

文章编号: 1000-0550(2016)01-0200-07

doi: 10.14027/j.cnki.cjxb.2016.01.019

碳酸盐岩有机质丰度测试新方法

刘鹏^{1,2} 王晓锋¹ 房嫒¹ 郑建京¹ 李孝甫^{1,2} 孟强^{1,2}

(1.甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室 兰州 730000;2.中国科学院大学 北京 100049)

摘要 常规有机碳测试中仅对残余固相进行测试而忽略了酸解液,而前人研究证实酸解液中含有一定量的有机质。为了准确定量碳酸盐岩样品的总有机碳(TOC),提出蒙脱石增稠元素分析的新方法。本次研究以配比标样(CaCO₃+SiO₂+有机质标样)作为研究对象,对配比标样进行传统有机碳测试以及酸解后利用蒙脱石增稠进行元素分析的新方法测试。结果显示加入有机质标样为小分子有机酸(盐)的配比标样的传统有机碳测试的相对误差为98.5%~99.6%,加入大分子有机质的配比标样传统有机碳测试的相对误差较小,为11.9%~48.1%。而酸解后蒙脱石增稠进行元素分析测试的方法中,总有机碳(TOC)的相对误差为0.76%~19.46%。不同有机碳浓度的配比标样的元素分析法测试结果的相对误差随着有机碳浓度的增大而减小。新有机碳测试方法中,由于除去无机碳后将残渣与酸解液混合均匀并增稠,避免了有机碳的流失,更能客观反映样品总有机碳(TOC)。

关键词 碳酸盐岩 有机质丰度 蒙脱石 元素分析

第一作者简介 刘鹏 男 1990年出生 博士研究生 气体地球化学 E-mail: lliupeng213@mails.ucas.ac.cn

通讯作者 王晓锋 男 研究员 E-mail: wangxf@lzb.ac.cn

中图分类号 P588.24⁺⁵ **文献标识码** A

0 引言

我国塔里木盆地以及鄂尔多斯盆地均在下古生界碳酸盐岩地层中发现了大型油气田,如鄂尔多斯盆地中的靖边气田以及塔里木盆地中的和田河气田、塔中油田。而我国碳酸盐岩层系具有分布广泛,埋藏较深,热演化程度高,有机质丰度低的特点^[1-2]。国内学者针对我国海相碳酸盐岩作为有效烃源的有机碳下限值提出了不同的认识(表1),但即使对有效烃源的有机碳下限一降再降,仍不能与目前碳酸盐岩层系中发现的油气资源量进行兑现。

表1 碳酸盐岩不同有机碳下限值

Table 1 Different lower limit TOC values of carbonate rocks

文献	有机碳下限/%	文献	有机碳下限/%
傅家谟等 ^[3]	0.1	郝石生 ^[6]	0.3~0.5
刘宝泉等 ^[4]	0.05	夏新宇等 ^[7]	0.4~0.5
陈丕济 ^[5]	0.1	梁狄刚等 ^[8]	0.5

碳酸盐岩有机质丰度是其生烃潜力评价中重要的一项内容。目前,衡量有机质丰度所用的指标主要有总有机碳(TOC)、氯仿沥青“A”、总烃和生烃势。

其中总有机碳(TOC)是应用最广同时也是最方便的一个。石油地质勘探专业标准化委员会对岩石有机碳制定了专门检测标准,测试方法如图1所示。在传统有机碳测试流程中,样品粉碎后先经盐酸解除去无机碳,之后用蒸馏水反复淋洗至中性。其中固相用碳硫分析仪进行测试,酸解液则被丢弃,而酸解液中有有机碳含量被证实整体有机碳中占较大比重。Roberts^[9]对佛罗里达湾现代碳酸盐沉积物进行研究,发现酸溶性有机碳的含量可达总有机碳含量的44%。Froelish^[10]分析采自太平洋和大西洋的现代海洋沉积物,发现酸溶性有机碳与CaCO₃含量呈正相关,酸解液中有有机质含量/总有机碳含量在低碳酸钙沉积物中为5%~15%,对于高碳酸钙、低有机碳丰度的沉积物可达45%。孙敏卓^[11]对碳酸盐岩样品常规有机碳测试中酸解液进行分析,其中含有脂肪酸、烷烃、长链中位酮、酯、甾醇等有机物。酮类物质被认为是有机酸盐分解反应的产物^[12],而最主要的流失物为有机酸^[13]。

