

页岩气实验测试技术要求

Experimental test of shale gas

国土资源部油气资源战略研究中心

二〇一〇年三月

目 录

1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	2
3 页岩气实验测试方法.....	3
3.1 岩石学分析.....	3
3.2 地球化学分析.....	5
3.3 含气性分析.....	12
3.4 致密岩石专项分析.....	20

页岩气实验测试技术要求

1 范围

本技术要求规定了页岩实验测试的原理、方法、样品准备、实验报告等相关技术要求，针对页岩气地质调查推荐使用的必做项目有 16 项。按照样品又分地表、地下（浅井、预探井）两类：地表样品测试项目共 10 项，井下样品测试共 16 项（全包含）。从测试内容上可分为四大类，岩石学分析；地球化学分析；含气性分析；致密岩石专项分析，按照实验标准编写过程分为三类：1 直接引用标准；2 需要修改的标准；3 需要编制的标准。

页岩测试项目分类

测试内容	地质调查推荐测试项目	地表样品	地下样品	编写过程
岩石学分析	1 岩石制片方法	√	√	引用
	2 薄片鉴定			引用
	3 岩石结构特征测定			引用
	4 岩芯描述			修改
	5 扫描电镜分析			引用
	6X 衍射全岩分析和粘土矿物测定			引用
	7 粘土矿物 X 射线能谱鉴定方法			引用
	8 页岩润湿性测定方法			引用
	9 泥页岩样品电子探针分析			引用
地球化学分析	10 有机碳测定			引用
	11 岩石热解			引用
	12 有机成熟度或反射率(RO)			引用
	13 干酪根显微组分及类型			引用
	14 泥页岩干酪根分离方法			引用
	15 泥页岩中碳酸盐岩含量			引用
	16 泥页岩含水率测定			引用
	17 页岩矿物流体包裹体中的铷锶同位素地质年龄测定			修改
	18 页岩元素化学分析			引用
	19 页岩粘土矿物 K-Ar 同位素定年			引用
	20 页岩水中微量油分析			引用
	21 页岩水阴阳离子及微量元素分析			引用
含气性分析	22 页岩含气量测定			编制
	23 岩石真密度、岩石视密度			编制
	24 页岩等温吸附实验			编制
	25 天然气组分分析			引用
	26 甲烷同位素分析			引用
	27 页岩气中 H ₂ S 的测定			引用
	28 页岩气中水的测定			引用
致密岩石专项分析	29 脉冲式岩石渗透率测试			编制

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本技术要求的引用而成为本技术要求的条款。凡是注明日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本技术要求。然而，鼓励根据本技术要求达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。方式不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本技术要求。

- SY/T 5913-2004 岩石制片方法
- SY/T 5368-2000 岩石薄片鉴定方法
- ST/T 60103-2004 岩石孔隙结构特征的测定 图像分析法
- DZ/T 0002.3-1997 岩石样品扫描电子显微镜分析方法
- ST/T 5162-1997 岩石样品扫描电子显微镜分析方法
- SY/T 5163-1995 沉积岩粘土矿物相对含量 X 射线衍射分析方法
- SY/T 5983-94 伊利石/蒙皂石间层矿物 X 射线衍射鉴定方法
- SY/T 5116-1997 沉积岩中总有机碳的测定
- GB/T 18602-2001 岩石热解分析
- ST/T 5124-1995 沉积岩中镜质组反射率测定方法。
- SY/T 5124-1995 沉积岩中镜质组反射率测定方法
- SY/T 2125-1996 透射光—荧光干酪根显微组分鉴定及类型划分方法
- GB/T 19559-2008 煤层气含量测定方法
- SY/T 5336-2006 岩心分析方法 Practices for core analysis
- GB/T 19560-2008 煤的高压等温吸附试验方法
- GB/T 13610-2003 天然气的组成分析 气相色谱法
- SY/T 5238-2008 有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法
- SY/T 6189-1996 岩石矿物能谱定量分析方法
- SY/T 5153-1999 油藏岩石润湿性测定
- GB/T 4930 电子探针分析标准样品通用技术条件
- GB/T 15074-94 电子探针定量分析方法通则
- GB/T 19144—2003 沉积岩中干酪根分离方法
- SY/T 5123—1995 沉积岩中干酪根分离方法
- SY/T 6299-1997 岩心碳酸盐岩含量分析仪
- MT 43-87 岩石含水率测定方法
- MT/T 958- 2005 页岩裂缝描述方法
- DZ/T 0184.1~0184.22-1997 石英单矿物及其中热液流体包裹体的铷锶同位素地质年龄测定
- GB/T 212 煤的工业分析方法。
- GB/T 483 煤炭实验方法一般规定。
- MT/T 1014-2006 煤灰中主要及微量元素的测定方法-电感耦合等离子体原子发射光谱法。
- DZ/T 0184.7-1997 钾氩同位素地质年龄测定
- MT / T 806-1999 煤矿水中微量油的测定方法
- SY / T 5523-2000 油气田水分析方法
- DZ/T 0064.80-93 地下水水质检验方法,等离子体质谱法测定锂等 39 个元素
- DZ/T 0064.49-93 地下水水质检验方法,滴定法测定碳酸根、重碳酸根和氢氧根
- GB/T 6682 1992 分析实验室用水规格和实验方法
- GB/T 5275-1985 气体分析、校准用混合气体的制备、渗透法

GB/T 18605.2-2001 天然气中硫化氢含量的测定, 第 2 部分: 醋酸铅反应速率单光路检测法

GB/T 13609-1999 天然气取样导则

GB/T 18619.1-2002 天然气中水含量的测定, 卡尔费休-库仑法

3 页岩气实验测试方法

(按照必做内容编写分四类)

根据页岩气实验测试的要求, 结合国际通用页岩气实验测试项目和国内地质调查相结合, 按照必做内容编写, 共分四类: 岩石学分析; 地球化学分析; 含气性分析; 致密岩石专项分析。

3.1 岩石学分析

测试内容分别是岩石制片方法, 薄片鉴定, 岩石结构特征, 岩芯描述, 扫描电镜, X 衍射全岩分析和粘土矿物鉴定, 粘土矿物 X 射线能谱鉴定方法, 页岩润湿性测定方法, 泥页岩样品电子探针分析。

