

沉积岩的还原容量及其研究

И. А. 約尔凱維奇

一、有关岩石还原性研究文献的評論

石油是各种碳氢化合物和很少量的非碳氢化合物杂质的多相混合物。平均元素組成：有机碳約 85—86%，氢約 12—14%，氮硫 1—1.5%，氧的含量仅为千分之几。然而，形成石油的原始有机物质氧的平均含量約 30%，按 П. Д. 特拉斯克 (Траск) 的資料，古代沉积岩石的分散有机物质中其含量达 23%，因此，遵循关于石油是有机物质的同时，应该承认石油的形成过程是复杂的轉化过程，原始的富含氧的有机物质在乏氧的情况下轉变为极度还原的化合物。因而，大多数研究者一致認為，石油形成过程的发展，必須具有强烈的还原环境。

关于这种环境的性质和特征存在有各种推测。H. 安德魯索夫 (Андрусов) 等研究者會認為，石油的形成有利条件仅仅是沉积盆地的下部水层中或者其个别地区存在有硫化氢的感染。Г. И. 捷奧多羅維奇 (Теоdorovich) 會認為硫化氢—菱鉄矿相对成油有利不亚于硫化氢。

对于氧化—还原环境和岩石还原性的推测，作为一种可能含油性的間接指标，在石油地質中受到巨大欢迎，因为，到目前为止，还不存在能与此相比拟的方法。

某些研究者認為，好的已被还原的岩石是呈暗色和富含有机剩余物。灰白色等列入弱还原，而紅色則为被氧化的岩石。这种单纯的主观标准很广泛地在地质界中散布着。然而，它們对查明岩石各种性质同形成条件之間規律性的联系完全不相适应。

为了表明岩石氧化—还原特征，常常采用借助于其中变动原子位的元素含量之間的比值关系。B. Э. 列文逊 (Левенсон) 等研究了岩石中三价和五价鉄的数量关系的变化。作者指出它們表现出与硫的分布有相似的趋势。这个工作由于一系列原因没有得到广泛的承认，其中主要是分析的复杂性和含量的微小所致。

地球化学家比較乐意地轉移到“鉄标志”上，这个标志就是用亚鉄与高鉄的数量关系来表答，它首先會应用在現代水盆地未固結的 (Нелитифицированных) 沉积物的氧化—还原評定上，而后来轉移到沉积岩上。可是，当时，这种有規律的特性没有受到許多研

究者的注意。問題在于现今盐酸提取物所測定的鉄是在沉积物中所測定的，由过去的相当巨大的成岩作用变化过渡而来的，远远不是还原的或氧化的鉄的自生矿物。因而，出现了不反映那种規律的偶然现象。除此以外，鉄标志数值不仅取决于还原深度，而且取决于岩石中如鉄的总量等这些因素。

因此，鉄标志和其他相类似的标志一样，都不可能会是公認為令人滿意的和为推断岩石的还原性作出形成它的地球化学环境結論的客观标准来。

作者 (Юркевич 1948) 曾企图借助于各种形式硫、鉄、有机碳之間的相互关系得到岩石的氧化—还原特征。应当指出，这种关系是相当复杂的，实际效果不大，由于这个緣故，这种对比关系才予以放弃。

以电化学的观点，氧化就是受氧化的物质失去电子，还原就是被还原的物质接收电子，因此，氧化—还原过程就是电子轉換的过程，同时产生电子运动的电流。它取决于反应的条件和参与反应系统物质的性质。其数值大小以伏特表示之，称之为氧化—还原电位 (Eh)。因此，氧化—还原电位表明，在一定数值中是氧化—还原过程的能力和强度。在許多实验的和天然的反应过程的評述中这是一个很重要的标志，在該情况下，氧化—还原电位数值可以很好地表明氧化—还原环境的状况和在氧化—还原反应中进行的强烈程度。它广泛地应用于水和現代含水沉积物中的氧化—还原环境的評述上。

在評定现代沉积物的氧化—还原环境时所获得良好結果的基础上，为了同样的目的，进行沉积岩的研究时曾不止一次地着手利用氧化—还原电位，被测量的 Eh 值一般是正常的，但常常发现与岩石的鮮明性质有着明显的不相符合，这是自然的，因为，这是表明测量时刻氧化—还原系统的强度，在实验条件下测量时刻的氧化—还原过程与沉积和成岩作用时期以前所进行的过程之間其成分没有相似之点，甚至相差很远，原来的成分在成岩和成岩作用过程中已轉变为另外的成分。这种成分对于氧化—还原电位数值有二种情况：一种情况是有微弱的影响，另一种情况是一般没有影响。这种固結岩石成分所丧失的活性和活动性所产生的氧化—还原过程的强度不可能使用外推法，推算过去的氧化—还原环境的特征。

