

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—20XX

页岩含气量测定 恒温解析-气体体积法

Desorption Test Method for Measuring Shale Gas Content

(报批稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 试剂与材料	2
6 仪器与设备	2
7 样品采集与管理	3
8 测试操作	4
9 结果计算	5
10 结果报告	8
11 质量控制	8
12 精密度与正确度	8
附录 A（资料性） 测试报告	9
附录 B（资料性） 样品信息和测试记录	10
附录 C（资料性） 气量测量装置	11
参考文献	12

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC 93）归口。

本文件起草单位：中国地质调查局油气资源调查中心、国家地质实验测试中心、中国地质大学（北京）、自然资源部油气资源战略研究中心、中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院。

本文件主要起草人：孙玮琳、张聪、徐学敏、汪双清、夏响华、沈斌、张春贺、腾格尔、杨佳佳、张金川、包书景、范明、秦婧、周惠、方镕慧、陈维堃、张小涛、黄春华、王梓、栗敏、白名岗、许智超。

页岩 含气量测定 恒温解析-气体体积法

警示——使用本文件的人员应有在野外和室内从事页岩气相关实验工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全、健康和环境保护等措施，并保证符合有关法规规定，尊重当地民俗习惯。

1 范围

本文件规定了恒温解析-气体体积法测定页岩气含量的方法。

本文件方法适用于恒温解析-气体体积法测定页岩气含量。

本文件方法测定页岩解析气量的方法检出限为 $0.08 \text{ m}^3/\text{t}$ ，测定范围 $\geq 0.08 \text{ m}^3/\text{t}$ 。

注1：页岩气含量包括解析气量、损失气量和残余气量。其中，损失气量不可测，由计算得到；残余气量的测定值与岩石样品的性质及其破碎程度有关，真值不定。

注2：解析气量方法检出限基于10次重复性实验数据，按照ISO 11843，利用t检验方法确定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

ISO 11843 检出限与定量限、化学检测实验室认可要求

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

页岩气含量 shale gas content

单位质量岩石在页岩气储层原位所含页岩气的标准状态（ 0°C ， 101.325 kPa ）体积，用 m^3/t 表示。

3.2

解析气量 desorbed gas volume

在解析测试环境气压和温度下，单位质量岩心样品通过恒温解析自然释放气体的标准状态（ 0°C ， 101.325 kPa ）体积，用 m^3/t 表示。

注：岩心指用于测试页岩气含量的页岩气储层钻探取心。下同。

3.3

损失气量 lost gas volume

通过恢复计算得到的，从钻遇岩心样品所在层位起到将岩心样品置于解析罐密封的过程中，单位质量岩心样品所散失气体的标准状态（ 0°C ， 101.325 kPa ）体积，用 m^3/t 表示。

3.4

残余气量 residual gas volume

解析测试结束，粉碎到一定粒径后，单位质量岩心样品在恒定温度下向环境大气析出气体的标准状态（ 0°C ， 101.325 kPa ）体积，用 m^3/t 表示。

3.5

损失时间 gas losing time

贯穿页岩气散失过程，用于恢复计算被测岩心样品损失气量的时间量，用min表示。

3.6

解析时间 gas desorption time

对岩心样品实施持续解析测试的时间量，用min表示。

3.7

解析气 desorbed gas

岩心样品在恒温解析测试过程中自然释放出来的气体。

3.8

析出气 released gas

岩心样品在残余气测试过程中通过破坏岩石物理结构所释放出来的气体。

4 方法原理

依据 Langmuir 单分子层吸附理论，在大气环境压力下，通过恒温解析方法对岩心样品分别进行解析气量、残余气量和损失气量测试和计算，加和得到页岩气含量；对解析气进行气相色谱分析，测定页岩气的成分构成。具体方法如下：