3.1.1 岩石制片方法

引用标准 SY/T 5913-2004 岩石制片方法

样品准备: 地表、井下样品均可。注意偏光薄片加水磨制时粘土矿物易被水洗去, 根据研究需要泥页岩制片一般采用偏光、铸体制片。

3.1.2 薄片鉴定

直接引用 SY/T 5368-2000 岩石薄片鉴定

样品准备: 地表、井下样品均可。按沉积岩粘土岩类命名。注意: 1 结构组分为观察的重点; 一定要定性定量并重, 尤其是结构组分含量应准确。

3.1.3 岩石结构特征

直接引用标准 SY/T 6103-2004 岩石孔隙结构特征的测定 图像分析法

样品准备: 地表、地下样品均可。

3.1.4 岩芯描述

引用标准 DZ/T 0002.3-1997 含煤岩系钻孔岩芯描述标准—岩性岩类部分

样品准备: 地表、地下样品均可。其中泥页岩的分类: 按照固结程度、页理、结构、成分、混入物进行分类, 粘土岩的分类目前尚不统一, 参照《沉积岩石学》第三版作者赵澄林 2001 年观点修改, 差异在具页理页岩的细分上。

赵澄林版粘土岩类分类命名

结构及成分		固结程度 (未-中等结晶)			强固结
		未-弱固结 (未重结晶)	无页理	有页理	(重结晶) >50%
结构(粉砂或砂含量)	<10%	粘土	泥岩	页岩	泥板岩
	10—25%	含粉砂 (砂) 粘土	含粉砂 (砂) 泥岩	含粉砂 (砂) 页岩	
	25—50%	粉砂 (砂) 质粘土	粉砂 (砂) 质泥岩	粉砂 (砂) 质页岩	
粘土矿物成分	高岭石	高岭石粘土 (高岭石)	高岭石泥岩	高岭石页岩	
	蒙脱石	蒙脱石粘土 (膨润土)	蒙脱石泥岩	蒙脱石页岩	
	伊利石	伊利石粘土	伊利石泥岩	伊利石页岩	
	海泡石	海泡石粘土	海泡石泥岩	海泡石页岩	
	高岭石-蒙脱石粘土	高岭石-蒙脱石粘土	高岭石-蒙脱石泥岩	高岭石-蒙脱石页岩	
	高岭石-伊利石粘土	高岭石-伊利石粘土	高岭石-伊利石泥岩	高岭石-伊利石页岩	
	蒙脱石-伊利石粘土	蒙脱石-伊利石粘土	蒙脱石-伊利石泥岩	蒙脱石-伊利石页岩	

混入物 成分	钙质		钙质泥岩	钙质页岩
	铁质		铁质泥岩	铁质页岩
	硅质		硅质泥岩	硅质页岩
	有机质		碳质（黑色）泥岩	碳质页岩（油页岩）

3.1.5 页岩裂缝描述

引用 MT/T 958- 2005 页岩裂缝描述方法，对露头、岩心、镜下样品进行分别描述。

页岩 编号	页岩 类型	页岩 成分	裂缝统计							
			裂缝 组号	走向 /°	倾向 /°	倾角 /°	长度 /m	高度 /m	宽度 /m	密度

续上表

裂缝类 型	封面复 杂度	充填程 度	充填矿 物	裂面特 点	连通性	裂缝组 作用	照片号	其它

3.1.6 扫描电镜

引用 SY/T 5162-1997 岩石样品扫描电子显微镜分析方法。

样品制备：比常规岩样少了洗油过程，自然断面用离子溅射仪时，溅射金子时要均匀（厚度 10nm）。观察泥页岩时，形态特征不是重点，主要看微孔隙和微裂缝，放大倍数要适中：几百倍~几千倍。

3.1.7 X衍射全岩分析和粘土矿物鉴定

引用 SY/T 5163-1995 沉积岩粘土矿物相对含量 X 射线衍射分析方法。

样品准备：地表、地下样品均可，泥页岩只选用悬浮液法自然定向片制备。

3.1.8 粘土矿物X射线能谱鉴定方法

引用 SY/T6189-1996 岩石矿物能谱定量分析方法。

样品准备：地表、地下样品均可。选择有代表性、平整、干燥的新鲜面作为分析镀膜面。此方法适用于页岩中形态特征相似、难以区分的粘土矿物类型确定。

3.1.9 页岩润湿性测定方法

引用 SY/T5153-1999 油藏岩石润湿性测定

样品准备：地表、地下样品均可。若是旧岩样，需要将岩样依次进行浸盐水、浸油等预处理操作（对于新鲜岩样，此步骤可省略）。

3.1.10 泥页岩样品电子探针分析

引用 GB/T 4930 电子探针分析标准样品通用技术条件，GB/T 15074-94 电

子探针定量分析方法通则

样品准备：地表、地下样品均可。

3.2 地球化学分析

测试内容分别是有机碳测定，岩石热解分析，有机成熟度（RO），干酪根显微组分，泥页岩干酪根分离方法，泥页岩中碳酸盐岩含量，泥页岩含水率测定，页岩矿物流体包裹体中的铷锶同位素地质年龄测定，页岩元素化学分析，页岩粘土矿物 K-Ar 同位素定年，页岩水中微量油分析，页岩水阴阳离子及微量元素分析。

3.2.1 有机碳测定

直接引用 SY/T 5116-1997 沉积岩中总有机碳的测定

样品准备：地表、地下样品均可。

3.2.2 岩石热解

引用 GB/T 18602-2001 岩石热解分析

样品准备：地表、地下样品均可。

3.2.3 有机成熟度（RO）

引用 SY/T 5124-1995 沉积岩中镜质组反射率测定方法

泥页岩中镜质组少，要仔细观察，把它从干酪根它组分中挑出来（腐泥组、壳质组、惰质组），还要测够足够点数（50 点），地表、地下样品均可。无镜质体时，选择类镜质体。

3.2.4 干酪根显微组分

引用 SY/T 5124-1995 沉积岩中镜质组反射率测定方法

样品采用干酪根粗样；样品来自地表、地下均可。

3.2.5 泥页岩干酪根分离

3.2.5.1 范围

本要求规定了干酪根分离的仪器、设备、试剂、样品的准备，分离步骤及烧失量要求，适用于页岩样品中的干酪根分离。

3.2.5.2 引用文件

引用 GB/T 19144—2003 沉积岩中干酪根分离方法。

引用 SY/T 5123—1995 沉积岩中干酪根分离方法。

3.2.5.3 原理

干酪根分离是采用化学、物理的方法去除岩石中的无机矿物及可溶有机质，使不溶有机质富集。

3.2.5.4 分析步骤

将页岩粉碎至粒径 $\leq 0.18\text{mm}$ ，称取定量岩样，经过水泡、酸解、热解后用碱处理。将处理后的样品进行多次离心和重液浮选。将初步选出的干酪根样品用氯仿清洗，除去可溶有机质，风干后可用于烧失量的测定，烧失量若小于75%，可进行黄铁矿处理。将最终剩余的干酪根样品进行清洗并烘干。

