

《页岩 含气量测定 恒温解析-气体体积法》
(报批稿)
编制说明

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

二〇二一年八月

目 录

1 工作简况.....	1
1.1 任务来源	1
1.2 起草单位和起草人分工	2
1.2.1 起草单位	2
1.2.2 起草人分工	2
1.3 主要工作过程	4
1.3.1 组建编制组	4
1.3.2 编制初稿	4
1.3.3 编制征求意见稿	5
1.3.4 编制送审稿	5
1.3.5 编制报批稿	6
2 标准编制原则和确定标准主要内容.....	7
2.1 标准编制的目标与原则	7
2.2 主要内容	7
2.2.1 确定标准主要内容的依据	7
2.2.2 标准包含的主要内容	8
3 标准方法主要试验研究.....	8
3.1 概述	8
3.2 试剂与材料	8
3.3 仪器与设备	8
3.4 样品采集与管理	9
3.5 测试操作	9
3.6 结果计算	10
3.7 结果报告	19
3.8 质量控制	19
3.9 精密度与正确度	20
3.10 预期效果	27

4 采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标.....	27
5 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系.....	28
6 重大分歧意见的处理经过和依据.....	28
7 标准作为强制性标准或推荐性标准的建议.....	29
8 贯彻标准的要求和措施建议.....	29
9 废止现行有关标准的建议.....	29
10 其他应予说明的事项.....	29

1 工作简况

1.1 任务来源

《页岩 含气量测定 恒温解析-气体体积法》在标准体系中属于方法类，编号为 4356-01，本标准被《国土资源部办公厅关于印发 2014 年国土资源标准制修订工作计划的通知》（国土资厅发〔2014〕26 号）列入部标准制修订计划，标准计划号 2014033。本标准研究的意义是规范页岩气地质调查中的页岩含气量测试行为，完善技术方法，保障与提高页岩气地质调查评价的质量，为页岩气地质调查评价提供技术支撑。

页岩的含气量是页岩气资源评价的关键参数。得到广泛认可的获得泥页岩含气量的方法是直接测量法，包括保压取心测量法和解析测量法。其中，保压取心测量法代价昂贵，而且效果并不理想。因此，目前广泛采用的是解析测量法。

早先，国内的页岩气解析测试是参照 GB/T 19559-2008《煤层气含量测定方法》进行的。因为煤与页岩在孔隙结构上和对于气体的吸附性能上都存在很大的差异，煤层气与页岩气二者的气体解析行为并不一致，因此，将 GB/T 19559-2008 应用于页岩气解析测试实属当时没有页岩气解析测试方法情况下的权衡之计。于是，2013 年国内颁布了 SY/T 6940-2013《页岩含气量测定方法》。SY/T 6940-2013 主要是参照国外技术方法和标准（美国联邦矿业局的直接法，USBM），以及 GB/T 19559-2008 编制的，由于当时我们对于页岩气解析测试的经验不足，在方法学上的相关实验研究与理论研究都比较缺乏，导致其在文本上、理论依据上、技术措施上和实施细节上都存在诸多的问题。更重要的，无论是 SY/T 6940-2013，还是原煤炭工业部 1994 年颁布实施的 MT/T 77-94《煤层气测定方法（解吸法）》，亦或国家标准 GB/T 19559-2008《煤层气含量测定方法》，以及国外技术方法和标准，包括美国联邦矿业局的直接法（USBM）、美国天然气研究所的煤层气含量测试指南（GRL: A Guide for Determining Coalbed Gas Content, 1995）、美国 SCAL 公司测量页岩气含量的 Quick-Desorption™技术（Vasilache M., 2010），等，它们都有两个关键性缺陷：一是没有给出，事实上也不知道方法的不确定度，在这种状况下，其所测出的值在严格意义上讲是一个“不算数的数”；其二，从页岩层被

钻逾到将岩心样品封入解析罐的过程中的损失气量在页岩气含量测量中占有相当大的份额,由于无法对其进行直接测量,只能通过解析测试数据进行回归恢复,然而,由于气体损失过程与条件的不确定性,以及基础性方法研究不足,目前损失气量恢复方法的规范性严重不足,直接导致对于同一块样品的同一套测试数据可以得到非常不同的损失气量计算结果,而且时常出现恢复得到的损失气量明显超出合理范围的情况。这些测试技术、方法及标准方面的不足和问题,致使页岩含气量测量结果的可靠性受到质疑,不同测试者的测试结果往往不具可比性,更无法评价其正确性。这种技术现状严重影响页岩气资源评价结果的可比性、可靠性和准确性,亟需进行改进与完善。

为了规范页岩气地质调查中的页岩含气量测试行为,完善技术方法,保障与提高页岩气地质调查评价的质量,本文件编制组按照 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第 1 部分:标准的结构和编写》和 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》给出的规则,在保障本技术标准在实际应用中的科学性、可操作性、可行性、实用性的指导思想下,通过文献调研、专家意见征询、测试技术方法验证和关键技术问题研究、文本编写和送审、修改等标准研制的技术手段和程序过程,编制形成了中华人民共和国地质矿产行业标准《页岩含气量测定 恒温解析-气体体积法》报批稿。

1.2 起草单位和起草人分工

1.2.1 起草单位

本文件由中国地质调查局油气资源调查中心牵头编制,由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(原国土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共同完成。

1.2.2 起草人分工

本文件是由参编单位共同编制完成的,是编制组全体成员集体智慧与辛勤努力的结果。编制组主要成员有: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、伍新和、周惠、曹洁、李娟、李英烈、唐玄、姜生玲。

本文件的主要执笔人有：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、方镭慧、陈维堃、张小涛、黄春华、王梓、栗敏、白名岗、许智超。

在编制组集体研究讨论决定本文件的编制原则和基本内容之后，由张金川和包书景共同起草了初稿，后由张金川主笔编写并逐步修改形成了《页岩含气量分析规程（工作组内部讨论稿）》、《页岩含气量分析规程（讨论稿）》和《页岩含气量分析规程（初稿）》。

2014年9月4日，中国地质调查局油气资源调查中心邀请十余位专家在北京对《页岩含气量分析规程（初稿）》进行了评审。会后，编制组对专家意见进行了整理与处理，在此基础上由汪双清、孙玮琳等修改形成了《页岩气解析测试方法（征求意见稿）》。

2014年11月下旬，编制组针对2014年11月5日~11月20日在面向原国土资源系统和油气、煤炭测试领域进行的专家函评中征集到的意见进行了整理、讨论和处理，由汪双清、孙玮琳等对《页岩气解析测试方法（征求意见稿）》进行了修改完善，形成了《页岩含气量测定 恒温解析方法（征求意见稿）》。

2014年12月至2015年上半年，编制组将《页岩含气量测定 恒温解析方法（征求意见稿）》通过原国土资源部勘查司，面向原国土资源部局相关部门及下属单位，以及石油企业和煤炭行业单位，开展了广泛的意见征询，对反馈意见进行了逐条认真研讨，并由孙玮琳、张聪、汪双清、夏响华、张春贺共同修改形成了《页岩含气量测定 恒温解析方法（送审稿）》。

2015年起，在《页岩含气量测定 恒温解析方法（送审稿）》获得全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（原全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会）专家会议审查原则通过后，根据会议纪要给出的建议，由汪双清、孙玮琳、张聪等对《页岩含气量测定 恒温解析-气体体积法（送审稿）》进行了修改，提交全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（原全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会）复审。收到标委反馈的复审意见后，编制组对反馈意见中各位标委专家的意见逐条进行了认真

研讨和处理，针对反馈意见中多数标委专家提出的关于增加精密度、准确度和检出限等方法技术参数要求，组织技术力量进行了攻关研究，经过多年的努力，探索形成了可行的测定方法精密度、准确度和检出限的实验方案，进行了相关数据的实验测定，对相关技术参数进行了补充，并由汪双清、孙玮琳、张聪等经过多次修改完善，形成了目前的《页岩 含气量测定 恒温解析-气体体积法（报批稿）》。

本文件编制过程中，张聪和周惠对各次反馈意见进行了认真的整理和修改；周惠编写了本文件编制说明的初稿，张聪负责本文件报批稿的修改和系统填报工作。测定方法精密度、正确度和检出限的实验研究工作由徐学敏、孙玮琳、秦婧和汪双清共同完成。