现代碳酸盐沉积物埋藏较浅,尚未经过压实及成岩作用,其中有机质类型不及碳酸盐岩复杂。但对于碳酸盐岩形成条件而言,其形成于碱性—还原环境。

收稿日期: 2015-01-19; 收修改稿日期: 2015-05-07

基金项目: 西部之光重点项目; 国家重点基础研究发展计划(973计划)(2012CB214801); 甘肃省重点实验室专项(1309RTSA041) 联合资助 [Foundation: The Key Project of West Light; National Key Basic Research Program of China(973 Program), NO.2012CB214801; Key Laboratory Fund of Gansu Provincial, NO.1309RTSA041]

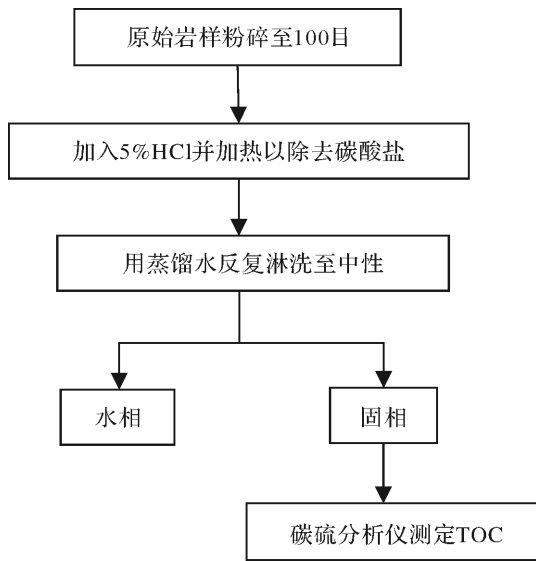


图1 常规有机碳检测流程图

Fig.1 Process diagram of common TOC test

在该条件下,尚未进入成岩阶段或成岩阶段早期的有机质水解产生的有机酸以及进入成烃阶段产生的有机酸理论上会与 CaCO_3 发生反应生成有机酸盐。而有机酸盐分子结构中的金属阳离子与有机酸根之间为离子键结合,相比较于氢离子与有机酸根的共价键结合方式,具有更大的键能,所以其较为稳定不易分解。孙敏卓等^[14]利用红外光谱对除去有机酸(游离酸、干酪根酸、晶胞有机酸)的碳酸盐岩样品“酸化前”及“酸化后”红外特征对比研究,发现在样品酸化前的红外光谱中出现有机酸盐吸收峰,而酸化后有机酸盐吸收峰消失,有机酸吸收峰出现。说明了原始碳酸盐岩样品中存在有机酸盐。在有机碳测试过程中,有机酸盐与酸发生复分解反应生成有机酸,其中可溶有机酸进入酸解液,同时亲水性的酮类、醛类、脂类物质以及碳酸盐岩中存在的水溶性有机酸也会进入酸解液。由于酸解液中流失的有机物未纳入有机碳测试范围内,造成传统总有机碳测试值偏低。本文针对传统有机碳测试中存在的问题利用新方法尝试对碳酸盐岩有机质丰度进行重新评价,为今后海相碳酸盐岩烃源岩评价提出合理化建议。

1 样品与实验过程

为了避免酸解液流失对有机碳测试值的影响,在实验流程中应将酸解液纳入有机碳测试范围内,而蒙脱石具有的遇水膨胀性并形成凝胶以及良好的触变性能的特点^[15],故利用蒙脱石对酸解液进行增稠,并

使用元素分析仪对酸解液与岩渣混合增稠样品进行元素分析获得有机碳数据。蒙脱石增稠元素分析法测试流程如下:

(1) 对配比标样进行粉碎,称取一定量样品,置于洁净的锥形瓶中。

(2) 锥形瓶中反复加入过量浓盐酸,反应至不再产生气泡为止。

(3) 用 NaOH 溶液中和酸解液至弱酸性。

(4) 锥形瓶中加入适量蒙脱石增稠,并充分搅拌使溶液、残渣混合均匀。

(5) 称取增稠后糊状物的质量。

(6) 将增稠后糊状物进行元素分析,并根据结果换算原样总有机碳含量。换算公式如下:

$$\text{原始样品有机碳}(\%) = \frac{\text{增稠后样品重量} \times \text{碳元素重量}\%}{\text{原始岩样重量}} \times 100\%$$