3.2.5.5 质量要求

干酪根的烧失量（质量分数）应大于75%。

3.2.6 泥页岩中碳酸盐岩含量

3.2.6.1 范围

本要求规定了测定页岩中碳酸盐岩含量的方法原理、仪器设备、操作步骤和注意事项。

3.2.6.2 要求性引用文件

引用SY/T6299-1997 岩心碳酸盐岩含量分析仪

3.2.6.3 方法原理

将样品用盐酸分解，碳酸盐分解产生的二氧化碳用过量的氯化钡的碱性溶液吸收。再用酸滴定剩余的碱溶液；通过消耗的酸、碱量之差计算碳酸盐含量。

3.2.6.4 仪器设备

岩心碳酸盐岩含量分析仪。

3.2.6.5 操作步骤

在样品中加入过量的过氧化氢，将样品中的亚硫酸盐氧化为硫酸盐。将试样直接用盐酸分解，测定碳酸盐与亚硫酸盐总量，然后再测定亚硫酸盐含量，通过两者之差计算出碳酸盐含量。

3.2.6.6 结果计算

碳酸盐含量计算参照SY/T6299-1997进行。

3.2.6.7 注意事项

a)控制盐酸的加入量使反应结束后的pH<2。

b)选择合适的取样量，使摇动混合吸收系统保持弱碱性。

3.2.6.8 实验报告

送样单位：

第 页 共 页

依据标准及使用方法：		仪器型号：
取样位置：		取样人：
温度、湿度：		完成日期：
序号	样品编号	测试结果汇总%

分析者：

校核者：

年 月 日

3.2.7 泥页岩含水率测定

3.2.7.1 适用范围

本要求适用于页岩含水率的测定。

3.2.7.2 引用标准

引用MT43-87 岩石含水率测定方法

3.2.7.3 方法原理

根据页岩吸水后质量发生变化，来指导含水率测试实验。

3.2.7.4 仪器设备

天平、烘箱、干燥器。

3.2.7.5 分析步骤

将保持天然含水状态的页岩称重后放入恒温烘箱中干燥后再次称重。平行测定三次，取算术平均值，计算结果取两位小数。

3.2.7.6 计算结果

测定结果按下式计算：

$$W = \frac{q_1 - q_2}{q_2} \times 100 \%$$

式中：

w—岩石的天然含水率；

q_1 —保持天然水分的试件质量;

q_2 —烘干的试件质量。

3.2.7.7 实验报告

送样单位:

第 页 共 页

取样位置:				取样人:		
温度、湿度:				完成日期:		
序号	样品编号	样品天然质量 (g)	样品烘干后质量 (g)	样品含水率 (%)	样品平均含水率 (%)	备注

分析者:

校核者:

年 月 日

3.2.8 页岩矿物流体包裹体中的铷锶同位素地质年龄测定

3.2.8.1 适用范围

本要求规定了页岩中石英、方解石单矿物及其中热液流体包裹体的铷锶同位素地质年龄测定方法。

3.2.8.2 引用文件

引用DZ/T 0184.1~0184.22-1997 石英单矿物及其中热液流体包裹体的铷锶同位素地质年龄测定

3.2.8.3 方法原理

岩石和矿物中的铷(^{87}Rb)经 β 衰变生成稳定同位素 ^{87}Sr 。根据对试样中母体同位素 ^{87}Rb (或Rb元素) 和子体同位素 ^{87}Sr (或Sr元素)含量及锶同位素比值的测定, 即可根据放射性衰变规律计算试样形成封闭体系以来的时间, 即岩石或矿物形成以来的年龄。

3.2.8.4 方法原理

选取页岩中纯的石英或方解石单矿物, 将单矿物样品碎至60~80目, 在高温下爆裂, 用盐酸提取流体包裹体中的铷、锶等离子, 或将单矿物试样全部酸溶(以测定单矿物的年龄), 用离子交换分离法分离和纯化铷和锶。用同位素稀释质谱法测定试样中的铷、锶含量及锶同位素比值。用最小二乘法计算由一组样品拟合的等时线年龄。

3.2.8.5 主要仪器设备和试剂材料

热离子发射质谱计, 测量精度优于0.005%; 石英离子交换柱; 超声波清洗机; 盐酸、氢氟酸、高氯酸、强酸型阳离子交换树脂、无水乙醇、硝酸锶、氯化铷及丙酮等。

3.2.8.6 分析步骤

将60~80目的石英或方解石单矿物先用盐酸浸泡、超声震荡, 然后用去离子水冲洗数次, 最后加入丙酮并再次用超声波处理10min~15min, 倾除丙酮后烤干, 装瓶备用。准确称取样品并用盐酸溶解试样。使用离子交换柱将铷锶进行分离并纯化。最后将纯化好的铷锶样品放入铷、锶同位素质谱仪进行分析。

3.2.8.7 分析结果的计算

结果的计算参照DZ/T 0184.1~0184.22-1997进行。

3.2.8.8 实验报告

送样单位:

第 页 共 页

仪器型号:		送样日期:		送样人:			
检测依据:				温度:	湿度:		
分析结果汇总							
检测 编号	样 品 编 号	含 量 (μg/g)				年 龄 (Ma)	备 注
		Rb	Sr	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr		

注: 等时线年龄的不确定度为:

分析者:

校核者:

年 月 日

3.2.9 页岩元素化学分析

3.2.9.1 范围

本要求规定了利用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定页岩中铁、钙、镁、钾、钠、锰、磷、铝、铁、钡和锶的试剂材料、仪器设备、实验步骤、结果计算及实验报告。

