

刘杰, 赵志明, 阎荣辉, 等. 泥岩岩石热解分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 203-212.

LIU Jie, ZHAO Zhiming, YAN Ronghui, et al. Preparation of Reference Materials for Rock Evaluation of Mudstone[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(1): 203-212.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202201120008】

泥岩岩石热解分析标准物质研制

刘杰¹, 赵志明², 阎荣辉³, 黄子舰¹

(1. 盘锦中录油气技术服务有限公司, 辽宁 盘锦 124010;

2. 盘锦职业技术学院石油工程系, 辽宁 盘锦 124010;

3. 中国石油长庆油田分公司工程技术管理部, 陕西 西安 710016)

摘要: 岩石热解作为一项油气地球化学检测分析技术, 广泛应用于油气勘探, 在评价烃源岩生烃潜力和储集岩含油性识别等方面具有快速、经济和有效的特点。岩石热解标准物质用于岩石热解仪的校准和质量监控, 以及定量计算烃源岩和储集岩岩石热解分析参数的关键物质基础。目前, 岩石热解标准物质相对匮乏, 现场录井岩石热解测试中大部分采用量值传递样品进行仪器校准和质量控制, 给数据质量带来的一定的不确定性。同时, 中国岩石热解标准物质缺少烃源岩评价的重要参数 S_4 , 国外岩石热解标准物质只有一个量值不能进行梯度标定, 因此无法满足油气勘探中岩石热解分析技术应用和发展需求。鉴于此, 本文按照国家标准物质研究标准和规范, 研制了 5 个岩石热解标准物质 GBW(E)070323、GBW(E)070324、GBW(E)070325、GBW(E)070326、GBW(E)070327。候选物样品采自鄂尔多斯盆地三叠系延长组、二叠系山西组、太原组和石炭系本溪组的暗色泥岩、油页岩、炭质泥岩。候选物样品经过挑选、杂质处理、颚式破碎、球磨机细磨、粉末过筛 200 目、混匀机混匀、⁶⁰Co 照射消毒灭菌、均匀性初检合格后封瓶编号。每个候选物随机抽取 5×30 瓶样品进行均匀性检验, $F_{\text{实测值}}$ 均小于 $F_{0.05}(29, 60)$, 样品各组内和组间无显著系统差异, 均匀性良好。采用直线拟合法进行短期稳定性和长期稳定性检验, 拟合直线斜率 $|b_1| < t_{0.05} \times S(b_1)$, 稳定性良好。由 8 家实验室采用岩石热解分析方法进行协作定值, 全部定值分析数据符合正态分布, 得到定值结果和相应的不确定度, 定值参数为 S_2 、 T_{max} 、 S_4 和参考值 S_1 , 其中 S_2 量值范围为 2.01~11.90mg/g, T_{max} 量值范围为 437~442℃, S_4 量值范围为 9.5~29.9mg/g, 各参数量值呈一定梯度, 基本覆盖了常规热解分析含量范围。该系列标准物质能满足石油勘探常规油气测试的质量控制的需求。

关键词: 泥岩; 标准物质; 岩石热解分析; 标准值; 定值参数

要点:

(1) 岩石热解分析标准物质各参数量值均呈一定梯度, 基本覆盖常规岩石热解分析含量范围。

(2) 提供了 S_2 、 T_{max} 、 S_4 定值和 S_1 参考值, 其中 S_4 是烃源岩评价重要参数。

(3) 岩石热解标准物质适用于烃源岩评价和储集岩含油性评价研究的需求。

中图分类号: TV223.1; TU451

文献标识码: A

油气资源是国家能源的基础, 保障油气资源的供应关乎国家的经济发展和国家安全^[1]。岩石热解分析技术被广泛应用于油气勘探, 在评价烃源岩有机质丰度、有机质类型、有机质成熟度, 计算生烃

潜力及发现油气、识别与评价油水层等方面具有重要意义^[2-6]。随着油气勘探的深入, 探区油气水关系及储层的复杂性给油气层识别和评价提出了较高的要求, 尤其含油性精细评价和大数据智能评价方

收稿日期: 2022-01-12; 修回日期: 2022-03-24; 接受日期: 2022-04-30

基金项目: 辽宁省教育厅 2019 年度科学研究项目“基于大数据下的钻井异常自动预警技术研究”(PZYSTYL04)

作者简介: 刘杰, 硕士, 工程师, 主要从事油气地球化学分析测试等方面研究。E-mail: Lj84-1012@163.com。

法的应用,测试数据的准确性对提高油水层识别和评价精度至关重要^[7-8]。岩石热解分析标准物质作为配套岩石热解分析方法的实物标准,可有效地保证分析数据质量,对油气勘探评价提供技术支持。

目前,国际上岩石热解分析标准物质主要是法国VINCI TECHNOLOGIES公司研制的IFP160000,定值参数为 S_1 、 S_2 、 T_{\max} 、 S_3 、 $S_3(\text{CO})$ 、PC、RC、TOC,标准物质各参数只有一个量值且价格昂贵。中国石油勘探开发研究院在2000年研制了中国首批岩石热解标准物质GBW(E)070037a~GBW(E)070039a、GBW(E)070064~GBW(E)070066^[9],主要定值参数为 S_2 、 T_{\max} ,该标准样品目前处于空缺状态。国家地质实验测试中心分别在2020年和2021年研制了高演化烃源岩岩石热解和总有机碳分析标准物质GBW07499、GBW07500^[10]及低成熟度的泥岩岩石热解分析标准物质GBW(E)070309~GBW(E)070313,其中高演化烃源岩岩石热解标准物质 T_{\max} 量值较高(633℃和613℃),不适用于低成熟度油气分析;低成熟度的泥岩岩石热解标准物质缺少 S_2 的中含量值以及未对油气评价的重要指标 S_4 进行定值,暂不能完全满足常规油气测试所需的参数。鉴于此,急需研制含有 S_4 且各参数量值范围宽的岩石热解分析标准物质。

