

灼烧法中有机质与总有机碳换算关系的重建及其在页岩分析中的应用

邱灵佳¹, 黄国林^{1*}, 帅琴², 苏玉¹

(1. 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西 南昌 330013;

2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 有机质与总有机碳(TOC)的换算关系为 $w_o = 1.724 \times w_{\text{TOC}}$, 难以满足当前页岩气开发的现场测定要求, 需要作出修正。本文以鄂尔多斯盆地南部页岩样品为研究对象, 在传统灼烧法基础上, 采用 X 射线荧光光谱仪测定页岩组成, 得出影响烧失量的因素; 用热重-差热仪研究页岩灼烧情况, 确定了无机盐不分解而有机质分解的最佳灼烧温度和时间。通过线性拟合灼烧法测得的有机质含量与仪器法测得的有机碳含量间的换算关系, 建立了一种通过测定烧失量来换算总有机碳含量的新方法。在页岩最佳灼烧温度 480℃, 灼烧时间 1.5 h 条件下线性拟合建立了两种新的换算关系, 获得 TOC 测定值与仪器法的标准值相对误差分别为 1.691%、0.486%, 检出限分别为 0.41%、1.60%。综合它们的优缺点, 可将测定页岩类样品的换算关系重建为 $w_o = 2.125 \times w_{\text{TOC}}$ 。重建的方法通过严格控制灼烧温度, 解决了传统灼烧法中烧失量因无机盐高温分解造成有机质代表性不足的问题, 可用于精确测定页岩中的有机质或有机碳含量。

关键词: 页岩气; 有机质; 总有机碳; 灼烧法; 烧失量; 换算系数

中图分类号: P588.2 **文献标识码:** A

页岩气是指主体位于暗色泥页岩或高碳泥页岩中, 以吸附或游离态为主要存在方式的天然气聚集^[1-2], 是继煤、石油、天然气后的化石类替代能源^[3-4]。中国的页岩气开发和利用处于起步阶段, 很多测试技术和指标还不能满足勘探现场快速测定的要求^[5-6]。总有机碳(TOC)是重要的页岩气地球化学评估参数^[7-8], 它代表了页岩的产气能力, 而且作为吸附气的赋存介质决定了页岩的含气量^[9-10]。

页岩总有机碳的测定方法主要有仪器法^[11-14]、湿烧法^[15-16]、灼烧法^[17-18], 三种方法都难以避免样品前处理的影响, 其中仪器法、湿烧法存在过程复杂、检测结果不稳定、工作量大、效率不高、费用昂贵等缺点^[19-22], 不能满足页岩地球化学指标的快速检测要求^[23]。灼烧法是指高温下灼烧样品, 以烧失量或 CO₂ 吸收量表示总有机碳的一种方法, 具有简单易行、场地适应性强、快速批量操作等优点, 但精度不足, 限制了该方法的进一步应用^[24-25]。

影响灼烧法的精确度主要集中于两个问

题^[18,26]: ①烧失量能否代表有机质; ②有机质与总有机碳的换算是否准确。本文的主要工作是提高烧失量对有机质的代表性以及建立符合页岩特点的有机质与总有机碳的新换算关系。首先采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定样品组成得出烧失成分, 根据热重-差热实验得出烧失成分的灼烧温度段, 确定有机质与矿物质的临界分解温度, 灼烧中精确控制灼烧温度可消除易分解无机盐的影响, 提高烧失量的代表性。通过条件实验确定最佳灼烧温度和时间, 得出代表性最强的有机质, 拟合出有机质与 TOC 参考值的线性函数, 建立了符合页岩特点的有机质与总有机碳的新换算关系, 拟解决传统换算关系不适当当前新型样品测定的问题。