3.2.9.2 引用文件

GB/T 212 煤的工业分析方法。

GB/T 483 煤炭实验方法一般规定。

MT/T 1014-2006 煤灰中主要及微量元素的测定方法-电感耦合等离子体原子发射光谱法。

3.2.9.3 方法原理

页岩碎至 200 目以下并高温 (1000℃~1100℃) 煅烧后, 用氢氟酸-高氯酸分解, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定其中的铁、钙、镁、钾、钠、锰、磷、铝、钡和锶。

3.2.9.4 主要仪器设备和试剂材料

电感耦合等离子体原子发射光谱仪、分析天平、马弗炉、坩埚。去离子水、氢氟酸、高氯酸、盐酸、钡、锶、锰储备标准溶液及钡、锶、锰混合工作标准溶液。

3.2.9.5 分析步骤

将待测岩样粉碎、高温煅烧后用酸溶解, 将各元素测试条件调至最佳值。分别测定各元素系列标准溶液的强度值, 绘制工作曲线。在同样条件下, 分别测定样品空白溶液和样品溶液的强度值。对于钡、锶、铁、钙和镁各元素, 将原液稀释 10 倍后测定, 其余元素采用原液测定。从工作曲线上查出各元素的浓度。

3.2.9.6 结果计算

灰中各组分(以氧化物计)的质量分数(%)按下式计算:

$$X=(c_1-c_0)\times v\times f_1\times f_2/10000m$$

式中:

c_1 —从工作曲线上查得的各元素的浓度, 单位为微克每毫升 (μg/mL);

c_0 —从工作曲线上查得的各元素的空白值, 单位为微克每毫升 (μg/mL);

v —上机测试溶液体积, 单位为毫升(mL);

f_1 —稀释倍数;

f_2 —由元素换算为氧化物的因数;

m —灰样质量, 单位为克(g)。

3.2.9.7 实验报告:

送样单位:

第 页 共 页

取样位置及取样人:				温度、湿度:				完成日期:				
测试结果汇总 (%)												
序号	样品编号	Fe	Ca	Mg	K	Na	P	Al	Ti	Mn	Ba	Sr

分析者:

校核者:

年 月 日

3.2.10 页岩粘土矿物K-Ar同位素定年**3.2.10.1 范围**

本要求规定了页岩中粘土矿物钾氩同位素地质年龄的测定方法,适用于岩石、矿物钾氩同位素年龄的测定。

3.2.10.2 引用文件

DZ/T0184.7-1997 钾氩同位素地质年龄测定。

3.2.10.3 方法原理和提要

同DZ/T0184.7-1997

3.2.10.4 主要仪器设备

气体同位素质谱仪、原子吸收分光光度计。

3.2.10.5 分析步骤

根据斯托克斯法则,采用自然沉降法进行粘土矿物中自生伊利石(半径 ≤ 0.25 微米)的分离和提纯。将自生伊利石样品烘干,析氩系统超高真空的获得和烘烤去气。当析氩系统真空度达到要求后,熔样并稀释纯化。在质谱计真空度达到并稳定在 10^{-7} Pa,仪器处于正常状态的条件下,将氩由收样管中放出并通入质谱计离子源,设通入时间为零。记录质量数、质谱峰的强度和每个峰所对应的时间T。以质量数40处峰强度的读数减去40.5和39.5两个峰(谷)处读数的平均值,求出 ^{40}Ar 的峰强度;用同样方法求出 ^{38}Ar 和 ^{36}Ar 的峰强度。以 ^{40}Ar 峰强度为纵坐标,对应时间T为横坐标作最小二乘法最佳直线拟合,纵坐标截距即为 ^{40}Ar 在进样时的峰强度;用同样方法求出 ^{38}Ar 和 ^{36}Ar 进样时的峰强度。进而可计算出试样与稀释剂混合后同位素比值($^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$)_m和($^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)_m。钾的测定可使用原子吸收分光光度法。

3.2.10.6 计算结果

结果的计算参照DZ/T0184.7-1997。

3.2.10.7 实验报告

送样单位:

第 页 共 页

仪器型号:				送样日期:		送样人:	
检测依据:						温度: 湿度:	
分析结果汇总							
检测编号	样品编号	钾含量 (%)	$^{38}\text{Ar}+^{36}\text{Ar}$ (mol/g)	$^{38}\text{Ar}+^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}(\%)$	年龄 (Ma)	备注	

注: 年龄的不确定度为:

分析者:

校核者:

年 月 日

3.2.11 页岩水中微量油分析

3.2.11.1 范围

本要求规定了测定页岩水（地层水、裂隙水、钻井液）中微量油的紫外分光光度法的方法原理、仪器设备、实验步骤等，适用于浓度为 0.05~10mg/L 油含量的测定。

3.2.11.2 规范性引用文件

MT / T 806-1999 煤矿水中微量油的测定方法。

3.2.11.3 操作步骤

使用油标准溶液，以正己烷为参比，测定标准系列的吸光度，减去试剂空白的吸光度后，得到标准系列的吸光度校正值，绘制工作曲线。并用同样方法测试页岩水样。

3.2.11.4 结果计算

油含量计算按下式计算：

$$C=A/V$$

式中：C—水样中的油浓度，mg/L；

A—从工作曲线上查得的油含量， μg ；

V—水样体积，mL，

数字修约和报出：测定结果以单次测定值修约到小数点后 3 位报出。

3.2.11.5 实验报告：

送样单位：

第 页 共 页

取样位置：		取样人：
温度、湿度：		完成日期：
序号	样品编号	油含量测试结果汇总 mg / L

分析者：

校核者：

年 月 日

3.2.12 页岩水阴阳离子及微量元素分析

3.2.12.1 范围

本要求规定了页岩水（地层水、裂隙水、钻井液）分析条件、分析要求和实验步骤等，适用于页岩气勘探和开发中的水分析。

3.2.12.2 规范性引用文件

SY / T 5523-2000 油气田水分析方法。

DZ/T 0064.80-93 地下水水质检验方法 等离子体质谱法测定锂等 39 个元素。

DZ/T 0064.49-93 地下水水质检验方法 滴定法测定碳酸根、重碳酸根和氢氧根。

3.2.12.3 方法提要、操作步骤

(1) 离子色谱法

试样注入离子色谱仪后，在淋洗液的携带下流经阴、阳离子分离柱。由于每种离子的半径、电荷的多少和其他性质不同，它们对固定相的亲合力各异，因此在淋洗液和固定相之间的分配系数也不同。在柱中经反复洗脱与交换后，按氟、氯、溴、硝酸根、硫酸根离子（锂、钠、铵、钾、镁、钙、锶和钡离子）的顺序依次被分离开来，经电导检测器测量，由计算机计算并打印出被测离子的含量。离子的最低检测质量浓度均为 0.05mol/L。