- 将岩心样品在恒温条件下进行自然解析，测定解析气量，测量解析气体积随时间的变化。
- 基于解析气体积随时间变化数据和损失时间数据，依据 Langmuir 单分子层吸附理论，用线性回归方法计算损失气量。
- 将完成解析气量测试后的岩心样品粉碎，在恒定温度下测定其残余气量。
- 将解析气量、损失气量、残余气量进行加和，得到页岩气含量。

5 试剂与材料

主要材料和试剂包括：

- 氯化钠 (NaCl)：固体，工业级。
- 饱和氯化钠溶液：现场配制，每 1 L 清水加入 360g 固体氯化钠 (4.1)。
- 石英砂 (SiO₂)：矿物颗粒，密度 2.6 g/cm³，粒径 0.3 mm~1.0 mm， $\Phi(\text{SiO}_2) \geq 95\%$ 。
- 甲烷标准气体： $\Phi(\text{CH}_4) \geq 98\%$ ，压力 ≥ 2 MPa，可直接购买有证标准物质。

6 仪器与设备

6.1 页岩气解析装置

页岩气解析装置包括解析罐、解析温度控制单元和气体计量单元(图C.1)。可直接购买市售产品。规格如下：

- 解析罐容积 300cm³~3000cm³，耐气体压力 0.5 MPa 以上，0.5 MPa 静态气体压力下 24 小时内压力下降 ≤ 0.01 MPa。
- 解析温度可设置范围 45℃~150℃或可覆盖目标解析温度，恒温控制精度不低于 ± 2 ℃。
- 气体计量的量程 ≥ 1000 cm³/次或 ≥ 15 cm³/min，测量精度不低于 10 cm³或 1 cm³/min。

6.2 页岩粉碎装置

页岩粉碎装置由密闭碎样罐和碎样驱动部件组成(图C.2)。可直接购买市售产品。规格如下：

- 密闭碎样罐可拆卸，可直接置于页岩气解析装置(5.1)进行残余气测试。

- b) 密闭碎样罐耐气体压力 0.5 MPa 以上, 0.5 MPa 静态气体压力下 24 小时内压力下降 ≤ 0.01 MPa。
- c) 页岩粉碎装置的样品粉碎量须满足残余气量测试需要 (7.2.1 a)。

6.3 台秤

量程 ≥ 5 kg, 精度不低于1 g。

6.4 气压计

量程覆盖50 kPa~200 kPa, 精度不低于0.1 kPa。

6.5 温度计

量程覆盖0℃~200℃, 精度不低于1℃。

6.6 气体计量器具

气体流量计或气体体积计量器具, 对10 cm³以上体积或1 cm³/min以上流量的计量误差在 $\pm 0.1\%$ 以内。

7 样品采集与管理

7.1 样品采集

7.1.1 采样原则

在目标地质层段采集具有代表性的岩心样品。同一罐岩心样品应在同一岩性层段内采集, 井深差 ≤ 30 cm。尽可能采集完整岩心。

7.1.2 采样时间

岩心样品的截取、清洁处理、装罐与密封操作应在岩心出井后30 min内完成。从钻遇岩心所在地层到岩心出井所用的时间, 井深 < 3500 m时应 < 18 h, 井深3500 m~5000 m时应 < 24 h。

7.1.3 采样量

岩心样品的采集质量应在500g~5000g之间, 体积应大于解析罐容积的50%。

7.1.4 采样记录

及时记录岩心样品信息 (参见表B.1)。记录的内容与格式如下:

- a) 井号。
- b) 钻井循环介质。
- c) 钻井液进、出口温度, 精确到1℃。
- d) 钻遇地层时间, 年-月-日-时-分。
- e) 开始提钻时间, 年-月-日-时-分。
- f) 岩心出井时间, 年-月-日-时-分。
- g) 样品封罐时间, 年-月-日-时-分。
- h) 采样层段, 精确到0.01 m。
- i) 解析罐空载质量, 精确到1 g。
- j) 载样解析罐质量, 精确到1 g。

7.2 样品处理

样品处理包括清洁和处理, 具体要求如下:

- a) 清洁样品。对岩心样品上的泥浆、沙土及其它外来物进行清洁处理。

- b) 封装样品。快速揩干岩心样品表面水渍，迅速置于页岩气解析装置（5.1）的解析罐中，密封解析罐。根据需要，封罐前用饱和食盐水（4.2）或石英砂（4.3）充满解析罐中的岩心样品外空间。
- c) 样品处理所用时间应 ≤ 3 min，处理过程中尽量减少样品的气体散失。

7.3 样品保存

封装的岩心样品应及时解析测试。不能及时测试的样品，封罐保存时间不应超过30天；保存温度应比岩心所处地层温度低 10°C 以上，并且最高温度不应超过 35°C 。

7.4 样品运输

岩心样品应尽可能在钻探现场完成解析测试。如需运离现场，应确保运输途中解析罐始终处于密闭状态；运输过程中解析罐温度不应超过 35°C 。

8 测试操作

8.1 解析测试

8.1.1 解析温度

来自同一口井、同一个地质层系的岩心样品使用同一个解析温度。解析温度优先设定为被测岩心所处地层当前温度的平均值；若该温度未知或不可用，参考有关区域地温条件设定；特殊情况下，按需设定。

8.1.2 仪器标定

在设定的解析温度（7.1.1）下，用温度计（5.5）校核页岩气解析装置（5.1）的解析温度及其恒温控制精度。实际解析温度以温度计实测值为准；控温精度以恒温45 min内的温度波动范围计。

用甲烷标准气体（4.4）和气体计量器具（5.6）标定页岩气解析装置（5.1）。在页岩气解析装置的检测量程范围内，以合理的测量值间隔，测定不同气量（体积数或体积流量值）下的检测参数值，绘制其气体计量检测工作曲线。

8.1.3 样品测试

将装有岩心样品的解析罐（6.2b）置于页岩气解析装置（5.1）的解析温度控制单元（参见图C.1）中，连通气路，在设定的解析温度（7.1.1）下测量并记录解析气检测参数及其随时间的变化。

连续6h内的累积解析气体积小于 $0.06\text{ m}^3/\text{t}$ （或其检测参数当量数），可以结束解析测试。但是，解析测试终止前，持续解析时间应 $\geq 12\text{ h}$ （从解析罐内温度达到设定温度时起计算）。

8.1.4 测试记录

8.1.4.1 记录内容与格式

及时进行解析测试记录（参见表B.2）。记录的内容与格式如下：

- a) 环境温度，精确到 1°C 。
- b) 环境气压，精确到 0.1 kPa 。
- c) 解析温度，精确到 1°C 。
- d) 解析开始时间，年-月-日-时-分。
- e) 解析终止时间，年-月-日-时-分。
- f) 解析时间及其对应时间段内累积解析气体积或瞬时解析气体积（或其检测参数）。解析时间精确到1 min；累积解析气体积至少精确到 10 cm^3 （或其检测参数当量数），瞬时解析气体积至少精确到 $1\text{ cm}^3/\text{min}$ （或其检测参数当量数）。

8.1.4.2 记录频率

解析测试开始后，连续记录解析气检测参数及其对应时间点。3 h以内的记录频率不低于每5 min一次；3 h~8 h的记录频率不低于每10 min一次；8 h~12 h的记录频率不低于每30 min一次；12 h~24 h的记录频率不低于每60 min一次；24 h~72 h的记录频率不低于每3 h一次；72 h以上的记录频率不低于每6 h一次，直至解析终止时记录最后一次。

8.1.5 测试数据处理

根据气体计量检测工作曲线（7.1.2b）对原始数据（7.1.4.2）进行分析处理，形成解析时间—解析气体积数据表；计算解析气总体积（ V_1 ）。

8.2 残余气测试

8.2.1 样品处理

称取解析测试（7.1.3）终止后的岩心样品50g~1000g，样品量以能够获得3倍以上仪器（5.1）检测限的析出气检测参数值为下限。将所称取的岩心样品置于页岩粉碎装置（5.2）的密闭碎样罐（图C.2）中，在密闭条件下破碎至粒径小于0.075 mm部分占50%以上。