样品采用配比标样,由于自然界中碳酸盐岩矿物成份主要为碳酸盐矿物与混入的少量非碳酸盐岩组分(石膏、重晶石、蛋白石与石英),所以配比标样以基质(CaCO_3 与 SiO_2) + 有机质标样模拟碳酸盐岩组成,所选用试剂均为分析纯试剂。其中有6个样品是90% CaCO_3 +5% SiO_2 基质中加入了分子量不同的有机酸及有机酸盐(5%乙酸钙、5%乙酸、5%苯甲酸、5%苯甲酸钙、5%硬脂酸、5%硬脂酸钙),另外两个样品为93.10% CaCO_3 +5.17% SiO_2 的基质中加入1.73% I~II型干酪根、1.73% II~III型干酪根。同时配比不同理论TOC值的标样,分别为0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%的乙酸钙、苯甲酸钙与硬脂酸钙。实验中蒙脱石为矿物标样,使用前粉碎至100目,经盐酸和 H_2O_2 处理后,重新悬浮获取,以确保蒙脱石中不存在无机碳,保证实验数据可靠性^[16]。根据加入有机质标样的分子式、及质量百分含量可计算出配比标样的理论有机碳。

$$\text{配比标样理论有机碳}(\%) = \frac{12n}{\text{加入有机质分子量}} \times 5\% \quad (1)$$

$$\text{配比干酪根标样理论有机碳}(\%) = \text{干酪根纯品 TOC}\% \times 1.73\% \quad (2)$$

(1)、(2)式中 n 为分子式中碳原子个数,12为碳原子量,5%为加入有机质重量百分比,1.73%为加入干酪根重量百分比。

实验对配比标样进行二组测试,流程图如图2所示。一组为常规有机碳测试,一组为元素分析测试。

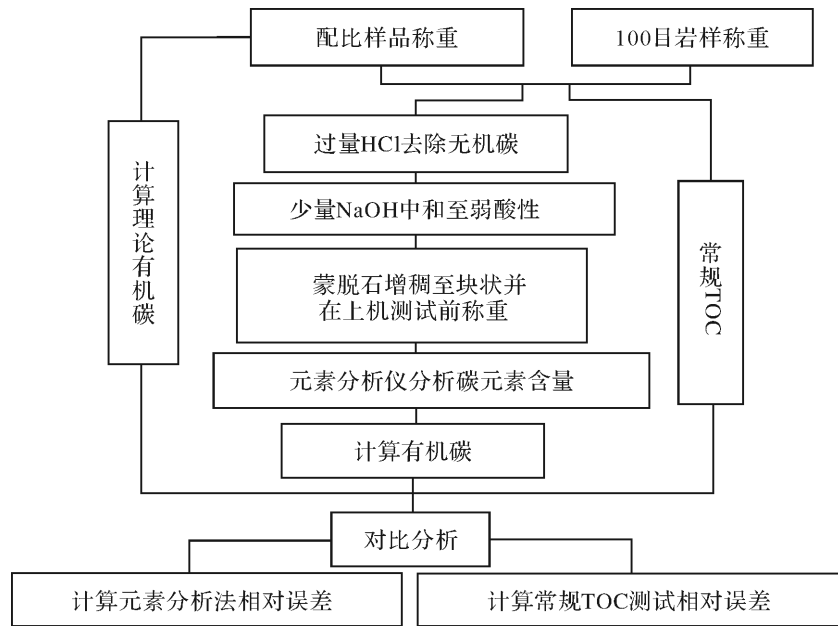


图2 实验流程图

Fig.2 Process diagram of test

常规有机碳测试中,对样品粉碎至100目并混合均匀,进行常规有机碳测试,检测同时抽取5个配比标样进行二次盲样送检(二次送检率>60%)。元素分析测试流程如前文所述。对理论有机碳分别为0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%的乙酸钙、苯甲酸钙与硬脂酸钙仅进行元素分析测试。常规有机碳测试在美国LECO公司CS-344碳硫分析仪上完成,灵敏度为0.1 μg/g。元素分析测试在德国元素分析公司生产的vario Pyro cube型元素分析仪上完成。

