# 高演化烃源岩岩石热解和总有机碳标准物质研制

杨佳佳,孙玮琳,徐学敏,秦婧,沈斌,张小涛,栗敏,汪双清

国家地质实验测试中心,北京,100037

内容提要:南方下古生界海相页岩是我国页岩气勘探开发的重点地层,普遍具有时代老,热演化程度高的地质特征。已有基于常规测试条件制备的岩石热解及总有机碳分析标准物质无法满足此类高演化样品分析的需求,一定程度上制约了页岩气勘探开发进度。研究采集贵州织金龙潭组的泥岩及煤样,按照国家一级标准物质研制标准和规范,研制2件高演化烃源岩标准物质(编号为GBW07499和GBW07500),定值指标S<sub>2</sub>、 $T_{max}$ 和TOC。经均匀性检验,三个指标的F值均小于临界值F<sub>0.05</sub>(v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub>),样品单元间均无显著性差异,均匀性良好。经两年时间考察室温条件下特性量值S<sub>2</sub>、 $T_{max}$ 和TOC的变化趋势,结果表明拟合直线斜率  $|b_1| < t_{0.05}$ .  $S(b_1)$ ,稳定性良好。经多家权威实验室联合定值,全部定值分析数据符合正态和近似正态分布,且等精度,给出认定值和不确定度分别为:S<sub>2</sub>为1.09±0.10mg/g, $T_{max}$ 为633±3℃,TOC为26.8%±1.3%;S<sub>2</sub>为6.31±0.48mg/g, $T_{max}$ 为613±4℃,TOC为63.1%±3.4%。2件标准物质可满足高演化样品岩石热解和总有机碳分析测试工作的需求,为解决该类样品分析过程中仪器校准、方法评价和数据质量监控等问题提供物质基础,有效提升测试数据质量。

关键词:标准物质;岩石热解;总有机碳;高演化

页岩气资源的有效勘探及开发利用对于缓解我 国油气资源短缺,保障国家能源安全具有重要意义 (Liu Honglin et al., 2010; Zhang Jinchuan et al., 2011; Zou Caineng et al., 2017)。岩石热解和总有 机碳分析是页岩气资源评价的关键测试项目,可以 快速提供有机质丰度、类型和成熟度等关键信息 (Peters, 1986; Dahl et al., 2004; Lin Xiaoyun et al., 2007; Carvajal-Ortiz et al., 2015; Zeng Huasen et al., 2010; Pan Renfang et al., 2016; Romero-Sarmiento et al., 2016), 其数据的准确性对于页岩 气资源潜力的评价至关重要。

标准物质是控制地质样品分析测试质量的关键,是进行仪器校准、样品质量监控和实验室比对的 重要工具。就岩石热解项目而言,国外普遍使用的 是 IFP160000、NGS JR-1 和 NGS SR-1(Weiss et al.,2000; Mani et al.,2015; Hazra et al.,2019), 国内岩石热解标准物质空缺(见表 1)。已有的这些 标准物质是基于常规油气分析需要研制,选取物质 均为成熟度较低的烃源岩样品,参数值都是基于常 规最高热解温度 600℃测得。而我国页岩气勘探开 发重点区域的页岩普遍具有较高的成熟度(Guo Xusheng, 2014; Zhai Gangyi et al., 2017; X Zhaodong et al., 2018; Xiong Xiaohui et al., 2018; Lu Shufan et al., 2019; Cai Quansheng et al., 2020),已有数据显示,针对此类地质样品,依据常规 热解条件所得的 S₂(>300~600℃检测的单位质量 烃源岩中的烃含量)和 $T_{max}(S_2$ 峰对应的最大裂解 温度)值均偏低(Lafargue et al., 1998),无法准确揭 示样品的地球化学特征。基于此,GB/T18602《岩 石热解分析》标准修订了烃源岩最高热解温度的分 析条件,增加了最高热解温度为800℃的情况,以适 应高演化样品分析的需要。而目前尚缺乏基于该测 试条件的岩石热解标准物质,无法有效监控该测试 条件下的仪器状态及样品数据质量,制约我国高演 化页岩样品岩石热解分析的需求。

据国家标准物质网、COMAR 数据库和美国国

收稿日期:2020-03-03;改回日期:2020-05-16;网络发表日期:2020-10-28;责任编委:邱楠生;责任编辑:李曼。

引用本文:杨佳佳,孙玮琳,徐学敏,秦婧,沈斌,张小涛,栗敏,汪双清. 2020. 高演化烃源岩岩石热解和总有机碳标准物质研制. 地质学报,94(11);3515~3522, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2020188.
 Yang Jiajia, Sun Weilin, Xu Xuemin, Qin Jing, Shen Bin, Zhang Xiaotao, Li Min, Wang Shuangqing. 2020. Preparation of certified reference materials for rock-eval and total organic carbon of postmature source rock. Acta Geologica Sinica,94(11): 3515~3522.