1 实验部分

1.1 样品来源及样品制备

样品取自鄂尔多斯盆地南部长七段 1 井(1-Y1~1-Y5)与 2 井(2-Y6~2-Y10), 岩心外观颜

收稿日期: 2014-09-01; 修回日期: 2015-03-05; 接受日期: 2015-03-10

基金项目: 中国地质调查局油气科研专项(1211302108023-1); 江西省自然科学基金项目(20132BAB203019)

作者简介: 邱灵佳, 硕士, 主要从事页岩气有机地球化学评估研究。E-mail: Lingjiaqiu0701@sina.com。

通讯作者: 黄国林, 博士, 主要从事绿色化学工艺研究。E-mail: guolinhuang@sina.com。

色深灰至黑色,有细腻层理,手触含油,易污手,新样置于水中可析出大量可燃性气体。其中2井样品较1井样品外观颜色较浅,TOC含量大致相当,反映出一定的地域差异。拟采用1井样品作为方法改进使用,2井样品用于方法改进结果的验证。

岩心用LMZ-1000碎样机(南昌恒业矿冶机械厂)粉碎后过筛至200目,制样后于110℃干燥2h,置于干燥器中备用(GB 474—2008),应用HX-HW8B高频碳硫分析仪(南京华欣分析仪器)测定各样品TOC参考值(GB/T 19145—2003)。

1.2 页岩物质组成分析

页岩主要矿物的分解温度在500℃以上,低于500℃的无机分解矿物的含量较低,误差范围内可忽略,这为烧失量的代表性有机质提供了理论依据^[27]。

XRF广泛应用于地质样品的定量测定^[28],根据图谱中各组成的固定衍射峰强度可测得其含量。具体物相图谱采用ARL 9900型X射线荧光光谱(美国ThermoFisch公司)用无标样法测得,物相含量使用high score分析软件分析,本实验测定了共66样次来自2口井不同深度的页岩样品的物相组成。

1.3 灼烧温度与灼烧时间实验

1.3.1 热重-差热分析

为了得出精确的灼烧温度段,本研究采用HKG热重-差热仪(北京恒久科学仪器公司)分别对两口井的任选样品1-Y1、2-Y10进行热重分析,结合页岩组成确定灼烧温度段。样品升温速度分别为5℃/min和10℃/min。

1.3.2 电阻炉灼烧分析

在灼烧温度范围,通过实际灼烧确定最合适的灼烧温度和灼烧时间。采用1-Y1进行灼烧法的改进探索研究,2-Y10检验灼烧法的改进工作。

1.3.3 红外碳硫分析

采用高频红外碳硫分析仪测定样品(1-Y1~1-Y5、2-Y6~2-Y10)及其灼烧灰分的TOC值(GB/T 19145—2003)。

1.4 线性关系的修正

土壤有机质与其有机碳通用的换算关系为 $w_o = 1.724 \times w_{TOC}$ (w_o 和 w_{TOC} 分别为有机质、有机碳的质量分数),不能代表新型样品的实际情况,需要作出相应的修正。碳硫分析法较其他方法更贴近真实值^[15],本研究以碳硫分析仪测定的TOC值作为标准值,其他方法测定值与仪器法标准值的绝对误差衡量精确度,精密度(重现性)以平行实验的相对标准偏差(RSD)衡量,采用极差法计算检出限。通过拟合灼烧法测得的有机质含量与仪器法测定的TOC之间的线性关系,得出实际意义的线性关系。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相组成和控制无机盐分解温度的初步确定

图1为1-Y1~2-Y10共66样次X射线荧光光谱法测定的物相组成图。从图1可知,影响烧失量的主要物质集中在碳酸盐和黏土。黏土主要由有机质和除碳酸盐外的硅铝氧化物组成,对烧失量无显著影响,控制灼烧温度低于550℃,在此温度下有机质分解而绝大部分无机质不分解,提高了烧失量对有机质的代表性。