本文按照国家《一级标准物质技术规范》(JJF 1006—1994)要求,开展了岩石热解分析标准物质研制工作。样品采自鄂尔多斯盆地三叠系延长组、二叠系山西组、太原组和石炭系本溪组的暗色泥岩、油页岩、炭质泥岩,配制成5个不同梯度值的候选物(编号RJ1~RJ5)。通过8家实验室采用岩石热解分析方法进行合作定值,并依据JJF 1006—1994和《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)要求,对数据进行统计处理和分折,给出标准值及不确定度。研制的5个岩石热解标准物质GBW(E)070323、GBW(E)070324、GBW(E)070325、GBW(E)070326、GBW(E)070327,定值参数为热解烃 S_2 、最高热解峰温度 T_{\max} 、残余有机碳 S_4 和参考参数液态烃 S_1 ,基本可以满足石油勘探常规油气测试的需求,为测量仪器质量控制以及提升常规油气分析测试数据质量提供支撑。

1 候选物的采集与制备

1.1 候选物的采集与特征

鄂尔多斯盆地是一个稳定沉降、拗陷迁移、扭动明显的多旋回沉积型克拉通类含油气盆地^[11]。自下而上主要发育有4套有效烃源岩:下古生界的

海相碳酸盐岩烃源岩、上古生界的海相碳酸盐岩烃源岩、上古生界的石炭系—二叠系煤和暗色泥岩类烃源岩、中生界的三叠系延长组湖相暗色泥岩烃源岩^[12-15]。由于鄂尔多斯盆地烃源岩热演化程度范围宽,有机质类型丰富,有机丰度高,具有适用性、代表性强、容易复制等特点^[16-18],因此,在鄂尔多斯盆地各有效泥岩烃源岩的钻井取心样中采集候选物。为了确定5个候选物(RJ1~RJ5)是否含有对检测有影响的矿物成分,使用X射线衍射仪进行分析表明,主要矿物成分为绿泥石、云母(伊利石)、高岭石等黏土矿物及石英和长石(钠长石、钾长石)等粒状矿物,并无对检测结果有较大影响的矿物成分。

1.2 候选物的加工与制备

将采集的候选物岩心样品进行表面清洗、整理、自然晒干后用铁锤破碎成中块,再用颚式破碎机破碎成20mm颗粒,然后用球磨机进行细磨,研磨完的样品经过200目筛分机过筛,筛下样品放入密封桶中储存备用。加工后的样品经激光粒度分布仪准确测量样品粒度分布,每个样品粒<74 μm 粒径部分的占比均在98%以上,满足地质样品分析测试对样品粒径的要求。制样完成后一次性将候选物放入双锥混匀机进行充分混匀,直至随机抽取进行均匀性初检合格。初检合格后按10g/瓶分装到棕色螺纹口玻璃瓶中,每件候选物密封并贴上标签(RJ1~RJ5),最后经钴-60(⁶⁰Co)辐射灭菌,放置在阴凉、干燥条件下保存。

2 岩石热解分析仪器和方法

实验测试仪器为岩石热解仪(ROCK EVAL 6,法国万奇技术公司)、油气显示评价仪(YQ-VIIA,海城市石油化工仪器厂)及残余碳分析仪(TOC-II型,海城市石油化工仪器厂),测试方法严格执行国家标准《岩石热解分析》(GB/T 18602—2012)。利用IFP160000标准物质对该方法进行正确度、重复性实验,测试结果均在其标准值不确定度范围内,表明方法满足定值要求。定值参数 S_1 :90~300℃检测的岩石样品中的自由烃含量(mg/g); S_2 :300~650℃检测的岩石样品中的热解烃含量(mg/g); T_{\max} : S_2 峰的最高点所对应的热解温度(℃); S_4 :在热氧化条件下得到的岩石样品中残余有机碳含量(mg/g)。其中TOC-II残余碳分析仪采用热导检测器直接得到 S_4 值,而ROCK EVAL 6采用红外检测器检测得到的是 $S_4(\text{CO})$ 和 $S_4(\text{CO}_2)$,单位均为mg/g^[19]。ROCK EVAL 6岩石热解仪通过换算得到相应的碳含量RC(CO)和RC(CO₂),单位均为%,再换算成

以 mg/g 为单位计量的 S_4 参数。

具体计算过程和计算公式如下^[20]：

$$RC(CO) = \frac{S_4(CO) \times \frac{12}{28}}{10} \quad (1)$$

$$RC(CO_2) = \frac{S_4(CO_2) \times \frac{12}{44}}{10} \quad (2)$$

$$S_4 = 10 \times [RC(CO) + RC(CO_2)] \\ = S_4(CO) \times \frac{12}{28} + S_4(CO_2) \times \frac{12}{44} \quad (3)$$

3 候选物均匀性和稳定性检验

3.1 最小取样量实验

最小取样量是指能保证样品足够均匀的最小取样量的简称,是标准物质的一项重要特性指标,是标准物质证书中的一项重要内容^[21]。JJF 1006—1994 指出待定特性量值的均匀性与所用测量方法的取样量有关, JJF 1343—2012 指出均匀性评估后应给出标准物质特性量应用的最小取样量。最小取样量可通过实验确定。当今国内外地质标准物质广泛采用 200 目样品粒度、100mg 最小取样量,但随着现代分