1.3 主要工作过程

2014 年 9 月完成征求意见稿；2014 年 12 月完成送审稿；2015 年 12 月召开审查会；2021 年 8 月修改形成报批稿。

1.3.1 组建编制组

2014 年 2 月，根据《2014 年度国土资源标准制修订工作计划》，由中国地质调查局油气资源调查中心牵头，联合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（原国土资源部油气资源战略研究中心）共同组建了《页岩含气量分析规程》编制组。后期，中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院也参加了编制工作。

1.3.2 编制初稿

编制组人员在收集国内外相关技术文献的基础上，结合国内开展页岩含气量测试的工作经验，认真梳理与分析了现有页岩含气量解析测试方法的操作流程、测试中的技术参数设定、测试技术界线规定、测试结果的质量要求、测试数据的处理方法等内容，编写形成了《页岩含气量分析规程（工作组内部讨论稿）》。

随后，编制组采用函评的方式，在小范围内就《页岩含气量分析规程（工作组内部讨论稿）》征询专家意见，收到业内 3 位专家的 8 条反馈意见。经过编制组讨论后，对 8 条反馈意见进行了处理，采纳了其中 7 条意见，有 1 条不采

纳，并对原稿做相应修改，形成了《页岩含气量分析规程（讨论稿）》。

2014年8月，编制组将《页岩含气量分析规程（讨论稿）》挂在中国地质调查局油气资源调查中心内部管理网络上公开征求其各部门和有关专家的意见，收到反馈意见25条。经过编制组讨论后，对25条反馈意见进行了处理，采纳12条，部分采纳2条，不采纳5条，不处理6条。在此基础上进一步对《页岩含气量分析规程（讨论稿）》做了修改，形成了《页岩含气量分析规程（初稿）》。

1.3.3 编制征求意见稿

2014年9月4日，中国地质调查局油气资源调查中心邀请十余位专家在北京对《页岩含气量分析规程（初稿）》进行了评审。会上专家组共提出13条意见。编制组对与会专家的意见进行了认真研讨和分析，在吸收和消化意见的同时，收集了相关资料，学习了相关行业技术规范，采纳了全部13条意见，修改形成了《页岩气解析测试方法（征求意见稿）》。

2014年11月5日~11月20日，编制组针对《页岩气解析测试方法（征求意见稿）》在原国土资源系统和油气、煤炭测试领域开展了专家函评工作。共收到6位专家反馈意见50条。编制组经过整理与讨论，除2条询问性意见外，对其余48条反馈意见进行了处理，采纳32条，部分采纳5条，不采纳11条，对《页岩气解析测试方法（征求意见稿）》进行了修改完善，形成了《页岩含气量测定 恒温解析方法（征求意见稿）》。

1.3.4 编制送审稿

2014年12月15日~12月30日，编制单位将修改完善后的《页岩含气量测定 恒温解析方法（征求意见稿）》通过原国土资源部勘查司，面向原国土资源部局相关部门及下属单位，以及石油企业与煤炭地质单位，开展了广泛的意见征询工作，共收到6家单位反馈意见51条。经编制组讨论，除1条内容不明确的意见外，对其余50条反馈意见逐条进行了处理，采纳19条，部分采纳7条，不采纳24条，修改并形成了《页岩含气量测定 恒温解析方法（送审稿）》。

2015年12月14日，《页岩含气量测定 恒温解析方法（送审稿）》提交原全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会上会审查，获得原则通过。会后，根据原全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分

技术委员会)《页岩 含气量测定 恒温解析法(送审稿)》审查会议纪要给出的建议,对其做了如下修改:

- (1) 将标准的名称修改为《页岩 含气量测定 恒温解析-气体体积法》;
- (2) 补充了方法原理,同时删除了原条款“4 方法提要”;
- (3) 删除了原条款“8.2.4 解析气成分分析”关于残余气成分分析的内容;
- (4) 对文本进行了一些文字性修改,严格与规范了文字表述,订正了个别文字错误;

- (5) 对附录表格做了一些修改与完善。

修改后,形成了《页岩 含气量测定 恒温解析-气体体积法(送审稿)》。

1.3.5 编制报批稿

2016年,《页岩 含气量测定 恒温解析-气体体积法(送审稿)》提交原全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会复审,收到标委反馈意见39条。编制组对反馈意见中各位标委专家的意见逐条进行了认真研讨和处理,采纳了其中35条,部分采纳1条,不采纳3条(见附表2标委对标准送审稿修改版的反馈意见及处理情况汇总表,第1条~第39条)。其中,针对反馈意见中多数标委专家提出的关于增加精密度、准确度和检出限等方法技术参数要求,由于页岩含气量测试样品的高度不稳定性和同一样品的不可重复测试性,国内外均缺乏相关研究工作,没有文献资料或现存数据可用。为此,编制组进行了大量的、艰苦的相关实验研究,在“十三五”国家科技重大专项《大型油气田及煤层气开发》项目34《页岩气资源评价方法与勘查技术攻关》课题3《低成本快捷页岩气勘查评价关键技术与设备研发》(编号:2016ZX05034003)的支持下,经过多年的不懈努力,探索形成了可行的测定方法精密度、准确度和检出限的实验方案,测定了相关数据,并基于实验测定数据对相关的方法技术参数进行了补充,完成了第一版《页岩 含气量测定 恒温解析-气体体积法(送审稿)》的修改稿。修改稿经标委委员王苏明教高审阅并提出修改意见,修改;再审阅并提出修改意见(见附表2标委对标准送审稿修改版的反馈意见及处理情况汇总表,第40条~第53条),再修改后,将标准名称修改为《页岩 含气量测定 恒温解析-气体体积法》,删除了页岩气成分分析相关内容。最终,于2020年4月完成了目前的《页岩 含气量测定 恒温解析-气体体积法(报批稿)》。

2 标准编制原则和确定标准主要内容

2.1 标准编制的目标与原则

编制目标：配合 DZ/T 0254-2014《页岩气资源/储量计算与评价技术规范》的实施，规范用恒温解析方法测定页岩含气量的操作流程、测量方法及其技术要求、测试数据的处理方法以及对于测试质量的要求及其评价方法，为页岩气地质调查评价提供技术支撑。

编制原则：以科学理论、实验数据、技术方法要素和技术标准文本编制要求为依据，结合当前页岩气资源评价的需求和页岩气勘探开发生产情况，充分考虑页岩气解析测试技术与设备的实际发展与应用现状，确保标准所用技术的可靠性、方法的可操作性、数据处理的科学性，加强标准文本的规范性，提高标准的实用性。

2.2 主要内容

2.2.1 确定标准主要内容的依据

本文件按照 GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》和 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》给出的规则起草，标准的主要内容是在保障科学性、可操作性、可行性、实用性的基础上，参照 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》确定的，明确了用恒温解析方法测定页岩含气量的操作流程、测量方法及其技术要求、测试数据的处理方法以及测试质量要求和评价方法，尽量做到格式和内容合乎规范、要素齐全。

本文件的技术内容是基于 Langmuir 单分子层吸附理论，参考汲取了 MT/T 77-94《煤层气测定方法（解析法）》、GB/T 19559-2008《煤层气含量测定方法》、美国联邦矿业局的直接法（USBM）、美国天然气研究所的煤层气含量测试指南、美国 SCAL 公司测量页岩气含量的 Quick-Desorption™技术的基本方法原理，以 SY/T 6940-2013《页岩含气量测定方法》作为重要参照，并结合页岩气地质调查评价工作实际需求有关技术要求，在总结既往页岩含气量测量工作经验的基础上

确定的。

本文件所采用的实验方法、操作流程、测试条件参数、数据处理方法、检测质量控制方法，以及方法的技术参数等具体内容是依据现有相关标准方法、文献资料及编制小组自身实验数据和操作经验确定的。

2.2.2 标准包含的主要内容

本文件共有 14 内容个要素，具体为：前言、范围、术语和定义、方法原理、试剂与材料、仪器与设备、样品采集与管理、测试操作、结果计算、结果报告、质量控制、精密度与正确度、参考文献、附录。

3 标准方法主要试验研究

3.1 概述

规定了本文件的测试参数及所采用的实验方法，明确了方法所适用的测试对象及其测量范围。

3.2 试剂与材料

为了保障本文件方法的测试效果，文件规定了对用恒温解析方法测定页岩含气量过程中所涉及的用于消除解析罐中气体死体积所需的饱和食盐水和石英砂，以及用于标定页岩气解析仪气体体积计量器具所需的标准气体的规格与配制方法进行了规定。

