



中华人民共和国国家标准

GB/T 19144—2010
代替 GB/T 19144-2003

沉积岩中干酪根分离方法

Isolation method for kerogen from sedimentary rock

2010-09-02 发布

2010-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准代替 GB/T 19144—2003《沉积岩中干酪根分离方法》。

本标准与 GB/T 19144—2003 相比,主要差异如下:

- 细化了操作条件及设备的规定;
- 增加了碳酸盐岩的处理条款;
- 增加了膏岩的处理条款;
- 细化了黄铁矿处理的步骤。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由石油地质勘探专业标准化委员会归口。

本标准负责起草单位:中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心。

本标准参加起草单位:中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究院、中国天然气股份有限公司西南油气田分公司勘探开发研究院、中国天然气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石油勘探开发研究院无锡实验地质研究所、中国天然气股份有限公司青海油田分公司勘探开发研究院、中国天然气股份有限公司长庆油田分公司勘探开发研究院。

本标准起草人:王汇彤、林鹏、黎萍、李剑锋、蒋文春、王骏、王兰生、黄毅。

本标准于 2003 年首次发布。

沉积岩中干酪根分离方法

1 范围

本标准规定了干酪根分离的仪器、设备、试剂、样品的准备,分离步骤及质量要求。
本标准适用于沉积岩样品的干酪根分离,也适用于现代沉积物不溶有机质分离。

2 原理

干酪根分离采用化学、物理的方法,除去岩石中的无机矿物及氯仿可溶有机质,使其他有机质富集。

3 仪器和设备

- 3.1 酸反应装置:耐氢氟酸腐蚀的材料制成。
- 3.2 加热搅拌装置:可加热至约 90 °C,转速可调。
- 3.3 离心机:最高转速不低于 4 000 r/min,配带体积约 400 mL、50 mL、10 mL 的离心管。
- 3.4 电热干燥箱:最高温度不低于 200 °C。
- 3.5 电冰箱:冷冻温度低于-5 °C。
- 3.6 超声波清洗器或振荡器:输出功率 250 W。
- 3.7 高温炉:温控 1 000 °C ± 20 °C。
- 3.8 分析天平:分辨率 0.1 mg。
- 3.9 玛瑙研钵:直径约 8 cm。
- 3.10 坩埚:耐 1 000 °C 高温。
- 3.11 密封式化验制样粉碎机。
- 3.12 标准检验筛:0.18 mm、0.5 mm、1.0 mm。
- 3.13 天平:分辨率 0.5 g,最大称量 500 g。
- 3.14 密度计:相对密度测量范围在 1.00 g/mL~2.50 g/mL。

4 试剂和材料

- 4.1 盐酸:化学纯,配成约 1 mol/L、6 mol/L、8 mol/L 的溶液。
- 4.2 氢氟酸:化学纯。
- 4.3 冰醋酸:化学纯。
- 4.4 无砷锌粒:分析纯。
- 4.5 氯仿:分析纯。
- 4.6 硝酸银:分析纯,配成 1% 溶液。
- 4.7 氢氧化钠:分析纯,配成 0.5 mol/L 溶液。
- 4.8 重液:相对密度 d_4^{20} 为 2.0 g/mL~2.1 g/mL 的有关溶液,具体配制方法见附录 A。
- 4.9 pH 试纸:pH1~pH12。

5 样品制备

5.1 岩样

分离干酪根的岩样,其有机碳含量应符合表 1 规定。

表 1 分离干酪根的岩样有机碳含量

岩 性	有机碳含量/%
泥岩、页岩	≥ 0.4
碳酸盐岩	≥ 0.1

5.2 碎样

岩样经粗碎、缩分后,依据干酪根用途再细碎为粗粒级及细粒级两种岩样。两种岩样粒径应符合表 2 规定。

表 2 细碎岩样的粒级和粒径

粒 级	粒径/mm
粗粒级样品	1.0~0.5
细粒级样品	<0.18

5.3 取样量

为保证测试项目所需干酪根的数量,根据岩石中有机碳的含量,按表 3 确定取样量。有机碳含量较低时,可适当增加取样量。

经氯仿抽提后的细粒级岩石样品取样量按本条执行。

表 3 取样量

岩石中有机碳含量/%	取样量/g
<0.4	>50
0.4~1.0	$\geq 30 \sim \leq 50$
>1.0	<30

6 分离步骤

6.1 前处理

称取一定量岩样,放入酸反应容器中,用蒸馏水浸泡,使岩样中的泥质充分膨胀,2 h~4 h 后除去上部清液。

6.2 酸处理

按 6.2.1~6.2.5 步骤依次完成五步酸处理。

警告:氢氟酸是剧毒强腐蚀危险品,应采取有效安全措施加以防范。

6.2.1 按每克样品加入 6 mL~8 mL 盐酸的比例,将浓度为 6 mol/L 的盐酸在搅拌状态下慢慢加入样品中,在 60 °C~70 °C 下搅拌 1 h~2 h,使碳酸盐岩充分分解,除去酸液,用蒸馏水洗涤至弱酸性,除去清液。

6.2.2 按表 4 规定的比例在搅拌下依次加入浓度为 6 mol/L 盐酸及浓度为 40% 的氢氟酸。在 60 °C~70 °C 下搅拌 2 h,除去酸液,用 1 mol/L 盐酸洗涤三次,除去清液。