析技术的快速发展,样品粒度和分析精确度的提高使得取样量逐步减少^[21]。最小取样量面临较大的挑战,最小取样量在 XRF 方法上存在着较大争议,研究认为最小取样量与谱线波长、样品组成和样品面罩大小有关,主要决定于元素的原子序数并可通过理论计算得出^[22]。近几年超细标准物质成为地质标准物质的一个新发展方向,与传统 200 目标准物质的均匀性检测及最小取样量的采用量不同^[23]。最小取样量问题研究对于分析实验技术有着十分重大的意义。

本次实验分析使用的 ROCK EVAL 6 岩石热解仪建议取样量为 50~70mg,而国家标准 GB/T 18602—2012 推荐取样量为 100mg。为验证取样量对分析结果的影响,对候选物样品进行 100mg、70mg、50mg、30mg 取样量实验,图 1 结果表明随着取样量增加各参数测试结果有一定的增加趋势,而 50mg、70mg 与 100mg 样品的测试结果相当且 RSD 均在稳定范围;30mg 样品测试的 S_2 值和 S_4 值偏低, T_{max} 值偏高, RSD 部分超过了 5% 甚至高达 23.4%。因此,基于取样量实验测试数据,确定本系列标准物质的最小取样

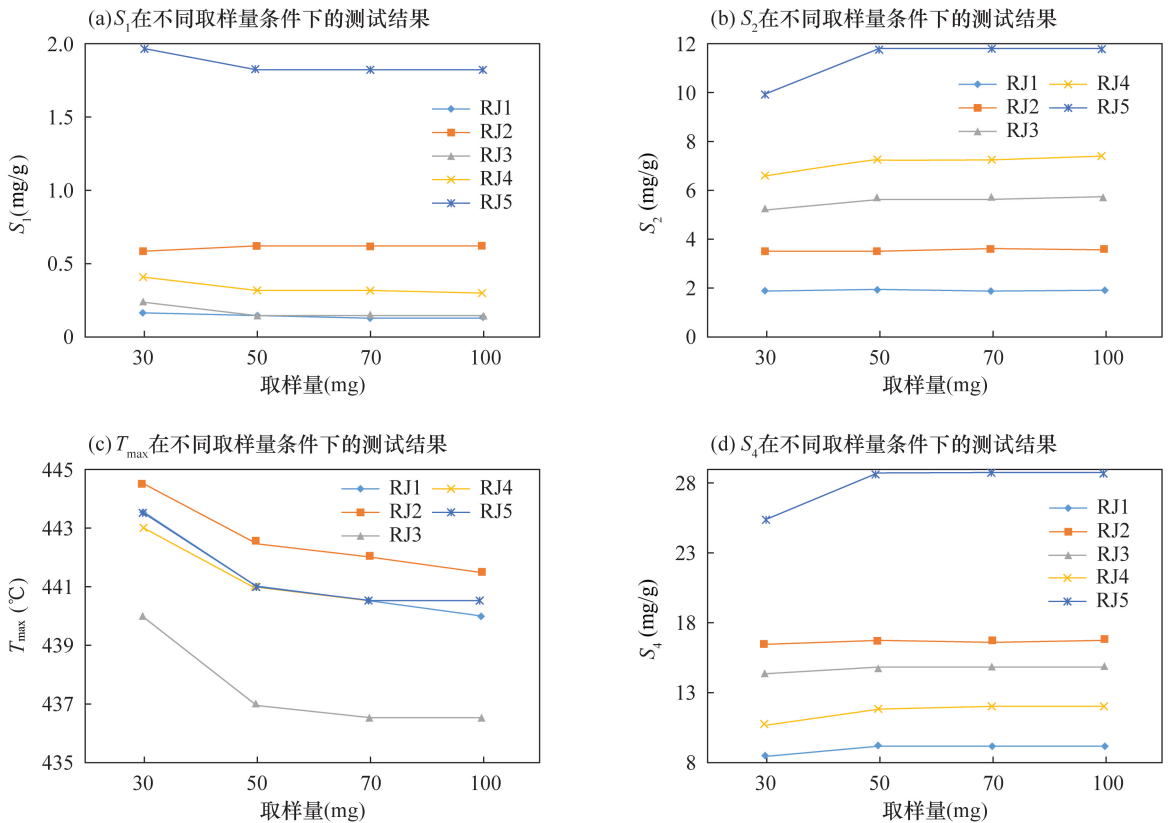


图 1 不同取样量对热解各参数测试值的影响

Fig. 1 Effect of different sampling amount on test values of pyrolysis indexes.

量为50mg,但是为了保证测试数据质量,建议仍然使用标准方法中要求的100mg。

3.2 均匀性检验

标准物质的均匀性是衡量标准物质性质的一个重要指标,也是标准物质传递准确量值的物质基础^[24]。根据JJF 1006—1994和JJF 1343—2012的技术要求,当总体单元 $N \geq 1000$ 时,抽取单元数不少于30个。因此每种样品随机抽取30瓶样品,每瓶平行分析3次,为防止测量系统的时间变差,采用随机次序进行测定。

均匀性检验采用单因素方差分析法进行统计检验^[25-26],根据单元间方差和单元内方差以及 F 值来判别各组内组间有无系统差异,从而判别样品的均匀性。均匀性检验结果见表1,除了样品RJ1的 S_1 ,其他样品参数的 F 实测值均小于临界值 $F_{0.05}(29, 60) = 1.65$ 。除了 S_1 ,其他参数含量的相对标准偏差(RSD) $< 5\%$, S_1 值以液态的轻质烃为主,它受温度影响易挥发很不稳定,因此 S_1 认定为参考值。

