

为勘探与开发油气藏的技术方案提出正确的依据。

我国地球化学日益广泛地被应用于石油地质普查中，还是近几年来事；通过不长的数年工作，已在生、储、盖层的研究方面积累了不少资料与经验，亦摸清了一系列的规律，在探明陆相生、储、盖层性质，了解油气田分布规律等方面起到了较为显著的作用。通过实践，证明了海洋地球化学研究方法不完全适合大陆地球化学工作需要，因此在探索大陆地球化学方法时不可避免的存在一些问题。为了使这些问题迅速而全面正确的解决，在今后还需加强以下几点工作。

1. 充分加强资料整理，更全面地分析大陆地球化学的特征，以便摸清新规律；来指导石油地质普查勘探及开发。

2. 化学分析与仪器鉴定的方法与规范必须统一，统一规范的工作，应该使全国参与石油地质实验工作的单位共同讨论编写，这将有利于实验资料的统一使用，和对比研究。

3. 实验室中的地质技术干部，不但需要熟悉工作区域的野外地质资料，而且需要结合研究课题，深入了解化验分析方法，进行地质应用解释工作，使实验资料更能切合地质研究的需要。

4. 在综合现有地球化学指标的基础上，进行新指标的探索，同时应用新的实验方法来揭示某些地质现象的内在规律，为石油地质评价工作提供新的更可靠的地质依据。

生油岩系五元素测定中某些方法的讨论

中心实验室 岩化组

目前在石油地质中，高铁低铁，还原硫，有机氮，有机碳五个项目是生油层研究的主要指标，是研究地球化学相以及原始有机物含量及介质氧化还原环境的依据。已往，我室虽在石油普查工作中分析过不少样品，由于对分析的地质目的不明确，因此在方法的采用、样品的处理等方面没有从石油地质的要求上来考虑，这样分析出来的数据，不一定能说明地质问题，甚至会导致错误的结论。

通过北京实验工作座谈会的经验交流，使我们对岩化指标项目分析的地质意义及具体方法方面有了新的认识与了解，

结合操作规程的制订，我们做了一些试验。现将有关初步成果提出来请大家讨论、

一、有机氮

有机氮的测定，以往我们用常量法，以硫酸铜作催化剂用硼酸溶液吸收蒸馏出来的氨，用盐酸滴定吸收溶液，以溴甲酚绿—甲基红作指示剂。去年10月我们学习了三大队操作快速简便、宜于大批生产的半微量法。我们将催化剂改为重铬酸钾硫酸，经过一个时期的试验性生产之后，发现问题很多，因此做了些试验，下面是这些试验的大致情况：

(一) 测定步骤及发现的问题：

半微量法的具体操作步骤如下：称取0.1克样品（视样品中有机氮含量而上下）于50毫升试管中，加入5—10毫升0.4N重铬酸钾的1:1硫酸溶液，与试管口插上小漏斗后，放在万用电炉上加热，并保持微沸；直到溶液颜色变为深棕色为止。冷却后移入100毫升短颈

厚口圆底烧瓶，放入几颗玻璃珠，用无氨蒸馏水稀释到约 200 毫升，加入 70 毫升 40% 工业用的液碱，立即按上氮气球，并进行蒸馏，溜液用 30 毫升 2% 硼酸吸收。待烧瓶中之溶液约为原体积之 $\frac{1}{3}$ 时，停止蒸馏。硼酸吸收液用 0.01N 盐酸滴定，用甲基红—溴甲酚绿作指示剂（终点为微红色）或甲基红—美兰作指示剂（终点为紫红色）。

我们做了二、三批样品之后，发现测定结果重见性差，空白值大而不稳定，在这批试验中的 14 个空白中滴定时 0.01N 盐酸的消耗量的变化范围在 0.34 毫升到 1.13 毫升，如以称样 0.1 克计，即为 0.05—0.16%，已远远超过 0.02 的部颁允许误差，（我们样品中的有机氮一般都小于 0.1%）在这种情况下，即使平行测定结果相符，仍然不能认为取得的是准确的结果。