关于岩石还原性最正确的概念，只能产生这样的标志，该标志求得最终表现的氧化—还原过程的反映和求得确定强度和时间的总的的作用结果。表明整个生成时期上所形成的还原矿物的总的数量的标志符合这个概念的要求，这个标志被称为还原容量标志或者还原容量。

П. Д. 特拉斯克等利用 B. B. 巴拉馬列夫等所拟定的土壤中腐植质测量的方法，其实质就是准确称取土壤，用一定体积的 0.4 N 铬酸溶液在 1:1 稀硫酸中沸腾五分钟的情况下进行氧化，然后以 0.2 N 莫氏盐反滴定不参与反应的氧化剂，借助于经验比值系数计算出土壤中腐植质或有机物质的含量。土壤学家推测分析中氧化剂主要是消耗在有机成分上，还原矿物的影响由于含量微小、分析结果上可以忽略。

П. Д. 特拉斯克在研究 США 含油区沉积岩的时候，应用这个同样的方法，所不同之处在于加热七分钟代替五分钟。用溶液的消耗 ML/100 mg 岩石表示之。作者们把它看成是岩石还原性的初略标志 (R)。他们和土壤学家一样肯定岩石中还原性系数 (R) 值大小取决于有机物在其中的含量。特拉斯克认为，还原矿物组份在 R 值中十分微不足道可以忽略。由此，作者们利用 R 值主要是为了确定岩石中有机物质的数量。因而，被称为还原系数 (R) 最后变为岩石中有机物质数量的标志，广泛地散布岩石中有机物质含量和它的还原性之间完全相互依赖的关系。

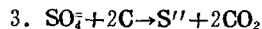
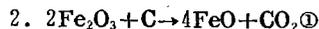
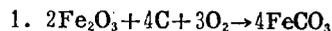
И. В. 特约林 (Тюрин) 等研究者指出，通常用铬酸氧化的条件仅能氧化存在于土壤中有有机物质的 70—95%。

在 П. Д. 特拉斯克等研究者通常的氧化条件已经指出过，它很少区别土壤分析中的条件。同时沉积岩中的有机物质就其石化程度 (Степени Фоссилизации) 和对氧化剂破坏过程的稳定性通常十分明显地区别于土壤腐植质。为我们所了解的特拉斯克的条件无论是对有机物质或者是对矿物组份都达不到完全氧化。而且查明，岩石还原矿物组份的氧化上往往比氧化有机成分上消耗同样以至更多的氧化溶液，这些情况，在有机物含量较低的岩样中很好地被观察到。

由已被阐明的情况得出：特拉斯克引入的岩石还原性和分散在其中有机物质特征的标志数值取决于一系列因素，其中部分因素无论如何不与岩石的氧化—还原特征或者有机物质相联系。显然，П. Д. 特拉斯克等所选择的对含油地区沉积岩石氧化—还原特征的研究道路在方法方面是不完全恰当的。

某些研究者为了表征还原容量只局限于岩石中还原形式硫和铁的含量的测定，由于很多原因，都局限着广泛地应用这种标志。

И. М. 斯特拉霍夫 (Страхов) 等建议用有机碳的数量来表示还原容量，这些有机碳是消耗在还原硫酸盐到硫化物，还原高铁到低铁上的有机碳，作者们认为，在沉积物和岩石中上述元素的还原是由于有机物质的碳与 Fe、S 氧化物之间直接反应的结果。有机碳同时被氧化为 CO₂，推测这一系列氧化—还原反应按下列方程式进行：



根据在岩石中所得到的低氧化物的和黄铁矿的铁以及还原形式硫的数量，在以上方程式的基础上，计算出形成这些还原的元素化合物上所消耗的有机碳的数量。究竟这种建议在实际研究中正确到什么程度，很难立即判断。因为，在具体客观体的研究上还没有试验。同时，除了还原硫铁大量测定还有困难外，氧化—还原反应实际进行于自然界中，而依旧给与的上述方程式来计算有机碳是不可确信的。可以设想，这个过程是更复杂和各式各样的。