注:本文为中国地质调查局地质调查项目(编号 DD20190086);国家自然基金青年基金项目(编号 41702159)资助的成果。

作者简介:杨佳佳,女,1984年生。硕士,助理研究员,主要从事油气地球化学分析和地质分析标准化研究。Email:sea\_yij@163.com。通 讯作者:孙玮琳,女,高级工程师,主要从事油气地球化学分析等方面的研究。Email:sunweilin2003@163.com。

家标准与技术研究院(NIST)统计(见表 1),目前国 内外总有机碳(TOC)含量分析使用标准物质都是 碳钢、生铸铁、水系沉积物(Cheng Zhizhong et al., 2011;Bai Yazhi et al.,2014)和土壤标样,已有生油 岩 TOC 标准物质(Zhou Guoqing et al.,1992)已失 效多年。鉴于其基质性质与岩石存在较大差别,将 其应用于烃源岩总有机碳含量分析,无法有效监控 整个测试过程质量,导致总有机碳测定结果有偏差。 笔者在实际工作中发现,不同实验室间 S<sub>2</sub>、TOC 样 品测试数据的差异将导致地质人员通过 S<sub>2</sub>-TOC 相 关图(Dembicki,2009; Sykes et al.,2002; Yalcin Erik et al.,2006)对有机质丰度和有机质类型地化 参数判断(Langford et al.,1990)结果不同(见图 1),进而影响资源量评价的准确性。鉴于此,亟需研 制适用于我国高演化烃源岩的岩石热解和总有机碳 分析标准物质,有效监测样品测试数据质量,提升页 岩气地质调查测试分析数据质量。

## 1 样品来源和制备

#### 1.1 样品来源

综合考虑我国页岩气地质调查重点勘探区地层 分布特点及采样区露头风化程度、地层厚度、交通运

表1 国内外岩石热解和总有机碳分析标准物质研制情况

Table 1	The development	information of	rock-eval	pyrolysis and	total	organic	carbon	standard	materials
---------	-----------------	----------------	-----------	---------------	-------	---------	--------	----------	-----------

标准物质名称	定值指标	基体/岩性	研制单位
岩石热解分析标准物质(已空缺)	S <sub>2</sub> 和T <sub>max</sub> 等	低成熟度岩石	中国石油勘探开发研究院
IFP160000	S <sub>2</sub> 和T <sub>max</sub> 等	低成熟度岩石	Vinci Technologies, France
NGS JR-1(质控样)	S2、T <sub>max</sub> 和 TOC	黑色页岩	Norwegian Industry Guide
NGS SR-1(质控样)	S2、T <sub>max</sub> 和 TOC	黑色页岩	Norwegian Industry Guide
生铸铁成分分析标准物质(GBW(E)010086-105 等	P,S,C,Si,Mn	生铸铁	济南高新开发区泉东标准物质研究所
水系沉积物成分分析标准物质(GBW07301-318等)	Ag、As、Corg、TC等	沉积物	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所
土壤成分分析标准物质(GBW07401-07408等)	Ag、As、Corg、TC等	土壤	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所
SRM334, SRM338, SRM5m, SRM122i	总碳	铸铁	美国 NIST
SRM14g,SRM8k,SRM32e	总碳	碳钢	美国 NIST
501-105 等铸铁系列、502-893 等钢系列	总碳	铸铁、钢系列	美国 Leco 公司
SRM1941b, SRM1944, SRM2702, SRM8704	TOC,TC	沉积物、底泥	美国 NIST
生油岩标准物质(GBW07115-07119)	TOC	未成熟和中 成熟生油岩	地质矿产部石油地质中心 实验室



图 1 不同实验室间样品  $S_2$  和 TOC 测定结果差异对有机质丰度和类型划分影响 Fig. 1  $S_2$  vs. TOC cross-plot for the source rocks deteceted by different laboratory

输条件等多种因素,采集贵州织金地区碳质泥岩(样 品编号 ZJ-1)和煤样(样品编号 ZJ-2)作为候选物, 每个候选物的采集量在 20~30kg。样品地球化学 信息见表 2。

表 2 样品采集信息 Table 2 Sample collection information

分析号	采样地点	岩性	层位	TOC(%) 参考值	S <sub>2</sub> (mg/g) 参考值	Tmax(℃) 参考值
ZJ-1	贵州织金普定县猴场镇格道村北北东向约 400m	碳质泥岩	龙潭组	27.8	1.00	631
ZJ-2	毕节市织金县牛场乡邬家坝村西南 200m	煤	龙潭组	66.0	6.16	613

#### 1.2 样品加工及粒度检验

样品加工:目前地质分析标准物质的制备通常采 用高铝瓷球磨粉碎技术(Tian Qin et al.,2015)和气流 粉碎技术(Hong Fei et al.,2014),根据矿物物性特 点,样品加工制备采用高铝瓷球磨粉碎技术。将样品 用颚式破碎机粉碎至<2mm(10 目),筛下样品在烘 箱内 60℃烘 36 h 干燥。再用高铝瓷球磨机轻度球磨 (加少许球石,磨 1 ~2h)细磨至 0.15mm 占 99%以 上,用 100 目分样筛筛取,取 100 目筛下样品,混匀。 用带密封圈的聚乙烯塑料桶包装,避光密封保存。