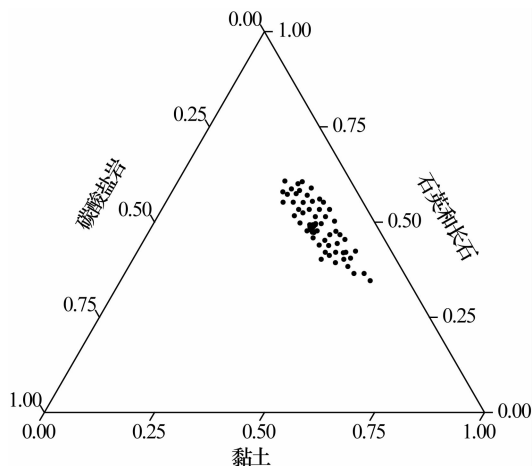


图1 页岩样品主要组成

Fig. 1 The main composition of shale samples

2.2 灼烧温度段的确定

以上通过测定样品中的分解盐种类,初步确定了其分解温度,结合热重-差热分析可进一步确定无机盐不分解而有机质分解的临界温度,以消除无机盐影响,从而精确测定有机质含量。

图2(a)和(b)分别为样品1-Y1和2-Y10的热重-差热分析(TG-DTA)结果。如图所示,不同来源的页岩样品反映出基本一致的热化学反应,510℃前页岩依次发生自由水蒸发、无机盐脱水、有机质分解;510℃后失重明显加快,无机质开始大量分解,表明只要严格控制灼烧温度,可以排除易分解的无机盐对灼烧法的影响,较精确地测定有机质含量。图2显示在460~510℃区间存在一个不强的放热峰,该温度段是有机质和无机质分解的敏感区,一部分无机质处于吸热即将分解的状态,因而系统表现出的差热并不明显,故确定460~510℃为灼烧法的灼烧温度段。

2.3 最佳灼烧温度与灼烧时间的确定

图3(a)为1号井样品(1-Y1~1-Y5)采用碳硫分析仪测定在低于550℃温度下灼烧后的灰分

TOC值(均为4 h,从升温至指定温度后开始计时),图3(b)为它们的灼烧法有机质测定结果。

虽然排除了无机盐的影响,但图2不能反映在510℃下灼烧能否保证有机质分解完全。从图3(a)可以看出,480℃以上的灼烧灰分中不含碳,由此说明,灼烧法在控制灼烧温度内(480~510℃)能够保证有机质完全分解而无机质不分解。其中1-Y3样品灰分量偏大,是因为考虑到电阻炉加热位置越靠近炉门温度越低^[29],故将1-Y3的灼烧位置定于电阻炉门附近。从结果可以看出灼烧的放置位置应避免受热不均选择中后段。如图3(b)所示,在480~510℃灼烧温度段内,灼烧法测定的有机质含量变化缓慢,与前述结果相印证。最佳灼烧温度的选择应考虑尽量避免无机盐的分解同时又保证有机质完全分解,不同的页岩样品组成不同,对灼烧温度的敏感程度也不同,较低的灼烧温度更能满足不同复杂程度的页岩样品,结合灰分结果,480℃是能满足条件的最佳灼烧温度。

在480℃温度下灼烧不同的时间,实验发现灼烧1.2 h以后有机质已经分解完全。

2.4 有机质与TOC线性关系的修正

图4(a)和(b)分别为1-Y1~1-Y5和2-Y6~2-Y10在480℃下灼烧1.5 h有机质含量与TOC标准值的线性拟合,其中拟合I为传统表达式的线性拟合,强制经过原点(0,0),有机碳与有机质呈严格的正相关;拟合II为通常线性拟合,不考虑数据处理外的限制条件,拟合度更高,与样品实际更贴近。

图4(a)显示,线性拟合I₁反映出较好的相关性,与仪器法结果的拟合度R²达到0.9117,得出不同于传统转换系数1.724的新转换系数k为2.125,采用新系数的拟合度可提高17.21%,更贴近有机质和TOC间的实际关系;线性拟合II₁在拟合中出现了负的有机质含量截距,与有机碳是有机质的一部分、有机质含量决定有机碳含量的传统观点^[1,9]有出入,本研究认为该负截距在一定程度上能反映样品的生成环境,线性拟合II₁较线性I₁反映出更好的拟合度,R²达到0.9772,换算关系与实际吻合度更高。