8.2.2 气量测试

将装有破碎后岩心样品的密闭碎样罐（7.2.1b）置于页岩气解析装置（5.1）的解析温度控制单元（参见图C.1）中，连通气路，升温至其原岩心样品的解析测试温度（7.1.1），恒温，测量析出气总量。在测量过程中监测并记录析出气的检测参数变化；直至连续3h内析出气的体积 $<0.06 \text{ m}^3/\text{t}$ （或其检测参数当量数），可以结束测试，但持续恒温测试时间应 $\geq 5\text{h}$ （从密闭碎样罐内温度达到设定温度时起计算）。

8.2.3 测试记录

残余气测试记录的内容、格式、频率、精度要求同解析测试（7.1.4）。

8.2.4 测试数据处理

根据页岩气解析装置（5.1）的气体计量检测工作曲线（7.1.2b）对残余气测试数据（7.2.3）进行处理，计算析出气总体积（ V_2 ）。

9 结果计算

9.1 解析气量计算

根据所测岩心样品（7.1.3）的质量（6.1.4）及其解析气总体积（7.1.5），按式（1）计算解析气量：

$$V_d = \frac{V_1}{m_1} \times \frac{273.15 \times P}{101.325 \times (273.15 + T)} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- V_d —解析气量， m^3/t ；
- V_1 —解析气总体积， m^3 （或 cm^3 ）；
- P —测试环境大气压力（7.1.4.1b），kPa；
- T —气体计量温度（7.1.4.1a）， $^{\circ}\text{C}$ ；
- m_1 —岩心样品质量，t（或g）。

9.2 残余气量计算

根据用于残余气测试的岩心样品质量（7.2.1a）及其析出气总体积（7.2.4），按式（2）计算残余气量：

$$V_r = \frac{V_2}{m_2} \times \frac{273.15 \times P}{101.325 \times (273.15 + T)} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- V_r —残余气量， m^3/t ；
- V_2 —析出气总体积， m^3 （或 cm^3 ）；
- P —测试环境大气压力（7.1.4.1b），kPa；
- T —气体计量温度（7.1.4.1a）， $^{\circ}C$ ；
- m_2 —用于残余气测试的岩心样品质量，t（或g）。

9.3 损失气量计算

9.3.1 损失时间计算

损失时间根据岩心样品所处地层的钻遇时间、岩心样品所在取心筒的开始提升时间、岩心样品所在取心筒的出井时间和岩心样品的入罐封装时间，以及钻井工程条件（表B.1）确定。

(a) 钻井循环介质为清水或泥浆时，采用式（3）计算：

$$t = \frac{t_3 - t_2}{2} + (t_4 - t_3) \dots\dots\dots (3)$$

(b) 钻井循环介质为泡沫或空气时，采用式（4）计算：

$$t = t_4 - t_1 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- t —损失时间，min；
- t_1 —钻遇地层时间，YY: MM: DD: hh: mm；
- t_2 —开始提钻时间，YY: MM: DD: hh: mm；
- t_3 —岩心出井时间，YY: MM: DD: hh: mm；
- t_4 —样品封装时间，YY: MM: DD: hh: mm。

9.3.2 损失气量恢复

9.3.2.1 方法

依据Langmuir单分子层吸附理论，绘制累计时间平方根—解析气累积体积关系曲线，采用线性回归法恢复计算损失气量（参见图1）。

注：累计时间=损失时间+解析时间。

9.3.2.2 步骤

用所测岩心样品（7.1.3）的解析时间—解析气体积数据（7.1.5）和损失时间（8.3.1）绘制累计时间平方根—解析气累积体积关系曲线（图1）。选择合适解析时间段内的数据进行线性回归计算，求取并绘制可用通式（5）表达的线性回归方程曲线（图1中虚直线）：

$$V = a \times Z^{1/2} + b \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- V —解析气累积体积， m^3 ；
- Z —累计时间，min；
- a —线性回归方程斜率， $m^3 \cdot \text{min}^{-0.5}$ ；
- b —线性回归方程曲线在解析气累积体积坐标轴上的截距， m^3 。