粒度分析:标准物质的粒度分布是其非常重要的特征,粒度分布特征直接影响标准物质的均匀性特征。采用激光粒度仪准确测量样品粒度分布,两个样品的粒度<0.15mm所占百分比都在99%以上,能够满足样品分析测试对样品粒径的要求。

样品分装:混匀后出料过程中,随机抽取 25 瓶 样品,留作均匀性分析。按照 10g/瓶进行分装,每 个样品分装 1000 瓶,使用棕色螺纹口小瓶进行包 装,室温下避光保存。

### 2 实验仪器和方法

实验采用的岩石热解仪为法国万奇技术公司 ROCK EVAL 6,最高热解温度 800℃;升温速率为 25℃/min。碳硫分析仪为 Leco 碳硫分析仪 CS744, 氧化炉内温度为 1970℃。

岩石热解及总有机碳分析严格依据国家标准 《GB/T18602-2012》、《GB/T19145-2003》开展,标准物 质的研制依据国家一级标准物质技术规范(JJF1006-1994)和标准物质定值的通用原则及统计学原理(JJF 1343-2012)的要求,着力于候选物的采选制备、均匀性 与稳定性研究、定值和不确定度评定五个环节入手,通 过多家实验室联合定值方式评定特性量值。

- 3 结果与讨论
- 3.1 样品的均一性

从最小包装单元中随机抽取 25 瓶子样,每个子

样做三次平行测试分析。采用单因素方差分析法测试数据进行均匀性检验。根据单元间方差(S<sub>1</sub><sup>2</sup>)和单元内方差(S<sub>2</sub><sup>2</sup>)的比值F来判断各组测量值之间 有无系统性差异,判定样品的均匀性。

从表 3 可以看出,样品特性量指标相对标准偏差(RSD)均小于 6%,显著性水平为 0.05 时,F 实测 值均小于临界值 F<sub>0.05</sub>(24,50)=1.74,符合一级标 准物质技术规范对均匀性的有关要求,样品均匀性 良好。同时,最小取样量也是检验标准物质均匀性 水平的又一重要方面,本次均匀性检验取样量均在 0.0500~0.1000g(Vinci Technologies,2003),经方 差检验均匀性合格,说明样品取样量不少于 0.0500g时可以满足样品均一性要求,推荐最小取 样量 0.0500g。

瓶间均匀性不确定度( $u_{bb}$ )采用单因素方差分 析法评估,F>1,瓶间均匀性不确定度评估公式按  $u_{bb} = s_{bb} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}}$ 计算,式中, $u_{bb}$ 为瓶间不均匀 性导致的不确定度分量; $s_1^2$ 为瓶间方差; $s_2^2$ 为瓶内 方差。计算各待测指标的不均匀性引入的不确定度 分量,最终计入标准物质的总不确定度中。

#### 3.2 样品的稳定性

稳定性是标准物质的基本属性,用于描述标准 物质特性量值的时间分布特征。稳定性评估不但能 评估与特性量值稳定性相关的测量不确定度,而且 能明确合适的保存和运输条件。

2个候选物室温避光保存。按照先密后疏的原则,两年时间内进行了6次稳定性检验,每个样品取4份进行重复测试。同时,在一18℃和60℃条件下,考察30天内样品的短期稳定性。数据结果采用线性检验法来检验稳定趋势的显著性。以样品 ZJ-1为例,长期稳定性结果见表4,各指标拟合直线斜率 *b*1均不显著,即 |*b*1 | < *t*0.05.*S*(*b*1),因而未观测到不稳定性。结果表明在24个月考察期内,2个标准物质特性量值均具有良好稳定性。通过模拟运输及恶劣条件下温度条件下观察样品特性量值随时间变

表 3 均匀性统计检验结果 Table 3 Analytical results of the homogeneity tests

样品号	ZJ-1			ZJ-2			
测试参数	$S_2$	$T_{\mathrm{max}}$	TOC	$S_2$	$T_{ m max}$	TOC	
单位	(mg/g)	(°C)	(%)	(mg/g)	(°C)	(%)	
平均值(X)	1.00	632	27.2	6.16	613	64.6	
最小值(min)	0.99	629	25.9	5.80	610	62.8	
最大值(max)	1.17	636	27.9	6.57	617	66.1	
相对偏差(RSD%)	5.52	0.26	1.29	2.20	0.22	1.09	
单元间方差 S1 <sup>2</sup>	0.0033	2.8922	0.1543	0.0247	2.4144	0.6159	
单元内方差 S22	0.0029	2.6267	0.1085	0.0154	1.4400	0.4327	
F实测值	1.14	1.10	1.42	1.60	1.68	1.42	
$u_{bb}$	0.011	0.30	0.23	0.056	0.57	0.25	

化趋势,以 ZJ-2 为例,图 2 结果表明,在一18℃和 60℃条件下各特性量值未发现方向性变化和统计学 上的明显差异,样品是稳定的。

依据 JJF 1343-2012,由稳定性引起的不确定 度按  $u_s = s(b_1) \times t$  进行计算,式中  $b_1$  表示拟合直线 斜率, $s(b_1)$ 表示  $b_1$  的标准偏差,t 表示稳定性实验 的考察时间。