图4(b)显示,I₂的相关性R²为0.8651,反映出较好的近似度,转换系数k为2.127,I₂相对I₁

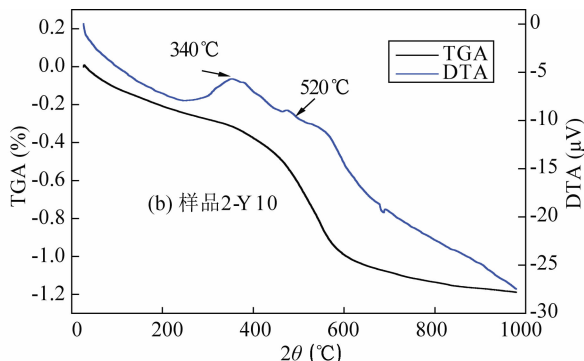
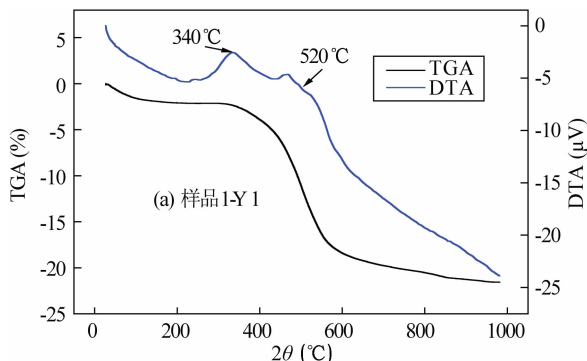


图2 热重-差热分析(TG-DTA)曲线

Fig. 2 The TG-DTA curves of sample 1-Y1 and 2-Y10

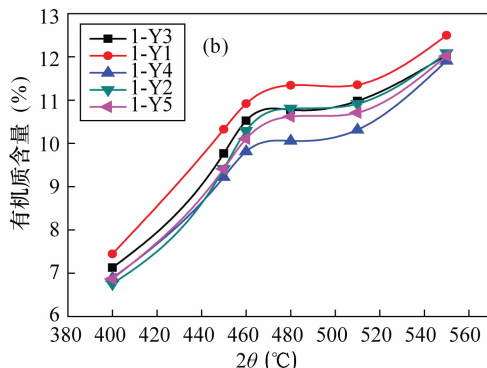
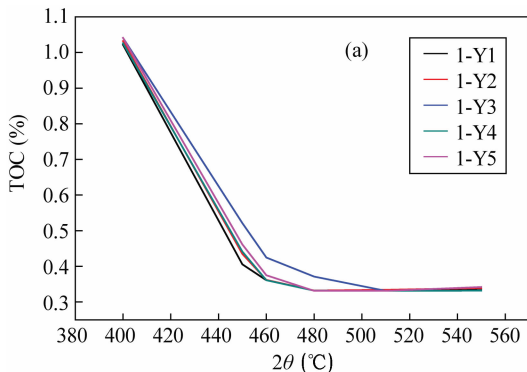


图3 (a)不同灼烧温度下的页岩灰分碳含量,(b)不同灼烧温度下灼烧法测定样品的有机质含量

Fig. 3 (a) Organic carbon contents of shale samples ash at different calcination temperature with calcination method, (b) organic matter contents of shale samples at different calcination temperature with calcination method

