中 国 科 学 (B 辑)
第23卷 第8期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1993年8月

低温热液条件下有机质富集金机理的实验研究*

胡 凯 刘英俊 贾蓉芬 陈文华
(南京大学地球科学系，南京 210008) (中国科学院地球化学研究所，广州 510640)

摘 要

本文在低温(40—200℃)热液条件下，对不同成熟度的有机质与含金溶液[$AuCl_4^-$, $Au(HS)_2^-$]之间的相互作用进行了实验研究. 研究观察到在低温热液体系中有机质直接参与了从含金溶液中将游离的金离子固定下来的作用. 有机质从溶液中富集金可认为有两种不同性质的作用: 第一种是在早期沉积成岩作用阶段($T<120°$)时，有机质与含金热液主要发生凝聚作用，使溶液中的金由离子状态从无机相转化到有机相中；第二种是在变生或变质作用阶段($T>120$℃)时，有机质与含金热液主要发生氧化还原沉淀作用，还原作用的结果导致元素金的沉淀，同时有机质被氧化、分解.

关键词 低温热液、有机质、成熟度、凝聚作用、氧化还原反应

有机质与包括金在内的金属元素的沉积地球化学循环中起着重要的作用，已为一些研究者所重视[1—3]. 特别是，在许多浅成低温热液层控型金矿床中，有机质与金的普遍共生关系、有机质在海相沉积岩层中形成同生含金性的地球化学意义已引起了许多研究者的极大兴趣[4—7]. 近年来的研究证实，有机质与浸染状层控金矿床有密切成因关系[8—10].

在成岩与热液作用条件下，有机质在金矿床形成中的作用目前主要有以下4种认识: (1)有机质在沉积和早期成岩作用过程中可以使溶液中分散的金逐步聚集；(2)有机质降解与分解的产物可以改变环境的物理化学条件，有利于金呈溶液或胶体的形式迁移；(3)与有机质伴生的硫酸盐还原细菌的作用而产生的硫或硫化氢，能使可溶性的金络合物间接还原成单质金；(4)有机质直接使含金溶液中的金还原沉淀. 尽管如此，人们对金与天然有机质能直接相互发生作用并形成稳定的含金化合物和导致金的沉淀富集，在物理—化学—生物成分非常复杂的天然介质条件下，这些作用的机理仍不十分清楚，有待深入地研究探索.

本文研究的目的旨在通过模拟实验方法，探讨在低温热液作用条件下有机质直接从含金溶液中富集金的机理问题.

1992-10-07 收稿，1993-06-05 收修改稿.
*国家自然科学基金、高等院校博士点研究基金和中国科学院地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室资助项目.

1 实 验 方 法

1.1 有机质样品

依据我国华南一些重要含金建造和碳质层控金矿床中有机质以腐泥型干酪根为主的事实[9]，本实验选用的主要有机质试样分别产于黄县和徐县的腐泥藻煤，这些藻煤的成熟度低，保存有完好的有机组分的原始特征，经分析确定它们的金含量极低（表 1）．为更有效地揭示和比较有机质在热演化历程中对金的富集机理，实验还选用了处于不同热成熟阶段的云南金所藓煤（R^o=0.24%）、水城藻煤（R^o=0.6%）、四川树皮煤（R^o=1.2%）和烟煤（R^o=2.8%）同时进行实验．所用的有机质样品均细磨粉碎至 80 目以下待用．

表 1　实验选用有机质样品的化学组分与含金量特征

样 品	反射率 R^o(%)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	H/C (原子比)	O/C (原子比)	Au (ppb)
黄县藻煤	0.41	71.22	5.41	4.07	—	—	0.91	0.04	0.9
徐县藻煤	0.52	76.24	8.8	—	1.43	2.74	1.39	—	1.0
金所藓煤 a)	0.24	70.42	5.08	21.08	0.65	—	1.21	0.22	—

a) 据陆杰等[11]．

1.2 含金溶液

含金溶液的配制方法是用蒸馏水逐步稀释浓度为 N=0.015（每升含金量为 957ppm）的金氯酸（$HAuCl_4$）标准储备液．$Au(HS)_2^-$ 标准溶液的配制是在等浓度的 $AuCl_4^{-1}$ 溶液中加入定量的 Na_2S，并调节溶液的 pH 值使溶液中 $Au(HS)_2^{-1}$ 稳定存在．

