



地学前缘
Earth Science Frontiers
ISSN 1005-2321, CN 11-3370/P

《地学前缘》网络首发论文

题目：页岩含气量现场测试技术进展与发展趋势
作者：张金川，王香增，李中明，刘树根，牛嘉亮，袁天姝，李兴起，唐玄
DOI：10.13745/j.esf.sf.2023.9.30
收稿日期：2023-09-08
网络首发日期：2023-10-18
引用格式：张金川，王香增，李中明，刘树根，牛嘉亮，袁天姝，李兴起，唐玄. 页岩含气量现场测试技术进展与发展趋势[J/OL]. 地学前缘.
<https://doi.org/10.13745/j.esf.sf.2023.9.30>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

页岩含气量现场测试技术进展与发展趋势

张金川^{1,2}, 王香增³, 李中明⁴, 刘树根⁵, 牛嘉亮^{1,2}, 袁天姝^{1,2}, 李兴起^{1,2},
唐玄^{1,2}

- (1. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083;
2. 自然资源部页岩气资源战略评价重点实验室, 北京 100083;
3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司, 陕西 西安 710075;
4. 河南省地质研究院, 河南 郑州 450016;
5. 西华大学, 四川 成都 610039)

摘要 含气量是页岩气勘探评价及生产决策中的关键性基础参数, 大三段式现场含气量解吸是准确、经济、快捷的首选方法。有别于煤层气思路, 页岩含气量在测试原理、方法、技术及仪器等方面均取得了重要进展。无管化测试技术和小三段式测量方法的提出和应用, 在提高解吸气测试精度的同时提供了更多有价值的信息。从借鉴于煤层气的条件回推法到多点测量约束拟合法, 页岩损失气测量方法更加摆脱了对假设条件的依赖。基于非接触式扭矩传递的方法原理, 实现了残余气测试过程中的全程气密。双三段式的含气量准确测量, 为总含气量、游吸比、可采系数等含气结构参数的分析和求取奠定了基础, 但页岩的可采气量并不是损失气和解吸气的简单加和。高精度含气量现场解吸的应用领域广泛, 高精度解吸数据的系统获得、含气结构多参数的预测评价、智能评价技术的实践应用等, 是页岩含气量现场解吸发展的基本方向。

关键词 页岩气; 含气量; 含气结构; 技术进展; 发展趋势

中图分类号 TE132.2

文献标志码 A

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2023.9.30

The progress and trend of on-site testing technology for shale gas contents

ZHANG Jinchuan^{1,2}, WANG Xiangzeng³, LI Zhongming⁴, LIU Shugen⁵, NIU Jialiang^{1,2}, YUAN Tianshu^{1,2},
LI Xingqi^{1,2}, TANG Xuan^{1,2}

- (1. School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory for Strategic Evaluation of Shale Gas Resources, Ministry of Natural Resources, Beijing 100083, China;
3. Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710075, China;
4. Henan Geological Research Institute, Zhengzhou, Henan 450016, China;
5. Xihua University, Chengdu, Sichuan 610039, China)

Abstract Gas content is a key basic parameter in shale gas exploration evaluation and production decision-making, while on-site gas desorption and content analysis with 3 large stage curves is the accurate, economical, and fast preferred method. Different from the idea of coalbed methane, shale gas desorption and content analysis has made significant progress in testing principles, methods, technologies, and instruments. The proposal and application of pipeless testing technology with 3 small stage curves measurement methods provide more valuable information while improving the accuracy of desorption gas testing. From the conditional extrapolation method borrowed from coalbed methane to the multi-point measurement constraint fitting method, the shale loss gas measurement method has further freed itself from the dependence on assumed conditions. Based on the principle of non-contact torque transmission method, the air sealing of entire process during residual gas testing has been achieved. The accurate measurement of gas content using the dual 3 stage curves method lays the foundation for the analysis and calculation of gas content structural parameters such as total gas content, free and absorption ratio, and recoverable

收稿日期: 2023-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41927801); 云南省重大专项(202302AF080001); 云南省重点研发计划项目(202303AA080006)

作者简介: 张金川(1964—), 教授, 长期从事非常规天然气地质研究工作。E-mail: zhangjc@cugb.edu.cn

网络首发时间: 2023-10-18 11:21:53 网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3370.P.20231017.1053.002>

coefficient. However, the recoverable gas content of shale is not a simple sum of lost gas and absorbed gas. The application fields of high-precision gas content on-site desorption and analysis are wide, the basic directions for the development of shale gas content on-site desorption and analysis are the systematic acquisition of high-precision analytical data, the prediction and evaluation of multiple parameters of gas content structure, and the practical application of intelligent evaluation technology.

Key words shale gas; gas content; gas-bearing structure; technical progress; development tendency

0 引言

我国页岩气资源丰富, 类型多样, 最近十多年的页岩气产业获得了长足发展和巨大进步, 勘探开发总体技术已经走在世界前列, 成功的页岩气商业化开发在国际上产生了意义非凡的重要影响^[1-2]。

页岩气地质评价与开发实践建立于准确的含气量、含气结构、可采性等参数分析基础之上, 这些参数是页岩气勘探开发工程实践与评价研究中的关键, 是页岩气有利(甜点)区预测、资源评价、储量计算、可采能力分析、开发方案、工程实施、经济评价等评价与决策分析过程中贯穿始终的核心依据^[3-5]。