的转换系数间的相关性达到 0.9991,说明同类型的不同样品间的有机质与有机碳间的换算关系稳定,有较高实用价值;II₂延续了II₁的高拟合度, R^2 达到 0.9773,但是有机质与 TOC 函数关系发生变化,主要体现在截距背景值不同,表现出样品的针对性,但降低了其应用性。综合来看,拟合 I 重现性好,函数关系与样品来源无显著关系,能适用于大多数页岩样品,且准确度和精细度较高,可在大范围内使用;拟合 II 存在不同的负载距,不同样品拟合的函数关系有所差别,测定范围有限,特别是有机质含量较低时,灼烧法测定的 TOC 值偏大,但拟合 II 拟合度高,反映出较强的针对性,对特定样品的精确度很高。

拟合关系的误差为灼烧法有机质用上述关系计算出的 TOC 值与 TOC 标准值之间的误差表示,线性拟合 I 计算出的 TOC 值与仪器法的标准 TOC 值的平均误差为 1.691%,线性拟合 II 计算的平均误差为 0.486%,两种拟合均反映出较高的精确度,计算出的 TOC 值与标准值间吻合度较高,因此当前页岩类样品有机质与有机碳的传统换算关系可修正为 $w_o = 2.125 \times w_{TOC}$ 。

3 灼烧法与湿烧法和仪器法的比较

对样品 1-Y1~1-Y4,分别采用灼烧法、湿烧法、仪器法测定 4 次,其中灼烧法的反应条件为上述最佳条件(灼烧温度 480℃,灼烧时间 1.5 h),测定的平均相对标准偏差与绝对误差列于表 1。

灼烧法的检出限采用极差法计算。取信噪比 $K=3$,极差 $R=0.603\%$, $N=4$ 下查表得极差系数 $C=2.06$,根据公式 $LOD = K \cdot R/C$,计算出有机质检出限为 0.88%,代入拟合关系 I₁和 II₁,得出两种换算关系的 TOC 检出限分别为 0.41%和 1.60%,关系 I 的检出限较湿烧法更接近仪器法,同理计算湿

表 1 灼烧法与湿烧法和仪器法的比较

Table 1 A Comparison of RSD, detection limit and accuracy between calcination method, volumetric method and instrument method

测定方法	重现性 RSD(%)					检出限 (%)	平均绝对误差 (%)
	1-Y1	1-Y2	1-Y3	1-Y4	平均值		
灼烧法	1.038	0.657	3.667	3.432	2.198	0.41(拟合 I) 1.60(拟合 II)	1.686
湿烧法	5.763	1.897	3.846	3.995	3.875	0.26	2.790
仪器法	1.635	2.411	1.933	1.755	1.934	0.643	1.397

烧法与仪器法。如表 1 所示,仪器法反映出最好的准确度和精密度,灼烧法的精密度与之相当,平均 RSD 为 2.198%,可以认为灼烧法不受环境影响,对实验人员的要求很低,显示出较好的优越性,实验的误差取决于加热炉位置、干燥程度和称量精度^[29]。

采用湿烧法有机质与 TOC 标准值拟合,得出 I₃ 关系 $w_o = 2.297 \times w_{TOC}$, $R^2 = 0.8270$, II₃ 关系 $w_o = -5.38\% + 3.39 \times w_{TOC}$, $R^2 = 0.9135$,由此看出,灼烧法的两种线性关系的拟合度均高于湿烧法,更贴近仪器法的标准值,对于关系 I,灼烧法还有较大的提升空间。综合来看,灼烧法不论精确度、重现性、拟合度,还是对实验条件和实验人员的要求都优于湿烧法,在一定误差范围和实验要求下,灼烧法较仪器法更优,这与之前研究结果^[15,30]相差较大。

4 结语

通过对鄂尔多斯盆地南部页岩进行热重-差热和灼烧分析,在最佳灼烧温度 480℃,灼烧时间 1.5 h 条件下线性拟合建立了两种新的换算关系,将测定页岩类样品的换算关系重建为 $w_o = 2.125 \times w_{TOC}$,确立了一种通过烧失量快速批量测定有机碳的新方