#### 3.3 定值数据统计学检验

(1) 正态分布检验: 进行数据统计处理和检验时, 是基于该数据服

从正态分布。数据的正态性检验结果决定了定值数 据统计处理、标准值及不确定度的评定。

本次采用多家实验室联合定值方式,每个样品 每家实验室提供4次数据分析结果。2个样品S<sub>2</sub> 和 T<sub>max</sub>指标获得8家实验室共计128个数据,TOC 获得9家实验室共计72个数据,分别对每个指标独



Table 4 Analytical results of the stability tests at

room temperature

测定指标		$S_2(mg/g)$	$T_{\max}(^{\circ}\mathbb{C})$	TOC(%)
	2017 年 11 月	1.07	630	26.8
	2017 年 12 月	1.12	632	26.5
洞穴店	2018 年 2 月	1.07	631	27.3
测定值	2018 年 5 月	1.06	630	26.5
	2018 年 11 月	1.07	632	26.4
	2019 年 11 月	1.07	631	26.5
	$b_1$	-0.00061	-0.0026	-0.013
t 检验	$t_{0.05} \bullet s(b_1)$	0.0031	0.13	0.046
	$u_{sl}$	0.027	1.14	0.39

立测定数据选用夏皮罗-威尔克(Shapiro-Wilk)法 (测定次数  $3 \le n \le 50$ )进行正态性检验。统计量的 判据是当W > W(n,p)时,则认为被检验的数据为 正态分布;当W值介于置信概率取 95%和 99%的 列表值之间时,视为近似正态分布。W(n,p)是与



图 2 ZJ-2 样品 60°C(a,b)和-18°C(c,d)条件下测试指标的稳定性 Fig. 2 Stability tests for ZJ-2 at 60°C (a,b) and -18°C (c,d)

3519

测量测数 n 及置信概率 P 有关的数值,可在相关表 中查到。经数据分析,结果见表 5,除了 ZJ-1 样品 T<sub>max</sub>数据呈近似正态分布,其他均呈正态分布。

(2)可疑数据剔除和等精度检验:分别采用格拉 布斯法(Grubbs)和狄克逊法(Dixon)准则对离群值 进行检验,经检验,两种检验方法结果均为异常值的 数据有 8 个,结合方法精密度重复性和再现性判断, 可疑值不予剔除,全部采纳。表明所有实验室给出 的定值数据都符合统计要求,没有离群值。采用科 克伦(Cochran)准则对各组数据的平均值进行等精 度检验,通过查科克伦检验临界值表,选取显著性水 平  $\alpha$  为 0.01 时,若 C 《 C (0.01,m,n),说明各组数 据平均值间等精度。结果表明(见表 5),当置信概 率 99%时,样品 S<sub>2</sub>、 $T_{max}$ 和 TOC 各组数据平均值间 等精度,定值结果可按等精度处理。

表 5 正态分布及等精度检验 Table 5 Normal distribution and equal accuracy test

投口	测试会粉		正态分布检	等精度检验		
作印	侧瓜参数	W	$W_{0.95}(n,p)$	$W_{0.99}(n,p)$	С	$C_{(0.01,m,n)}$
	$S_2(mg/g)$	0.938	0.930	0.904	0.3604	0.481
ZJ-1	$T_{\max}(^{\circ}\mathrm{C})$	0.919	0.930	0.904	0.3038	0.481
	TOC(%)	0.957	0.935	0.912	0.3303	0.369
	$S_2(mg/g)$	0.933	0.930	0.904	0.3964	0.481
ZJ-2	$T_{\max}(^{\circ}\mathrm{C})$	0.932	0.930	0.904	0.1803	0.481
	TOC(%)	0.959	0.935	0.912	0.2455	0.369

采用同一种方法多家实验室协作定值时,当数据组符合正态分布或近似正态分布,并且有效数据 组不少于 8 家实验室提供,则以算术平均值为认定 值,其他情况定为参考值。经检验,2 个标准物质的  $S_2$ 、 $T_{max}$ 和 TOC 指标呈正态分布和近似正态分布, 定值指标以算数平均值作为标准物质的认定值,结 果见表 6。

#### 3.4 不确定度计算与评估

对不确定度合乎实际的和适度的估计对标准物 质研究者和使用者都是十分重要的。对不确定度过 低的估计,使标准值所确定的置信区间不能涵盖真 值。对不确定度估计过大,降低了标准物质的应有 精度,反应测试能力水平不够,亦不利于使用。评定 不确定有利于从对不确定度产生影响比较大的关键 因素着手来提高整体测量水平。

标准物质定值结果的不确定度,由均匀性引入的不确定度( $u_{tb}$ )、稳定性引入的不确定度( $u_{s}$ )和定值引入的不确定度( $u_{char}$ )三部分构成,合成不确定 ( $u_{CRM}$ )计算公式为 $u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{tb}^2 + u_{sl}^2 + u_{ss}^2}$ ,最终不确定度以扩展不确定度( $U_{CRM}$ )表示,计算公 式为 $U_{CRM} = k \times u_{CRM}$ 。式中: $u_s$ 为长期稳定性; $u_s$ 为 短期稳定性;k为包含因子,取k=2。