3.3 仪器与设备

目前用于页岩含气性分析的设备很多，所依据的技术原理有别，实施测试的技术方式也不尽相同，生产厂家众多，性能指标差异明显，但基本上都在样品测试中实际使用，而且尚未形成对于仪器技术性能与指标的共识性、权威性要求。有鉴于此，在本节中，基于我国页岩气地质条件对于仪器设备检测能力的需求，通过对现实使用中的有关仪器设备进行性能指标、测试效果和用户反映调研，结合编制组自身的测试经验和研究成果与一些结论性认识，秉持以保障测试效

果与测试数据质量为前提，兼顾有利于本文件方法广泛适用的理念，对用恒温解析方法测定页岩含气量与用气相色谱方法分析页岩气化学组成所涉及的仪器及其辅助设备、所需的器具的基本功能和必要的技术性能参数要求进行了规定，尽量照顾了可用仪器与设备范围的广泛性。

3.4 样品采集与管理

样品质量是测试质量的根本。鉴于页岩含气性分析的被测对象具有高度挥发性，在岩心样品的钻取与采集过程中不断散失，而且散失的速度不能监测也不可控制，散失时间和过程还取决于钻进工程状况，还要考虑到页岩岩心的损失气量需要通过岩心解析测试数据来计算，通过对多个页岩气钻探工程现场进行实地调研，与现场钻井工程实施人员和现场页岩含气量测试人员进行交流讨论，结合编制组自身的现场页岩含气性测试工作经验和实验室技术方法研究所获得的一些认识，基于最大程度保证样品测试数据的保真性和资料价值，充分尊重样品数据对于其所在层位含气性表征的唯一性和不可复得性，本着在保证样品测试数据本身质量的前提下获得尽可能多的样品数据，同时兼顾应对可能出现的现场测试能力和测试速度跟不上钻进速度或不能满足样品测试工作量需求情况的需要，在本节规定了用恒温解析方法测定页岩含气量时的页岩样品采集原则，在采样时间、采样位置、采样量、采样记录、样品处理、样品保存与运输等方面规定了具体的实际操作要求。

3.5 测试操作

科学、严格的测试操作步骤是保障样品测试质量的关键，同时，方便、可行、合理、适用的测试操作步骤也是测试方法标准能够得到有效执行和遵守的保障。基于这一理念，本文件在通过实验对 MT/T 77-94《煤层气测定方法（解析法）》、GB/T 19559-2008《煤层气含量测定方法》和 SY/T 6940-2013《页岩含气量测定方法》的测试操作步骤进行检验和分析研究的基础上，经与多家实验室页岩含气量测试人员进行交流讨论后，结合编制组自身的现场页岩含气性测试工作经验和实验室技术方法研究的结果，对这些标准方法和一些现行实际使用方法的测试步骤和操作方法进行了改进与调整，在本节分别对用恒温解析方法测定页岩含气量

时的解析测试和残余气测试的测试操作流程及其判断与把握条件、测试条件设定及其技术参数要求等进行了规定，具体包括：解析测试的解析温度设定，解析数据记录的频率、内容与格式，解析终止的条件，数据处理方法；测定残余气的样品处理方法、气量测试方法、测试数据记录的内容、格式与要求，数据处理方法。

3.6 结果计算

参考 MT/T 77-94《煤层气测定方法（解析法）》、GB/T 19559-2008《煤层气含量测定方法》和 SY/T 6940-2013《页岩含气量测定方法》，以及一些文献资料，结合编制组自身的页岩含气性测试经验和相关方法研究工作的成果和认识，在本节规定了用恒温解析方法测定页岩含气性时的气体体积换算方法、解吸气量计算方法、残余气量计算方法、损失气量计算方法，以及计算结果的数值精度要求。

损失气量在页岩气含量测量中占有相当大的份额。由于基础性研究不足，目前既有的损失气量恢复方法的科学性、合理性、严谨性和规范性严重不足，依据不充分，因而缺乏权威性，直接导致了目前在损失气恢复计算实践中的乱象：有采用直线恢复方法的，有采取曲线恢复方法的；大家在恢复计算中对于测试数据的具体使用方面更是各显神通。这种状况造成的结果是，对于同一块岩心样品，同一套测试数据，不同的人往往得到差异斐然的损失气量恢复结果。不仅如此，恢复得到的损失气量明显超出合理范围的情况还时常出现。因为这种现状，目前地质人员对于测试人员提供的损失气量数据已经是视有若无，基本上不考虑损失气量数据，只采用解析气量数据了。有鉴于此，本节的重点对损失气回归计算方法进行了改进，基于编制组对于相关关键技术问题进行的深入研究所取得认识，规范了损失气回归计算的原则、方法与数据处理步骤。所依据的主要是如下实验研究工作：

(1) 样品及相关信息

表 1 柴页 1 井含气量测试岩心样品及其测试信息表

序号	取样井段 (m)	岩性	升井时间 (min)	暴露时间 (min)	罐内封存时间 (min)	1 号峰结束时间 (min)
1	1911.5	浅灰色细砂岩	518	24	31	97
2	1921.15	灰色泥岩	375	29	30189	80
3	1925.8	褐黑色油页岩	375	12	1287	61
4	1935.34	灰黑色碳质泥岩	330	15	9	21
5	1953.1	黑色碳质泥岩	338	18	42655	48
6	1954	灰黑色碳质泥岩（高含砂）	338	34	27464	62
7	1962.1	灰黑色碳质泥岩	334	24	3618	39
8	1974.97	灰黑色碳质泥岩	353	17	2	23
9	1980.7	深灰色粉砂岩	340	376	2	24
10	1995.6	灰黑色砂质泥岩	796	14	4	20
11	2000.38	深灰色砂质泥岩	333	22	20348	46
12	2012.5	灰白色中砂岩	434	8	2535	72
13	2026.85	灰黑色碳质泥岩	342	25	6175	26
14	2036.78	黑色煤	647	16	3	61
15	2093.12	黑色煤	432	13	881	78

(2) 测试原理与方法

所使用的页岩气解析测试仪器包括恒温解析单元，氢火焰离子化检测器（FID），数字控制与数据采集单元，气路控制部件（图 1）。钻井岩心样品置于解析罐中，在地层温度下恒温解析，用 FID 对解析气进行连续检测，对检测信号进行实时采集与记录。其优点在于：1）FID 选择性地对解析出来的烃类气体进行连续检测，水蒸气、空气等非烃类气体对测量结果的影响稍微，几乎没有影响，因此，解析体系中的空气死体积对测试结果没有影响，无需用饱和食盐水、石英沙等填料来消减解析罐中死体积，也避免了水蒸气对于测试结果的干扰；2）FID 的灵敏度高，稳定性好，可以对纳克级的烃类气体进行长时间的、稳定的定量检测；3）全部测试过程在数字控制下自动完成，可以对烃类解析气体的体积参数及其随时间的变化进行不间断连续测量，高分辨率地记录岩石气体的解析过

程，避免人为误差。

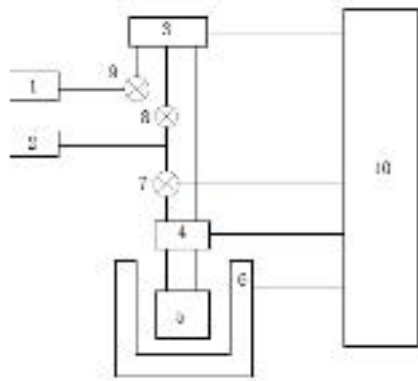


图 1 页岩气解析仪组件结构示意图

1-氢气 2-空气 3-氢火焰离子化检测器 (FID) 4-气路控制单元
5-解析罐 6-恒温腔 7、8、9-稳流阀 10-数字控制与数据采集单元

(3) 测试条件与数据处理

解析气测定：截取新出井的完整岩心段，经水洗除去泥浆后揩干，置于解析罐中密封，测定解析气量。根据目标地层温度的平均值设定解析温度为 80°C ；解析腔用电热方式控制温度，控温精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

数据采集：氢火焰离子化检测器 (FID) 的数据采集速率为每秒 20 次，合并为 1 个数据点。

数据处理：根据所测定的 FID 信号峰面积计算烃类气体的体积，获得单位质量岩心所含解析气在 101.325kPa , 0°C 下的标准体积；单位体积气体的 FID 峰面积用标准甲烷气体标定；岩心解析气体积的单位为 mL/kg ，单位时间体积的单位为 $\text{mL/kg} \cdot \text{min}$ 。