3.3 稳定性检验

标准物质的稳定性是标准物质重要基本性质之一。稳定性即指在规定的储存和使用条件下,在规定的时间内使其描述的特性量值保持在规定范围内的能力^[27]。

3.3.1 长期稳定性

5个候选物样品密封于棕色玻璃瓶中放置在常温、常压、干燥避光条件下保存,按照“先密后疏”原则在第0、1、2、3、6、8、12个月进行稳定性考察。每次抽取2瓶,每瓶分析3次。测得稳定性检验的原始数据按照JJF1343—2012直线拟合线性模型($Y = b_0 + b_1x$)进行长期稳定性统计分析。由表2结果可知,12个月考察期内各参数量值直线拟合斜率 $|b_1| < t_{0.05} \times S(b_1)$,稳定性检验结果没有方向性变化,表明本批次岩石热解标准物质中的各参数量值均具有良好稳定性。

3.3.2 短期稳定性

每个候选物随机选取2瓶样品置于60℃恒温箱中保存,分别在第1、3、5、10、20、30天进行短期稳定性监测分析,每瓶平行分析3次,采用直线拟合法对监测数据进行考察。考察结果显示 $|b_1| < t_{0.05} \times S(b_1)$,各定值参数稳定性检验结果无方向性变化,未发现统计学意义上的明显差异,表明本系列候选物的短期稳定性良好。

综上所述,在通风、阴凉、干燥和室温条件下储存,以及在正常运输和极端温度保存条件下,本系列岩石热解候选物具有良好的稳定性。通过对2000年研制的岩石热解标准物质进行监测,稳定性至今良好。基于以上考虑,评定本批研制的标准物质的

表1 候选物均匀性检验结果

Table 1 Homogeneity test results for the candidate materials

候选物编号	参数	平均值(x)	标准偏差(S)	相对标准偏差RSD (%)	单元间方差(S_1^2)	单元内方差(S_2^2)	$F_{\text{实测值}}$
RJ1	S_1 (mg/g)	0.16	0.0072	4.59	0.0001	0.00004	1.74
	S_2 (mg/g)	1.99	0.0270	1.36	0.0008	0.0007	1.04
	T_{max} (℃)	440	0.9934	0.23	1.0973	0.9333	1.18
	S_4 (mg/g)	9.25	0.1802	1.95	0.0337	0.0319	1.05
RJ2	S_1 (mg/g)	0.64	0.0121	1.89	0.0002	0.0001	1.43
	S_2 (mg/g)	3.59	0.0701	1.95	0.0052	0.0048	1.09
	T_{max} (℃)	442	1.2492	0.28	1.5709	1.5556	1.01
	S_4 (mg/g)	17.07	0.2000	1.30	0.0614	0.0438	1.40
RJ3	S_1 (mg/g)	0.17	0.0085	5.03	0.0001	0.0001	1.47
	S_2 (mg/g)	5.69	0.0584	1.03	0.0038	0.0032	1.19
	T_{max} (℃)	436	0.6800	0.16	0.5686	0.4111	1.38
	S_4 (mg/g)	15.01	0.4244	2.83	0.1268	0.2509	0.62
RJ4	S_1 (mg/g)	0.33	0.0213	6.35	0.0005	0.0004	1.05
	S_2 (mg/g)	7.37	0.0841	1.14	0.0082	0.0065	1.27
	T_{max} (℃)	441	0.8244	0.19	0.7295	0.6556	1.11
	S_4 (mg/g)	12.05	0.3805	3.16	0.1107	0.1613	0.69
RJ5	S_1 (mg/g)	1.84	0.0105	6.63	0.5504	0.8365	1.36
	S_2 (mg/g)	11.73	0.2212	1.89	0.0576	0.0447	1.29
	T_{max} (℃)	441	0.922	0.21	1.0456	0.7556	1.38
	S_4 (mg/g)	29.66	0.6478	2.18	0.4381	0.4106	1.07

表 2 候选物长期稳定性检验结果

Table 2 Long-term stability test results for the candidate materials

候选物 编号	定值参数	平均值 (\bar{x})	标准偏差 (S)	相对标准偏差 RSD (%)	b_1	$t_{0.05} \times S(b_1)$
RJ1	S_1 (mg/g)	0.17	0.009	5.37	-0.0004	0.0018
	S_2 (mg/g)	2.00	0.0683	3.42	-0.0035	0.0215
	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	441	0.854	0.19	0.0238	0.2257
	S_4 (mg/g)	9.26	0.2674	2.89	0.0194	0.0601
RJ2	S_1 (mg/g)	0.63	0.0161	2.55	-0.0001	0.0057
	S_2 (mg/g)	3.45	0.1216	3.53	-0.0234	0.0508
	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	441	0.7696	0.17	-0.0357	0.2244
	S_4 (mg/g)	17.08	0.1508	0.88	0.0133	0.0403
RJ3	S_1 (mg/g)	0.17	0.0125	7.60	0.0007	0.0049
	S_2 (mg/g)	5.69	0.0730	1.28	0.0059	0.0218
	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	437	0.8239	0.19	0.0357	0.1871
	S_4 (mg/g)	15.19	0.2319	1.53	0.0093	0.0376
RJ4	S_1 (mg/g)	0.34	0.0198	5.86	-0.0013	0.0074
	S_2 (mg/g)	7.32	0.1523	2.08	0.001	0.0373
	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	440	0.9542	0.22	0.0357	0.2133
	S_4 (mg/g)	12.18	0.2012	1.65	-0.013	0.0268
RJ5	S_1 (mg/g)	1.83	0.1181	6.45	0.0074	0.0275
	S_2 (mg/g)	11.98	0.23	1.92	-0.018	0.0506
	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	442	0.9927	0.22	-0.0536	0.2624
	S_4 (mg/g)	29.4	0.6	2.04	-0.0435	0.2434