依据 JJF 1343-2012, 定值过程引入的不确定度 u<sub>dar</sub> 分为两部分,第一部分是按统计方法计算出的 A 类不确定度 μA, 第二部分是对测量影响因素的分 析,以非统计分析的方法评定的 B 类不确定度 μB。 依据测量不确定度评定与表示(JJF 1059.1-2012), 通过分析实验方法流程,岩石热解分析 B 类不确定 度评定包括天平、标准物质、仪器设备和热电偶引入 的不确定度,总有机碳分析 B 类不确定度评定包括 天平、标准物质及标准曲线、仪器设备和坩埚透水率 引入的不确定度。天平、坩埚和总有机碳分析设备 不同带来的误差均体现于整体数据中,通过A类不 确定度评定。因此,岩石热解分析的 B 类不确定度 主要由热电偶和标准物质引入的不确定度;总有机 碳分析B类不确定度主要由标准物质和标准曲线 引入,具体计算过程在此不做赘述,当计算得出的不 确定小于合成不确定值的 1/3,时,可忽略由此引入 的不确定度。经过合理评估,2个标准物质不确定 度评定结果见表 6。

#### 表 6 定值结果及不确定度

Table 6 Certified values and expanded uncertainty of

reference materials

	ZJ-1			ZJ-2			
北左	$S_2$	$T_{\rm max}$	TOC	$S_2$	$T_{\rm max}$	TOC	
1百 7小	(mg/g)	(°C)	(%)	(mg/g)	(°C)	(%)	
认定值	1.09	633	26.8	6.31	613	63.1	
定值实验室数目	8	8	9	8	8	9	
$u_A$	0.025	0.55	0.20	0.078	0.78	0.63	
$u_B$	0.016	1.1	0.18	0.088	1.1	0.42	
$u_{bb}$	0.011	0.30	0.23	0.056	0.57	0.25	
$u_{sl}$	0.042	1.1	0.40	0.13	0.71	1.5	
$u_{ss}$	0.098	0.75	0.37	0.12	0.73	0.70	
$u_{ m CRM}$	0.11	2	0.65	0.24	2	1.9	
$U_{\text{CRM}}(k=2)$	0.10	4	1.3	0.48	4	3.4	

#### 3.5 溯源性的建立

标准物质作为量值传递的有效载体,实现测定 结果的溯源性,保证测定结果在时间和空间上的连 续性及可比性,进而确保测定结果的准确性、可靠 性、及国际交流的互认性方面都具有重要作用。为 了保证所研制的标准物质的计量溯源性,按照计量 溯源图 3 采取以下措施来保证量值的传递。

(1)仪器设备和天平均按国家计量部门有关规 定进行检定或校准。

(2)热电偶经校准,可溯源到国家计量基准和国际单位制 SI。



图 3 计量溯源图 Fig. 3 Traceability of measurement

(3)联合定值实验室都是通过国家级计量认证的行业公认的权威实验室。

(4)测量结果有行业内国际和国内公认的测量标准有证标准物质溯源。标准物质分别为 IFP160000和NIST SRM122i。

#### 3.6 标准物质应用

为了验证本次研制的标准物质的准确性和适用 性,邀请中国石油大学(北京)地球科学学院石油地 质实验室、中石化无锡石油地质研究所、新疆维吾尔 自治区矿产实验研究所和中石油华东油气分公司 4 家实验室对 2 个标准物质的定值结果和适用性进行 验证,实验室编号依次为 Lab1~Lab4。结果表明 (见表 7),标准物质测定值重现性好,且在不确定度 范围内,量值准确可靠,标准物质应用效果良好。

表 7 标准物质验证数据结果

测计长柱	实验室号(测定次数)	ZJ-1			ZJ-2			
仍以1日7小		平均值	RSD(%)	标准值及不确定度	平均值	RSD(%)	标准值及不确定度	
$S_2(mg/g)$	Lab1( <i>n</i> =6)	1.05	2.03	1 00 0 10	6.15	0.52	6.31±0.48	
	Lab2(n=4)	1.07	3.00	1.09±0.10	6.49	0.77		
$T_{\max}(^{\circ}\mathbb{C})$	Lab1( <i>n</i> =6)	633	0.12	coo   4	610	0.07	612 - 4	
	Lab2(n=4)	635	0.18	03314	610	1.24	015 1 4	
TOC(%)	Lab1( <i>n</i> =6)	27.4	1.48		65.2	1.98		
	Lab3(n=6)	26.9	0.22	26.8 $\pm$ 1.3	62.8	0.82	63.1 $\pm$ 3.4	
	Lab4( $n=6$ )	26.5	0.91		62.6	1.28		

#### Table 7 Verified datas of reference material

## 4 结论

(1)研制的 2 个标准物质值域范围为 S₂ 为 1.09±0.10mg/g,6.31±0.48mg/g; T<sub>max</sub>为 633± 3℃,613±4℃; TOC 为 26.8%±1.3%,63.1%± 3.4%。该类标准物质为高演化样品分析过程中 的仪器校准、分析方法评价提供重要物质基础,可 满足南方海相高演化页岩样品分析质量监控 需求。