操作步骤

在配置好离子色谱淋洗液后,按照分析条件的要求,选择符合测试要求并与仪器配套的分离柱。调控淋洗液流速,使选用试样中被测离子峰达到完全分离的流速。调整操作条件并使仪器稳定。

按选择的色谱条件将仪器准备好后,利用不同浓度的标准溶液作线。然后依次输入样品名称及稀释倍数,注入试样,测定各离子峰的电信号强度 (mV·s),计算并打印出样品中各离子含量。

(2) 等离子体质谱法

水样用硝酸酸化处理后,用等离子体质谱仪进行测定。水溶液中可以测出及测定下限分别为:Li、Rb、Cs、Sr、Ba、Cu、Zn、Cd、Mn、Mo、Be、W、Ge、Bi、Hg、Ag、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th 和 U0.001mg/L; Ni、Pb0.002mg/L; Ti0.005mg/L; V、Cr、As0.01mg/L。

操作步骤

按照等离子体质谱仪开机操作规程,点燃等离子体后,引入仪器最佳化工作溶液,以钨为主,调节载气、透镜系统、分辨率等参数,使分辨率 $\leq 0.7\text{amu}$ 时,计数率达 3000CPS 以上,然后再将质量调至镁、钴、钡、铅等元素,进行适当调节,使高低元素的计数率不要相差太大,仪器调好并稳定半小时以后,用标准溶液将仪器进行校准,然后进行样品测定。

(3) 滴定法测定碳酸根、重碳酸根和氢氧根法

用盐酸标准溶液滴定水样,依次用酚酞和甲基橙溶液为指示剂,用两次滴定所消耗盐酸标准溶液的体积,计算碳酸根、碳酸氢根和氢氧根离子的含量。

操作步骤

准确移取一定量新鲜的水样于容器中,用酚酞作指示剂。若水样出现红色,则用盐酸标准溶液滴至红色刚消失,所消耗的盐酸标准溶液的体积(mL),记作 $V_{1\text{ 盐}}$ 。再加入甲基橙指示剂,水样呈黄色,则继续用盐酸标准溶液滴至溶液由黄色突变为橙红色,所消耗的盐酸标准溶液的体积(mL),记作 $V_{2\text{ 盐}}$ 。若加酚酞指示剂后水样呈无色,则继续加甲基橙指示剂至水样呈黄色,用盐酸标准溶液滴定至橙红色为终点。

3.2.12.4 实验报告

送样单位:

第 页 共 页

取样位置:					取样人:					完成日期:			
测试项目与参数:					温度:					湿度:			
测试结果汇总 (ppm)													
序号	样品编号	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se

续上表

测试结果汇总 (ppm)													
序号	样品编号	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba

续上表

测试结果汇总 (ppm)													
序号	样品编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm

续上表

测试结果汇总 (ppm)													
序号	样品编号	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Tl	Pb	Bi	Th	U	Ti

续上表

测试结果汇总 (ppm)													
序号	样品编号	Mn	Fe	Ge	Ag	Te	Hg	Na	Mg	Al	Ca	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻

分析者：

校核者：

年 月 日

3.3 含气性分析

测试内容分别是页岩含气量测定，岩石真密度、岩石视密度，页岩等温吸附，天然气组分分析，甲烷同位素分析，页岩气中H₂S的测定，页岩气中水的测定。

3.3.1 页岩含气量测定

参考煤层气含量测定方法 GB/T 19559-2008，需要编制

3.3.1.1 范围

本标准规定了页岩岩芯的页岩气含量测定方法。

本标准适用于页岩和页岩气勘探中获取的页岩岩芯样品的页岩气含量测定。

3.3.1.2 引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。

GB/T 19559-2008 煤层气含量测定方法

3.3.1.3 原理

假设页岩中气体解吸的理想模式为从圆柱型颗粒中扩散出来，可以用扩散方程来描述，初始浓度为常数，表面浓度为零，其数值解表明在初始时刻累积解吸气量与时间的平方根成正比。由此在解吸气量与时间的平方根的图中，反向延长计时起点（气体开始解吸的时间），即可估算出逸散气量。

3.3.1.4 方法

说明：页岩含气量是确定页岩气有无开采价值的决定性常数，含气量由三部分组成，三部分气量测定方法：（1）解吸气量，现场实测气量是模拟地层条件下用解吸法直接测定的，通过记录解吸气体体积和相应时刻的温度及大气压力数据，经换算得到标准条件下的解吸气量。（2）逸散气量也叫损失气量，无法直接测定，只能使用数学模型估算，主要方法有直接法和史密斯—威廉斯法及曲线拟合法等。（3）残余气量，在现场用球磨机破碎办法，读取气体体积数。

3.3.1.5 样品准备

根据钻井现场取心筒内径大小不同，可取 70cm—120cm 不同直径页岩岩心做现场解吸气量测试。

3.3.1.6 测定方法及流程

——解吸气量测定（井场操作）

操作过程：将装有样品并密封好的解吸罐迅速置于已达储层温度的恒温装置中，用软管将解吸罐与高精度气体流量检测仪连接，仪器自动记录每隔 5 分钟、10 分钟、15 分钟、30 分钟、1 小时等不同观测时间的气体流量，同时记录当时的环境温度、大气压力。