有效期限为 20 年,今后还需进行定期监测,确保本批岩石热解分析标准物质的正常使用。

4 标准物质定值分析及不确定度评定

4.1 定值方法

候选物均匀性和稳定性经检验合格后,邀请了 8 实验室(国家地质实验测试中心、中国石油化工股份有限公司辽河油田分公司勘探开发研究院、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长庆油田分公司勘探开发研究院、中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司、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、中国科学院广州地球化学研究所、盘锦中录油气技术服务有限公司)共同协作定值。定值方法依据 GB/T 18602—2012 标准编写的协作定值作业指导书科学、可靠地进行分析测试。

4.2 定值数据统计处理

审核 8 家实验室的定值数据,对有明显系统偏倚或精度差的数据组进行复查,最终共获得 240 组 960 个数据进行数据处理。所有定值结果数据按照 JJF 1343—2012 采用格拉布斯法(Grubbs)、狄克逊法(Dixon)进行组内可疑值检验并剔除可疑值。剔除离群值后的每个实验室的平均值组成一组新数

据,再用科克伦法(Cochran)和狄克逊法(Dixon)进行组间数据等精度检验并结合技术判断剔除数据组。本次 5 个岩石热解标准物质定值数据处理共剔除离群数据 13 个,剔除率为 1.4%。

4.3 标准值认定和不确定度评定

处理后的数据各测试参数数据量小于 50 个,采用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)对数据进行正态分布检验。经数据分析,本次研制的 5 个岩石热解标准物质的 W 值均大于置信概率 95% 值,数据组均为正态分布。当所有样品数据组符合正态分布,独立数据组不少于 6 家实验室提供,则以算术平均值作为标准值^[28-29]。

本系列标准物质研制过程中,严格按照《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1—2012)和 JJF 1343—2012 来进行。标准物质的不确定度主要由其均匀性不确定度 u_{bb} 、长期稳定性不确定度 u_{sl} 、短期稳定性不确定度 u_{ss} 和定值不确定度 u_{char} 三部分构成。其中,定值不确定度包含按统计方法计算测量结果重复性引入的 A 类不确定度 u_{A} 和以非统计分析的方法对测量影响因素评定的 B 类不确定度 u_{B} 共同合成标准物质不确定度,计算公式为:

$$\begin{aligned}
 u_{\text{CRM}} &= \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{sl}}^2 + u_{\text{ss}}^2} \\
 &= \sqrt{u_{\text{A}}^2 + u_{\text{B}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{sl}}^2 + u_{\text{ss}}^2}
 \end{aligned}$$

最终标准物质不确定度使用扩展不确定度,即 $U_{CRM} = k \times u_{CRM}$ (一般包含因子 $k = 2$, 对应置信概率 95%)。因此,本系列 5 个岩石热解分析标准物质的表达形式为:算术平均值 \pm 扩展不确定度,具体结果见表 3。

4.4 标准物质的溯源性

为了保障量值测试科学、可靠,在测试前开展定值方法验证和量值溯源研究^[30]。依据 ISO 17034 关于计量溯源性要求,本系列标准物质研制主要采取如下具体措施保证计量溯源性:①所使用的仪器设备、热电偶、天平等计量器具均送到国家计量部门进行检定或校准,保证仪器测量准确;②测试方法采用国家标准和协作定值指导书,确保参加的实验室采用统一的测量方法进行样品检测与质量监控。③采用 IFP160000 标准物质进行溯源和质量监控。④协作定值的实验室都通过国家级计量认证,具有丰富的定值经验和能力。

4.5 标准物质比对和验证

本系列标准物质定值参数包括 S_2 、 S_4 、 T_{max} 及参考值 S_1 ,较以往研制的标准物质增加了油气勘探中常用的关键参数 S_4 和 S_1 ,更适用于油气识别和评价的应用需求。

为了验证标准物质的准确性和适用性,选择 3 家权威性实验室对所研制的标准物质进行了应用,结果表明研制标准物质质量值准确可靠,均在不确定度范围内,使用期间样品稳定性良好。同时本文利用 GBW(E)070064 和 GBW(E)070313 标准样品对仪器进行标定,建立定量分析关系式,然后对 GBW(E)070323~GBW(E)070327 五个标准物质进行验证,验证结果(表 4)均在允许的不确定度范围内,表明本系列标准物质定值准确。

5 结论

本次研制的 5 个泥岩岩石热解分析标准物质 GBW(E)070323、GBW(E)070324、GBW(E)070325、GBW(E)070326、GBW(E)070327,严格按照 JJF 1006—1994 和 JJF 1343—2012 的要求进行样品制备、均匀性和稳定性检验,通过 8 家具有资质和定值能力的实验室协作定值,数据统计处理后符合正态分布,确定了 S_2 、 T_{max} 、 S_4 的标准值及不确定度,同时给出 S_1 参考值。各参数具有较宽的含量范围,基本覆盖了常规岩石热解分析要求,适用于石油行业实际应用需求。

该批标准物质的研制,可以为岩石热解分析仪器校准、方法研究和分析测试质量监控提供参考和借鉴,同时解决了目前中国岩石热解实验分析标准物质依赖进口的问题。

致谢: 全国标准物质专业委员、国家地质实验测试中心王亚平研究员和钢研纳克检测技术股份有限公

表 3 标准物质定值结果及扩展不确定度

Table 3 Certified values and expanded uncertainties of the reference materials

样品编号	液态烃 S_1 参考值 (mg/g)	热解烃 S_2 标准值 及不确定度 (mg/g)	最高热解峰温度 T_{max} 标准值及不确定度 (°C)	残余有机碳 S_4 标准值及不确定度 (mg/g)
GBW(E)070323 (RJ1)	(0.16)	2.01 \pm 0.21	440 \pm 2	9.5 \pm 0.8
GBW(E)070324 (RJ2)	(0.62)	3.70 \pm 0.40	442 \pm 2	17.7 \pm 1.4
GBW(E)070325 (RJ3)	(0.16)	5.85 \pm 0.50	437 \pm 2	15.5 \pm 1.3
GBW(E)070326 (RJ4)	(0.31)	7.39 \pm 0.50	440 \pm 2	12.5 \pm 1.2
GBW(E)070327 (RJ5)	(1.81)	11.90 \pm 0.80	441 \pm 2	29.9 \pm 3.0