(2)该标准物质样品粒度小于 0.15μm,每个样 品制备 10kg,按 10g/瓶分装,可供我国地化分析实 验室使用至少 5 年以上。

(3)经统计分析,该标准物质均匀性和稳定性良 好,适宜室温条件下避光保存;多家实验室联合定值 结果表明,所有数据符合正态分布和近似正态分布, 数据组间等精度,平均值为其认定值;不确定度因素 评价全面合理;各指标值可溯源统一至同一基准,保 障量值的传递性。

(4)该标准物质是我国首次针对高演化特性样品研制,可有效填补岩石样品中岩石热解和总有机碳标准物质系列,为油气地质调查资源评价提供强有力的支撑。

**致谢**:中国计量科学研究院、全国标准物质管理 委员和中国计量测试学会标准物质专业委员会有关 领导和专家检验了该标准物质的定值数据,评审了 该标准物质的研制报告;韩永志和王亚平研究员对 不确定度分析给予了很多指导和帮助。参加联合 定值分析的实验室:中国石油化工股份有限公司 河南油田分公司勘探开发研究院、长江大学地球 化学实验室、中国石油天然气股份有限公司华北 油田分公司勘探开发研究院、吉林大学测试科学 实验中心、中国石油天然气股份有限公司勘探开 发研究院石油地质实验研究中心、中国石油化工 股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质 研究所、中国科学院地质与地球物理研究所兰州 油气资源研究中心、中国石油化工股份有限公司 江汉油田分公司勘探开发研究院、中国石油化工 股份有限公司江苏油田分公司、中国石油化工股份 有限公司胜利油田分公司勘探开发研究院和四川省 科源工程技术测试中心;中国石油大学(北京)地球 科学学院石油地质实验室、中国石油化工股份有限 公司华东油气分公司和新疆维吾尔自治区矿产实验 研究所对定值结果进行了验证。在此向有关领导和 专家一并表示深深的谢意。

#### References

- Bai Yazhi, Zhu Aimei, Cui Jingjing, Shi Meijuan, Gao Jingjing, Zhang Jun. 2014. Development of nitrogen and organic carbon reference materials for China offshore marine sediments. Rock and Mineral Analysis, 33(1):74~80(in Chinese with English abstract).
- Cai Quansheng, Chen Xiaohong, Hang Baomin, Liu An, Han Jing, Zhang Guotao, Li Yangui. 2020. Origin of siliceous minerals in the black shale of the Wufeng and Longmaxi Formations in the Yichang area, western Hubei Province: Geological significance for shale gas. Acta Geologica Sinica, 94 (3): 931 ~ 946 (in Chinese with English abstract).
- Carvajal-Ortiz H, Gentzis T. 2015. Critical considerations when assessing hydrocarbon plays using rock-eval pyrolysis and organic petrology data: Data quality revisited. International Journal of Coal Geology, 152:113~122.
- Cheng Zhizhong, Liu mei, Zhang Qin, Gu Tiexin, Huang Hongku. 2011. Preparation of geochemical reference materials of stream sediments. Rock and Mineral Analysis, 30(6):714~722(in Chinese with English abstract).
- Dahl B, Bojesen-Koefoed J, Holm A, Justwan H, Rasmussen E, Thomsen E. 2004. A new approach to interpreting Rock-Eval S<sub>2</sub> and TOC data for kerogen quality assessment. Organic Geochemistry, 35(11~12):1461~1477.
- Dembicki H. 2009. Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospect or play appraisals. AAPG Bull, 93(63):341~356.
- Guo Xusheng. 2014. Rules of two-factor enrichiment for marine shale gas in southern China—understanding from the Longmaxi Formation shale gas in Sichuan basin and its surrounding area. Acta Geologica Sinica, 88(7):1209~1218(in Chinese with English abstract).
- Hazra B, Wood D A, Mani D, Singh P K, Singh A K. 2019. Evaluation of shale source rocks and reservoirs. Petroleum Engineering: 1~142.
- Hongfei, Liu Yaohua, Lü Zhensheng, Zhao Wei, Wang Qing, Zhang Yingming. 2014. Certified reference materials preparation of ilmenite chemical composition. Rock and Mineral Analysis, 33(1): 67∼73(in Chinese with English abstract).
- Lafargue E, Marquis F, Pillot D. 1998. Rock-Eval 6 Applications in hydrocarbon exploration, production and soils contamination studies. Oil & Gas Science and Technology, 53(4):421~437.
- Langford F F, Blanc-Valleron M M. 1990. Interpreting rock-eval pyrolysis data using graphs of pyrolizable hydrocarbons vs. total organic carbon. AAPG Bull, 74(6): 799~804.
- Lin Xiaoyun, Liu Jian. 2007. Application of the mechanism of hydrocarbon regeneration to evaluation of source rocks of high maturity in middle and lower Yangtze region. Marine Geology and Quaternary Geology, 27 (5): 99 ~ 104 (in Chinese with English abstract).
- Liu Honglin, Wang Hongyan, Liu Renhe, Zhao Qun, Lin Yingji. 2010. China shale gas resources and prospect potential. Acta Geologica Sinica, 84(9):1374~1378(in Chinese with English abstract).
- Lu Shufan, Luo Xiangjian, Du Shengjiang, He Ben, Fu Hongbin, Liu Kuiyong. 2019. Discovery and analysis of shale gas in a Carboniferous Reservoir and its enrichment characteristics in the Northern Nanpanjiang Depression, Guizhou Province, China, Acta Geologica Sinica (English Edition), 93(3): 561~572.
- Mani D, Patil D J, Dayal A M, Prasad B N. 2015. Thermalmaturity, source rock potential and kinetics of hydrocarbon generation in Permian shales from the Damodar Valley basin, Eastern India. Marine and Petroleum Geology, 66:1056~1072.
- Pan Renfang, Chen Meiling, Zhang Chaomo, Shen Luyin, Yang Baogang. 2016. Characteristics of shale organic matter thermal evolution in Paleogene Shahejie Formation in Jiyang depression.