因此试验要解决空白问题，以及样品的消化问题。

（二）空白问题：

三大队曾提出过空白值大的问题，当时我们认为是仪器问题。现在同样遇到了这个问题，而我们的仪器，除烧瓶是短颈厚口圆底烧瓶，不符规格外，其他都是按规格办事，试剂又是同量同批，因此空白值不应该不稳定。对 170 多个空白试验后，得出了如下的结论：即在蒸馏时有些除氨外的其他碱性物质—NaOH—带出，进入吸收溶液中，当用容量法测定时，得到高而不稳定的结果。这样的空白值及其偏差，在常量分析中并不显得严重（称样大 10 倍，误差相对的小 10 倍。试剂用量增加时，空白值增加不多）可以忽略，但在半微量分析中，这样的偏差是不容许的，所以我们的结论是用半微量法分析时不能用酸碱滴定来测定。

利用纳氏试剂的比色法灵敏度很高，50ml 中可以测出 0.002 γ 至 0.06 γ 的氮。在高含量测定中，积累误差太大，但对低含量或半微量测定中，应该是很好的。又因为我们是蒸馏后测定的，没有杂质，亦不须加酒石酸钾钠，测定时不会有什么困难。我们用标准 NH_4Cl 溶液，不经消化，直接蒸馏后比色测定，回收情况很好。（见下表）

加入 γ 数	回收（减空白）
0.100	0.096
0.050	0.048
0.040	0.036
0.040	0.042
0.025	0.020

但由于此法灵敏度高，对仪器的清洁，水的纯度都要求很高，而氨氮，普通买来的蒸馏水，尤其在我们自制的去离子水中大量存在，所以现在将买来的回气水通过一次阳离子交换树脂后备用，这种水每 15ml 有 6 γ 的空白值，即使这样，做出的空白值还是每批不同，但在同一批中，则基本上稳定的，都能控制在 0.004—0.016 γ 之间（如果消化用的开氏用复蒸水洗过，然后烘干使用，那末空白值约仅 3 γ ）。所以分析结果还是可靠的。下表为不同时间测得空白之 γ 数。

11月28日	12月27日	1月9日	1月10日	1月19日	2月6日
0.068	0.076	0.004	0.032	0.008	0.016
0.068	0.076	0.004	0.028	0.008	0.016
0.068	0.076	0.004		0.008	

(三) 消化问题:

有机氮测定的准确度主要关键还是在于消化。

以往我们做常量测定时,一般称一克样品,用 CuSO_4 作催化剂,不问其中有机物的含量或性质,掌握一定“火候”,一律一小时,因为条件一致,所以重现性还好,但是重现性好不一定是准确度高,因为含量高的样品可能因消化时间短,分介不完全,而结果偏低。含量低的样品,会因消化时间过长,引起氮氨的损失。为了掌握消化,我们用的标准含氮化合物 EDTA 与氨基乙酸分别用 CuSO_4 及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在不同加热条件,加热时间,作消化的试验,测定是经蒸馏后用比色法进行的。经多次试验最后以掌握了 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的 H_2SO_4 半微量方法,解决了消化问题,订出了操作步骤。

(四) 半微量有机氮测定的操作步骤和进一步工作:

称 0.1 克样品于 100ml 开氏瓶中,加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.4N H_2SO_4 1:1 溶液 15ml, 插上小漏斗,在煤气灯上加热,保持微沸 25—40 分钟,待溶液颜色从深绿变到淡绿为止,冷却后用无氨蒸馏水洗出漏斗,将开氏瓶中溶液移入 1000 短颈圆底烧瓶中,用无氨水稀释到 200ml 左右。加四粒玻璃珠及 40% NaOH 70ml 立即按上氮气球,进行蒸馏,以 200ml 容量瓶(内有 30ml 0.1N HCl)吸收,到体积近 200ml 左右为止,用无氨蒸馏水洗冷凝管内外壁,然后用无氨蒸馏水冲到刻度,摇匀取 50ml 于 50ml 比色管中,加入 1ml 纳氏试剂,与系列比色,测得之 γ 数换算成有机氮之百分数。