表 4 标准物质验证结果

Table 4 Verification results of the reference materials

样品编号	S_2 (mg/g)		T_{max} (°C)		S_4 (mg/g)	
	实测值	标准值及不确定度	实测值	标准值及不确定度	实测值	标准值及不确定度
GBW(E)070323 (RJ1)	1.91	2.01 \pm 0.21	441	440 \pm 2	9.30	9.5 \pm 0.8
GBW(E)070324 (RJ2)	3.58	3.70 \pm 0.40	443	442 \pm 2	17.25	17.7 \pm 1.4
GBW(E)070325 (RJ3)	5.74	5.85 \pm 0.50	437	437 \pm 2	15.21	15.5 \pm 1.3
GBW(E)070326 (RJ4)	7.26	7.39 \pm 0.50	442	440 \pm 2	12.04	12.5 \pm 1.2
GBW(E)070327 (RJ5)	12.15	11.90 \pm 0.80	441	441 \pm 2	29.33	29.9 \pm 3.0

司唐本玲老师对不确定度分析给予了很多指导和帮助。国家地质实验测试中心、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辽河油田分公司勘探开发研究院、中国石油化工股份有限公司长庆油田分公司勘探开发研究院、中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司、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、中国科学院广州地球化学研究所对结果进行了定值分析;中国石油集团长城钻探工程有限公司录井公司、大庆钻探工程公司地质录井一公司、胜利石油工程有限公司地质录井公司对定值结果进行了验证。在此一并致以衷心的感谢。

6 参考文献

- [1] 杨宇,何则. 中国海外油气依存的现状、地缘风险与应对策略[J]. 资源科学,2020,42(8):1614-1629.
Yang Y, He Z. China's overseas oil and gas dependence: Situation, geographical risks, and countermeasures [J]. Resources Science, 2020, 42(8): 1614-1629.
- [2] 方锡贤. 岩石热解录井技术应用现状及发展思考[J]. 录井工程,2018,29(1):4-8,108.
Fang X X. Application status and development thinking of rock pyrolysis logging technology [J]. Logging Engineering, 2018, 29(1): 4-8, 108.
- [3] 曾维主. 松辽盆地青山口组页岩孔隙结构与页岩油潜力研究[D]. 北京:中国科学院大学,2020.
Zeng W Z. Pore structure and shale oil potential of Qingshankou Formation shale in Songliao Basin [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [4] 张冬梅,张延延,郭隽菁,等. 基于岩石热解参数图版的烃源岩内部排烃效率计算方法[J]. 石油实验地质,2021,43(3):532-539.
Zhang D M, Zhang Y Y, Guo J J, et al. A calculation method for the efficiency of hydrocarbon expulsion based on parameter diagram of source rock pyrolysis [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(3): 532-539.
- [5] 曹孟贤,蒋钱涛,向超. 地化录井定量解释方法在南海东部海域西江凹陷的应用[J]. 复杂油气藏,2021,14(1):36-38,56.
Cao M X, Jiang Q T, Xiang C. Application of quantitative interpretation method of geochemical logging in Xijiang Sag in eastern South China Sea [J]. Complex Hydrocarbon Reservoirs, 2021, 14(1): 36-38, 56.
- [6] 李永会,刘刚,高亮,等. 基于岩石热解资料的烃源岩有机碳构成计算方法及应用[J]. 特种油气藏,2022,29(2):51-56.
Li Y H, Liu G, Gao L, et al. Calculation method and its application of organic carbon composition of source rocks based on rock pyrolysis data [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2022, 29(2): 51-56.
- [7] 侯连华,杨帆,杨春,等. 常规油气区带与圈闭有效性定量评价原理及方法[J]. 石油学报,2021,42(9):1126-1141.
Hou L H, Yang F, Yang C, et al. Principles and methods for quantitative evaluation the effectiveness of conventional petroleum zones and traps [J]. Chinese Journal of Petroleum, 2021, 42(9): 1126-1141.
- [8] 段仁春. 岩石热解录井技术在特殊类型储层解释评价中的应用[J]. 当代石油石化,2019,27(11):30-36.
Duan R C. Application of rock pyrolysis logging technology in interpretation and evaluation of special reservoirs [J]. Contemporary Petroleum and Petrochemical, 2019, 27(11): 30-36.
- [9] 张振苓,邬立言,马文玲,等. 岩石热解标准物质的研制[C]//第四届全国石油地质实验技术及实验室管理工作交流会议论文集,2002:188-193.
Zhang Z L, Wu L Y, Ma W L, et al. Development of reference materials for rock pyrolysis [C]//Proceedings of the Fourth National Exchange Conference on Petroleum Geology Experiment Technology and Laboratory Management, 2002: 188-193.
- [10] 杨佳佳,孙玮琳,徐学敏,等. 高演化烃源岩岩石热解和总有机碳标准物质研制[J]. 地质学报,2020,94(11):3515-3522.
Yang J J, Sun W L, Xu X M, et al. Preparation of certified reference materials for rock - eval and total organic carbon of postmature source rock [J]. Acta Geologica Sinica, 2020, 94(11): 3515-3522.
- [11] 贾浪波,钟大康,孙海涛,等. 鄂尔多斯盆地本溪组沉积物源探讨及其构造意义[J]. 沉积学报,2019,37(5):1087-1103.
Jia L B, Zhong D K, Sun H T, et al. Sediment provenance analysis and tectonic implication of the Benxi Formation, Ordos Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2019, 37(5): 1087-1103.
- [12] 韩载华,赵靖舟,孟选刚,等. 鄂尔多斯盆地三叠纪湖盆东部“边缘”长7段烃源岩的发现及其地球化学特征[J]. 石油实验地质,2020,42(6):991-1000.