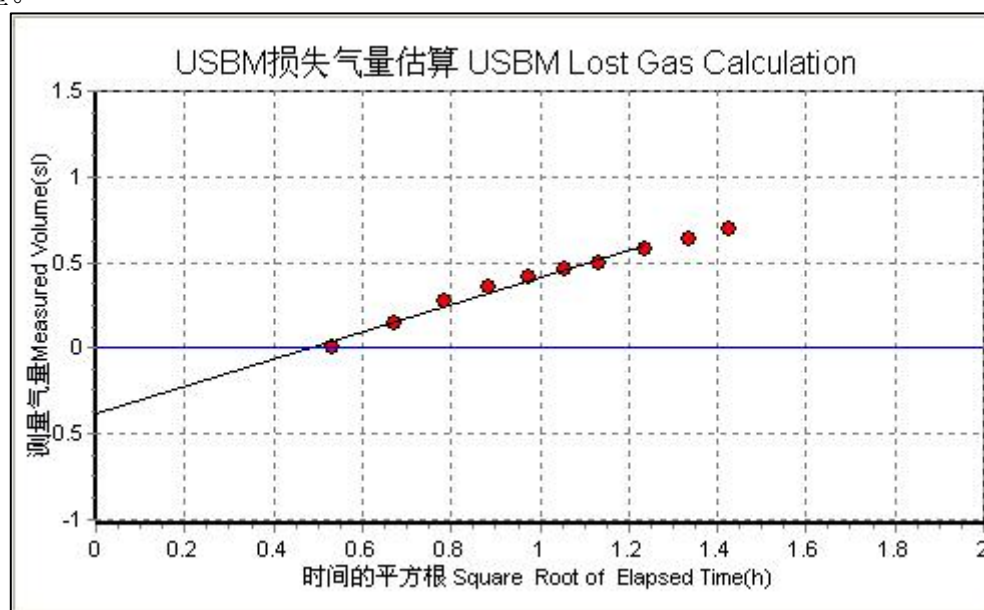
解吸终止限：现场快速解吸需要 8 小时，自然解吸持续到连续 7 天平均每天解吸量不大于 10cm^3 ，结束解吸测定。

——残余气量（井场操作）

将用于残余气测定的球磨罐固定在球磨机上，破碎 2h~4h，放入恒温装置，待恢复储层温度后观测气体量，读出的气体体积数，连同环境温度、大气压力、解吸时间等一并记录在残余气测定原始记录中。之后按每 24h 间隔进行解吸测定。

——损失气量（计算得出）

损失气量计算采用直接法。解吸初期，解吸量与时间平方根成正比。以标准状态下累计解吸量为纵坐标，损失气时间与解吸时间和的平方根为横坐标，将最初解吸的各点连线，延长直线与纵坐标轴相交，则直线在纵坐标轴的截距为损失气量。



损失气计算图

——气样采集及气成分测定

1) 气样采集

解吸气测定过程中，需要采集气样进行气成分分析。准备软管和气样瓶（ 250cm^3 玻璃瓶或气袋）若干及采集气样所需的水槽。

气样采集采用排水集气法，采集完毕后送实验室进行气体组分分析。

2) 气组分分析

采集的气样，及时送实验室，按 GB/T 13610-2003 进行气体组分分析，及按 SY/T 5238-2008 甲烷同位素分析测试。

3.3.1.7 实验报告

页岩含气性测试实验报告

3.3.3.4 样品准备

(1) 样品质量和制样：制取粒度为 0.25mm~0.18mm (60 目~80 目) 的泥页岩样品 100g;