Л. А. 古柳耶娃 (Гуляева) 认为，根据黄铁矿硫在其中的含量可能判断岩石的还原程度；作者确定黄铁矿含量为 0.1% 时形成于氧化环境，含量 0.1—0.5% 时形成于次氧化环境，0.5—1% 时可作为还原环境的标志。含量更高是强还原环境的标志。作者解释，被称为黄铁矿硫是岩石中总硫量与硫酸硫含量之间差数的所有形式的硫。因而，包括元素硫，有机硫等等，没有任何根据从黄铁矿硫中除去这些类型。

古柳耶娃将「黄铁矿」硫的数量解释为氧化—还原强度的标志，抛开了时间因素。因此，被古柳耶娃推测的根据黄铁矿硫含量来划分氧化—还原环境是任意作出的。不会改善岩石氧化—还原特征研究的可能性。

由以上简短的评述中得出结论：这些研究方法和途径还没有达到盼望的结果，也没有求得充分简单的和可靠的同一式样的岩石还原性测量的方法，保证广泛对比和综合的可能性，以及为解决一系列不明瞭的还有疑问的石油地质问题的方法。

二、分别用氧化法测定岩石中矿物和有机组份的还原容量 (BE)

我们认为，岩石的还原性或者还原容量最自然的

注① 原文为 CO，大概是印刷的錯誤，按方程式平衡及最終反映結果应为 CO₂——譯者。

表示是用岩石的还原成分中受氧化的组份失去电子总的数量，或者用在还原成分的氧化上所消耗的单位重量岩石中氧的数量来表示，后者，在许多方面比较方便。

在沉积物和岩石中有能力受氧化的组份，以矿物的和有机的化合物形式存在着，这些组份对于沉积岩的聚集和形成的氧化—还原环境的研究意义是不相同的。特拉斯克等在研究中忽视了还原矿物组份，仅仅以有机部分为目标，这是一种错误的见解。

沉积岩开始是淤泥、砂和聚集于盆地底的其他物质，后来依靠于各种矿物和岩石从浸蚀区以碎屑形式被搬运而来的组份；依靠于已被溶解的或呈分散胶体状态而搬运的矿物化合物沉淀降落的部分以及依靠于有机组份而形成。

在这些组份中，陆源—碎屑部分是最稳定的，它的个别矿物和矿物集合体受到破坏时，其破坏产物是该盆地可能的次生矿物来源。但是大部分陆源矿物保存着搬运时的状态。所以它不反映沉积盆地的地球化学环境。有机组份的状态无疑地取决于聚集和它受改造的地球化学环境。然而，有机物是复杂的，多种多样的，不可能测定其原始状态和显示出包围着它的地球化学环境所控制影响之下所产生的新生成物。有机物状态的研究对于查明各种可燃矿产形成条件来说是重要的和必需的。但是利用它的氧化—还原特征对查明在沉积和成岩作用时期的地球化学环境是极端困难的。依靠于被溶解的和呈分散胶体状态的物质所形成的沉积物是最灵敏的，和以后相平衡是这些物质生成的必然规律。在氧化环境中形成氧的化合物，在还原环境中它有它独特的还原矿物和矿物—有机化合物。这是一条地球化学的基本原则，是建立在沉积地球化学相研究的基础上的。

地表岩石发生破碎其产物往盆地中转移，对该盆地来说，这是一些化学活动性最稳定的化合物，再当这些物质溶解于水中或以分散—胶体状存在进入盆地内时，就成为该盆地自生矿物形成的原始物质，由此原始氧化物形成的自生矿物的性质和特征整个地取决于该盆地区域中占优势的条件。因此，沉积物和沉积岩活动组份的研究对表明岩石形成和聚集的地球化学环境引起最大的兴趣和呈现出最大的前景。这就成为我们寻找沉积岩生成的地球化学环境研究方法的基础。

以上阐述就出现了具体研究的任务，它就是要找寻为了氧化活动成分中还原矿物组份所需要的氧的数量测定的可能性，可供还原容量标志之用，这个标志为简略起见用 BB 符号表示之。

这个任务解决的复杂性在于必须分开单独氧化有机组份和还原矿物组份，这种氧化的理想条件的寻找是十分困难的，没有这种所选择的氧化剂仅仅只同还原矿物组份起反应而不改变有机物质或者与此相反。然而，我们已获成功，即在氧化中完全氧化矿物组份，只在不大程度上氧化有机物（最后计算中引入适当校正值）。