2 结果与讨论

2.1 配比标样的理论值与实际值

配比标样的测试结果如表2所示。理论值、有机碳测量值与元素分析换算有机碳值的对比如图3所示。对于基质中加入乙酸、乙酸钙、苯甲酸与苯甲酸钙的样品,传统有机碳测试结果相对误差达98.50~99.66%,这是由于加入的四种有机质均为小分子有机物。其中乙酸钙与盐酸反应形成水溶性的乙酸,苯甲酸钙与盐酸反应形成苯甲酸,苯甲酸在常温下属于微溶于水的物质,但实验中为了减少溶液加入量而使用浓盐酸进行酸解,造成反应中放出大量热致使溶液升温导致苯甲酸在水中溶解度增大。酸溶性物质的存在造成了常规有机碳测试中酸溶性物质随着酸解过程的进行而进入液相,造成有机质的流失。而对于基质中加入硬脂酸、硬脂酸钙、I~II型干酪根

和II~III干酪根这四组样品中的传统有机碳测试值相对误差较小(11.90~48.12%),其中硬脂酸与II~III干酪根这二个样品的传统有机碳测试值与元素分析换算有机碳值几乎相等,这是由于硬脂酸与II~III干酪根均不溶于水且不与盐酸反应,几乎没有有机质进入水相而避免了大量有机质的流失。有机碳测试损失率则随着加入有机质酸溶性减弱而下降,但整体误差仍呈现出稳定、偏差大的特点(图4)。而利用蒙脱石增稠的新方法中,元素分析换算有机碳值则与理论值之间的误差范围为0.76%~19.46%,整体呈现出相对误差较稳定且与理论值相接近的特点。

2.2 不同有机碳浓度配比标样测试值

不同理论有机碳的分别含乙酸钙、苯甲酸钙与硬脂酸钙的配比标样测试结果如表3所示。其中含乙酸钙的配比标样重复实验四次(其中理论有机碳浓度为1.5%的配比标样重复试验3次)。对于乙酸钙不同浓度的重复实验的数据分析如表4所示。对不同浓度的含乙酸钙配比标样的重复实验中,重复实验的测试值之间的方差、标准偏差、相对标准偏差与样品理论有机碳值和测试的相对误差之间无明显相关性,四次重复实验的相对标准偏差数据中,理论有机碳为1.0%的样品的测试数据的相对标准偏差明显偏大,数据之间离散程度较大,四次测试值之间重复性较差,其余重复实验中实验重复性较好。所含有机质分别为乙酸钙、苯甲酸钙、硬脂酸钙的配比标样的蒙

表2 配比标样有机碳测试数据

Table 2 TOC values of standard samples (CaCO₃+SiO₂+ organic materials)

样品			有机碳/%				
加入有机质名称	有机质分子量	碳酸盐含量/%	理论值	TOC 测量值	相对误差	元素分析值	相对误差
乙酸	60	90.0	2.00	0.03	98.50	1.351 5	4.61
乙酸钙	176	90.0	1.36	0.02	98.53	2.092 3	17.13
苯甲酸	122	90.0	3.45	0.02	99.42	3.867 1	12.09
苯甲酸钙	282	90.0	2.98	0.01	99.66	2.400 0	19.46
硬脂酸(C _{18:0} :C _{16:0} =4:1)	278.4	90.0	3.79	3.13	17.41	3.136 8	17.23
硬脂酸钙	607	90.0	3.56	2.11	40.73	3.077 7	13.54
I~II型干酪根	>500	93.1	1.31	0.69	48.12	1.300 1	0.76
II~III干酪根	>500	93.1	1.24	1.11	11.90	1.059 0	14.60

脱石增稠元素分析法测试中,随着测试样品理论有机碳值增大,元素分析换算有机碳值相对误差减小(图5)。

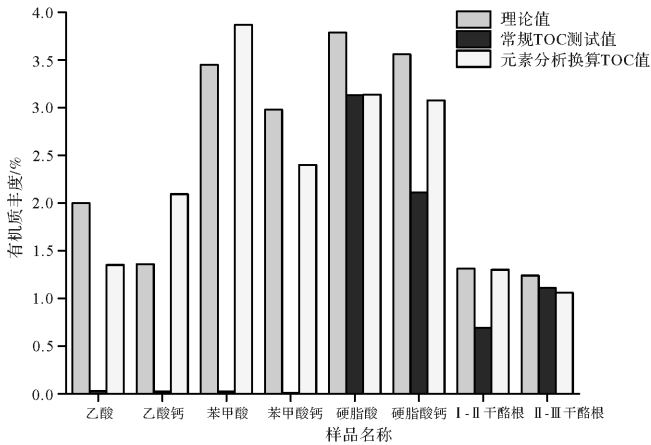


图3 配比标样有机碳理论值、传统有机碳测量值与元素分析值

Fig.3 TOC theoretical values, common TOC values and elemental analysis values of standard samples