(4) 结果与讨论

1) 页岩气解析数据

对 15 个不同岩性类型岩心 (表 1) 的解析测试结果显示，岩石中气体的解析速率并非是到达最高值后逐步递减地单向变化的，而是表现出具有起伏的多峰性 (参见图 2a~f)；在累积解析体积的时间曲线上则表现出阶梯性，而非平滑的递增曲线。这种现象在文献中已有报道，具有普遍性。

第一个峰一般在数分钟内达到峰顶，个别情况下需要 10 分钟左右。其峰高和缝宽受诸多因素影响，包括岩心的岩性、含气量、气体的赋存形式及其分布、

以及在罐中密闭存储的时间等,有时与第二个峰(2号峰)之间的分离度不高(参见图 2a)。对所测试的 15 个样品的解析速率曲线分析发现,很显然,含气量高、在罐中存储时间长的样品出峰较高(参见表 1、图 2)。然而,没有发现该峰达到峰谷的时间有明确的规律性,分别为 20~97 min(参见表 1),说明其影响因素比较复杂。鉴于该峰出现在岩心被从初始温度加热升温到设定温度的过程中,推测罐中岩心的实际升温速率可能也是影响该峰宽度的重要因素。由此看来,该峰应该是罐中游离气与升温过程解析气的混合峰,将其命名为 1 号峰。当游离气量相对于升温过程中的解析气量比较小时,则该峰较小,有时难以分辨,如图 2a 和 f 所示。

同样地,将第二个峰命名为 2 号峰,第三个峰为 3 号峰,……,如此类推。

所测定的 15 个岩心样品的 2 号峰的封顶出现在开始升温解析后 1.5~3.0 小时之间。根据文献报道,在样品升温过程中,温度不稳定则解析过程不稳定,页岩的解析稳定阶段一般出现在样品开始升温后 1.5~2 小时后。因此,2 号峰应该是岩心样品的温度到达设定温度并处于稳定后,正常吸附气在主要解析阶段的解析曲线,解析速率表现出一个先逐步增加,到达峰值后再逐步降低的过程。在解析速率增加阶段,累计解析气量随时间呈直线增长(参见图 2g~1)。

从 3 号峰开始,是区别于正常吸附气的“似吸附气”的解析峰。对 15 个不同类型岩心解析曲线进行分析,“似吸附气”的解析具有多级性,表现出多个解析峰,一般有 3 个以上的较强解析峰,惟有砂质泥岩和油页岩例外,两者都只有个别比较明显的微弱“似吸附气”解析峰(参见图 2a~f),说明“似吸附气”的解析过程有别于吸附气的解吸过程,解析峰的数量和强度与样品的岩性有关。

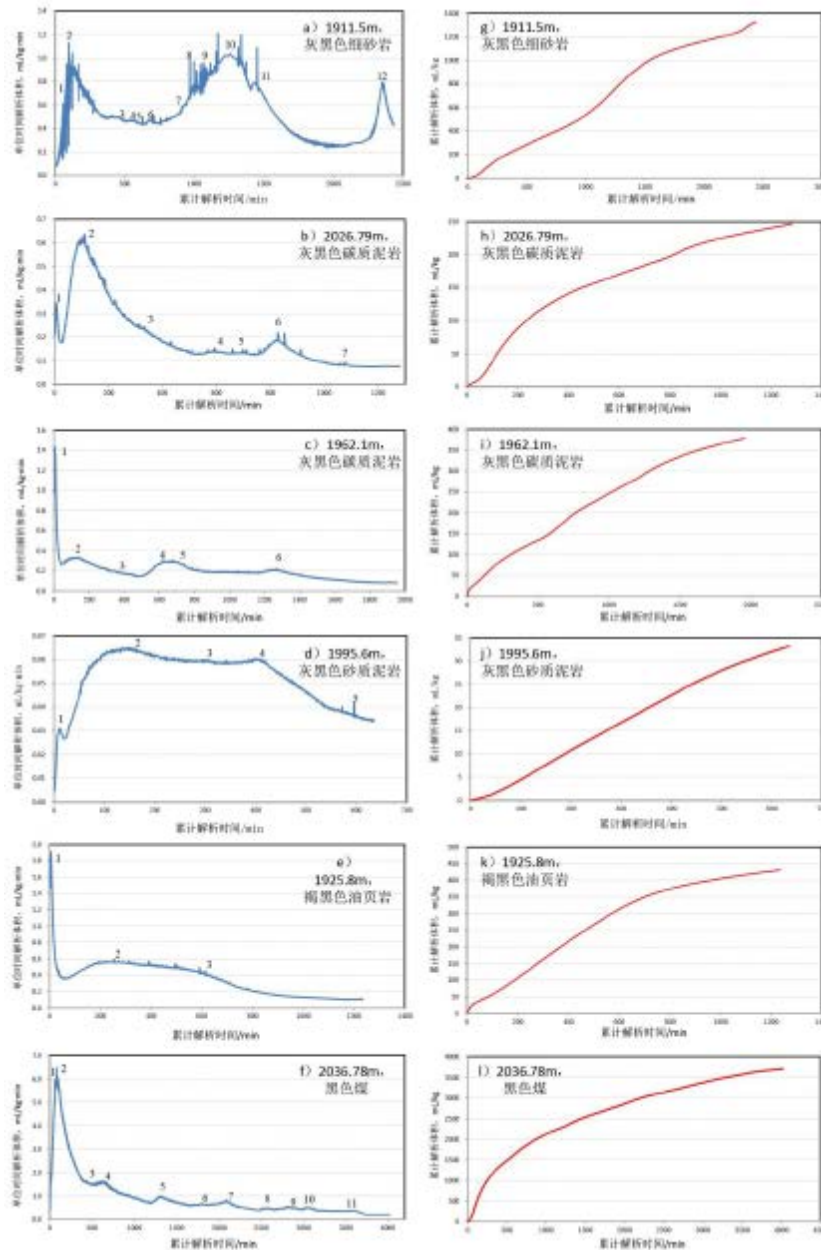


图 2 不同岩性岩心的烃类气体解析体积曲线

关于“似吸附气”的赋存形式有待研究。赵群等（2013）认为多级解析现象的出现是因为岩心内存在天然裂缝的缘故，不同的裂缝在不同解析时刻占主导作用，导致解析速率不同。这种解释有一定道理，但过于简单，推测“似吸附气”可能是被岩石的某种物理微结构不同程度地驻滞于岩心中的气体部分。从 15 个不同类型岩心的解析情况来看，很显然，这部分气体在煤和泥岩中所占比例较小，而在砂质岩性中所占比例较大，有时超过 2 号峰所代表的正常吸附气（参见图 2a~f）。分析其原因，可能这部分气是被水分和粘土矿物封堵在岩石微孔（隙）中的气体，随着解析过程中水分的逐步挥发，以及粘土矿物体积的逐步收缩，这

部分气体得到逐步、逐级地释放。因此，事实上，解析测试中“似吸附气”的释放过程是一系列的复杂解析过程，而非简单的解吸附过程。这种可能性可以从深度 1911.5m 细砂岩解析过程的现象中得到显而易见的支持。该岩心在解析测试完成后失重 5.2%，表明其含水率较高。从该砂岩的解析速率曲线（参见图 2a）可以看到，在解析过程中，多时段出现了不稳定的跳跃峰，尤其是在初始阶段至 2 号峰出现前的时段内。该岩心解析测试时的环境大气压力为 70.28kPa，80℃的解析温度接近水的沸点，跳跃峰正是岩石中水剧烈挥发所造成的。随着水分的逐渐挥发，从 2 号峰开始下降时起，跳跃峰出现的频率和强度均逐步降低。但是，在 3 号峰的上升阶段，显著的跳跃峰再次高强度、高频次地出现，达到峰值后又变得相对平滑，至 4 号峰则变得完全平滑。一般情况下，岩心在封装后 10min 内开始解析就能得到分离清晰的 1 号峰和 2 号峰（参见图 2d，4min）。该岩心的含气量较高（4.14 m³/t），1 号峰和 2 号峰之间的分离却很不明晰（图 2a），而解析测试是在其封装后 31 min 开始升温的，说明它在升温解析前吸附气的解析速度很慢。从这些因素和现象分析，可以认为岩石中水分的封堵作用严重影响了深度 1911.5 m 砂岩中正常吸附气在室温下的解析，彰显了水分对于岩石中气体解析的抑制作用。