岩石中还原容量是根据岩石总的完全氧化与同一岩样释放出还原矿物组份以后的氧化（即有机物的氧化）上氧的消耗之间的差数求得之。这样就给了同时测定还原容量和有机物质含量的可能性。

（一）岩石中还原矿物成分的消除

研究表明，在有机物含量十分低的情况下岩石的氧化常常消耗氧化剂的数量比在氧化这些有机物质上所需要的数量要来得多，这种现象从表 2 的分析数据得到明显的证实。

表 1 岩石氧化上氧的消耗量和氧化其中有机物质上需要氧的数量的比较

No.	岩石描述	有机碳 %	C × 1.6	氧的消耗 Mg/100mg 岩石	
				计算	实际的
2	浅灰色砂岩 P ₂	0.70	1.10	2.30	7.00
3	暗色粘土质石灰岩	0.07	0.10	0.24	8.30
5	暗灰色细粒砂岩	0.35	0.55	1.20	6.90
6	暗灰色泥灰岩	0.07	0.10	0.24	7.80
7	黑色泥岩	0.65	1.00	2.25	6.80
9	暗灰色泥岩含黄铁矿	0.76	1.20	2.70	16
13	暗色泥岩 M ₂	1.34	2.1	4.70	8.20

表 1 中数据是乌拉尔—伏尔加等地区古生代、中生代的岩石分析结果，其中有机碳是用 KHOII 仪器所测，1.6 是利用 П. Д. 特拉斯克等研究者对分散在古代沉积物中有机物平均元素组成研究的基础上引出的近似系数，预计有机物氧的消耗数也是按这种有机物平均元素组成来计算的；按 C—63；H—9；N—S—4；O—23% 就可以计算出完全氧化 100mg 有机物上需要约 225 mg 氧。

预计的和实际的相差如此巨大，绝对不可能是计算上的偏差，而是还原矿物组份受氧化所引起。П. Д. 特拉斯克等确定，岩石中受氧化的主要是矿物物质而不是有机物。为了表征岩石的还原性，必须注意单独还原矿物组份的氧化上氧的消耗。

在沉积聚集时引入的各种性质和组成不同的有机物质，其中不稳定的部分被破坏或者被改造。最稳定的部分在该条件下被聚集，以化学观点来看，在相当

大的程度上轉变成成为同类的或者有人称之为化学同系物，这种物质对弱的氧化试剂具有相当大的稳定性，从这个想法出发，合理地利用物质和条件很好地溶解矿物化合物和展开比较弱的氧化过程。很多试验查明，最适宜的是有 HCl 在场的 10—11% 的硝酸溶液。稀硝酸对于许多矿物化合物其中包括黄铁矿在内是很好的溶剂，也是氧化剂所形成的硝酸和亚硝酸混合物比硝酸具有更高的溶解性能和氧化效力，它能完全分解还原矿物成分，而对有机物只有弱的破坏。

岩石中自生的还原矿物最稳定的是黄铁矿，研究指出，完全溶解黄铁矿，如用铬酸稀硫酸溶液在 130℃ 需要近三小时，用稀硝酸—亚硝酸混合液约 100℃ 经 10—12 分钟全部转为溶液状态，这表明于表 2 的数据上。

表 3 石油和煤系有机物质用硝酸处理以后在氧化上氧的消耗变化

有机物质	醇苯中 %	酸值	皂化值	元素组成					氧化 100mg 岩样上氧的需要量	氧的消耗变化 %
				C	H	N	S	O		
天然石油	80.2	7.56	16.5	83.12	10.83	0.37	1.90	3.78	308	—
同上(酸处理以后)	78.8	8.0	28.8	83.11	10.35	0.41	1.83	4.30	304	-1.4
天然沥青(Гудрон)	99.2	5.1	34.2	84.80	10.26	0.63	—	4.31	305	—
同上(酸处理以后)	100.0	6.9	29.1	82.70	9.71	1.33	—	6.26	295	3.4
天然褐煤中醇苯抽提物	4.2	71.9	241.0	68.06	9.30	1.70	—	20.94	172	—
用醇苯抽提天然煤后的剩余物 86.3%	—	—	—	65.24	5.40	0.60	—	28.76	—	—
同上(酸处理以后) 67.2%	—	—	—	57.58	4.88	2.20	—	35.34	153	9.0
同样的醇苯抽提物(酸处理)	25.1	134.0	162.0	59.17	5.40	2.65	—	32.78	—	—
煤	—	—	—	64.29	5.64	0.79	—	29.28	168	—