注：页岩样品不用做工业分析和平衡水测定，因为全部是灰级，不含水。

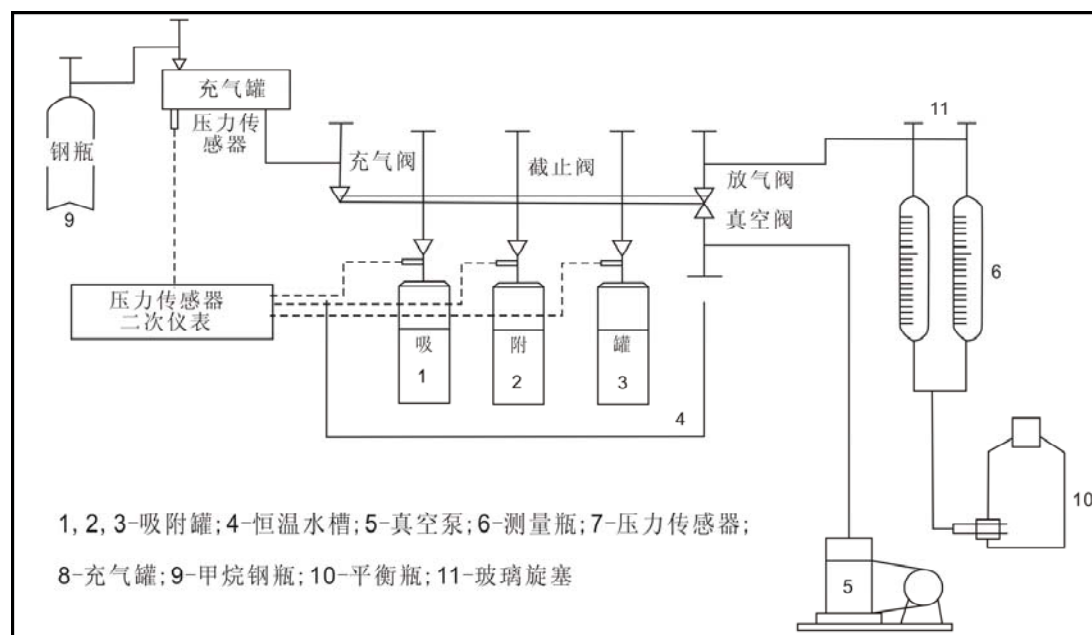


图 1 高压容量法吸附流程图

3.3.3.5 实验步骤

(1) 试样装缸：将粒度为 60-80 目的 100g 泥页岩准确称量，迅速装入样品缸内；

(2) 气密性检查：

a. 调节温度：设置并调节系统温度，使样品缸的温度和参考缸的温度稳定在储层温度；

b. 充气：向系统充入氦气，压力高于等温吸附试验最高压力 1MPa；

c. 采集数据：系统采集参考缸和样品缸的压力数据，压力在 6h 内保持不变，则视为系统气密性好；

(3) 自由空间体积测定：

a. 调节温度：设置并调节系统温度，使样品缸的温度稳定在储层温度；

b. 充气：打开氦气瓶，向系统充入氦气，调节参考缸压力值达到 2MPa~3MPa，然后关闭参考缸阀门；

c. 采集数据：打开参考缸阀门与样品缸阀门，待压力平衡后采集一组数据；

d. 重复b到c两次，自由空间体积重复测定 3 次，其中两两之间值差不大于 0.1cm³；

e. 求得泥页岩样品的体积，计算出样品缸内自由空间体积

(4) 等温吸附试验

a. 最高试验压力的确定；

b. 试验压力点分布；

c. 充气：打开调节阀门和参考缸阀门，向系统充入甲烷气体或其他试验用气体，调节参考缸压力至目标压力；

d. 数据采集：达到目标压力，且温度稳定后，启动等温吸附试验程序自动采集样品缸和参考缸内的时间、压力、温度等相关数据，并将数据记录为数据文件；

e. 吸附平衡时间的确定：根据泥页岩样的成熟度、样品质量等实际情况确定，但不得少于 12h；

f. 重复 c 到 d 步骤，自低而高逐个压力点进行试验，直至最后一个压力点试验结束。

3.3.3.6 实验报告

附录表

（规范性附录）

等温吸附试验报告格式

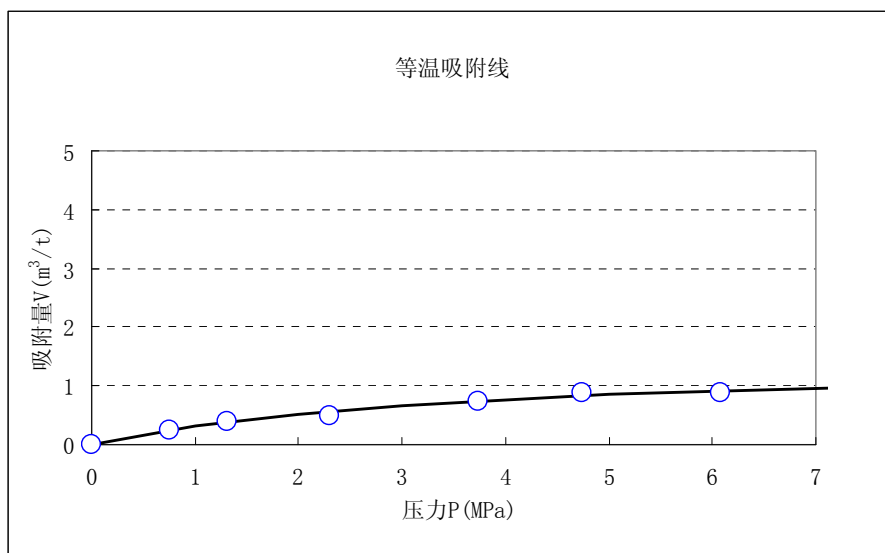
等温吸附实验报告基础数据表			
样 品 编 号		层 位	
样 品 重 量		深 度	
湿 度 (%)		井 号	
实验温度 (℃)		岩 性	
甲烷气浓度 (%)		分 析 日 期	

等温吸附实验测试数据表

记录编号	压力 P(MPa)	吸附量V(m ³ /t)		P/V
		实 测	计 算	

实验结果参数表

实验参数	拟合系数	V _L (m ³ /t)	P _L (MPa)
泥岩			
Langmuir 方程	$V = V_L * P / (P_L + P)$		



等温吸附图

3.3.4 天然气组分分析

3.3.4.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定天然气及类似气体混合物的化学组成的分析方法。

本标准不涉及与其应用有关的所有安全问题。在使用本标准前，使用者有责任制定相应的安全与健康操作规程，并明确其限定的适用范围。

3.3.4.2 引用文件

直接引用 GB/T 13610-2003 天然气的组成分析气相色谱法

3.3.4.3 方法提要

具有代表性的气样和已知组成的标准混合气（以下简称标准气），在同样的操作条件下，用气相色谱法进行分离。样品中许多重尾组分可以在某个时间通过改变流过柱子载气的方向，获得一组不规则的峰，这组重尾组分可以是 C5 和更多组分，C6 和更重组分，或 C7 和更重组分。由标准气的组成值，通过对比峰高、峰面积或者两者对比，计算获得样品的相应组成。

3.3.4.4 样品准备

气样采集采用排水集气法，玻璃瓶盐水气样。采集完毕后送实验室进行气体组分分析。

3.3.4.5 实验报告

天然气组成分析报告

分析编号:		样品编号: /		样品描述: 玻璃瓶盐水气样	
井 深:		层 位: /		取气日期: /	
地 区: /		井 号:		分析日期:	
峰 号	碳数	组分名称	积分面积	百分含量	备注

3.3.5 甲烷同位素分析

3.3.5.1 范围

本标准规定了泥页岩中甲烷碳同位素组成的测定。

3.3.5.2 引用文件

直接引用 SY/T 5238-2008 有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法

3.3.5.3 方法原理

甲烷样品经气相色谱仪分离成单组分，其中烃类组分依次被送入氧化炉中氧化为二氧化碳和水，分别冷冻收集各组分生成的二氧化碳并测定碳同位素组成；甲烷中的二氧化碳组分经气相色谱仪分离后，直接冷冻收集测定碳同位素组成。

3.3.3.4 样品准备

注意：页岩样品的测定不需要二氧化碳样品制备。气样采集采用排水集气法，采集完毕后送实验室进行甲烷同位素分析。

3.3.3.5 实验报告

天然气组分稳定碳同位素分析

分析 编号	样 品 编 号	井 号	井 段 (m)	层 位	碳同位素值 $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (vs.PDB)								备 注
					二 氧 化 碳	甲 烷	乙 烷	丙 烷	异 丁 烷	正 丁 烷	异 戊 烷	正 戊 烷	
										/	/	/	
										/	/	/	
										/	/	/	
										/	/	/	
										/	/	/	
										/	/	/	

3.3.6 页岩气中H₂S的测定

3.3.6.1 范围

本要求规定了用醋酸铅反应速率法测定页岩气中硫化氢含量的实验方法。

3.3.6.2 引用标准

GB/T 6682 1992 分析实验室用水规格和实验方法。

GB/T 5275-1985 气体分析、校准用混合气体的制备、渗透法。

GB/T 18605.2-2001 天然气中硫化氢含量的测定，第2部分：醋酸铅反应速率单光路检测法。

3.3.6.3 方法提要及操作步骤

气体样品以一恒定流量加湿后，通过醋酸铅纸带，硫化氢与醋酸铅反应生成硫化铅，在纸带上产生棕黑色色斑。反应速率及由此引起的颜色变化速率与样品中的硫化氢浓度成正比。采用单光路光电检测器检测反应产生的硫化铅黑斑，产生的电子信号由记录系统采集，并转化为数字输出到显示器，用硫化氢标准气获得仪器的校正系数，以此检测样品中硫化氢的含量。