1.3 实验步骤

分别吸取 $AuCl_4^{-1}$ 和 $Au(HS)_2^{-1}$ 的标准溶液注入 6 个 200ml 的容量瓶中，加蒸馏水逐步稀释至反应所需的浓度．各取稀释后的含金溶液 20ml，依次注入 25ml 的容量瓶和玻璃试管中．取有机质样品各 100mg 加入到含金溶液的反应器中，密封所有反应容器．在 40—200℃的条件下反应作用时间为 24—200h 时．低于 100℃的实验反应在自动控温水浴锅中进行，高于 100℃的实验反应在烘箱和马福炉中进行．反应结束后，将反应产物分别过滤、冲洗和低温烘干．清液中的金含量由石墨炉型原子吸收分光光度仪测定，反应残余物分别用于有机元素分析，X-荧光光谱金分析和扫描电子显微镜的观察与鉴定．

2 实 验 结 果

2.1 时间对有机质富集金作用的影响

实验条件和结果见表 2 和表 3 中 A 与 B 组实验．用含金溶液浓度为 $N=0.15\times10^{-4}$，20ml 与 100mg 的黄县藻煤作用，在 40℃的室温条件下，改变实验反应作用时间，观察有机质富集金的变化．由结果（图 1(a)）可以清楚地看出，有机质对金的富集作用非常强烈．在 $AuCl_4^-$ 和 $Au(HS)_2^{-1}$ 的含金溶液体系中，两者在 48h 内大部分溶液中有 70% 以上的金被转化．$AuCl_4^{-1}$ 溶液体系中有机质对金的富集作用与反应时间成正比关系，直至饱和状态．在 $(HS)_2^{-1}$ 溶液体系中，有机质与金的作用与反应时间的关系不十分明显，并呈下降趋势．反映

表2 $AuCl_4^{-1}$溶液体系中有机质与金相互作用的实验条件与结果[a)]

实验序号	实验号	实验条件				实验结果				金的转化率 (%)
		有机质	温度(℃)	时间(h)	压 力	pH值		溶液金含量(ppb)		
						反应前	反应后	反应前	反应后	
1	A-1	黄县藻煤	40	48	大气压	5.2	7.0	95.7	29.9	68.76
2	A-2	黄县藻煤	40	96	大气压	5.2	6.3	95.7	28.0	70.69
3	A-3	黄县藻煤	40	144	大气压	5.2	6.5	95.7	18.0	81.19
4	A-4	黄县藻煤	40	192	大气压	5.2	5.8	95.7	8.6	90.0
5	A-5	黄县藻煤	40	240	大气压	5.2	6.7	95.7	27.7	71.06
6	C-1	藓煤(0.24)	80	200	大气压	4.3	5.4	957	15.1	98.4
7	C-2	藻煤(0.41)	80	200	大气压	4.3	3.8	957	16.1	98.3
8	C-3	徐县藻煤(0.52)	80	200	大气压	4.3	4.9	957	12.6	98.6
9	C-4	水城藻煤(0.6)	80	200	大气压	4.3	5.4	957	11.3	98.9
10	C-5	树皮煤(1.2)	80	200	大气压	4.3	5.7	957	17.7	98.1
11	C-6	烟煤(2.8)	80	200	大气压	4.3	6.2	957	530.0	44.6
12	E-1	黄县藻煤	40	48	大气压	2.4	4.3	1914×10^2	413.0×10^2	78.4
13	E-2	黄县藻煤	80	48	大气压	2.4	4.1	1914×10^2	394.0×10^2	79.4
14	E-3	黄县藻煤	120	48	饱和蒸汽压	2.4	2.7	1914×10^2	223.0×10^2	88.3
15	E-4	黄县藻煤	160	48	饱和蒸汽压	2.4	2.9	1914×10^2	56.8×10^2	97.0
16	E-5	黄县藻煤	200	48	饱和蒸汽压	2.4	3.5	1914×10^2	21.5×10^2	98.8

a) C组括号中数据为反射率 R^o 值，由刘德汉等测试.