表 3 中的分析数据表明，在酸处理影响之下，有机物的改变取决于它的类型及某些特征，对石油和石油沥青来说，这种变化不大，对褐煤类型的有机物质招致较为明显的变化。总的来说，酸处理后在氧化上氧的消耗降低 1—9%。

研究表明：分散的有机物质比集中的有机物质一般地较为石化(Фоссилизировано)较为稳定。在很多地区，很多试样的实验其损失数值一般偏向平均损失数值的 2.5—3%。因此，经校正以后有机物质的氧化上氧的消耗测定结果其精确度为 ± 5%。如有机碳含量为 3% 时，还原容量的测定误差则在 0.5 毫克氧/100 毫克岩石的范围内。这个数值在按还原性来进行它的分类时和借助于这个标志来作地质现象的研究及对环境作总的评价时，实际上没有玩弄的重要作用。

总之，用稀硝酸和亚硝酸处理岩石，可以达到足够完全的破坏还原矿物组份，发生的对分散有机物质的部分氧化可以估计校正，其精确度可以达到地质目的。

表 2 最初岩样和用硝酸处理以后的岩样中硫的含量

No.	岩石描述	地质时代	S 还原 % (最初的)	S 总 % (酸处理以后)
1	灰色粘土	Tr	2.07	0.13
2	暗色粘土	Tr	1.31	0.09
4	粘土质细粒砂岩	Mz	1.07	0.07
5	呈绿色暗色粘土	Mz	1.05	0.09
7	灰色砂岩	Pz	4.72	0.29
8	黑色砂岩	Pz	21.63	0.20
11	暗色泥岩	D ₂	2.13	0.12

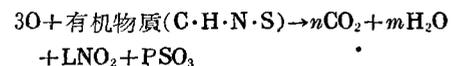
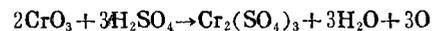
表 2 中处理后出现的不大数量的硫可能是存在于有机化合物中或者以元素的形式存在的部分。

关于酸对有机物质的改变情况引出表 3 的数据来阐明。

(二) 用氧化法测定岩石的还原容量

岩石还原容量确定过程的第二部分包括有总的氧化和同一岩样从其中消除还原矿物组份以后的氧化即有机物，还原矿物总的氧化和有机物的单独氧化，在氧的消耗上这二者之差数即是消耗在还原矿物组份的氧化上氧的数量。此数值就是还原容量。

KHOП 方法测定有机碳是将研究的物质置于烧瓶中加入 100 ml 稀硫酸和 5—10 ml 50% 铬酸水溶液，加热到沸腾并经过 10—15 分钟，析出的 CO₂ 用吸管系统称重，有机物质的氧化反应在加热的情况下按下式进行：



П. Г. Грабп 的研究指出：这种测定条件不可能达到有机物质的完全氧化，全部结果偏低，为直接燃烧法所获得结果的 67—90%，平均 79.6%。同一研究者平行测定的误差为 ± 6—18%，平均 9.3%。所有这些

无疑地証实該方法条件下反应的不稳定性和有机物质氧化的不完全性。

П. Д. 特拉斯克等利用着比 $KHO\Pi$ 方法更容易的氧化条件,用 0.4 N 鉻酸溶液在 1:1 的硫酸中試样加热七分钟温度約达 142°C 进行氧化。如果說应用 $KHO\Pi$ 方法沸騰 10—15 分钟不可能保証有机物质的足够完全的氧化,那么,特拉斯克的条件,其氧化还更会是很少完全的。

因此,我們应当选择比較良好的反应条件,保証氧化的足够完全和分析結果的稳定。从上述情况来看氧化条件由下列因素組成:氧化溶液的浓度,硫酸的浓度,温度和時間。表 7、8、9、10 的数据証实了反应的温度, CrO_3 溶液的浓度,硫酸的浓度以及時間对有机物质氧化上的影响。

用实验方法求得,有机物质还原矿物在比較不高的温度 (130°C) 的情况下,应用 0.6 N 鉻酸溶液,硫酸浓度为 2:1 (二份硫酸,一份水) 氧化时间为 4 小时等条件,可以达到足够完全的氧化。在这样的条件下甚至是无烟煤、石墨这些物质氧化到 CO_2 大約为 86—90%。較少变质的有机物质受到实际上完全的氧化,黃鉄矿及其他与黃鉄矿稳定性相近似的还原矿物組份受到完全分解和氧化。