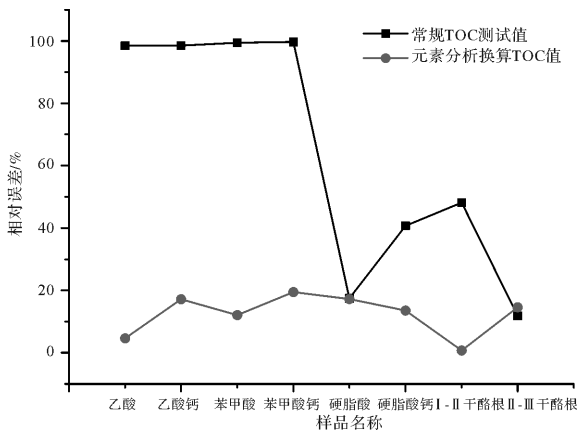


图4 配比标样有机碳测试与元素分析测试相对误差

Fig.4 Relative error in common TOC test and elemental analysis of standard samples

表3 不同理论有机碳的含乙酸钙、苯甲酸钙与硬脂酸钙的配比标样分析结果

Table 3 Analysis of TOC values for different theoretical values standard samples contain calcium acetate, calcium benzoate and calcium stearate

样品名	理论 TOC /%	元素分析换算 TOC 值/%			
		测试值 1	测试值 2	测试值 3	测试值 4
乙酸钙	0.1	0.21	0.23	0.23	0.28
	0.2	0.36	0.39	0.33	0.45
	0.5	0.4	0.48	0.68	0.54
	1.0	0.64	0.68	0.91	1.29
	1.5	1.24	1.44	1.34	—
	2.0	2.03	2.09	2.22	1.83
苯甲酸钙	0.1	0.34	—	—	—
	0.2	0.39	—	—	—
	0.5	0.55	—	—	—
	1.0	0.95	—	—	—
	1.5	1.38	—	—	—
	2.0	1.82	—	—	—
硬脂酸钙	0.1	0.30	—	—	—
	0.2	0.37	—	—	—
	0.5	0.57	—	—	—
	1.0	0.99	—	—	—
	1.5	1.52	—	—	—
	2.0	2.00	—	—	—

表4 不同浓度乙酸钙样品重复测试数据分析结果

Table 4 Analysis of values for different theoretical values standard samples contain calcium acetate

浓度 /%	浓度测试值算数 平均值/%	平均相对 误差/%	方差	标准偏差	相对标准 偏差/%
0.1	0.24	140.00	0.000 89	0.03	0.13
0.2	0.38	90.00	0.002 62	0.05	0.13
0.5	0.53	6.00	0.013 97	0.12	0.23
1.0	0.88	12.00	0.088 87	0.30	0.34
1.5	1.34	10.67	0.010 00	0.10	0.07
2.0	2.04	2.00	0.026 36	0.16	0.08

对不同有机碳浓度的分别加入乙酸钙、苯甲酸钙、硬脂酸钙三组标样的配比标样的元素分析换算有机碳数据进行线性回归(图6),实测数据回归曲线相关性较好,校正决定系数($\text{adjust } R^2$)为0.947。由回归曲线与理论趋势线在坐标轴中关系可知,理论有机碳值小于0.5%的样品的元素分析换算有机碳值与理论有机碳值之间存在较大误差;理论有机碳值较大的样品(0.5%~2.0%)的相对误差相对较小,其中元素分析换算有机碳值与理论有机碳值在有机碳值为0.5%~2.0%之间的相对误差为5.2%~15.4%。对于低理论有机碳值的样品,在测试过程中历经酸解并加入蒙脱石,该过程对样品中已经较低的有机碳浓度进一步稀释,此时增稠后上机测试的样品的测试值更接近仪器的检出限,会产生较大误差,而进一步换算至原样有机碳值则误差则会被放大,虽然浓度较大样品的测试过程中也存在对有机碳浓度的稀释,但测试过程中的准确度较高,经换算后原样的有机碳值产生的误差较小,其表现出较小的相对误差。同时在测试过程中,样品的进样量较小(毫克级),其占总样品量的比重很小,所以蒙脱石增稠后样品是否搅拌均匀则限制着实验重复性。测试过程中, vario Pyro cube 型元素分析仪需要预先给出样品质量,样品质量称量的误差也会对测试值产生影响。含乙酸钙配比标样的重复实验过程中,理论有机碳为1.0%的样品所表现出较差重复性可能为上述原因之一所造成。