表3 $Au(HS)_2^{-1}$溶液体系中有机质与金相互作用的实验条件与结果[a)]

实验序号	实验号	实验条件				实验结果				金的转化率 (%)
		有机质	温度(℃)	时间(h)	压 力	pH值		溶液金含量(ppb)		
						反应前	反应后	反应前	反应后	
17	B-1	黄县藻煤	40	48	大气压	5.8	6.0	95.7	21.5	77.5
18	B-2	黄县藻煤	40	96	大气压	5.8	4.7	95.7	26.3	72.5
19	B-3	黄县藻煤	40	144	大气压	5.8	6.5	95.7	29.0	69.7
20	B-4	黄县藻煤	40	192	大气压	5.8	6.4	95.7	52.6	45.0
21	B-5	黄县藻煤	40	240	大气压	5.8	6.9	95.7	40.7	57.5
22	D-1	藓煤(0.24)	80	200	大气压	5.2	5.6	957	16.1	98.3
23	D-2	藻煤(0.41)	80	200	大气压	5.2	5.9	957	28.4	97.0
24	D-3	徐县藻煤(0.54)	80	200	大气压	5.2	6.0	957	15.4	98.4
25	D-4	水城藻煤(0.6)	80	200	大气压	5.2	6.0	957	22.6	97.6
26	D-5	树皮煤(1.2)	80	200	大气压	5.2	6.2	957	29.1	96.9
27	D-6	烟煤(28)	80	200	大气压	5.2	5.8	957	349.0	63.5
28	F-1	黄县藻煤	40	48	大气压	2.4	5.1	1914×10^2	317.0×10^2	83.4
29	F-2	黄县藻煤	80	48	大气压	2.4	4.7	1914×10^2	441.0×10^2	76.9
30	F-3	黄县藻煤	120	48	饱和蒸汽压	2.4	3.5	1914×10^2	246.0×10^2	87.1
31	F-4	黄县藻煤	160	48	饱和蒸汽压	2.4	2.9	1914×10^2	48.0×10^2	97.4
32	F-5	黄县藻煤	200	48	饱和蒸汽压	2.4	5.0	1914×10^2	3.7×10^2	99.7

a) D组括号中数据为反射率 R^o 值，由刘德汉等测试.

了溶液的性质和溶液体系中的pH值影响富集金作用的差异.