过累计时间为损失时间，解析气累积体积为0的点（ $t^{1/2}$ ，0）作线性回归方程曲线的平行线（图1

中实直线), 并将其反向延长至与解析气累积体积坐标轴相交, 相交点的解析气累积体积坐标绝对值即为损失气体积。因此, 可按式(6)计算损失气量:

$$V_l = \frac{a \times t^{1/2}}{m_1} \times \frac{273.15 \times P}{101.325 \times (273.15 + T)} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

V_l —损失气量, m^3/t ;

t —损失时间, min ;

a —线性回归方程斜率, $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1/2}$ (或 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1/2}$);

P —测试环境大气压力 (7.1.4.1b), kPa ;

T —气体计量温度 (7.1.4.1a), $^{\circ}\text{C}$;

m_1 —岩心样品质量 (6.1.4), t (或 g)。

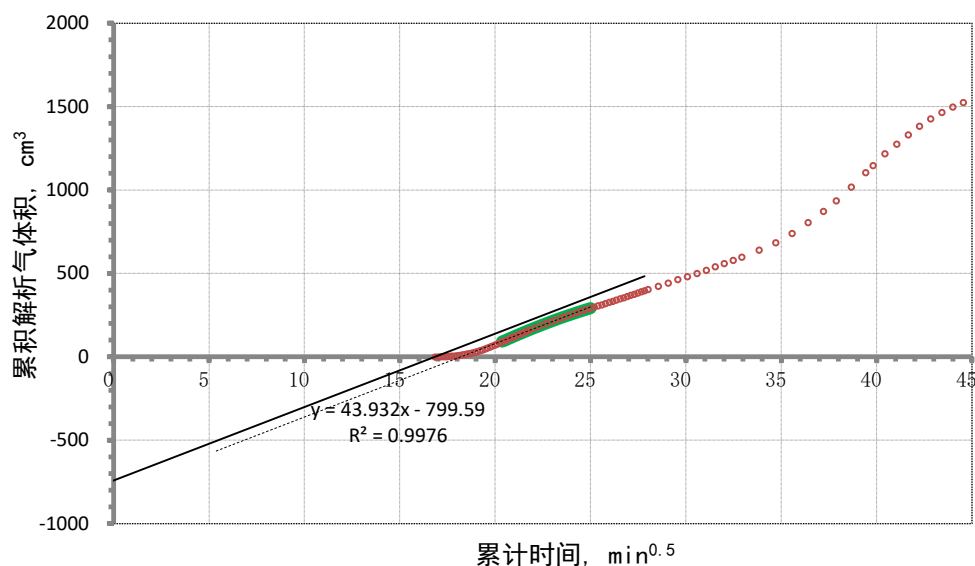


图1 损失气体积计算方法图解

9.3.2.3 原则

用于线性回归方程拟合计算的数据必须是岩心样品处于恒温解析阶段早期的数据。回归方程的线性判定系数 (R^2) 应 ≥ 0.98 。用于回归方程拟合计算的数据点数量应 ≥ 30 ; 或数据点数量 ≥ 5 , 解析时间段跨度 $\leq 180 \text{ min}$ 。

9.4 页岩气含量计算

按式(7)计算页岩气含量:

$$V_t = V_d + V_r + V_l \dots\dots\dots (7)$$

式中:

V —页岩气含量, m^3/t ;

V_d —解析气量, m^3/t ;

V_r —残余气量, m^3/t ;

V_l —损失气量, m^3/t 。

9.5 计算精度要求

解析气量、损失气量、残余气量、页岩气含量数值均修约到小数点后2位。

10 结果报告

测试结果以测试报告形式发布（参见表A.1）。测试报告应包括如下内容：

- a) 测试方法及具体测试条件。
- b) 样品信息、测试实施信息及测试结果。
- c) 需要标注与说明的测试结果及测试过程中情况与现象。
- d) 测试人员签名和日期。
- e) 测试机构及负责人签章，签发日期。