- Han Z H, Zhao J Z, Meng X G, et al. Discovery and geochemical characteristics of Chang 7 source rocks from the eastern margin of a Triassic lacustrine basin in the Ordos Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(6): 991-1000.
- [13] 王传刚. 鄂尔多斯盆地海相烃源岩的成藏有效性分析[J]. *地学前缘*, 2012, 19(1): 253-263.
- Wang C G. Availability analysis of oil pool forming for marine source rock in Ordos Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(1): 253-263.
- [14] 张亚雄. 鄂尔多斯盆地中部地区三叠系延长组7段暗色泥岩烃源岩特征[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(5): 1089-1097.
- Zhang Y X. Source rock characteristic: The dark mudstone Chang 7 Member of Triassic, central Ordos Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(5): 1089-1097.
- [15] 吉利明, 李剑锋, 张明震, 等. 鄂尔多斯盆地延长期湖泊热流体活动对烃源岩有机质丰度和类型的影响[J]. *地学前缘*, 2021, 28(1): 388-401.
- Ji L M, Li J F, Zhang M Z, et al. Effects of the lacustrine hydrothermal activity in the Yanchang Period on the abundance and type of organic matter in source rocks in the Ordos Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28(1): 388-401.
- [16] 肖晖, 赵靖舟, 熊涛, 等. 鄂尔多斯盆地古隆起西侧奥陶系烃源岩评价及成藏模式[J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(6): 1087-1097.
- Xiao H, Zhao J Z, Xiong T, et al. Evaluation of Ordovician source rocks and natural gas accumulation patterns in west flank of paleo-uplift, Ordos Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(6): 1087-1097.
- [17] 黄彦杰, 白玉彬, 孙兵华, 等. 鄂尔多斯盆地富县地区延长组长7烃源岩特征及评价[J]. *岩性油气藏*, 2020, 32(1): 66-75.
- Huang Y J, Bai Y B, Sun B H, et al. Characteristics and evaluation of Chang 7 source rocks in Yanchang Formation, Fuxian area, Ordos Basin [J]. *Lithologic Reservoirs*, 2020, 32(1): 66-75.
- [18] 黄军平, 李相博, 何文祥, 等. 鄂尔多斯盆地南缘下寒武统高丰度烃源岩发育特征与油气勘探方向[J]. *海相油气地质*, 2020, 25(4): 319-326.
- Huang J P, Li X B, He W X, et al. Development characteristics of high-abundance source rocks of the lower Cambrian and direction of oil and gas exploration in southern margin Ordos Basin [J]. *Marine Oil and Gas Geology*, 2020, 25(4): 319-326.
- [19] Behar F, Beaumont V, de Penteadó H L D B. Rock-eval 6 technology: Performances and developments [J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2001, 56(2): 111-134.
- [20] 郭立言, 丁莲花, 李斌, 等. 油气储集岩热解快速定性定量评价[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000.
- Wu L Y, Ding L H, Li B, et al. Rapid qualitative and quantitative evaluation of oil and gas reservoir rock pyrolysis [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2000.
- [21] 王毅民, 王晓红, 何红蓼, 等. 地质标准物质的最小取样量问题[J]. *地质通报*, 2009, 28(6): 804-807.
- Wang Y M, Wang X H, He H L, et al. The minimum sampling amount of geological reference materials [J]. *Geological Bulletin*, 2009, 28(6): 804-807.
- [22] 赵红坤, 于阔, 肖志博, 等. 粉末压片-X射线荧光光谱法在地球化学标准物质均匀性检验中的应用研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(3): 755-762.
- Zhao H K, Yu T, Xiao Z B, et al. Homogeneity test of geochemical certified reference materials by X-ray fluorescence spectrometry with pressed-powder pellets [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(3): 755-762.
- [23] 王祎亚, 王毅民. 超细标准物质与超细样品分析研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(3): 696-703.
- Wang Y Y, Wang Y M. Research progress of ultra-fine reference materials and ultra-fine samples [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(3): 696-703.
- [24] 袁建, 李振涛, 郭冬发. 热液铀矿(火山岩型)成分分析标准物质的研制[J]. *核化学与放射化学*, 2018, 40(4): 234-242.
- Yuan J, Li Z T, Guo D F. Preparation of certified reference materials for hydrothermal uranium ore-field component analysis [J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2018, 40(4): 234-242.
- [25] 王干珍, 彭君, 李力, 等. 锰矿石成分分析标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(2): 314-323.
- Wang G Z, Peng J, Li L, et al. Preparation of standard material for standard material for composition analysis of manganese ore [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(2): 314-323.
- [26] 王尧, 田衍, 封跃鹏, 等. 土壤中总有机碳环境标准样品研制[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(4): 593-602.
- Wang Y, Tian K, Feng Y P, et al. Preparation and certification of a soil total organic carbon reference material [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(4): 593-602.
- [27] 任丹华. 原油中有害元素镍钒硫定值方法及标准物质研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020.

Ren D H. Study on the determination method and reference material of harmful elements nickel, vanadium and sulfur in crude oil [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2020.

[28] 曾美云, 陈燕波, 刘金, 等. 高磷铁矿石成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 212-221.