2.3 酸溶性有机物及其烃源评价

碳酸盐岩形成于碱性环境。生物体有机质中的类脂物质在演化过程中水解为有机酸,而碱性条件下有机酸不稳定,可与碱性环境下的金属阳离子结合形成有机酸盐。在传统有机碳测试流程中,有机酸盐与盐酸反应重新形成有机酸而进入酸溶液成为酸溶性有机质的一部分,除此外还具有烷烃、酮(醛)、酯类物质。有机酸盐作为酸溶性有机物中的一种,周世新等^[17]用 C_{18} 长链硬脂酸合成硬脂酸镁进行热解实验,证明了有机酸盐(硬脂酸镁)在热解条件下能形成烃类物质。而有机酸盐具有稳定性强,分解温度高的特点,所以我国碳酸盐岩层系中,有机酸盐在热演化至高成熟过程前可以稳定存在,至高熟—过熟阶段时有机酸盐可能会分解形成一定数量的烃类。所以对于碳酸盐岩中酸溶有机质及有机酸盐的研究有助于高演化阶段碳酸盐岩烃源岩的烃源评价工作。

对采自塔里木盆地的碳酸盐岩样品的酸解液进行乙醚萃取及大孔吸附树脂吸附分别获得获取脂溶

性有机物和水溶性有机物并进行定量,酸溶性有机质为二者含量之和。结果显示酸溶性有机质与有机碳和碳酸盐岩含量之间无明显相关关系。孙敏卓等^[14]利用化学方法对碳酸盐岩样品中有机酸盐含量进行定量,结果显示所获取的有机酸盐转化酸碳数大于14且以饱和十六烷酸为主峰,其有机碳值与有机酸盐之间无明显相关性。故对于碳酸盐岩烃源岩评价中,无法根据碳酸盐岩含量以及传统有机碳测试值等参数对酸溶有机质以及原岩中有机酸盐含量进行估量。解决该问题的除了要将酸溶有机质纳入有机碳检测的范围获取准确有机碳值之外,还要对有机酸盐赋存类型以及含量进行研究与分析。

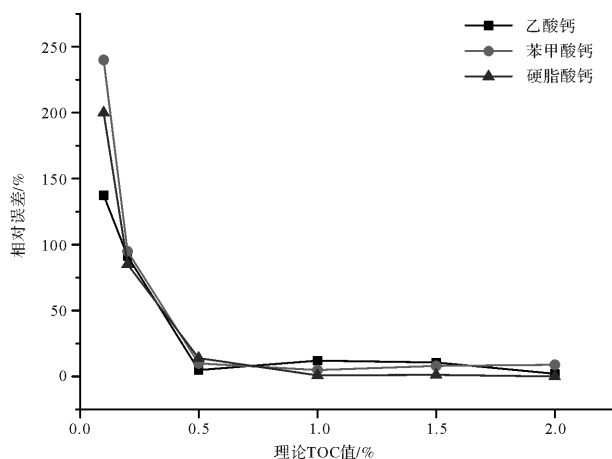


图5 不同理论有机碳值的配制标样元素分析相对误差
Fig.5 Relative error in elemental analysis of standard samples with different theoretical values