岩石的还原矿物成分是屬何种化合物和元素,大部分是不知道的。在这些成分中可能包括有各种硫化物,元素的低氧化物,及各种可变位的元素和金属有机化合物等。

这些化合物中,每一种化合物在还原容量数值中作用大小取决于它在岩石中的含量和組成它的元素性质。在其他相同条件时,占优势的作用属于硫化物。

实验完全确切地証实,还原容量的数值表征着岩石还原矿物成分的真实状况和大小范围,沉积岩的陆源一碎屑部分不可能在还原容量数值上給以实际上任何影响,最終取决于活动成分的矿物組份,即取决于被改造为适应于該环境的任何一种还原化合物的矿物組份。

(三)还原容量与有机物质的含量的同时測定

在沉积岩中直接測定有机物质的可靠方法是不存在的。为此,利用各种間接的标志,測定有机碳、氮等形式的含量,最常用的是采用測定有机碳含量的方法来表明岩石中有机物质的分布,甚至在土壤分析中,經常为了評定有机物质的含量利用着在燃烧碳上消耗的氧化溶液的数量,在很大范围内將測定的結果用以表征古代岩石中有机物质的分布,前面已經指出土壤分析的研究方法对于古代沉积岩石的研究有时引向十分大的錯誤;在这种由于岩石和土壤中有有机物质

的状态其中还原矿物成分不同的情况下,这种錯誤是不可避免的。

还原容量測定的方法在前面已經說明,由于解除了試样中还原矿物成分的结果,岩石中有机物质被集中,在氧化这部分試样时所消耗的氧的数量是岩石中的有机物质,也是有机碳含量的間接标志。

大量数字的对比証实:岩石中的有机碳和氧化有机物质上所消耗的氧的数量之間发现有比較恒定的关系,根据图 1 上点的分布性质可以清楚地看出。

图 1 表明:岩石中有机碳的含量和氧化消除其中矿物組份以后的岩石上,所消耗的氧的数量之間相互关系的所有的点置于比較窄的从坐标原点出发的带的范围中。在图上沒有划上細綫的圓圈表明有机碳的含量和在氧化沒有从其中消除还原矿物成分的岩石上氧的消耗之間的相互关系。图明显地指出,在氧化消除还原矿物組份以后的岩石上氧的消耗清楚地反映其中有机物质的含量。

在沒有还原矿物成分的試样中, $\frac{C}{O}$ 比例关系数值在相当窄的范围变化着,以及表现出平均数值約等于 0.29,这个数值也許被利用將氧的消耗測定結果換算出岩石中有机碳的含量。在数百个試样中,用 $KHO\Pi$ 方法和換算的方法,其結果引部分于表 14 中。根据 250 个測定与平均数值比較相差 1%,造成 $\pm 5\%$ (与 $KHO\Pi$ 比較)。

表 14 有机碳含量的比較数据
(按 $KHO\Pi$, 和按氧化上氧的消耗計算)

岩石描述和地区	时代	C _{有含} %		差 数	
		按 $KHO\Pi$	按 消耗 氧	绝对	相对于 $KHO\Pi$ %
P-Ha 粘土(格魯吉亞)	Tr	2.05	2.06	+0.01	+ 0.5
"	"	1.70	1.59	-0.11	- 6.4
"	"	1.43	1.47	+0.04	+ 2.8
"	"	1.44	1.34	-0.10	- 6.9
褐色粘土和砂岩交替	P	1.68	1.57	-0.11	- 6.6
西北利亚	"	2.55	2.43	-0.12	- 4.7
黑色粘土	"	1.52	1.56	+0.04	+ 2.8
含油味砂岩	C	0.30	0.30	0.00	00
淺灰色砂岩庫茲巴斯	"	0.17	0.17	0.00	00
"	"	0.29	0.31	+0.02	—
灰色砂岩 庫茲巴斯	D ₂	0.11	0.13	+0.02	—
"	"	0.01	0.02	+0.01	—
紅色粉砂岩	D ₃	0.02	0.03	+0.01	—
火成岩	"	2.81	2.67	-0.14	- 5.0
黑色泥岩	D ₂	8.91	8.48	-0.43	- 5.0
棕褐色粉砂岩	"	4.74	5.13	+0.39	+ 8.3
褐色頁岩	"	14.13	13.80	-0.33	- 2.4
礫質粉砂岩	Cr	5.18	4.77	-0.55	-10.0
黑色泥岩	"	0.25	0.28	+0.03	+ 1.0
粉砂岩	D ₁	0.04	0.04	0.00	—
砂岩	"	0.04	0.04	0.00	—