Zeng M Y, Chen Y B, Liu J, et al. Preparation of high-phosphorus iron ore reference materials for chemical composition analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 212-221.

[29] 陈宗定, 许春雪, 刘贵磊, 等. 6 种南方酸性土壤重金

属元素氯化钙可提取态标准物质研制[J]. 冶金分析, 2021, 41(10): 12-22.

Chen Z D, Xu C X, Liu G L, et al. Development of six extractable certified reference materials of calcium chloride for analysis of heavy metals in southern acid soil [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(10): 12-22.

[30] 田宗平, 彭君, 王干珍, 等. 石煤钒矿成分分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 111-120.

Tian Z P, Peng J, Wang G Z, et al. Preparation of standard materials for composition analysis of stone coal vanadium ore [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 111-120.

Preparation of Reference Materials for Rock Evaluation of Mudstone

LIU Jie¹, ZHAO Zhiming², YAN Ronghui³, HUANG Zijian¹

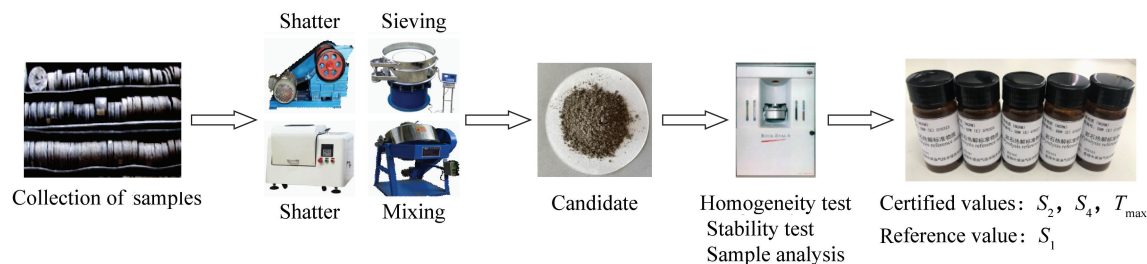
(1. Panjin Zhonglu Oil & Gas Technology Service Co., Ltd., Panjin 124010, China;

2. Department of Petroleum Engineering, Panjin Vocational and Technical College, Panjin 124010, China;

3. Department of Engineering Technology Management, Changqing Oilfield Company, China National Petroleum Corporation, Xi'an 710016, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The values of each parameter of the rock pyrolysis analysis standard substance have a certain gradient, basically covering the content range of the conventional rock pyrolysis analysis.
- (2) The fixed value parameters S_2 , T_{\max} , S_4 and reference value S_1 are important parameters for the evaluation of source rocks and reservoir rocks.
- (3) Rock pyrolysis reference materials can provide reliable technical support for instrument calibration of oil and gas exploration testing, evaluation of source rocks, oil-bearing properties of reservoir rocks, and data quality control.



ABSTRACT

BACKGROUND: As an oil and gas geochemical detection and analysis technology, rock pyrolysis is widely used in oil and gas exploration. Moreover, this technology is fast, economical, and effective in evaluating the hydrocarbon-generating potential of source rocks and identifying the oiliness of reservoir rocks. Rock pyrolysis standard materials are used for the calibration and quality monitoring of rock pyrolysis instruments, as well as being the key material basis for quantitative calculation of rock pyrolysis analysis parameters for source and reservoir rocks. At present, rock pyrolysis standard materials are relatively scarce, and most of the *on-site* mud logging rock pyrolysis tests use value transfer samples for instrument calibration and quality control, which brings uncertainties to data quality. At the same time, the rock pyrolysis standard material in China lacks the important parameter S_4 for source rock evaluation, while the rock pyrolysis standard material in foreign countries has only one value and cannot be used for gradient calibration. Therefore, it cannot meet the application and development requirements of rock pyrolysis analysis technology in oil and gas exploration.

OBJECTIVES: To develop five kinds of reference materials for rock pyrolysis, with a certain gradient value of each parameter, which can satisfy the needs of conventional oil and gas testing in petroleum exploration.

METHODS: Candidate samples were collected from dark mudstone, oil shale and carbonaceous mudstone in the Triassic Yanchang Formation, Permian Shanxi Formation, Taiyuan Formation and Carboniferous Benxi Formation in the Ordos Basin. After impurity treatment, jaw crushing, ball mill fine grinding, powder sieving 200 mesh, mixer mixing, ^{60}Co irradiation disinfection and sterilization, and passing the preliminary homogeneity test, the samples were packed and numbered.

RESULTS: For each candidate, 5×30 bottles of samples were randomly selected for uniformity testing, and the measured values of F were all less than $F_{0.05}(29, 60)$. There was no significant systematic difference within and between groups of samples, and the uniformity was good. Short-term stability and long-term stability were tested by the straight line fitting method, and the slope of the fitting line $|b_1| < t_{0.05} \cdot S(b_1)$, had good stability. Eight laboratories adopted the rock pyrolysis analysis method for collaborative determination. All of the determination analysis data conformed to the normal distribution, and the determination results and corresponding uncertainties were obtained. The fixed value parameters are S_2 , T_{\max} , S_4 and reference value S_1 , wherein the value range of S_2 is 2.01–11.90mg/g, the value range of T_{\max} is 437–442°C, the value range of S_4 is 9.5–29.9mg/g.

CONCLUSIONS: In accordance with the national standard material research standards and specifications, five reference materials for rock pyrolysis, GBW(E)070323, GBW(E)070324, GBW(E)070325, GBW(E)070326 and GBW(E)070327, were successfully developed. The value of each parameter presents a certain gradient, which basically covers the content range of conventional pyrolysis analysis.

KEY WORDS: mudstone; reference materials; rock pyrolysis analysis; standard value; certified value parameter