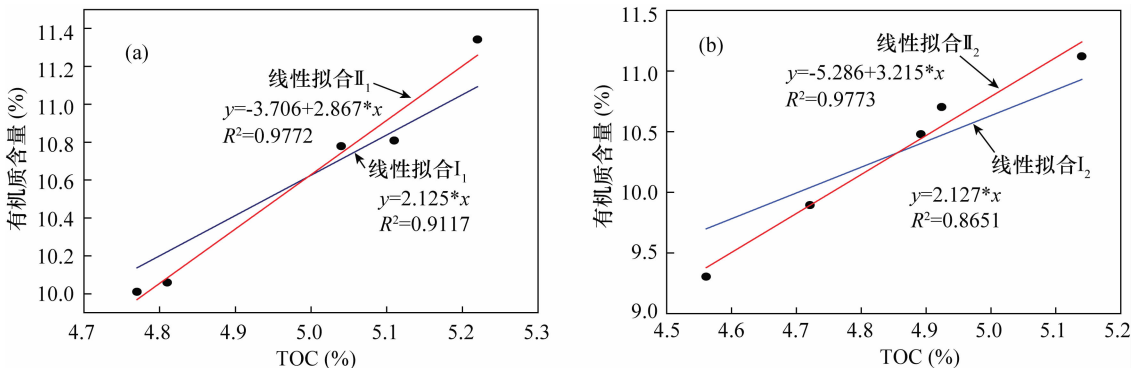


图 4 线性拟合 I 和 II:(a)有机质与 TOC 函数关系的线性拟合;(b)有机质与 TOC 线性拟合关系的验证

Fig. 4 The linear relationship I and II:(a) the linear relationship between organic matters and TOC, (b) the verification of the linear relationship between organic matters and TOC

法。此方法延续传统灼烧法简单易行的特点,且在一定程度上打破了样品限制,在易分解盐含量规定范围内内容纳性较好。新方法通过严控温度解决了烧失量受无机盐高温分解影响造成的对有机质代表性不足的问题,建立的页岩有机质换算系数(2.125)解决了土壤有机质换算系数对页岩类沉积样品的不适用性,能较好满足页岩有机地球化学测试需求。