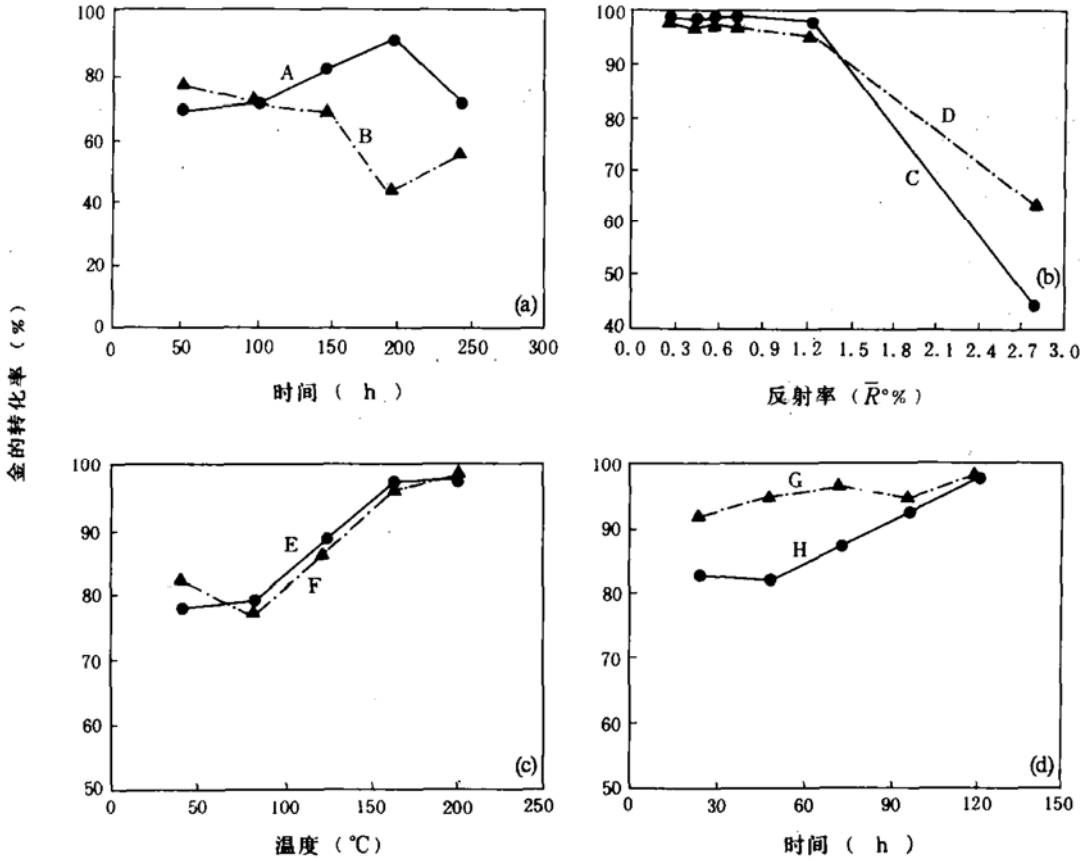


图 1　有机质与含金溶液在不同条件下相互作用的关系

(a)时间对有机质富集金的关系，(b)有机质成熟度对富集金的影响，(c)温度对富集金作用的影响，(d)黄铁矿与有机质还原金的对比；A, C, E, G 和 H 为 $AuCl_4^{-1}$ 溶液体系，B, D 和 F 为 $Au(HS)_2^-$ 溶液体系，G 为黄铁矿还原剂

2.2　有机质成熟度对金的富集作用的影响

由 6 种处于不同成熟状态的有机质进行实验，结果见表 2 和表 3 的 C 与 D 组实验．这 6 种有机质的成熟度，分别代表了从沉积成岩到变质作用过程中有机质，由低成熟过渡到高成熟阶段的各个重要时期，其相应的反射率 R^o 值变化在 0.24—2.8% 之间．在 80℃ 条件下，反应 200h，两溶液体系中的金被有机质从溶液状态中转化为固相的反应趋势非常相似(图 1(b))，反映出有机质在两体系中对金的作用机制相同．有意义的是，不同成熟状态下的有机质对金的富集能力在整个演化历程中是不完全相同的．在低成熟至成熟阶段(R^o 从 0.24—1.2%)，有机质富集金的能力相当强，溶液中有 95% 以上的金转化为固相．当有机质处于高成熟演化阶段时(R^o>1.2%)，两体系中的金被转化的作用明显减弱，溶液中只有约 50% 的金被富集．显然，不同成熟度的有机质对金的富集作用能力上的差别与有机质自身内部化学结构和组分的差异有关．

2.3　温度对有机质富集金作用的影响

表 2 和表 3 中的 E 与 F 组实验是在 40—200℃ 的条件进行的．从实验的结果(图 1(c)) 可以看出，温度对有机质富集金的作用影响非常显著，两种含金溶液体系中有机质与金的作用随温度的变化是一致的．随着反应温度的增加，溶液中的金离子浓度快速减少．当温度达到

160℃时，反应容器中有达95%以上的金被转化．这个实验结果暗示着，当温度达到160℃时，有机质和金的相互作用显著增强的特征及有机质在此温度下分解产生的氢气与甲烷等还原性气体产物参与了还原沉淀溶液中的金有关．

2.4 有机质与黄铁矿还原沉淀金的对比研究

在许多含金建造和金矿床的地层岩石中，有机质与黄铁矿共存一体是较普遍存在的现象，并且黄铁矿总是体现出很强的还原能力．笔者为比较两者在含金溶液中对金的还原特性，进行了一组等重量的黄铁矿与有机质对比研究，其结果见表4和图1(d)．由实验结果可看出，在160℃的加热条件下，黄铁矿对含金溶液的还原能力明显比有机质更强．在黄铁矿反应容器中，从反应一开始，溶液中就有90%以上的金被还原沉淀．而在有机质反应容器中，随着反应时间的增长，溶液中的金逐步被转化沉淀下来，其转化率也可达到90%以上．这个实验结果表明，即使在某些黄铁矿含量不高的地层中，有机质所形成的地球化学还原环境，同样有利于热液中的金还原沉淀．