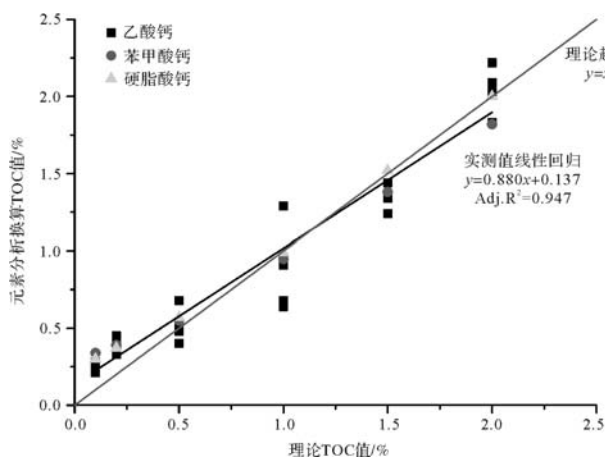


图6 不同浓度配比标样的元素分析换算有机碳数据线性回归分析

Fig.6 Linear regression analysis of TOC values calculated by elemental analysis values of standard samples

3 结论

通过对不同配比标样的测试,证实了加入不同类型的有机质配比标样的常规有机碳测试的相对误差较大,其中加入小分子有机质的配比标样的常规有机碳测试相对误差高达 99.66%,加入大分子有机质的配比标样的常规有机碳测试相对误差高达 48.12%。而蒙脱石增稠元素分析法的实验过程中,酸解液与除去无机碳的岩样中加入蒙脱石并均匀搅拌成糊状。将其增稠后的糊状物质视为均一的固态物质,从而利用元素分析仪测试获得碳元素含量并将其换算为原岩的有机碳含量,该方法避免了酸溶性有机质未纳入有机碳测试范围而带来的误差且不存在外来杂质的干扰。对配比的标样的有机碳测试中,蒙脱石增稠元素分析法获得的元素分析换算有机碳值相对误差较小。所以在碳酸盐岩烃源岩评价工作中,新方法可以避免常规有机碳测试过程中有机质损失,具有准确测试烃源岩有机质丰度的能力。

参考文献 (References)