2) 损失气恢复

用解析法测定页岩气含量时，岩心样品中页岩气的损失是不可避免的，因为它从钻头钻逾其岩层时就开始的，在其离开取心筒之前的一系列后续工程环节中，以及将其装入解析罐密封的过程中，页岩气的损失一直在持续。

岩心样品损失气量的大小受诸多因素的影响，包括损失时间（从岩层被钻逾到将岩心密封于解析罐中的时间段）、损失过程中的温度、压力及其变化，以及岩心的岩性及其理化性质，等等。一般情况下，损失气量大，其测试误差对页岩气资源量评价的影响也较大。从表 2 可以看到，对柴页 1 井岩心进行解析测试的损失气占总含气量的 6.3%~43.1%；在薛晓辉等（2013）的报道中，这一比例是 10%~60%。因此，优化解析过程，完善损失气量计算方法尤为重要。

损失气的恢复有多种方法，主要有美国联邦矿务局的 USBM 直线回归法，Smith & Williams 方法，Amoco 方法和下降曲线法。其中，得到广泛应用的是 USBM 直线回归法。USBM 直线回归法的理论基础是建立在这样一个基本假设

基础之上的，即岩样为均质球状体，气体开始扩散时在岩样表面的浓度为零，气体扩散过程中的温度和扩散速率是恒定的，从岩样内部到表面的浓度变化是瞬时的。按照这一假设建立的数学模型，其数值解表明：在解吸的初始时刻，累计解吸气量与解吸时间的平方根成正比。因此，USBM 直线回归法是用岩心样品进入解析罐后的累计解吸气体积对解吸时间的平方根进行线性回归，获得该岩心的线性解吸方程，然后反推岩心在进入样品罐密封之前的累计损失时间内所解吸的气体体积，即为损失气体积。但是，很多人认为这一直线回归的方式是不准确的，应该采用曲线回归。赵群等(2013)认为直线回归低估了 20%~40%的损失气量，应该采用指数递减法对岩心解析实验数据进行经验公式拟合求取损失气量。刘洪林等人(2010)认为，USBM 直线回归法只适用于岩心解析的初始阶段，在损失时间较长的情况下必然导致结果不正确。薛晓辉等人(2013)建议采用二阶解析温度，用泥浆循环温度下的稳定解析过程数据计算损失气，并通过增加数据点，保障数据的完整性来改善估算效果。王瑞等(2013)则认为这种建立在等温吸附-解吸原理基础上的获得损失气的方法从实测到模型估算都有问题。

其实这当中的关键问题在于人们没有把解吸气和解析气区分开来。实际样品测试结果表明，就快速解析的整个解析过程而言，所有样品的累计解析气体积与解析时间之间的关系都不遵循 USBM 直线规律（参见图 3），而且大部分严重偏离，只有少数岩心的解析曲线在解析温度稳定的时段内比较接近直线（参见图 3c、d）。而且不同岩心的解析曲线差异很大。不过，鉴于在前面的讨论中我们已经确认岩石中气体的解析具有分级解析特性并表现为与之相对应的多个解析峰，其中 3 号峰及其以后出现的解析峰并非纯粹吸附气的解吸峰，其释放过程自然不遵循 USBM 直线规律，而且其释放需要在去除水分后等附加条件下才可以有效地实现，可以认为它们不会在损失气时间内自然解吸，因此不会对损失气有贡献；1 号峰和 2 号峰都源自吸附气，但是，与 1 号峰对应的主体是在测试开始前已经解吸出来并且以游离气形式存在于解析罐中的吸附气部分，亦不可能用 USBM 直线规律来约束。因此，只有 2 号峰真正是吸附气的解吸峰，其释放行为接近 Langmuir 方程，遵循 USBM 直线规律。

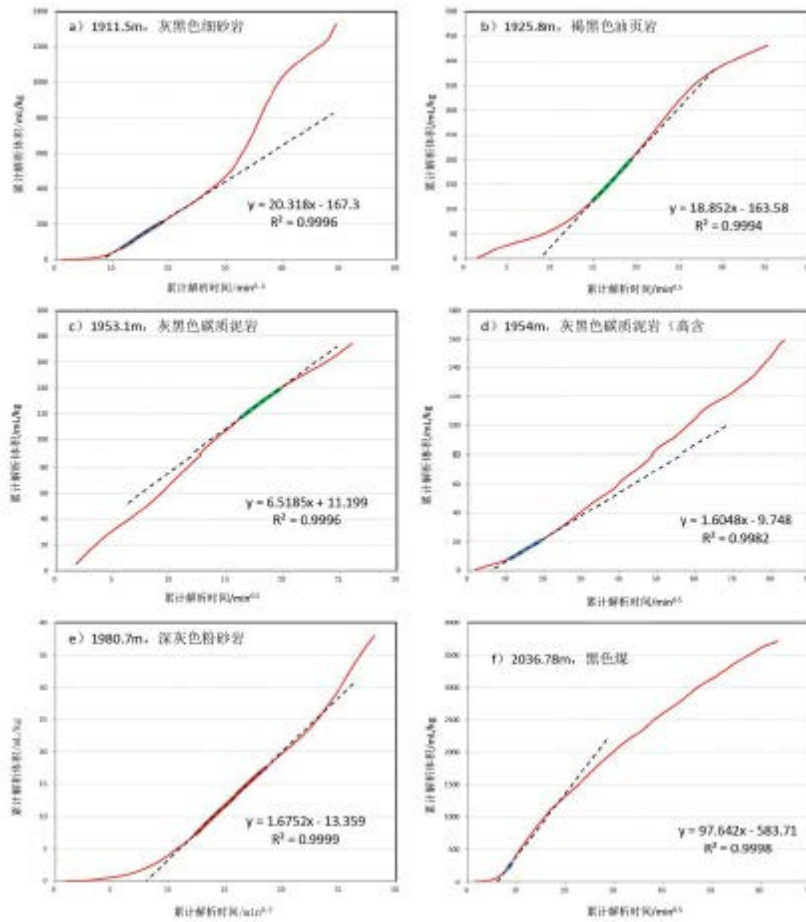


图 3 部分岩心的烃类气体解析体积与解析时间平方根的关系曲线

粗线段部分标识遵循 USBM 直线规律的区间，对应解析速率曲线的 2 号峰从峰值降到峰谷的时间段

基于以上分析，我们认为只有 2 号峰能够反映真正吸附气的解吸规律，而且最接近损失气的释放规律。事实上，在每秒 1 个数据点的高密度、无间断的解析数据中，当岩心温度稳定在设定的解析温度后，从气体解析速率达到最大值开始，直到 3 号峰开始出现之前，即在解析速率曲线的 2 号峰从峰值降到接近峰谷的时间段内，岩心样品的累计解析气体体积与解析时间的平方根之间具有完美的线性相关关系，相关系数几乎为 1（参见图 3），说明在这个解析过程区间内吸附气的解吸的确遵循 USBM 直线规律，测试数据可以用于损失气的回归计算。

表 2 柴页 1 井部分岩心的含气量测试结果

序号	取样井段 (m)	岩性	含气量					
			解析体积 (mL/kg)	损失体积 (mL/kg)	残余体积 (mL/kg)	残余气份额 (%)	损失气份额 (%)	损失速率 (%/min)
1	1911.5	浅灰色细砂岩	1325.5	514.2	2259.4	55.1	12.5	0.044
2	1921.15	灰色泥岩	286.0	128.5	124.2	23.1	23.9	0.110
3	1925.8	褐黑色油页岩	431.0	346.3	124.5	13.8	38.4	0.192
4	1935.34	灰黑色碳质泥岩	142.4	126.1	215.5	44.5	26.1	0.145
5	1953.1	黑色碳质泥岩	174.3	177.8	493.0	58.3	21.0	0.113
6	1954	灰黑色碳质泥岩 (高含砂)	159.2	27.8	191.8	50.6	7.3	0.036
7	1962.1	灰黑色碳质泥岩	378.2	133.5	337.3	39.7	15.7	0.082
8	1974.97	灰黑色碳质泥岩	108.2	50.7	75.5	32.2	21.6	0.112
9	1980.7	深灰色粉砂岩	38.0	71.0	198.4	64.5	23.1	0.042
10	2000.38	深灰色砂质泥岩	17.4	15.2	209.1	86.5	6.3	0.033
11	2012.5	灰白色中砂岩	1569.5	1370.0	2050.5	41.1	27.5	0.122
12	2026.85	灰黑色碳质泥岩	246.8	258.1	135.0	21.1	40.3	0.206
13	2036.78	黑色煤	3710.8	3717.8	1190.6	13.8	43.1	0.127
14	2093.12	黑色煤	3198.6	1750.2	1111.2	18.3	28.9	0.126