表4 有机质和黄铁矿还原沉淀金的实验结果对比

实验序号	实验号	实验条件				实验结果				金被还原转化率(%)
		还原剂	温度(℃)	时间(h)	压 力	pH值		溶液中含金(ppb)		
						反应前	反应后	反应前	反应后	
33	G-1	黄铁矿	160	24	饱和蒸汽压	2.4	5.0	1914	141.0	92.6
34	G-2	黄铁矿	160	48	饱和蒸汽压	2.4	4.6	1914	71.5	96.3
35	G-3	黄铁矿	160	72	饱和蒸汽压	2.4	5.3	1914	52.6	97.2
36	G-4	黄铁矿	160	96	饱和蒸汽压	2.4	3.5	1914	83.6	95.6
37	G-5	黄铁矿	160	120	饱和蒸汽压	2.4	3.2	1914	25.0	98.7
38	H-1	徐县藻煤	160	24	饱和蒸汽压	2.4	3.0	1914	325.0	83.0
39	H-2	徐县藻煤	160	48	饱和蒸汽压	2.4	4.3	1914	335.0	82.5
40	H-3	徐县藻煤	160	72	饱和蒸汽压	2.4	4.3	1914	217.0	88.6
41	H-4	徐县藻煤	160	96	饱和蒸汽压	2.4	5.1	1914	121.6	93.7
42	H-5	徐县藻煤	160	120	饱和蒸汽压	2.4	5.2	1914	21.4	98.8

2.5 有机质与金相互作用产物的鉴定特征

为进一步地讨论有机质在成岩与热液条件下富集金的机理问题，笔者对实验反应后的有机质残余物进行了X-荧光光谱分析、扫描电子显微镜观察与鉴定及有机元素分析，以鉴定有机质的演化特征和金在有机残余物中的赋存状态．

由不同温度下有机质与金的反应残余物中X-荧光光谱分析结果可知，在80—200℃的范围内，能观察到金的α_1, β_1和γ_1特征峰的强度与反应的温度呈正比关系．根据其相互关系，可半定量地估计在80—200℃范围内有机质富集金的总量．实际上，在对所有有机残余物的X-荧光光谱检测时均能发现有金的存在．

扫描电子显微镜下观察发现了有趣的现象．在120℃的反应残余物中，在电子显微镜下可以找到微粒金分布于有机质颗粒间或沉淀于有机质的表面上，多数金颗粒的大小只有约0.5—1.5μm(图版I-1, 2)；在较高的反应温度(≥160℃)下，其残余物中比较容易观察到微粒金散布于有机质中，甚至可以看到金在不同时间内还原沉淀叠加在有机质颗粒的表面上现象(图版I-3, 4)．上述扫描电子显微镜下观察到的微粒金均被能谱的分析结果所证实(图2)．

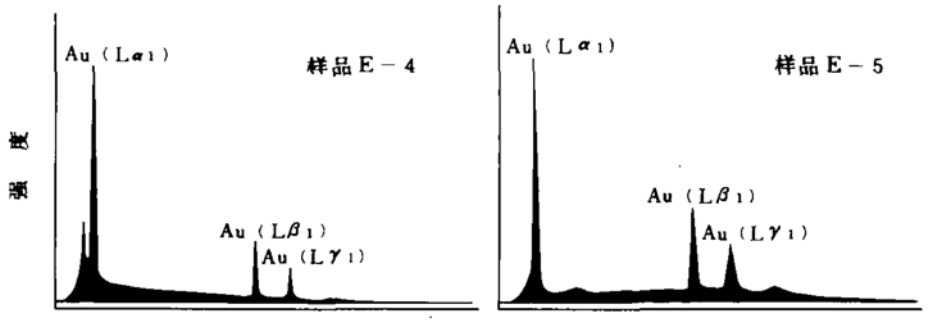


图2　扫描电子显微镜下有机质还原沉淀金的X射线能谱图

然而，笔者在观察低于120℃的反应残余物时，即使让电子显微镜放大到10^4倍的情况下，也始终未能找到有单质微粒金的分布.