11 质量控制

11.1 仪器状态控制

保障测试仪器设备处于正常工作状态。仪器（5.1）在第一次使用或重大故障修复后，以及每一批样品测试前均应该进行标定（7.1.2）；仪器标定满45天，应进行复核标定。

11.2 样品质量控制

对超出规定或出现异常情况（6）的样品应在测试报告中进行特别标注，所测数据仅供参考。包括：

- a) 对岩心钻进及提升过程中的异常情况，或岩心出井后未能在30 min内装罐密封等情况，均应及时记录，必要时在测试报告中注明。
- b) 当岩心收获率太低，样品量不足时，应在测试报告中给予说明。
- c) 在样品处理、保存、运输过程中出现异常情况，应在测试报告中载明。

11.3 测试操作质量控制

测试过程中发生操作失误，或出现断电、掉线、信号中断、气路堵塞、泄漏、环境条件突变等意外情况，或仪器设备发生故障时，应做详细记录，必要时在测试报告中说明。

测试过程中发现错记或漏记，应在原始记录上及时补救并加以标注和说明。

11.4 测试数据质量控制

损失气量达到解析气量4倍以上，或回归方程的线性判定系数（ R^2 ） <0.98 ，均应在测试报告中特别标注。该损失气量计算结果仅供参考。

12 精密度与正确度

用人工制备页岩气样品进行了三个含气量水平的方法精密度与正确度实验。实验结果见表1。

表1 方法精密度与正确度实验数据

	含气量水平		
	0.38 m ³ /t	1.92 m ³ /t	11.83 m ³ /t
测定次数 (<i>n</i>)	10	7	12
含气量测定值区间 (m ³ /t)	0.34~0.45	1.38~1.77	11.75~11.91
含气量测定平均值 (m ³ /t)	0.38	1.58	11.81
含气量测定标准偏差 (SD, m ³ /t)	0.03	0.14	0.05
含气量测定相对标准差 (RSD, %)	9.07	8.68	0.38
回收率区间 (%)	89.1~116.2	71.8~92.4	99.4~111.0
回收率平均值 (%)	99.3	82.4	100.8

基于表1中含气量水平0.38 m³/t的测试数据，利用t检验方法计算得到方法的检出限为0.08 m³/t。

附录 B
(资料性)
样品信息和测试记录

B.1 样品信息

岩心样品采集记录见表B.1。

表B.1 岩心样品采集记录

记录人：_____ 记录日期：_____年 月 日

样品编号		采样日期	年 月 日
现场气压	kPa	现场温度	°C
井号		地层名称	
采样层段	m 至 m	地层温度	°C
钻遇地层时间	年 月 日 时 分	开始提钻时间	年 月 日 时 分
岩心出井时间	年 月 日 时 分	样品封罐时间	年 月 日 时 分
钻井循环介质（井口温度）	(°C)	解析罐编号	
解析罐空载质量	g	载样解析罐质量	g
备注			

审核人：_____

日期：_____

B.2 测试记录

岩心解析测试记录见表B.2。

表B.2 岩心解析测试记录

记录人：_____ 日期：_____年 月 日

样品	编号：_____	罐号：_____	深度 (m)：_____	
开始测试时间	年 月 日 时 分	结束测试时间	年 月 日 时 分	
测试仪器及编号		解析温度, °C		
解析罐质量, g	样罐：_____ g (测前), _____ g (测后)；		空罐：_____ g	
测试对象	<input type="checkbox"/> 解析气	<input type="checkbox"/> 残余气	数据文件	
时间	体积读数, cm ³	环境气压, kPa	气体温度, °C	备注