Earth Science Frontiers, 23(4):  $277 \sim 283$  (in Chinese with English abstract).

- Peters K E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. AAPG Bulletin, 70 (3): 318 ~329.
- Romero-Sarmiento M-F, Daniel P, Letort G, Lamoureux-Var V, Beaumont V, Huc A Y, Garcia B. 2016. New rock-eval method for characterization of unconventional shale resource systems. Oil and Gas Science and Technology, 71(3):(1~9).
- Sykes R, Snowdon L R. 2002. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. Organic Geochemistry, 33(12),1441~1455.
- Tian Qin, Wu Shuqi, Tong Ling, Luo Daihong. 2015. Preparation of certified reference materials of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Chinese typical soils. Rock and Mineral Analysis, 34(2):238~244(in Chinese with English abstract).
- Vinci Technologies. (2003). Rock-Eval 6 operator manual. Vinci Technologies, France.
- Weiss H M, Wilhelms A, Mills N, Scotchmer J, Hall P B, Lind K and Brekke T. 2000. The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses (NIGOGA), Edition 4. 0:1~102.
- Xi Zhaodong, Tang Shuheng, Wang Jing, Zhang Zhen, LI Yanpeng, Gong Minghui, Xiao Heqi. 2018. Evaluation parameters study of selecting favorable shale gas areas in southern China. Acta Geologica Sinica, 92(6):1313~1323(in Chinese with English abstract).
- Xiong Xiaohui, Wang Jian, Xiong Guoqing, Wang Zhengjiang, Men Yupeng, Zhou Xiaolin, Zhou Yexin, Yang Xiao, Deng Qi. 2018. Shale gas geological characteristics of Wufeng and Longmaxi Formations in Northeast Chongqing and its exploration direction. Acta Geologica Sinica, 92(9):1948~ 1958(in Chinese with English abstract).
- Yalcin Erik N, Zcelik O, Altunsoy M. 2006. Interpreting rock-eval pyrolysis data using graphs of S2 vs. TOC: Middle Triassic— Lower Jurassic units, eastern part of SE Turkey. 2006. Journal of Petroleum Science and Engineering, 53 (1-2):34~46.
- Zeng Huasen, Huo Qiuli, Zhang Xiaochang, Yan Renqin, Jing Shujie. 2010. Source rock evaluation using the S<sub>2</sub>-TOC plot from rock-eval pyrolysis. Geochimica,  $39(6):574 \sim 579$  (in Chinese with English abstract).
- Zhai Gangyi, Wang Yufang, Bao Shujing, Guo Tianxu, Zhou Zhi, Chen Xianglin, Wang Jinzhu. 2017. Major factors controlling the accumulation and high productivity of marine shale gas and prospect forecast in southern China. Earth Science, 42(7):1057 ~1068(in Chinese with English abstract).
- Zhang Jinchuan, Bian Ruikang, Jing Tieya, Tang Xuan, Yin Tangyu, Zhang Qin, Zhu Hua. 2011. Fundamental significance of gas shale theoretical research. Geological Bulletin of China, 30(2/3):318~323(in Chinese with English abstract).
- Zhou Guoqing, Cheng Daguang. 1992. On developing standard materials of source rocks. Petroleum Geology and Experiment, 14(4): 386~398(in Chinese with English abstract).
- Zou Caineng, Zhao Qun, Dong Dazhong, Yang Zhi, Qiu Zhen, Liang Feng, Wang Nan, Huang Yong, Duan Anxiang, Zhang Qin, Hu Zhiming. 2017. Geological characteristics, main challenges and future prospect of shale gas. Natural Gas Geoscience, 28 (12): 1781 ~ 1796 (in Chinese with English abstract).

#### 参考文献

- 白亚之,朱爱美,崔菁菁,施美娟,高晶晶,张俊. 2014. 中国近海 沉积物氮和有机碳标准物质的研制. 岩矿测试,33(1):74 ~80.
- 蔡全升,陈孝红,张保民,刘安,韩京,张国涛,李炎桂. 2020. 鄂 西宜昌地区五峰组一龙马溪组黑色岩系硅质来源及其油气 地质意义.地质学报,94(3):931~946.
- 程志中,刘妹,张勤,顾铁新,黄宏库. 2011. 水系沉积物标准物质

研制. 岩矿测试, 30(6):714~722.