除了对这个操作方法还要进一步研究更好地掌握之外,还打算作如下一些试验:

1. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{SO}_4$ 较用 CuSO_4 、 K_2SO_4 、 H_2SO_4 快,可能因为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是强氧化剂,而且消化要到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 都变成 Cr^{+++} 为止,那末 KMnO_4 是更强的氧化剂,消化速度可能更快。南京中心实验室是用 KMnO_4 、 H_2SO_4 的,我们亦打算作些试验。
2. 试用汞或汞盐作催化剂,然后试验不经蒸馏直接取样进行比色测定。
3. 进行一些其他的催化剂及其他测量方法的试验。
4. 探讨一下含油气层样品中的有机氮,用现行方法测定时的偏差情况,其中包括无机氮的影响。

二、高铁与低铁

目前操作规程中的 $\alpha\alpha'$ 联吡啶法,经试验系列很好,(不是用硼酸调 PH,而是用 NaAC—HCl 调 PH),但样品测定时大大偏高,而且没有规律。产生这种现象各单位均比较普遍而原因不明,因此用这个方法测定亚铁恐是须要商讨的。

我们还试过用邻菲罗林及亚硝基 R 盐测定亚铁,前者的测定条件与 $\alpha\alpha'$ 联吡啶一样,但未用样品试验过,后者因高铁亦定量地显色而放弃。

对于容量法及磺基水杨酸比色法定高铁我们认为很好,是切实可行的。

在溶矿问题上,盐酸的浓度是应加商讨的,去年华东石油研究所曾将几个样品与我们一同进行分析,由于他们用的盐酸是 5% (W/W) (1:75) 我们用的是 5% (V/V) (1:19),因此他们测得的结果是 $\text{Fe}^{++} < \text{Fe}^{+++}$, 我们的是 $\text{Fe}^{++} > \text{Fe}^{+++}$, 总铁亦是他们的高。

从各石油勘查单位或研究单位关于这个项目的操作规程来看,石油工业部系统是根据苏联专家的资料 5% (W/W), 地质部系统是根据古利也娃(矿产专辑五辑)文章所提及的 5% HCl, 因为古利也娃的原文中没有注明是 (W/W) 或是 (V/V), 根据惯例采用 5% V/V。

这个项目测定时所以用稀盐酸，是因为我们要的是能反映原始沉积环境的原生的 Fe^{++} ， Fe^{+++} 的含量。但是无论原生、次生 Fe^{+++} 、 Fe^{++} ，其在酸中溶解度一定是随酸之浓度之增加而增加的，只是程度不同而已，所以不可能找到只溶解原生铁矿物而不溶解次生的或碎屑铁矿物的盐酸的浓度。问题是怎样的浓度，此时能较接近真实地反映原始沉积环境，这就须要知道不同盐酸浓度对不同铁矿物的溶解情况，然后才能找出合适的酸度，由于缺乏这个资料，因此到底应用 5% (W/W) 或是 5% (V/V) 或是别的浓度，那一个能更好地符合石油地质的要求，我们莫衷一是。

为此我们采集了一些“标准矿物”，分别用 1:1, 1:7.5 及 1:19 的盐酸溶矿，煮沸时间 30 分钟，除用 1:1 的盐酸煮沸 10 分钟外，其他煮沸半小时，然后分别测定 Fe^{++} 、 Fe^{+++} 之含量 (Fe^{++} 用重铬酸钾容量法， Fe^{+++} 用磺基水杨酸比色法，亦用 EDTA 容量法)。计算不同铁矿物在 5% (W/W) 及 5% (V/V) 中之溶解百分数，以在 1:1 盐酸中之溶解定为 100%。

下表为试验结果:

矿 种	不同铁矿物在不同浓度 HCl 中的溶解情况			
	Fe^{++}		Fe^{+++}	
	5% (W/W)	5% (V/V)	5% (W/W)	5% (V/V)
大冶磁铁矿 作为碎屑矿	37.53	14.05	37.6	14.18
南京大学菱铁矿 (表面已氧化) 作为原生沉积菱铁矿	100	90.13	74	43.5
菱铁矿 (南京地质学院标本) 作为原生沉积菱铁矿	100	90.58	66	41.67
宣化肾状赤铁矿 原生沉积矽质胶结		84	33.87	17.1
鲕状赤铁矿 原生沉积矽质胶结	100	73.8	48.5	20
赤山砂岩 原生沉积铁质胶结			70	30

1. 在上面两种浓度的盐酸中， Fe^{++} 的溶解度相差不大，但是在 5% (W/W) 的盐酸中，其溶解程度接近完全作为碎屑矿物的磁铁矿就不同了。

2. Fe^{+++} 在这两种盐酸中的溶解度相差一倍多，磁铁矿中的 Fe^{++} 溶解度与 Fe^{++} 相同。自上面的结果来看，可以这样说:

(1) 用 5% (W/W) 盐酸时，原生矿物中的二价铁全溶，碎屑矿如磁铁矿之类约 40% 左右，对 Fe^{+++} ，如果用 5% (W/W) 的 HCl 而且样品中既有原生，又有碎屑矿，那末总的溶解的 Fe^{+++} ，看不同矿物所占比例而可以得到偏高或偏低程度不同的结果，一般情况下，偏低的可能较多，如果用 5% (V/V) 那末偏低程度更甚。

(2) 自测得的 Fe^{++} 的量来计算，消耗于还原 Fe^{+++} 的原始有机炭，不会有很大的出入，但是用 Fe^{++}/Fe^{+++} 的其他类似的系数来看氧化相或是还原相，那末不一定可靠，因为 Fe^{+++} 的溶解度较低。

(3) 由于 Fe^{+++} 较为难溶，因此如果样品虽呈红色，而还有一定量的 Fe^{++} 时，即就有可能测得 $Fe^{++} > Fe^{+++}$ 结果与样品真实情况不符。这样对弱氧化还原相分辨是不清楚。

(4) 应该用那一种浓度的盐酸，应自地质上的一般情况来考虑，看用那种盐酸能更普遍

地得到更为接近于真实情况的结果，或者与其他氧化还原环境指标符合得更好，这恐怕要经过大量样品的分析，才能看出一些规律。

目前由于所选的矿物标本是否真正代表了原生的或碎屑的铁矿物，次生矿又未曾选入，工作本身又做得粗，因此仅能提出上面一些初步的看法。

下一步工作该怎样做，我们还不十分明确，是否须要找出不同矿物在不同浓度盐酸中溶介度，然后自这些曲线中找出一个合适的盐酸浓度。或者今后在分析之前，先往镜下观察，看其中主要是什么矿物，再决定盐酸之浓度，或者甚至在矿物分选后，再进行化学分析，这样做有无可能，有无意义，有无必要，这是需要研究的；如果不这样做，对石油地质工作有无损失，到底这个指标的重要性又如何？

对于这些问题，我们还没有得到定论，但是这二个指标的测定的条件性很强，为使我国石油地质的研究中资料的统一，不论是5%(V/V)或是5%(W/W)或是其他浓度，有必要，非但在地质部系统内将这些操作规程统一起来，而且要与石油工业部系统统一起来，这是我们对于高铁低铁测定中问题的主要意见。

三、还原硫

对还原硫的测定，我们还未进行过系统的试验，但在试验生产中问题已经发现不少，采用不同分析方法时，结果都对不起来。

我们测定全硫量通常是先用燃烧法(1250°C)测定，当然烧法测得的结果很高时，再用半熔法测定，熔剂原来用碳酸钠—氧化镁，后来改用碳酸钠—高锰酸钾温度控制在750°C左右，时间半小时，测定硫酸盐硫有时用盐酸提取，有时用碳酸钠提取，看全硫量用何种方法而定，有时亦用燃烧法(600°C)直接测定还原硫，这些方法我们觉得都有些值得商榷的地方。