注：损失时间=升井时间/2+暴露时间；损失速率为单位损失时间内总含气量的损失百分率平均值。

表 2 中列示了基于这种损失气量计算方法的 14 个柴页 1 井岩心的含气量测试结果，从表中可以看到：两块煤岩的损失速率分别为每分钟 0.126% 和 0.127%，基本一致；两块粘土矿物含量较高的泥岩和油页岩的损失速率分别为每分钟 0.110% 和 0.192%，与煤岩相差不大；碳质泥岩的损失速率差异较大，介于每分钟 0.082%~0.206%；砂岩和含砂量较大泥岩的损失速率介于每分钟 0.033%~0.122%，但总的来说相对较低，大部分介于每分钟 0.033%~0.044%，仅为煤的 1/4~1/3。将各样品的解析速率曲线进行对比分析，发现岩石中“似吸附气”的比重越大，则损失气的损失速率越小，可能与这部分气体在损失时间内参与解析过程的程度低有关。这一点可以从深度 2026.85m 碳质泥岩和深度 1911.5m 细砂岩之间的对比中清楚地看到，前者的损失速率达到 0.206%，是后者的 4.7 倍（参见表 2），从它们的解析速率曲线（图 2b 和图 2a）对比中可以

看到，前者的“似吸附气”的份额较低，远远低于后者。此外，从表 2 中还可以看到，与砂岩和碳质泥岩相比，高粘土泥岩和煤中吸附气的份额较大，参与损失解析过程的份额亦较大，所以损失速率较大。由此可见，按照 2 号峰计算损失气量的方法是可行的，结果是合理的。当然，我们不能说这种计算结果是准确的，因为岩心在损失时间内所经历的过程非常复杂，所处环境条件不断变化，而且每个岩心样品的经历都不可能是完全相同的，因而不可能用一个统一的模式准确地进行定量刻画。但是，这并不影响我们所采用的这种损失气计算方法的实用性和相对合理性。

由此可见，岩石中吸附状态气体在其恒温解析早期阶段的解析气量遵循 USBM 直线规律，应该用这一解析时间段的解析气量数据通过 USBM 直线法计算损失气量。此外，高密度的岩石解析气测试数据采集能有效提高损失气量恢复结果的可信度。

3.7 结果报告

参考 MT/T 77-94《煤层气测定方法（解析法）》、GB/T 19559-2008《煤层气含量测定方法》和 SY/T 6940-2013《页岩含气量测定方法》，根据编制组自身的现场页岩含气性测试工作经验，以及地质人员对于测试数据的使用需求，在本节规定了测试报告的内容和格式，强调与明确了测试背景信息的提供要求，以利于数据使用者对于测试结果的把握与追诉。

3.8 质量控制

通过对 MT/T 77-94《煤层气测定方法（解析法）》、GB/T 19559-2008《煤层气含量测定方法》和 SY/T 6940-2013《页岩含气量测定方法》进行研究，基于对于文献数据和编制组自身页岩含气性测试方法研究数据进行分析所获得的对于测试数据质量进行评价的标准和方法，结合编制组自身在现场页岩含气性测试工作中所获得的判断影响测试质量主要因素的经验，在本节从恒温解析方法的仪器设备状态、样品采集、测试操作、测试结果诸方面针对测试质量控制的技术措施、操作方法与技术指标要求进行了规范。

3.9 精密度与正确度

无论是 GB/T 19559-2008、SY/T 6940-2013，还是国外技术方法和标准，它们都有两个关键性缺陷：一是没有给出，事实上也不知道方法的不确定度，在这种状况下，其所测出的值在严格意义上讲是一个“不算数的数”。其原因在于页岩含气量测试样品的高度不稳定性和同一样品的不可重复测试性。为了测定本方法的精密度与正确度，编制组进行了大量艰苦的相关实验研究，经过多年的努力探索，形成了可行的测定方法精密度、正确度和检出限的实验方案，进行了相关数据的实验测定，并基于实验测定数据对相关技术参数进行了补充。

由于页岩气含量测试样品的高度不稳定性和不可重复测试性，国内外均没有页岩气含量测试标准物质或任何可用于实验室间再现性实验的样品，无法开展实验室间协作实验，所以，本方法的精密度和正确度数据是实验室内实验数据。有关的实验方法与数据测定结果情况如下：

1、仪器

用于页岩气解析测试的仪器很多，就恒温解析测试而言，按其对于气量检测的原理可以分为体积型、体积流量型和质量流量型三类。其中，体积型和体积流量型仪器，由于气体的体积对温度和压力非常敏感，其测试结果易受实验条件影响，要获得高质量的测试数据，对实验条件控制的要求很高，操作难度较大。有鉴于此，编制组采用自研的质量型页岩解析气测定仪。

所用仪器已在 4.2.8 中介绍，结构组成见图 1。解析罐规格：内经 45 mm，高度 120 mm；恒温解析控温范围 35℃~180℃，控温精度±1℃；用 FID 检测甲烷体积。

2、仪器检测条件

仪器的工作条件是在对于气相色谱仪等以 FID 为检测器的分析仪器的丰富操作经验，以及大量页岩气解析测试工作经验的基础上拟定的，并且针对所用具体仪器和具体测试对象，通过实验进行了优化。

第一步，设置 FID 检测器工作温度 150℃，恒温解析温度 80℃，在无样品的情况下，以 10 mL/min 的流速持续通入 H₂ 作为载气，进行 FID 检测。

第二步，改变 FID 检测器燃气（H₂）和助燃气（空气）的流速，以信号响应稳定性为评价指标，得到二者的优化流速：空气，320 mL/min；氢气，30 mL/min。

第三步，在无岩石样品的情况下，向解析罐中注入 10 mL 甲烷含量 19.7% 的标准气体（平衡气 N₂），分别以 5 mL/min, 10 mL/min, 15 mL/min, 20 mL/min 的流速持续通入 H₂ 作为载气，测定 FID 响应面积。以 FID 响应面积标准偏差大小为评价依据，确定采用载气流速 10 mL/min。实验数据见表 3。

表 3 载气流速优化实验数据

序号	注入标气体积 (mL)	载气流速 (mL/min)	扣除空白后 FID 响应面积 (mV · min)	FID 响应面积标准偏差 (mV · min)
1	10	5	282563	21166
2	10	5	271284	
3	10	5	312258	
4	10	10	212284	7982
5	10	10	228231	
6	10	10	219634	
7	10	15	223237	9840
8	10	15	235635	
9	10	15	216201	
10	10	20	238134	17260
11	10	20	225146	
12	10	20	203941	

3、仪器工作曲线

在无岩石样品的情况下，向解析罐中注入一定体积甲烷含量 19.7% 的标准气体（平衡气 N₂），以优化确定的仪器检测条件，通过系列测试获得仪器 FID 响应与实际气量之间的关系。测试结果见表 4。

表 4 页岩解析气测定仪标定数据

序号	注入标气体积 (mL)	注入甲烷体积 (mL)	扣除空白后响应面积 (mV · min)
1	5	0.985	70440
2	10	1.97	226104
3	20	3.94	472859
4	24	4.728	589113
5	30	5.91	655485
6	35	6.895	812297
7	40	7.88	902950
8	50	9.85	1246430