3.3.6.4 仪器设备和试剂材料

硫化氢分析仪、醋酸铅纸带、流量计、醋酸溶液、硫化氢标准气、99.99%的氮气或甲烷。

3.3.6.5 分析步骤

将气源气体充分放空后，将气源出口用不锈钢管直接与仪器的入口相连接。测定时应保持样品在仪器入口的压力与测定校正系数时硫化氢标准气的压力相同。调节样品气的流量与测定校正系数时硫化氢标准气的流量一致。将测定方式转换到样品测定状态，输入与样品气流量相对应的校正系数，仪器就可显示出样品中硫化氢的浓度。测定不同的样品前，可用不含硫化氢的氮气或甲烷对仪器进行吹扫，以消除样品相互间的影响。当样品中硫化氢含量高于仪器的测量范围时，可将样品稀释后进行测定，但应说明稀释方法。

3.3.6.6 实验报告

送样单位：

第 页 共 页

仪器型号：			检测依据：	
取样时间/地点：			温度：	湿度：
分析时间/地点：			送样人：	
序号	样品编号	取样点号	分析结果 (mg/m ³)	

分析者：

校核者：

年 月 日

3.3.7 页岩气中水的测定

3.3.7.1 范围

本要求规定了用卡尔费休-库仑法直接测定水含量的一般要求，适用于水含量范围为5mg/m³至5000mg/m³，硫化氢和硫醇总含量低于水含量的20%的页岩气和其他不与卡尔费休试剂反应的气体。体积计量的标准参比条件是20℃，101.325kPa。

3.3.7.2 引用标准

GB/T 13609-1999 天然气取样导则。

GB/T 18619.1-2002 天然气中水含量的测定 卡尔费休-库仑法。

3.3.7.3 方法原理

一定体积的气体通过一个装有已预先滴定过的卡尔费休试剂的滴定池，气体中的水分被溶液吸收并与卡尔费休试剂反应。测定溶解的水所需要的碘通过电解溶液中的碘化物而产生，消耗的电量与产生的碘的质量成正比，因此也与被测水分的质量成正比。

3.3.7.4 仪器及试剂

卡尔费休仪(库仑法)；卡尔费休专用试剂；参比溶液；五氧化二磷。

3.3.7.5 取样

按照 GB/T 13609 的规定进行取样。取样过程中，应保证气流温度高于露点温度。如有必要，取样装置应加热。

3.3.7.6 分析步骤

按照操作手册安装测试装置，并检验响应。打开电磁搅拌器，通过三通阀吹扫样品管线，并放空至大气。转动三通阀使气体直接进入滴定池，并将气体流速调节到 30 L/h 至 40 L/h 之间。用湿式气体流量计在滴定池出口测量气体流速，气体的进样体积取决于其水含量。当预定体积的气体通过滴定池后，将三通阀转向先前的位置。

3.3.7.7 结果计算

用下式计算水含量 ρ_{H_2O} ，单位为 mg/m^3 。

$$\rho_{H_2O} = (m_1 - m_0)(273.15 + t) \times 101.325 / V(p - p_w) \times 293.15$$

式中: m_0 — 空白测定所得水的质量, mg ;

m_1 — 样品测定所得水的质量, mg ;

t - 湿式气体流量计所计量的气体温度, $^{\circ}C$;

V — 通过滴定池的气体体积, L ;

P — 湿式气体流量计所计量的气体的绝对压力, kPa ;

p_w — 在温度 t 下, 水的蒸汽压, kPa 。

3.3.7.8 实验报告

送样单位:

第 页 共 页

仪器型号:			检测依据:	
取样时间/地点:			温度:	湿度:
分析时间/地点:			送样人:	
序号	样品编号	取样点号	分析结果 (mg/m^3)	备注

分析者:

校核者:

年 月 日

3.4 致密岩石专项分析

致密岩石专项分析里, 开发类实验的页岩气渗透率测试是重点, 渗透率的大小决定了产气量大小。

3.4.1 脉冲式岩石渗透率测试

3.4.1.1 范围

此套系统是直接测量盖层渗透率、致密砂岩和其它低渗多孔介质测量的理想设备, 测量范围从 $1md \sim 10nd$ 。从美国 Core Laboratory 岩心实验室引进。

3.4.1.2 引用文件

下列文件所包含的条文, 通过在本技术规范中引用而成为本技术规范的条文。

1) SY/T5336—2006 Practices for core analysis 岩心分析方法

2.) CORE LABORATORIES INSTRUMENTS PoroPerm-200 operations Manual
美国岩心实验室 prorporm-200 说明操作手册

3.4.1.3 基本原理

设想一个小的压力脉冲信号作用在岩心夹持器样品, 上流已知压力容器 V_1 , 当孔隙流动介质在孔隙压力和脉冲压力驱动下穿过样品进入下流已知压力容器 V_2 时, 样品渗透率便可由样品上流压力容器 V_1 的压力随时间的衰变特性来确定。

3.4.1.4 方法

采用脉冲衰减法测量渗透率: 用上流和下流容器。其中一个容器 (或两个容器) 的体积相当小。容器和岩样都充入气体达到足够高的压力 $7MPa \sim 14MPa$ ($1000psig \sim 2000psig$) 以减少气体滑脱效应和压缩率。整个系统的压力达到平衡后, 增加上流容器的压力 (一般为初始压力的 $2\% \sim 3\%$) 产生通过岩样流动的压力脉冲。这种方法非常适合于测定渗透率在 $0.1md \sim 10nd$ 的低渗透率岩样, 小压

差和低渗透率实际上消除了惯性流动阻力。

3.4.1.5 样品准备

干岩样柱塞。尺寸为直径 2.5cm，长度在 8cm 以下均可。

3.4.1.6 优点

a) 脉冲衰减法可用于测量超低渗样品 (1md~10nd)，通过合理选择气罐体积和压力传感器范围，也可以扩展测试范围。

b) 不需要流量计，只进行时间—压力测定。

c) 在同一台仪器上可同时或单独测定岩心孔隙度。

7 注意事项和应用局限

该方法的注意事项和应用局限如下：

a) 由于用这种方法能测量非常低的渗透率，所以仪器的严格密封非常重要，同时控制周围环境的温度变化也非常关键。

b) 即使利用了高回压，所测渗透率也是未经气体滑脱校准，测量值可能偏高，例如，如果氮气的 b 值为 100psi，柱塞的平均孔隙压力是 1000psi，而所测气体渗透率比真实渗透率高出 10%。