5 参考文献

- [1] 张金川,金之钧,袁明生.页岩气成藏机理和分布[J].天然气工业,2004,24(7):15-18.
Zhang J C, Jin Z J, Yuan M S. Forming Mechanism and Distribution of Shale Gas [J]. Gas Industry, 2004, 24(7):15-18.
- [2] Romero S, Maria F, Ducros M, et al. Quantitative Evaluation of TOC, Organic Porosity and Gas Retention Distribution in a Gas Shale Play Using Petroleum System Modeling: Application to the Mississippian Barnett Shale [J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 45:315-330.
- [3] 《2013年国内外油气行业发展报告》课题组.2013年国内外油气行业发展概述及2014年展望[J].国际石油经济,2014(增刊):30-39.
The Research Group of "Oil and Gas's Development of the Whole World: Report of 2013". Overview of Oil and Gas's Development in 2013 and Its Outlook of 2014[J]. International Petroleum Economics, 2014 (Supplement): 30-39.
- [4] 张金川,汪宗余,聂海宽,等.页岩气及其勘探研究意义[J].现代地质,2008,22(4):640-646.
Zhang J C, Wang Z Y, Nie H K, et al. Shale Gas and Its Significance of Exploration and Research [J]. Geoscience, 2008, 22(4):640-646.
- [5] 帅琴,黄瑞成,高强,等.页岩气实验测试技术现状与研究进展[J].岩矿测试,2012,31(6):931-938.
Shuai Q, Huang R C, Gao Q, et al. Research Development of Analytical Techniques for Shale Gas [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(6):931-938.
- [6] 丁安徐,李小越,蔡潇,等.页岩气地质评价实验测试技术研究进展[J].天然气与石油,2014,32(2):43-48.
Ding A X, Li X Y, Cai X, et al. Research Progress of Geology Evaluation Experiment Testing Technology of Shale Gas [J]. Oil and Gas Field Development, 2014, 32(2):43-48.
- [7] Zhang T, Ellis G S, Ruppel S C, et al. Effect of Organic-matter Type and Thermal Maturity on Methane Adsorption in Shale-gas Systems [J]. Organic Geochemistry, 2012, 47:120-131.
- [8] 金强,查明,赵磊.柴达木盆地西部第三系盐湖相有效生油岩的识别[J].沉积学报,2001,19(1):125-129.
Jin Q, Zha M, Zhao L. Identification of Effective Source Rocks in the Tertiary Evaporate Facies in the Western Qaidam Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(1):125-129.
- [9] Jarvie D. Evaluation of Hydrocarbon Generation and Storage in the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas [R]. Texas: Humble Geochemical Series Division, 2004.
- [10] Ross D J K, Bustin R M. Shale Gas Potential of the Lower Jurassic Gordondale Member Northeastern British Columbia, Canada [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2007, 55(1):51-75.
- [11] Ross D J K, Bustin R M. Characterizing the Shale Gas Resource Potential of Devonian-Mississippian Strata in the Western Canada Sedimentary Basin: Application of an Integrated Formation Evaluation [J]. AAPG Bulletin, 2008, 92(1):87-125.
- [12] Pedersen J A, Simpson M A, Bockheim J G, et al. Characterization of Soil Organic Carbon in Drained Thaw-lake Basins of Arctic Alaska Using NMR and FTIR Photoacoustic Spectroscopy [J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(8):947-954.
- [13] Gelman F, Binstock R, Halicz L. Application of the Walkley-Black Titration for the Organic Carbon Quantification in Organic Rich Sedimentary Rocks [J]. Fuel, 2012, 96:608-10.
- [14] Bauersachs T, Schouten S, Schwark L. Characterization of the Sedimentary Organic Matter Preserved in Messel Oil Shale by Bulk Geochemistry and Stable Isotopes [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2014, 410:390-400.
- [15] 钱宝,刘凌,肖潇.土壤有机质测定对比分析[J].河海大学学报(自然科学学报),2011,39(1):34-38.
Qian B, Liu L, Xiao X. Comparative Tests on Different Methods for Content of Soil Organic Matter [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2011, 39(1):34-38.
- [16] Visco G, Campanella L, Nobili V. Organic Carbons and TOC in Waters: An Overview of the International Norm for Its Measurements. Microchemical Journal, 2005, 79(1-2):185-191.
- [17] 叶继荪,荣书琴,史书麟.沉积岩中有机碳的测定[J].地质科学,1966,7(1):175-184.
Ye J S, Rong S Q, Shi S L. The Determination of Total Organic Carbon in Sedimentary Rocks [J]. Geological Science, 1966, 7(1):175-184.
- [18] 牛永绮.土壤有机质测定方法的进展[J].干旱环境监测,1998,12(2):97-100.
Niu Y Q. The Progress of the Soil Organic Matter Determination Methods [J]. Arid Environmental Monitoring, 1998, 12(2):97-100.
- [19] Fellner J, Aschenbrenner P, Cencic O, et al. Determination of the Biogenic and Fossil Organic Matter Content of Refuse-derived Fuels Based on Elementary Analyses [J]. Fuel, 2011, 90(11):3164-3171.
- [20] Varma A K, Hazra B, Srivastava A. Estimation of Total Organic Carbon in Shales Through Color Manifestations