燃烧法(1250°C)定全硫因为快速简便，平行测定符合得好而很为大家欢迎，但是结果肯定比半熔法低，有时可偏低到0.2%以上，即使在低含量时亦偏低不少。我们试过，在1250°C时硫酸钡是肯定不分解的，即便在有二氧化硅存在时亦然，但是我们怀疑是否每个样品都会有重晶石，今后准备加入五氧化二钒作助熔剂，试验回收情况，至少希望对含量低的样品能得准确的结果，那末在大批生产中速度可以加快不少。

碳酸钠—氧化镁半熔时硫酸钡分解不完全，但到什么程度文献中没有记载，在我们的样品中，估计重晶石很少，可以忽视，但是对黄铁矿含量高的或含有元素硫时，情况如何，就不十分明确。

碳酸钠—高锰酸钾在750°C熔融半小时对硫酸钡作用如何，未曾试过，但对黄铁矿(2—3%)的结果偏低，至于在550°C熔矿时，对还原硫或元素硫回收情况因未做过试验不敢断言。当含量高到多少时偏低，偏低情况如何，这是我们能知道的。

燃烧法(600°C)直接测定还原硫是不大可靠的，因为反应本身情况就很复杂，而样品组成又是未知的，但是因为这个方法快速简便，我们今后还想在这方面做些试验。

总而言之，在还原硫的测定中，我们尚未过关，所以做些试验，恐怕还是必要的，即使找不出更好的方法，至少可以做到心中有数。

四、有机炭

有机炭测定主要问题在于方法的选择上，定量氧化法虽然在文献资料上说偏差不大，然

而自三大队试验比较的结果来看相差可达一倍以上,而且没有规律,无法求系数,至少对地层复杂的陆相生油情况是不相宜的。

用干烧或湿烧法分解,容量、重量或气量测定,的确比较麻烦,但是我们相信简速的方法还是可以找到的。

间接法在生产中做过不少样品,由于我们是用离心管(15毫升)底小,因此加入氧化剂后加热时,如火温低,不肯沸腾,反之容易跳溅很难控制,小气泡不断放出,因此往往是同一批中处理的重见性好,反之就大,建议放在恒温的油浴中加热,但我们没有具体试过,仅是一个设想而已。

自62年9月迄今,我们对生岩油系五个指标元素的化学分析方法所做过的工作不多,水平低,经验不足,工作中存在不少问题,希望兄弟实验室共同进行探讨研究,并在今后的工作中求得逐步的统一,以便于数据的地质综合研究。

发光瀝青分析若干操作問題的商榷

中心實驗室 原油瀝青組

发光瀝青分析法是综合性普查勘探油气田的有效方法之一。但在发光瀝青分析工作中还是存在一些问题,今后如何改进,找寻出正确的实验条件,使这个简易灵敏的方法得到更广泛的应用是我们努力的方向。

一、样品处理问题

我们工作中所做样品,没有经过风干或烘干,直接碎样后来做。一般太潮样品,在 100° — 110° 烘干,可以肯定瀝青轻质部分会逸去,但采取风干办法,时间较长,根据地质研究所石油研究室资料,样品放在光线充足通风的地方,半个月內瀝青含量变化不大,而一个月后分析结果含量将减少将近二分之一,而发光颜色也由浅转变为深色,说明轻质部分的损失,所以做发光瀝青的样品,遇到潮湿时如何处理,是这值得探讨的问题。

二、点滴分析

在操作规程中关于点滴分析谈到可以初步定性及半定量,我们认为比较困难。这是由于“研究与普查石油矿床的发光瀝青法”一书中所列出的表是原作者根据人工制备样品而编制成的。我们也曾做过一些试验,很难得出与表中一致的结果。但是若用苯润湿样品其结果比氟仿来得灵敏。岩石粉末发光形状主要决定于瀝青含量以及岩石性质,一般砂岩瀝青含量(0.01—0.001%)虽比泥岩瀝青含量低9—10倍,但苯润湿后它反而比泥岩更容易在灯下显出发光斑点。

三、对比分析

正确选择标准系列是保证对比分析成果准确的基本条件之一,所以被测的对比样品溶液的发光色调必须与标准系列一致。在选择标准系列时一定要根据被测样品的发光色调和毛细