- 郭旭升. 2014. 南方海相页岩气"二元富集"规律一四川盆地及周缘 龙马溪组页岩气勘探实践认识. 地质学报,88(7):1209 ~1218.
- 洪飞,刘耀华,吕振生,赵伟,王卿,张英明.2014. 钛铁矿化学成 分标准物质研制. 岩矿测试,33(1):67~73.
- 林小云,刘建.2007.二次生烃机理在中下扬子高演化烃源岩评价 中的应用,海洋地质与第四纪地质,27(5):99~104.
- 刘洪林,王红岩,刘人和,赵群,林英姬. 2010. 中国页岩气资源及 其勘探潜力分析. 地质学报,84(6):1374~1378.
- 潘仁芳,陈美玲,张超谟,沈禄银,杨宝刚.2016.济阳坳陷古近系 沙河街组页岩有机质热演化特征.地学前缘,23(4):277 ~283.
- 田芹,吴淑琪,佟玲,罗代洪.2015.中国典型类型土壤中有机氯农 药和多氯联苯成分分析标准物质的研制.岩矿测试,34(2): 238~244.
- 郗兆栋,唐书恒,王静,张振,李彦朋,龚明辉,肖何琦.2018.中 国南方海相页岩气选区关键参数探讨.地质学报,92(6):

 $1313 \sim 1323.$ 

- 熊小辉,王剑,熊国庆,汪正江,门玉澎,周小琳,周业鑫,杨潇, 邓奇.2018. 渝东北地区五峰组一龙马溪组页岩气地质特征 及其勘探方向探讨.地质学报,92(9):1948~1958.
- 曾花森, 霍秋立, 张晓畅, 鄢仁勤, 姜淑杰. 2010. 应用岩石热解数 据 S2-TOC 相关图进行烃源岩评价. 地球化学, 39(6):574 ~579.
- 翟刚毅,王玉芳,包书景,郭天旭,周志,陈相霖,王劲铸.2017. 我国南方海相页岩气富集高产主控因素及前景预测.地球科 学,42(7):1057~1068.
- 张金川,边瑞康,荆铁亚,唐玄,尹腾宇,张琴,朱华. 2011.页岩 气理论研究的基础意义.地质通报,30(2/3):318~323.
- 周国清,承大光. 1992. 生油岩标准物质的研制. 石油实验地质, 14 (4):386~398.
- 邹才能,赵群,董大忠,杨智,邱振,梁峰,王南,黄勇,端安详,张 琴,胡志明. 2017.页岩气基本特征、主要挑战与未来前景. 天然气地球科学,28(12):1781~1796.

## Preparation of certified reference materials for rock-eval and total organic carbon of postmature source rock

YANG Jiajia\*, SUN Weilin, XU Xuemin, QIN Jing, SHEN Bin,

ZHANG Xiaotao, LI Min, WANG Shuangqing

National Research Center for Geoanalys, Beijing, 100037

\* Corresponding author: sea\_yjj@163.com

#### Abstract

Marine shale in the lower Paleozoic is generally characterized by old age and high thermal evolution, which is the key stratum for exploration and development of shale gas in south China. At present, the reference materials (CRMs) of rock-eval and total organic carbon (TOC) analysis based on conventional conditions are difficult to meet the analysis of high thermal evolution samples, which severely restricts the progress of exploration and development of shale gas. For this study, mudstone and coal samples in the Longtan Formation are collected from Zhijin city in Guizhou. According to national primary reference materials specifications, two postmature sourcerock CRMs (GBW07499-GBW07500) have been developed, which give the certified values of  $S_2$ ,  $T_{max}$  and TOC. For the homogeneity test, the calculated F values in 2 rock-eval and total organic carbon CRMs obtained by analysis of variance (ANOVA) were less than the critical F values at the 95% confidence level, indicating no obvious differences between units and within units. The results showed that 2 CRMs had good homogeneity. The calculated test statistic  $b_1$  of 2 CRMs during the 24-month observation period was statistically insignificant, indicating that 2 CRMs were stable. All the datas that 9 qualified laboratories were selected to give are in accordance with normal and approximate normal distribution and also equal accuracy. The standard materials provided certified values of S<sub>2</sub>,  $T_{\text{max}}$  and TOC with uncertainties: S<sub>2</sub>=1. 09±0.10mg/g,  $T_{\text{max}}$ =633±3°C, TOC=26.8%±1.3%,  $S_2 = 6.31 \pm 0.48 \text{mg/g}$ ,  $T_{\text{max}} = 613 \pm 4$ °C, TOC=63.1%  $\pm 3.4$ %. The CRMs can provide material basis for solving the problems of instrument calibration, method evaluation and data quality monitoring in the process of rock-eval and total organic carbon analysis, which effectively improve the quality of test datas.

Key words: reference material; rock-eval; total organic carbon; high thermal maturity