通过对表 4 数据进行线性分析，获得仪器工作曲线（图 4），其 FID 响应峰面积（A）与甲烷体积（V）之间的关系式如下：

$$A = 19693 \times V \quad (1)$$

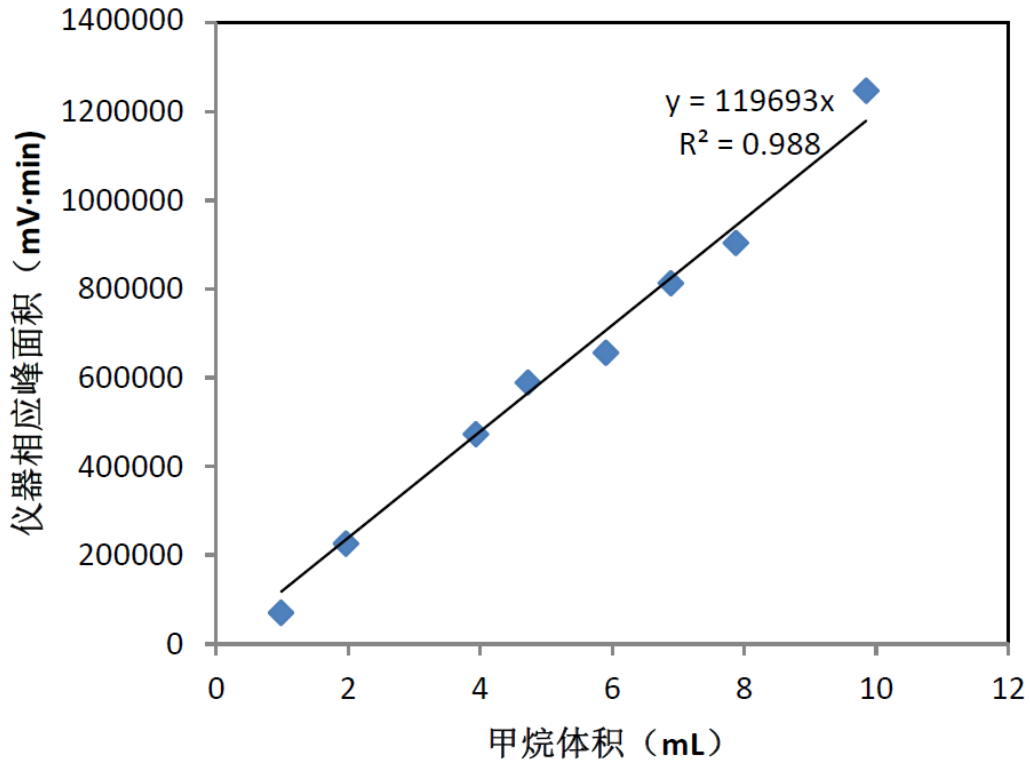


图 4 页岩解析气测定仪工作曲线

4、实验方案的确立

由于甲烷为主的页岩气烃类气体的高度挥发性，含气页岩样品的稳定性极差，且非均质性极强，不适合进行页岩含气量测试重现性实验，本文件编制组设计了一套通过用人工制备含气量测试样品测定方法技术参数的实验方案。该实验方案是通过重复使用同一个解析罐，对同一块岩石样品基质，每次人为注入固定量的甲烷标准气体并在室温放置 24h 后进行测试，以获得重现性测试数据。

该方案的可行性得到了实验验证，测试成功率高，且数据可靠，具有较高的回收率。此外，将用该实验方案获得的重现性测试数据与采自同井、同层的实际含页岩气样品和含煤层气样品的平行测试数据进行比较，其重现性显著高于后者。具体实验数据见表 5。

5、方法技术参数测定

(1) 实验样品

标准气体：a) CH₄ 含量 19.7%，平衡气为 N₂；b) CH₄ 含量 36.9%，平衡

气为 N₂。

样品基质：

- a) 河北宽城大坡上地区洪水庄组泥岩；
- b) 内蒙古自治区额济纳旗希热哈达白垩系煤。

表 5 方法技术参数测定方法比较实验数据（解析温度 80℃）

样品来源	井深 (m)	岩性	样品质量 (g)	标准气体体积 (mL)	FID 面积 (mV · min)	实测甲烷体积 (mL)	含气量 (m ³ /t)		回收率 (%)	测试平均值		测试标准偏差		
							计算值	测定值		(mL)	(m ³ /t)	(mL)	(m ³ /t)	(%)
柴页 1 井	2036.8	煤	33		17598741	139.7		4.23			2.98		1.34	44.8
			51		20189745	160.4		3.14						
			57		11326981	89.8		1.58						
陕南页 1 井	2225.0	黑色碳质泥岩	59		4982570	39.3		0.67			0.91		0.30	32.6
			120		12314365	97.7		0.81						
			87		13554923	107.6		1.24						
人工制备		泥质页岩	68	20	453269	3.3	0.06	0.05	83.4	3.59		0.26		8.0
			34	20	508714	3.7	0.12	0.11	94.6					
			12	20	512237	3.8	0.33	0.31	95.3					
			62	50	1269874	9.8	0.16	0.16	99.3	9.92		0.28		2.8
			84	50	1326897	10.2	0.12	0.12	104.0					
			76	50	1263411	9.7	0.13	0.13	98.8					

(2) 实验操作

第一步，将样品基质置于密闭解析罐中，在 80℃ 下进行恒温解析测试。待到检测信号回到接近空白值，且保持 30 min 后，继续解析 90 min，保证去除基质本身的吸附气体。

第二步，将解析罐抽气至压力 35 kPa 以下。

第三步，向抽气后解析罐中注入固定体积的标气，静置 24 h，使注入气体

与样品基质充分接触吸附。

第四步，将装有制备好样品的解析罐置于解析仪上测试，待检测信号达到空白值，且保持 30 min 后，继续解析 90 min。

(3) 实验数据

对不同甲烷含量水平开展重现性实验，获得了四组实验数据：

(a) 以河北宽城大坡上地区洪水庄组泥岩为样品基质，CH₄ 含量 19.7% 标气注入量 10 mL，重复测定 10 次的实验结果见表 6。

(b) 以河北宽城大坡上地区洪水庄组泥岩为样品基质，CH₄ 含量 19.7% 标气注入量 50 mL，重复测定 7 次的实验结果见表 7。

(c) 以内蒙古自治区额济纳旗希热哈达白垩系煤为样品基质，CH₄ 含量 19.7% 标气注入量 100 mL，重复测定 12 次的实验结果见表 8。

(d) 以内蒙古自治区额济纳旗希热哈达白垩系煤为样品基质，CH₄ 含量 36.9% 标气注入量 100 mL，重复测定 12 次的实验结果见表 9。

表 6 第一组页岩含气量测试重现性实验数据

测试序号	响应面积	甲烷体积 (mL)		岩样质量 (g)	含气量 (m ³ /t)		回收率 (%)
		计算值	实测值		计算值	实测值	
1	243764	1.97	2.04	5.13	0.38	0.4	103.4
2	274083	1.97	2.29	5.13	0.38	0.45	116.2
3	215807	1.97	1.80	5.13	0.38	0.35	91.5
4	212675	1.97	1.78	5.13	0.38	0.35	90.2
5	228007	1.97	1.90	5.13	0.38	0.37	96.7
6	226214	1.97	1.89	5.13	0.38	0.37	95.9
7	210071	1.97	1.76	5.13	0.38	0.34	89.1
8	232304	1.97	1.94	5.13	0.38	0.38	98.5
9	236136	1.97	1.97	5.13	0.38	0.38	100.1
10	235667	1.97	1.97	5.13	0.38	0.43	111.0
平均值			1.93			0.38	99.3
标准偏差			0.16			0.03	8.9
相对标准偏差, %						9.07	8.9

表 7 第二组页岩含气量测试重现性实验数据

测试序号	响应面积	甲烷体积 (mL)		岩样质量 (g)	含气量 (m ³ /t)		回收率 (%)
		计算值	实测值		计算值	实测值	
1	1042665	9.85	9.71	5.14	1.92	1.69	88.4
2	1000400	9.85	8.36	5.14	1.92	1.63	84.9
3	903456	9.85	7.55	5.14	1.92	1.47	76.6
4	926769	9.85	7.74	5.14	1.92	1.51	78.6
5	992647	9.85	8.29	5.14	1.92	1.61	84.2
6	846010	9.85	7.07	5.14	1.92	1.38	71.8
7	1089552	9.85	9.10	5.14	1.92	1.77	92.4
平均值		9.85	8.12			1.58	82.4
标准偏差			0.70			0.14	7.2
相对标准偏差, %						8.68	8.7

表 8 第三组页岩含气量测试重现性实验数据

测试序号	响应面积	甲烷体积 (mL)		岩样质量 (g)	含气量 (m ³ /t)		回收率 (%)
		计算值	实测值		计算值	实测值	
1	2352644	19.7	19.66	3.12	6.31	6.30	99.8
2	2201983	19.7	18.40	3.12	6.31	5.90	93.4
3	2530331	19.7	21.14	3.12	6.31	6.78	107.3
4	2349157	19.7	19.63	3.12	6.31	6.29	99.6
5	2386334	19.7	19.94	3.12	6.31	6.39	101.2
6	2296893	19.7	19.19	3.12	6.31	6.15	97.4
7	2400125	19.7	20.05	3.12	6.31	6.43	101.8
8	2323694	19.7	19.41	3.12	6.31	6.22	98.5
9	2333511	19.7	19.50	3.12	6.31	6.25	99.0
10	2361739	19.7	19.73	3.12	6.31	6.32	100.2
11	2387145	19.7	19.94	3.12	6.31	6.39	101.2
12	2328697	19.7	19.46	3.12	6.31	6.24	111.0
平均值			19.67			6.30	100.9
标准偏差			0.64			0.20	4.5
相对标准偏差, %						3.23	4.5