表 14 的数据表明:按氧所确定的有机碳含量实

实际上等于 KHOII 仪器中测定的结果。因此，在测定岩石还原容量的同时，可以确定出对地质解释具

有足够精确度的顺便的参数。而避免过多的专门分析。

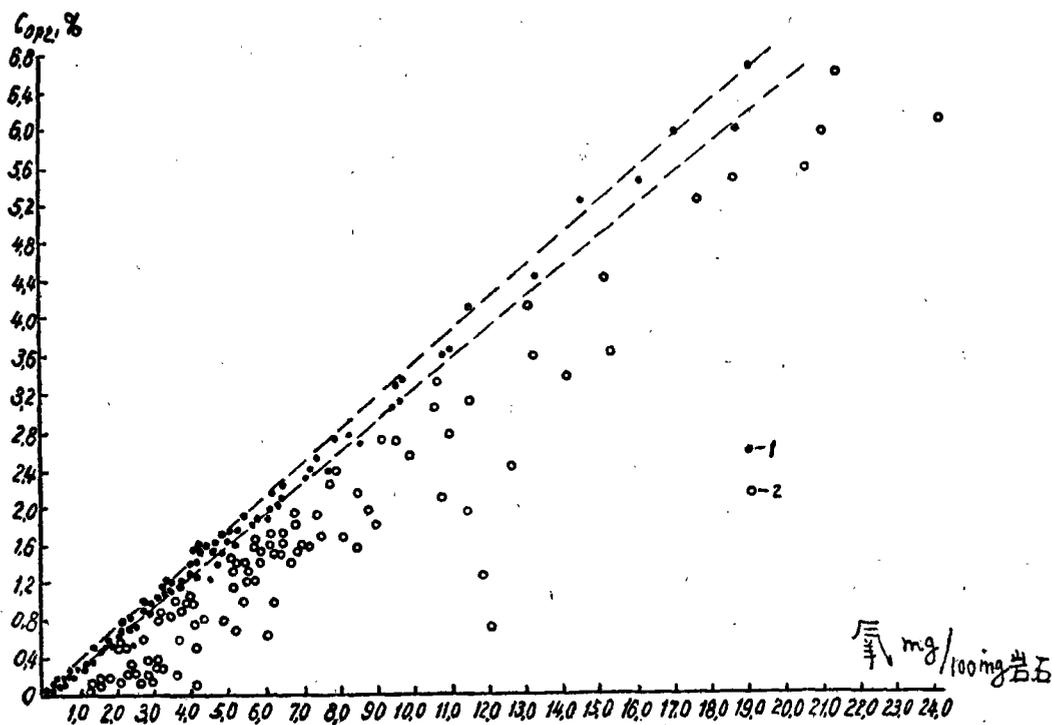


图1 岩石中有机碳含量和燃烧上氧的消耗相互之间关系

三、实际分析方法

前面已指出：还原容量的确定由三个主要分析方式组成：第一是确定总的氧的消耗，第二是分解释放出还原矿物，第三是确定有机物质氧化上氧的消耗。分析按顺序进行，先氧化天然试样，如果这个数值很低可以取消以后的分析过程。因为由总的氧化结果完全确定，它们是属于不被还原的岩石类型。以 0.5mg O₂/100mg 岩石为界，分析之前，必须预先很好地粉碎岩样。

试剂：

1. H₂SO₄ 化学纯比重 1.84
2. 0.6 N 铬酸 1:1 硫酸溶液
3. 0.1 N 莫氏盐溶液
4. 二苯胺溶液
5. 碳酸钠
6. 磷酸
7. 硝酸化学纯比重 1.4
8. 盐酸化学纯
9. 氢氧化铵溶液
10. 硝酸银

11. 氯化钙 (工叶)

设备：

1. 八孔水浴
2. 氯化钙溶 (CaCl₂)
3. 10 ml 刻度移液管
4. Киппа 仪器，发生 CO₂ 用
5. 150℃ 温度计
6. 化学器皿：100、300 ml 烧杯
100—250 ml 锥形烧瓶，250 ml 容量瓶，25 ml 滴定管各种吸量管。