为了把有机质在还原过程中的结果与简单热演化作用区分开来，笔者在同样条件下由热处理过（有水而不含金）的有机质样品同时进行元素分析，对比元素组成的变化特征，其结果用H/C-O/C图解表示在图3上. 由图中可知，反应温度从40℃达到200℃时，它们都与天然有机质在成岩作用热演化过程的同一途径开始演化. 然而，在大于120℃时，含金溶液中的有机质残余物的热演化明显加快，有机质被氧化失去氢的数量相对较大. 显然，溶液中的Au^{3+}（或Au^{+}）参与了部分氧化脱氢作用的反应，而水在这一演化过程中似乎不起明显的作用.

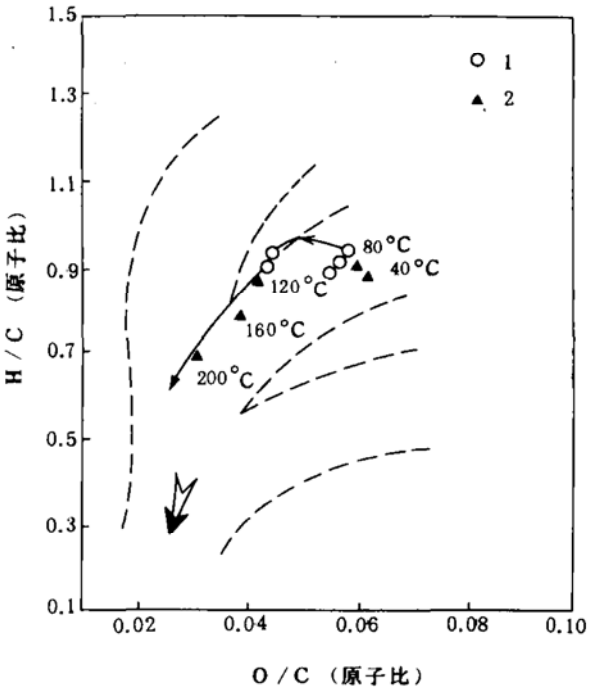


图3　有机质与含金溶液和水溶液反应后的元素演化特征

1——水溶液，2——含金溶液

3　讨　　论

在低温热液体系中有机质与金相互作用的实验结果，可以表明有机质直接参与了从溶液中将活动的金离子固定下来的作用. 实验结果还证明了有机质从溶液中富集金的过程存在两种不同性质的作用：第一种作用主要发生在沉积阶段和成岩作用时期（T<120℃），有机质通过一种凝聚作用富集水体中的金离子；第二种作用主要发生在变生或变质作用条件下（T>120℃），有机质受热分解产生的氢气、甲烷等还原性气体，直接还原沉淀溶液中的金离子或还原由先期转化于有机相中的金离子.

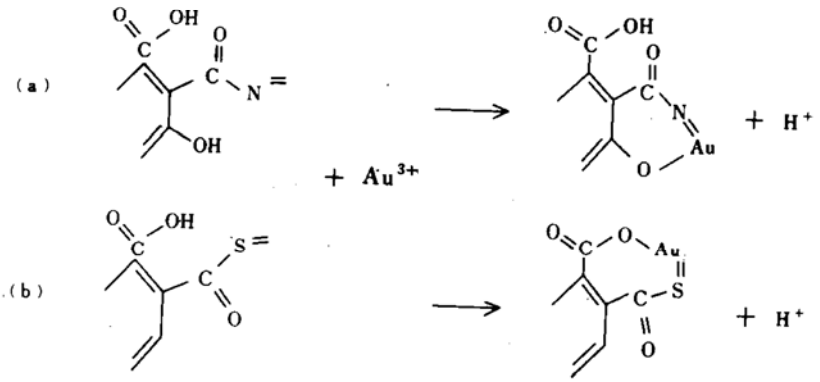
3.1　有机质凝聚作用富集金的机理

有机质通过一种吸附、离子交换反应或螯合作用的方式富集溶液中金离子的作用，笔者称之为“凝聚作用”. 凝聚作用的特点是溶液中的金没有被还原为单质金而赋存于有机质中，而是以吸附、离子交换络合反应或螯合作用机制将金仍以离子状态转化到有机相中.