表 4 岩样与盐酸、氢氟酸的比例

岩样量/g	6 mol/L 盐酸/mL	40% 氢氟酸/mL
1	2.4	3.6

6.2.3 按每克样品加入 6 mL~8 mL 盐酸的比例,将浓度为 6 mol/L 盐酸加入样品中,于 60 °C~70 °C 搅拌 1 h,除去酸液后,用 1 mol/L 盐酸洗涤三次,除去清液。

6.2.4 按表 4 规定的比例在搅拌下依次加入浓度为 6 mol/L 盐酸及浓度为 40% 氢氟酸再次处理样

品,搅拌 4 h,其他操作同 6.2.2。

6.2.5 重复 6.2.3。再用蒸馏水洗涤至弱酸性,除去清液。

6.2.6 对于碳酸盐岩样品,可不进行 6.2.4 和 6.2.5,但在 6.2.3 中用盐酸洗涤后,须用蒸馏水洗涤至近中性,并除去清液。

6.2.7 对于含石膏的样品,用浓度 8 mol/L 的盐酸替代 6 mol/L 的盐酸。

6.2.8 6.2.1~6.2.5 可在干酪根自动处理仪上完成。

6.3 碱处理

碱处理适用于现代沉积物样品。

取 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液 200 mL 于 6.2.5 处理后的样品中,连续搅拌 30 min,去除碱液。重复进行上述操作,直至碱液无色。去除碱液后,用蒸馏水洗涤至中性。

6.4 黄铁矿的处理

有黄铁矿存在的样品进行以下处理:在富集的样品中,反复加入 6 mol/L 盐酸及无砷锌粒,待反应所产气体无硫化氢臭味时,用蒸馏水洗涤,重液浮选所得干酪根用蒸馏水洗涤至无卤离子。

6.5 重液浮选

6.5.1 将 6.2 及 6.3 所得干酪根置于离心管内,加入相对密度为 2.0 g/mL~2.1 g/mL 的重液,用超声波或振荡器处理,使其在重液中充分分散。在离心机中用转速 2 000 r/min~3 000 r/min 离心 20 min,待分层后取出上部干酪根,底部剩余物再用重液进行第二次浮选,分层后取出上部干酪根。合并二次浮选后的干酪根再用重液浮选一次,分层后取出上部干酪根,然后用蒸馏水洗涤至无卤离子。

6.5.2 粗粒级岩样所分离的干酪根离心富集后,一部分即可湿封备用,一部分按 6.5 处理。

6.6 冷冻、干燥

将 6.4 细粒级和部分粗粒级分离的干酪根置于电冰箱内,在约 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻 6 h。取出,待冰融化后,在干燥箱中低于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行干燥,亦可用氮气吹干。粗粒级岩样所分离的干酪根密封备用。

6.7 氯仿清洗可溶有机质

干燥后的细粒级干酪根用氯仿清洗,除去可溶有机质。风干,在烘箱中小于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥,称量、研细后装瓶备用。

6.8 烧失量的测定

称取 10 mg~20 mg 干酪根样品,置于恒重的坩埚内,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中第一次烘 1h,第二次以后每次烘 30 min 直至恒重,然后将其放入高温炉中升至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,灼烧 1 h,取出冷却 30 min 后称重。再灼烧 30 min,冷却,称量,直至恒重($\pm 0.2\text{ mg}$),逸失部分即为烧失量,其计算方法如式(1)所示:

$$w = \frac{m_2 - m_a}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

w ——烧失量质量分数, %;

m_1 ——坩埚质量,单位为克(g);

m_2 ——干酪根样品加坩埚质量,单位为克(g);

m_a ——视灰分¹⁾加坩埚质量,单位为克(g)。

所得结果修约到 2 位小数。

7 质量要求

干酪根的烧失量应大于 75%。

1) 视灰分指 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧时所得灰分。

8 安全环保要求

8.1 安全防护:氢氟酸是剧毒、强腐蚀试剂,要求分析人员要配备必要的防护用品,操作应在通风良好的环境下进行。

8.2 环境保护:对分析过程中产生的废液、废气的处理应严格按照国家环保部门的有关规定进行。

附 录 A
(规范性附录)
重液的制备方法

A.1 氯化锌重液的制备

先将 500 g 氯化锌倒入 1 000 mL 的玻璃烧杯中,加入 150 mL 的蒸馏水,放在搅拌器上搅拌,待氯化锌完全溶解后加入 180 g 的碘化钾,继续搅拌,直到碘化钾完全溶解,加入 10 mL 冰乙酸,并调节使溶液相对密度在 2.01 g/mL~2.10 g/mL 范围内。经双层滤纸过滤到棕色瓶内保存。

A.2 溴化锌重液的制备

取饱和的溴化锌溶液 1 000 mL 于瓷钵中,边加热搅拌边加入 650 g 的溴化钾,溴化钾完全溶解后,冷却,加入 10 mL 冰乙酸,使溶液密度在 2.01 g/mL~2.10 g/mL 范围内。加溴化锌饱和溶液或加热挥发水蒸气可以调节相对密度。经双层滤纸过滤到棕色瓶内保存。

A.3 碘化锌重液的制备

先将 145 g 锌粒倒入蒸发皿内,慢慢加入 656 mL 氢碘酸,使其充分反应,待反应停止后加入 644 g 碘化钾,充分搅拌,完全溶解后,静置 12 h,液体变为无色透明时,加入 10 mL 冰乙酸,加热蒸发到所需相对密度,冷却后经双层滤纸过滤到棕色瓶内保存。