- 1 Tenger, Liu Wenhui, Xu Yongchang, et al. Comprehensive geochemical identification of highly evolved marine hydrocarbon source rocks: Organic matter, paleoenvironment and development of effective hydrocarbon source rocks [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2006, 25 (4): 333-340.
- 2 赵文智,沈安江,胡素云,等. 中国碳酸盐岩储集层大型化发育的地质条件与分布特征[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(1): 1-12. [Zhao Wenzhi, Shen Anjiang, Hu Suyun, et al. Geological conditions and distributional features of large-scale carbonate reservoirs onshore China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(1): 1-12.]
- 3 傅家谟,史继扬. 石油演化理论与实践(II)——石油演化的实践模型和石油演化的实践意义[J]. 地球化学, 1977(2): 87-104. [Fu Jiamo, Shi Jiyang. Theory and practice on petroleum evolution (II) - The practical model of petroleum evolution and its significance [J]. Geochimica, 1977(2): 87-104.]
- 4 刘宝泉,梁狄刚,方杰,等. 华北地区中上元古界、下古生界碳酸盐岩有机质成熟度与找油远景[J]. 地球化学, 1985(2): 150-162. [Liu Baoquan, Liang Digang, Fang Jie, et al. Organic matter maturity and oil-gas prospect in Middle-Upper Proterozoic and Lower Paleozoic carbonate rocks in northern China [J]. Geochimica, 1985(2): 150-162.]
- 5 陈丕济. 碳酸盐岩生油地化中几个问题的评述[J]. 石油实验地质, 1985, 7(1): 3-12. [Chen Peiji. Comment on several topics in the geochemistry carbonate source rock [J]. Experimental Petroleum Geology, 1985, 7(1): 3-12.]
- 6 郝石生. 对碳酸盐生油岩的有机质丰度及其演化特征的讨论[J]. 石油实验地质, 1984, 6(1): 67-71. [Hao Shisheng. Richness of organic matter and its evolutionary characteristics in carbonate source rocks [J]. Experimental Petroleum Geology, 1984, 6(1): 67-71.]
- 7 夏新宇,戴金星. 碳酸盐岩生烃指标及生烃量评价的新认识[J]. 石油学报, 2000, 21(4): 36-41, 121. [Xia Xinyu, Dai Jinxing. A critical review on the evaluation of hydrocarbon potential of marine carbonate rocks in China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2000, 21(4): 36-41, 121.]
- 8 梁狄刚,张水昌,张宝民,等. 从塔里木盆地看中国海相生油问题[J]. 地学前缘, 2000, 7(4): 534-547. [Liang Digang, Zhang Shuichang, Zhang Baomin, et al. Understanding on marine oil generation in China based on Tarim Basin [J]. Earth Science Frontiers, 2000, 7(4): 534-547.]
- 9 Roberts A A, Palacas J G, Frost I C. Determination of organic carbon in modern carbonate sediments [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1973, 43(4): 1157-1159.
- 10 Froelich P N. Analysis of organic carbon in marine sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1980, 25(3): 564-572.
- 11 孙敏卓. 海相碳酸盐岩中有机酸盐赋存和成烃机理研究——以塔里木盆地为例[D]. 兰州: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, 2009. [Sun Minzhuo. Research of the occurrence and hydrocarbon generation mechanism of organic acid salts in marine carbonate rocks—A case study of Tarim Basin [D]. Lanzhou: Lanzhou Center for Oil and Gas Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, 2009.]
- 12 雷天柱,夏燕青,郑建京,等. 酮——有机酸盐生烃过程中的重要产物[J]. 矿物岩石, 2009, 29(2): 84-87. [Lei Tianzhu, Xia Yanqing, Zheng Jianjing, et al. Ketones——An important product during hydrocarbon formation of organic acid salt [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2009, 29(2): 84-87.]
- 13 雷天柱,夏燕青,邱军利,等. 烃源岩酸解过程中损失有机质的研究[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(6): 957-960. [Lei Tianzhu, Xia Yanqing, Qiu Junli, et al. Organic matter loss during the acidolysis of hydrocarbon source rock [J]. Natural Gas Geoscience, 2009, 20(6): 957-960.]
- 14 孙敏卓,孟祥祥,郑建京,等. 塔里木盆地海相碳酸盐岩中有机酸盐的分析[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2013, 44(1): 216-222. [Sun Minzhuo, Meng Qianxiang, Zheng Jianjing, et al. Analysis of organic salts of marine carbonate rocks in Tarim Basin [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 44(1): 216-222.]
- 15 雷绍民,郝骞,熊毕华,等. 蒙脱石矿物特性及开发利用前景[J]. 资源环境与工程, 2006, 20(5): 565-569. [Lei Shaomin, Hao Qian, Xiong Bihua, et al. Characteristics of montmorillonite and its application prospect [J]. Resources Environment & Engineering, 2006, 20(5): 565-569.]
- 16 高霞,左银辉. 粘土矿物分离及样品制备[J]. 新疆地质, 2007, 25(2): 213-215. [Gao Xia, Zuo Yinhui. The separation of clay mineral and the preparation of sample [J]. Xinjiang Geology, 2007, 25(2): 213-215.]
- 17 周世新,夏燕青,罗斌杰,等. 脂肪酸盐生烃热模拟研究及其意义[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 118-121. [Zhou Shixin, Xia Yanqing,

Luo Binjie, et al. Study on laboratory simulation of the hydrocarbon formation from salts of fatty acids[J]. Acta Sedimentologica Sinica,

1997, 15(2): 118-121.]

A New Method to Measure the Value of Organic Abundance in Carbonate Rocks

LIU Peng^{1,2} WANG XiaoFeng¹ FANG Xuan¹ ZHENG JianJing¹
LI XiaoFu^{1,2} MENG Qiang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/ Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Considering the organic carbon in the acid solution, a new method is presented for measuring organic carbon in carbonate. It utilizes surface to thicken the residue& acid solution, then the carbon content of sample is analyzed by Elements Analyzer. We prepared standard samples (CaCO₃+SiO₂+ organic materials) to have common TOC test and new method test. Results showed: The common TOC test of standard samples which added acetic acid, calcium acetate, phenylformic acid and calcium benzoate showed a high relative error in TOC value from 98.50% to 99.66%; The common TOC test of standard samples which added stearic acid, calcium stearate, I-II type kerogen and II-III type kerogen showed a lower relative error in TOC value from 11.90% to 48.12%; The new TOC method test showed a lowest relative error in TOC value from 0.76% to 19.46%. The new TOC method test of standard samples with different TOC Theoretical values showed that the relative error decreased with TOC concentration increasing. Because of mixing and thickening the residue and acid solution after removing the inorganic carbon in initial step, it avoided the organic carbon from loss and could accurately quantify TOC value.

Key words: carbonate rocks; organic abundance; surface; elemental analysis