- [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014,18:53-57.
- [21] Varma A K, Hazra B, Srivastava A. Corrigendum to "Estimation of Total Organic Carbon in Shales through Color Manifestations" [J. Natural Gas Sci. Eng. 18 (2014)53-57][J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering,2014,20:1.
- [22] 姚娟. 红外碳硫分析仪检测系统不稳定影响因素探讨[J]. 现代科学仪器,2008(2):88-89.
Yao J. A Discussion of Unstable Factors to the Detection System of Infrared Carbon Sulfur Analyzer[J]. Modern Scientific Instruments,2008(2):88-89.
- [23] Gelman F, Binstock R, Halicz L. Application of the Walkley-Black Titration for the Organic Carbon Quantification in Organic Rich Sedimentary Rocks[J]. Fuel,2012,96:608-610.
- [24] Salehi M H, Beni O H, Harchegani H B. Refining Soil Organic Matter Determination by Loss-on-Ignition[J]. Pedosphere,2011,21(4):473-482.
- [25] Heiri O, Lotter A, Lemcke G. Loss on Ignition as a Method for Estimating Organic and Carbonate Content in Sediments: Reproducibility and Comparability of Results [J]. Journal of Paleolimnology,2001,25(1):101-110.
- [26] Siavalas G, Werner D, Karapanagioti H K, et al. Comparison of Methods for the Characterization and Quantification of Carbon Forms in Estuarine and Marine Sediments from Coal Mining Regions [J]. Organic Geochemistry,2013,59:61-74.
- [27] 张衡中. 碳酸盐分解温度的变化规律[J]. 有色金属, 1994,46(3):58-60.
Zhang H. The Change Rule of Carbonate Decomposition Temperature[J]. Nonferrous,1994,46(3):58-60.
- [28] 庞小丽, 刘晓晨, 薛雍, 等. 粉晶 X 射线衍射法在岩石学和矿物学研究中的应用[J]. 岩矿测试,2009,28(5):452-456.
Pang X L, Liu X C, Xue Y, et al. Application of Powder X-ray Diffraction in Petrology and Mineralogy [J]. Rock and Mineral Analysis,2009,28(5):452-456.
- [29] 张文河, 穆桂金. 烧失法测定有机质和碳酸盐的精度控制[J]. 干旱区地理,2007,30(3):455-459.
Zhang W H, Mu G J. Precision Control on Measuring Organic and Carbonate Content with Loss on Ignition method[J]. Arid Land Geography,2007,30(3):455-459.
- [30] Boyle J. A Comparison of Two Methods for Estimating the Organic Matter Content of Sediments[J]. Journal of Paleolimnology,2004,31:125-127.

Reconstruction of the Conversion Relationship between Organic Matter and Total Organic Carbon in Calcination Method and Its Application in Shale Analysis

QIU Ling-jia¹, HUANG Guo-lin^{1*}, SHUAI Qin², SU Yu¹

(1. Chemistry, Biology and Material Science, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China;

2. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The current function relationship ($w_o = 1.724 \times w_{\text{TOC}}$) between organic matter and total organic carbon needs a correction because it is not suitable for the new materials. As a significant index of shale gas exploitations, the determination of total organic carbon needs close attention. In this paper, a description of a modified calcination method that has been used to study samples from the south of Ordos Basin is described. X-ray Fluorescence Analysis (XRF) has been applied to determine the compositions of shale in order to reveal the factor controlling the ignition loss of the calcination method. TG-DTA analysis has been used to determine the calcination conditions, which could distinguish mineral salt whether decomposed or not. A linear relationship could be established by fitting the ignition loss value of the calcination method and standard total organic carbon value (TOC) of the CS analyzer method, which could be applied to determine TOC by the conversion relationship between loss on ignition and TOC. Results show that the best calcination temperature is 480°C, and the preferred reaction time is 1.5 h. Two function conversion relationships have been established at the above-mentioned conditions. The relative errors between values from the conversion relationship and from the equipment analysis are 1.691% and 0.486% with detection limits of 0.41% and 1.60%, respectively. The traditional conversion relationship could be corrected to $w_o = 2.125 \times w_{\text{TOC}}$. The proposed method avoids the ignition loss in traditional calcination method that results in under-representation of organic matters for the decomposition of mineral salt at high temperature, and can precisely measure the organic matters or organic carbon in shale.

Key words: shale gas; organic matter; total organic carbon; calcination method; loss on ignition; conversion factor