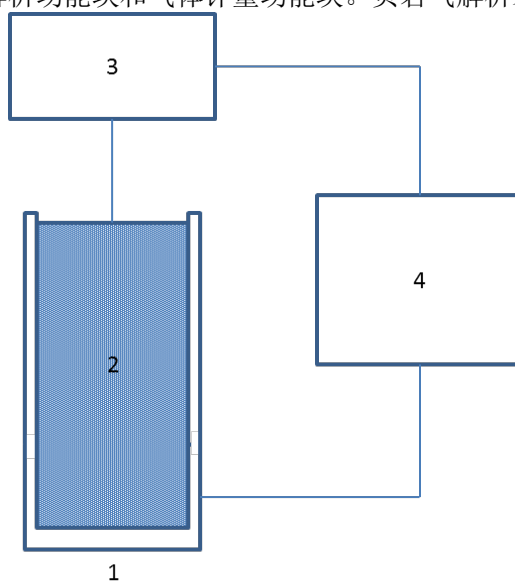
审核人：_____

日期：_____

附录 C
(资料性)
气量测量装置

C.1 页岩气解析装置

页岩气解析装置包括恒温解析功能块和气体计量功能块。页岩气解析装置构成见图C.1。

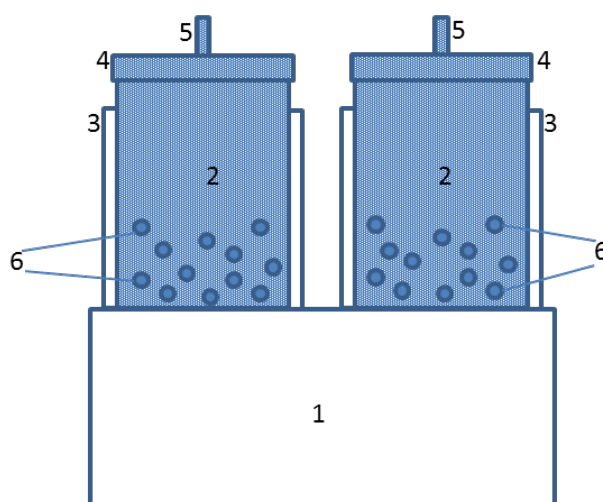


1. 解析温度控制单元; 2. 解析罐; 3. 气体计量单元; 4. 操作控制与数据采集单元

图C.1 页岩气解析装置构成示意图

C.2 页岩粉碎装置

页岩粉碎装置由密闭碎样罐和碎样驱动部件组成。密闭碎样罐应可以直接置于页岩气解析装置测试。球磨式页岩密闭粉碎装置构成见图C.2。



1. 回转驱动单元; 2. 密闭碎样罐罐体; 3. 密闭碎样罐夹持器;

4. 密闭碎样罐密封盖; 5. 密闭碎样罐气体接口; 6. 球磨钢珠

图C.2 球磨式页岩密闭粉碎装置构成示意图

参 考 文 献

- [1] GB/T 20001.4-2015 标准编写规则 第4部分：试验方法标准
 - [2] GB/T 13609-2017 天然气取样导则
 - [3] GB/T 19559-2008 煤层气含量测定方法
 - [4] GB/T 5274-2018 气体分析 校准用混合气体的制备 第1部分：称量法制备一级混合气体
 - [5] GB/T 29172-2012 岩心分析方法
 - [6] SY/T 6940-2013 页岩含气量测定方法
 - [7] DZ/T 0254-2020 页岩气资源量和储量估算规范
 - [8] MT/T 77-94 煤层气测定方法（解吸法）
 - [9] 汪双清, 邵广宇, 秦婧, 芦苇, 沈斌, 孙玮琳, 徐学敏. 页岩气解析测试中的几个问题. 地质通报, 2016, 35(2-3):339-347.
 - [10] ISO Copyright Office. ISO 11843-3 Capability of detection — Part 3: Methodology for determination of the critical value for the response variable when no calibration data are used. INTERNATIONAL STANDARD, First edition, 2003-04-15, Switzerland.
-