate association in mississippi valley-type lead-zinc deposits [J]. *Economic Geology*, 1987, 82 (2): 482~488.
- [8] Sassen R. Geochemical and carbon isotopic studies of crude oil destruction, bitumen precipitation and sulfate reduction in the deep smackover formation [J]. *Org. Geochem.*, 1988, 12: 351~361.
- [9] Schoonen M A A, Barnes H. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: 1. Nucleation of  $Fe_2S$  below 100 °C [J]. *Geochemical et Cosmochemica Acta*, 1991, 55 (6): 1 495~1 504.
- [10] Goldhaber M B, Orr W L. Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary  $H_2S$  [A]. Vairavamurthy M A, Schoonen M A A. *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur* [C]. *ACS Symposium Series*, 1995, 612: 412~425.
- [11] 阎俊峰, 阳建华, 阎进培. 我国下第三系高硫化氢气体的发现及其地质意义 [J]. *地质论评*, 1982, 28 (4): 433.
- [12] 张子枢. 四川碳酸盐岩气田的硫化氢 [J]. *石油实验地质*, 1983, 5 (4): 304~307.
- [13] 戴金星. 我国高含硫化氢气的成因 [J]. *石油学报*, 1984, 5 (1): 28.
- [14] 戴金星. 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨 [J]. *沉积学报*, 1985, 3 (4): 109~120.
- [15] 王新洲, 李 丽, 刘守义. 天然气中硫化氢的成因和预测 [J]. *石油与天然气地质*, 1987, 8 (1): 67~76.
- [16] 樊广锋, 戴金星, 戚厚发. 中国硫化氢天然气研究 [J]. *天然气地球科学*, 1992, 3 (3): 1~10.
- [17] 樊广锋, 戴金星, 戚厚发. 硫化氢天然气生物成因的控制因素 [J]. *石油勘探与开发*, 1992, 19 (增刊): 71~76.
- [18] 李生郁. 硫化氢在油气勘查中的应用效果——介绍一个成功的实例 [J]. *物探与化探*, 1997, 21 (2): 159~160.
- [19] 沈 平, 徐永昌, 王晋江, 等. 天然气中硫化氢硫同位素组成及沉积地球化学相 [J]. *沉积学报*, 1997, 15 (2): 216~219.
- [20] 王一刚, 窦立荣, 应 初, 等. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组高含硫气藏  $H_2S$  成因研究 [J]. *地球化学*, 2002, 31 (6): 517~524.
- [21] 江兴福, 徐人芬, 黄建章. 川东地区飞仙关组气藏硫化氢分布特征 [J]. *天然气工业*, 2002, 22 (2): 24~27.
- [22] Chunfang C F, Worden R H, Bottrell S H, et al. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China [J]. *Chemical Geology*, 2003, 202 (1): 39~57.
- [23] 雷加锦, 任德貽, 唐跃刚, 等. 贵州超高有机硫煤硫的聚集模式 [J]. *科学通报*, 1994, 39 (15): 1 405~1 408.