从实验的结果表明，有机质的凝聚作用主要发生在沉积阶段和成岩作用时期．在这一时期，有机质经历了由沉积→埋藏→成熟作用过程．早期成岩作用时期，微生物及其有关的酶系把生物聚合物部分地或全部地分解成比较小的有机成分．在成岩作用或成岩作用之后，一些高分子不溶有机聚合物(干酪根)开始形成并混入沉积岩中．有机质在经历沉积、埋藏和成熟作用的过程，也就是通过凝聚作用富集水溶液中金离子的过程．含金建造中，金得以初步富集的事实以及由分析证实干酪根是金的有机载体的结论，是有机质发生凝聚作用富集溶液中金的有力证据[7, 8]．

凝聚作用是吸附作用、离子交换络合反应和螯合作用的总和，既有物理过程，也有化学反过程．Nechayev[12]认为有机质吸附水体中的金是通过一种"生物膜"的作用或有机质的表面活性来实现的．Davidson[13]指出，有机质对金的选择性吸附同离子对形式[如：$Au(CN)_2^-$, $AuCl_4^-$ 和 $Au(HS)_2^-$]的溶解度有关．低温低浓度的含金溶液和低碱性度以及含 Ca^{2+}, Na^+ 等高离子强度吸附介质的存在，都是有机质吸附金的有利条件．从笔者的实验结果来看，溶液体系的性质，适当的温度条件和有机质的成熟度对金的富集作用的影响很大．

金具有与不同有机配体形成共价键配合物的趋势．当遇到有机配体时，Au^{3+}(或 Au^+)的非有机化合物就有可能在一定条件下转为金属有机配合物．由于有机质是一种非常复杂的大分子集团，其分子集团中含有许多具强活性的不饱和键官能团，如OH^-, C═O, CN 和 SN^- 等．这些具极性特征的有机官能团在低温条件下，极有可能与溶液中的 Au^{3+}(或 Au^+)进行离子交换络合反应和发生螯合作用，使金从无机相中转化到有机相中并随有机质一起沉淀下来．其中的一种离子交换络合反应方式如下：



从(a)和(b)两个反应式中可以看到，有机质在与溶液中金发生离子交换络合反应并富集金的过程中，金的价态没有发生变化，金并不单独沉淀出来，仅仅是金离子从无机相中转化到有机相中．这种作用的结果与低于 120℃ 的实验反应残余物中观察不到微粒金存在的结果是一致的．

从实验得到的结果还表明，有机质的成熟度越低，保留分子中的活性官能团越多也越完整，在溶液中与金离子更容易发生离子交换络合反应和螯合作用，凝聚作用富集金的能力也越强．显然，有机质通过发生凝聚作用富集水溶液中的金离子是使得含金建造中金预富集结果的重要因素之一．

3.2 有机质还原沉淀金的机理

有机质能使铀酰化合物还原沉淀出铀的氧化物并能形成铀矿床，已在实验室和野外矿床

的实例中得到证实[14, 15]. 许多实验结果表明有机质是一种还原性物质，能使部分金属元素从水溶液中还原沉淀下来. Gatellier[16] 利用低成熟褐煤(R^o=0.5%)研究了对 Au^{3+} 的还原作用. 在室温到 120℃ 范围内，在煤粒中获得分散的微粒金. 在较高温度下，则形成面状至立方八面体晶体. 分析数据证明了如下反应式:

$$Au^{3+} + RCH_3 + 2H_2O \rightarrow Au\downarrow + RCOOH + 6H^+$$

实验结果也证明了含金溶液中 Au^{3+}(或 Au^+)在一定的温度条件下，能被有机质还原沉淀下来. 扫描电子显微镜下可以观察到微粒金的存在，是判断有机质与含金溶液中发生了氧化-还原反应的直接证据. 有机质与含金溶液中 Au^{3+}(或 Au^+)之间的氧化还原反应表明它们之间发生了电子转移，使 Au^{3+}(Au^+)获得电子而被还原为 Au 沉淀下来. 由于有机质是一个非常复杂的大分子，通常情况下不能准确地知道它的分子式，所以难以根据热力学数据计算它的氧化还原电位. Disnar 等[10] 通过实验手段获得了部分有机质氧化还原对的标准电位值(表 5). 由表 5 中可以知道 Au^{3+}/Au^0 和 Au^+/Au^0 的氧化还原对的标准电位分别是 1.68V 和 1.50V，褐煤的标准还原电位值为 0.76V，腐殖酸为 0.70V. 因此，可以推测天然有机质的标准还原电位在 0.70—0.76V 范围内. 实验得到的结果证明了这个推测值范围是合理的. 由表 5 中的数据显示，在一定的温度条件下，有机质还原沉淀溶液中的 Au^{3+}(或 Au^+)的机理在理论上是可行的，其反应式可简化为:

$$[OM_{还原}] + Au^{3+} \rightarrow [OM_{氧化}] + Au\downarrow + nH^+$$

式中，$[OM_{还原}]$ 和 $[OM_{氧化}]$ 是初始“还原”有机质和最终“氧化”有机质.

表 5　Au^+, Au^{3+} 和部分有机质的氧化还原对的标准电位[10]

氧化还原对	标准电位 E^0 (V)
$Au^+ + e \rightarrow Au$	1.68
$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1.50
褐煤$_{(氧化)} + H^+ + e \rightarrow$ 褐煤$_{(还原)}$	0.76
腐殖煤$_{(氧化)} + H^+ + e \rightarrow$ 腐殖煤$_{(还原)}$	0.70
褐菌酸$_{(氧化)} + H^+ + e \rightarrow$ 褐菌酸$_{(还原)}$	0.50

此外，有机质受热分解发生碳氢化合物的脱氢作用所形成的分子氢，同样可使水溶液中和先期富集于有机相中的金得以还原沉淀. 在 120—200℃ 的范围内，含金溶液中的有机质的 H/C 原子比快速减小显示出脱氢作用的发生，同时也相应地增加了溶液中金的还原. 反之，溶液中 Au^{3+}(或 Au^+)的存在也促进了有机质脱氢反应的进行，加快了有机质的热演化速度. 显然，有机质的还原作用导致溶液中金的沉淀是金矿床形成的一种十分重要的方式. 有机质通过还原作用使金沉淀和富集，同时有机质被氧化和分解.

致谢　本课题在研究过程中，刘德汉研究员、王飞宇博士慷慨地提供了部分有机质样品，刘金钟博士、卢家烂副研究员在模拟实验研究方面给予了热情指导和帮助，作者深表谢意.

参 考 文 献

[1] Boyle, R. W., *Geol. Surv. Bull. Canady*, 1979, 584.

[2] Radtke, A. S., Scheiner, B. J., *Econ. Geol.*, 1970, **65**: 87—102.

[3] Spinger, J. S., *Can. J. Earth Sci.*, 1985, **22**: 1945—1951.

[4] Hausen, D. M., Park, W. C., *Paper Presented at DREGS Symposium*, Denver, Colorado, May, 1985, 119—136.

[5] 陈庆年、贾蓉芬、刘德汉，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报，贵州人民出版社，贵阳，1986, 145—158.

[6] 胡明安，地质科技情报，1987, **6**(2): 95—103.

[7] 胡 凯，江苏省科协首届青年学术年会论文集(理科分册)，中国科学技术出版社，北京，270—276.

[8] 胡 凯、刘英俊、王鹤年等，南京大学学报(地球科学)，1993, **5**(1): 49—57.

[9] Ilchik, R. P., Brimhall, G. H., Schull, H. W., *Econ. Geol.*, 1986, **81**: 113—130.

[10] Disnar, J. R., Sureau, J. F., *Org. Geochem.*, 1990, **16**: 577—599.

[11] 陆 杰、张秀仪、盛国英等，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报，贵州人民出版社，贵阳，1986, 136—144.

[12] Nechayev, Y. A., Nikolenko, N. V., *Geochem. Int.*, 1988, **25**: 52—56.

[13] Davidson, R. J., *J. of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 1990, **90**: 53—57.

[14] Nakashima, S., Disnar, J. R. *et al.*, *Geochim. et Cosmochim Acta*, 1984, **48**: 2321—2329.

[15] 胡 凯、张祖还、章邦桐等，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报(1987)，科学出版社，北京，1988, 161—178.

[16] Gatellier, J. P., Disnar, J. R., *Org. Geochem.*, 1990, **16**: 631—640.