表 9 第四组页岩含气量测试重现性实验数据

测试序号	响应面积	甲烷体积 (mL)		岩样质量 (g)	含气量 (m ³ /t)		回收率 (%)
		计算值	实测值		计算值	实测值	
1	4388163	36.9	36.66	3.12	11.83	11.75	99.4
2	4391255	36.9	36.69	3.12	11.83	11.76	99.4
3	4412597	36.9	36.87	3.12	11.83	11.82	99.9
4	4445931	36.9	37.14	3.12	11.83	11.91	100.7
5	4413612	36.9	36.87	3.12	11.83	11.82	99.9
6	4391563	36.9	36.69	3.12	11.83	11.76	99.4
7	4402162	36.9	36.78	3.12	11.83	11.79	99.7

8	4411673	36.9	36.86	3.12	11.83	11.81	99.9
9	4421367	36.9	36.94	3.12	11.83	11.84	100.1
10	4395736	36.9	36.73	3.12	11.83	11.77	99.5
11	4425100	36.9	36.97	3.12	11.83	11.85	100.2
12	4415734	36.9	36.89	3.12	11.83	11.82	111.0
平均值			36.84			11.81	100.8
标准偏差			0.14			0.05	3.2
相对标准偏差, %						0.38	3.2

(4) 实验结论

基于表 6~表 9 中实验数据, 可以得到本方法的如下技术参数:

(a) 重现性

本方法测定页岩含气量的相对标准偏差为 0.38%~9.07%, 与含气量水平有关。

(b) 回收率

本方法测定页岩含气量的回收率为 71.8%~111.0%, 与含气量水平有关。

(c) 检出限

按照 ISO 11843 的规定, 利用 t 检验的方法确定方法检出限, 计算公式如下:

$$MDL = t(n-1,0.99) \times S \quad (2)$$

其中: MDL 为方法检出限; t 是自由度为 n-1, 置信度为 99%时的 t 分布表值 (单侧); S 为 n 次平行测定的标准偏差。

用式 (2) 评定方法检出限的数据必须是低量值水平下的数据, 并且需要满足两个条件: 一是标准偏差 S 必须是由 7 次或 7 次以上重复测定值得到的, 二是用于计算标准偏差 S 的重复测定值不超过 10 倍 MDL 值。鉴于上述四套重复性测试数据中表 6 数据是在较低含气量的情况下测得的, 且其测定次数为 $10 > 7$, 因此, 基于表 6 实验数据, 当 $n=10$ 时, 经查表得 $t(9,0.99) = 2.821$, 由式 (2) 计算得到本方法的检出限为 $0.08 \text{ m}^3/\text{t}$ 。表 6 数据含气量测定值的平均值为 $0.38 \text{ m}^3/\text{t}$, 不超过 MDL 值 $0.08 \text{ m}^3/\text{t}$ 的 10 倍, 同时其含气量计算值为 $0.38 \text{ m}^3/\text{t}$, 亦不超过其 MDL 值 $0.08 \text{ m}^3/\text{t}$ 的 10 倍。因此, 用标气甲烷含量 19.7%, 注入量 10 mL 进行重复性测试所得的数据进行本含气量测试方法的检出限评定是完全满足有关条件和要求的。据此, 评定页岩含气量恒温解析测定方法的含气量检出限为 $0.08 \text{ m}^3/\text{t}$ 。

(d) 测定范围

由表 9 数据可以看到，本方法对于含气量 $11.83 \text{ m}^3/\text{t}$ 的样品获得了非常好的测试数据，精密度和正确度都很高。结合检出限 $0.08 \text{ m}^3/\text{t}$ ，判定本方法的含气量测定范围至少覆盖 $0.08 \text{ m}^3/\text{t} \sim 11.83 \text{ m}^3/\text{t}$ 。

3.10 预期效果

本技术标准在充分的科学理论依据基础上，结合现有的技术设备条件、现有技术方法的应用效果情况和实际操作经验，对用恒温解析方法测定页岩含气量的测试方法、测试条件、操作流程、测试数据的处理方法以及测试质量的要求和评价方法进行了规范，提出了具体要求，明确了方法的技术参数，具有完全的可操作性、很好的适用性和更强的科学性。本技术标准是第一项地矿行业页岩气含量测试方法标准，其颁布与实施，预期将实现以下效果：

(1) 为页岩气地质调查中的页岩含气量关键技术参数的测试提供技术方法指引，进一步促进页岩含气量测试技术的规范化；

(2) 为地质调查的行政主管部门、技术实施单位进行页岩气地质调查提供技术手段支持；

(3) 提高页岩含气量测试数据的质量和可比性，从而为保障和提高页岩气地质调查与评价成果的质量提供技术条件和技术能力支撑；

(4) 有利于页岩含气量测试数据使用者对于测试数据的置信区间进行把握，从而促进页岩气地质调查质量的提升与页岩气资源的精准开发，产生明显的社会效益。

4 采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

本文件基于 Langmuir 单分子层吸附理论，参考了我国煤炭行业标准 MT/T 77-94《煤层气测定方法（解析法）》、国家标准 GB/T 19559-2008《煤层气含量测定方法》的基本原理，吸取了石油天然气行业标准 SY/T 6940-2013《页岩含气量测定方法》的先进和合理部分，在此基础上融入了标准编制单位在既往页岩含气

量测量工作中积累的经验、数据，以及相关方法学研究成果，并密切结合我国页岩气地质调查评价工作实际，提出了一些带有地质勘查行业特点的质量管理要求，与上述国内同类标准和美国联邦矿业局的直接法（USBM）、美国天然气研究所的煤层气含量测试指南、美国 SCAL 公司测量页岩气含量的 Quick-Desorption™ 技术相比，具有更好的科学性、先进性、可操作性和页岩气针对性。

本文件通过实验手段测定了方法的精密度、正确度和检出限等方法技术参数，这在国际上是首次。

5 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

本文件遵循《中华人民共和国标准化法》等法律规定，按照 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》、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》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的要求进行编写，符合现行法律、法规和标准要求。

本文件吸取了石油天然气行业标准 SY/T 6940-2013《页岩含气量测定方法》的先进和合理部分，与现行标准无矛盾之处。本文件密切结合我国页岩气地质调查评价工作实际，融入了更加科学合理的技术管理要求和数据处理方法，具有更好的可操作性。

6 重大分歧意见的处理经过和依据

本文件在制定过程中进行了广泛的意见征询，无重大分歧意见，并且充分采纳了同行专家、有关机构和管理部门的意见。

标准属性

依据《中华人民共和国标准化法》的规定，国家标准、行业标准均可分为强制性和推荐性两种属性的标准。保障人体健康、人身、财产安全的标准和法律、行政法规规定强制执行的标准是强制性标准，其他标准是推荐性标准。

由于本文件不涉及以下几方面的技术要求：

- (1) 有关国家安全的技术要求；

- (2) 保障人体健康和人身、财产安全的要求；
 - (3) 产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
 - (4) 工程建设的质量、安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
 - (5) 污染物排放限值和环境质量要求；
 - (6) 保护动植物生命安全和健康要求；
 - (7) 防止欺骗、保护消费者利益的要求；
 - (8) 国家需要控制的重要产品的技术要求。
- 因此，建议本文件作为推荐性行业标准发布实施。

7 标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

本文件发布后，建议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）制定标准贯彻实施计划，优先在承担页岩气地质调查样品测试任务的机构中推广应用，在页岩气地质调查的页岩含气量测试中推荐使用。

8 贯彻标准的要求和措施建议

本文件发布后，应在地质勘查单位中贯彻执行。建议自然资源部主管部门下发文件，提出贯标具体要求；委托有关部门或单位举办贯标培训班，宣讲贯标的目的意义、重要性，释义标准条文。并监督检查贯标实施情况。

9 废止现行有关标准的建议

本文件在自然资源行业为首次发布，无现行标准与本文件类同，不涉及废止现行标准问题。

10 其他应予说明的事项

无。