测定步骤：称取试样 0.1—1 克 (视样品外表特征而定) 置于 100—150 ml 锥形瓶中加入 0.6 N 铬酸溶液小心振荡使岩样均匀地分散于瓶底，烧瓶上代上二个塞子 (一个为内塞，该塞子插有直径为 5—6 mm，长度为 14—15 cm 的玻璃管，管子下端插进低于塞子底截面 2—3 mm。另一个为强制地使烧瓶浸入 CaCl₂ 溶液中 1—1.5 cm 而用，套在烧瓶外部。) 置于沸腾的 CaCl₂ 浴上。(一直保持 130℃) 必须注意烧瓶处于牢固而垂直的位置中。经过 15 分钟，观察检查溶液状况，如呈绿色必须补加一份铬酸，经过二小时以后在试样中添加 5 ml 化学纯比重 1.84 的硫酸，加热再继

续二小时取出用蒸馏水稀释,并小心地转移到250 ml 刻度烧瓶中,在室温下冲到刻度处,很好地混匀,封闭后放置过夜,取出100 ml 溶液于250 ml 锥形瓶中,加入3 ml 磷酸,体积稀释到约150 ml,加入0.2—0.3 克 Na_2CO_3 ,用0.1 N 莫氏盐滴定,先滴到无橙黄色,然后加入二苯胺溶液0.5 ml,继续滴定到终点。

滴定上莫氏盐溶液不能少于8 ml,否则要重新少称样品或多加铬酸溶液。按下式计算:

$$x = \frac{A - 2KH(1+P)}{10B}$$

式中: $A = 2Km$ 。为氧化岩石所取铬酸体积中有效氧的数量,在所加体积不变时,对该浓度来说是常数,其中 m ——莫氏盐 ml 数, K ——莫氏盐因数。

$2 = 2.5 \times 0.8$, 其中0.8为1 ml 0.1 N CrO_3 所析出的有效氧的 mg 数。

H ——滴定100 ml 试样上所用0.1 N 莫氏盐 ml 数。

x ——100 mg 岩石中以 mg 表示的氧的消耗数值。

P ——铬酸加热时的损失系数,只对未参与反应的 CrO_3 溶液引入校正。

10——100 mg 在 g 中的数目。

B ——所取分析岩样重 g。

还原矿物的释放和有机组份的氧化:称取5—20g 岩样(视不同岩性而定)置于250 ml 锥形烧瓶中,注入50 ml 蒸馏水,在电热板上加热到沸腾,在微沸下逐滴滴入硝酸用以破坏碳酸盐,直到 CO_2 判断再无反应时为止,记下硝酸用量,按下式求出生成水的数量, $\text{RCO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{R}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。将硝酸与相应

生成的水的数量绘制一个表便于查得。得到的反应所生成的水的数数汇入总体积中。

引入蒸馏水稀释使体积为100 ml,然后向试液中注入14 ml 比重的1.4 硝酸和4 ml 盐酸,混匀,置于沸腾的水浴上20分钟,取下用蒸馏水稀释到约200 ml,用 NH_4OH 溶液中中和以沉淀三氧化二物,用多孔滤板过滤,洗到 Cl^- 反应很弱。用少量水洗入已恒重的150 ml 小杯中,先在90—95℃ 水浴上蒸发水份,然后转到烘箱中干燥到恒重,放置过夜,试样称量,并计算不溶性剩余物的百分数值,然后置玛瑙钵中研磨倒入纸袋中。

称取0.1—1g 试样与前述完全相同的条件用铬酸氧化,分析结果按下式计算:

$$x_1 = \frac{[A - 2KH(1+P)](1+f)d}{10B}$$

式中 f ——在酸处理过程中有机物质的变化和破坏上的校正数值。

d ——不溶残余物在单位份数中的数值。

x_1 ——在氧化100 mg 岩样中所含有的有机物质上所消耗的氧的 mg 数,该数值乘以0.29 可以转到更加习惯的表示形式,即以有机碳表示之。

$$C_{\text{有机}} = x_1 \times 0.29$$

还原容量 $\text{BE} = x - x_1$

对于每一个试样要根据前述的可能偏差与还原容量数值计算的同时予以计算。

(译自沉积学岩相—地球化学研究方法的研究
何志高摘译)