尽管含气量的获得方法有地质类比、理论计算、测井解释、等温吸附测试、泥浆循环法、气测录井法、保压取心法等多种方法和手段^[6-16], 但它们均主要为间接手段, 导致数据成果假设条件多、分析误差大, 或者成本高昂, 限制了数据的进一步推广应用。现场实验测试能够获得快捷、直观、可信、经济的有效数据, 但由于各测试方法的含气地质模型、测试技术要求、数据分析及处理手段等各不相同^[17-24], 导致相互之间的数据结果难以完整对接或直接对比。由于多种原因, 国内外目前对页岩含气量现场测试和评价的相关思路、方法、技术及仪器设备等各不相同^[25-30], 对含气量现场解析及评价应用研究还很薄弱。

1 页岩含气特点及含气量测试技术发展

页岩气是目前所发现赋存机制最为复杂的天然气藏类型之一^[31], 通过对页岩含气量进行现场测试和解剖分析(现场解析), 可得到解吸气、损失气、残余气, 三者之和与游离气、吸附气及溶解气(通常可忽略不计)之和均为总含气量。将地层中每吨页岩所含的总天然气量折算为标准状态(20℃, 101.325 kPa)下的总体积, 即得页岩含气量(m^3/t)。页岩中的游离气和吸附气先后逸出, 与现场解析过程中的损失气、解吸气及残余气顺序对应(图1)。

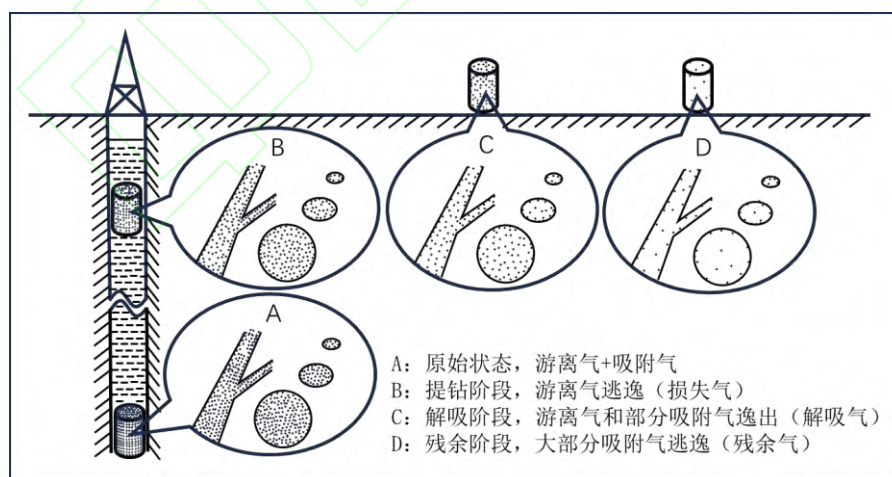


图1 页岩气解析过程与赋存状态关系原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the relationship between shale gas desorption process and occurrence state

最早的含气量直接测量方法见于煤层瓦斯(甲烷)气研究, 是出于对煤炭瓦斯灾害防治的目的对煤样中的瓦斯气进行直接计量。Bertard 等^[32-33]报道了煤层瓦斯气的直接测量方法, 即在常温常压条件下, 采用浮力排水法对煤层所释放的瓦斯气进行收集和计量, 获得自然解吸条件下的含气量。该方

法所需要的装置由两个基础部分所构成，一是样品解吸罐，二是水密封的倒置状集气玻璃量筒，两者之间由软管连接。根据软管与集气量筒的连接方式，可将测试装置分为底部连接、顶部连接及水压平衡的顶部连接 3 种方式。实验时，将测试的样品置于解吸罐中，解吸出来的气体不断进入倒置的集气玻璃量筒中，其气体总和即为（瓦斯气）总解吸气量。

煤层气的解析方法在此基础上演化而来。根据解吸过程分解，煤层的含气总量包括了煤心被装罐之前的损失气、装罐后在有效时间内的解吸气以及残留在煤心中短时间内不易测量的残余气 3 部分。尽管后期的煤层气解吸方法和仪器设备不断发展，但均主要侧重于损失气的推算、解吸气的测量以及残余气的合理获得。其中，损失气量是在钻进过程中（从钻遇煤心开始）、岩心提钻过程中和对煤心处理过程中（煤心装罐密封之前）所逸散掉的天然气，由于直接测量非常困难，故损失气获得方法研究一直是煤层含气量研究中的重点和难点。

对损失气量的计算是在假设条件下通过定量估计的方法完成^[34-36]，即假设煤心样品为圆柱模型、扩散过程中的温度和扩散速率恒定、扩散开始时表面浓度为零、煤层气解吸量与时间平方根具有一定的相关性。通过煤层解吸气计量和扩散速率相结合的方法，可获得煤心的损失气量。该方法后经美国矿业局（USBM）改进和完善，逐渐成为美国煤层气含量测试的操作标准^[37]。

随着研究程度的加深，煤层气解吸就是天然气的扩散这一本质概念被逐渐接受并提出，通过扩散方程进行描述和定量计算煤层气的方法^[38-41]。该方法假设天然气吸附达到饱和状态且扩散系数为一常量，将煤心提至井深一半的时刻设为解吸起始点。利用时间平方根与解吸气量之间的线性关系，有条件地推算出从起始时间点开始至岩心装罐密封时的天然气损失量。该方法在应用时存在较多的假设条件，譬如，从起始时间点到装罐密封时间不能超过 10 h、采用不同钻井循环介质（空气、泡沫、清水或泥浆）的起始点起算时间各有不同，等等。尽管该方法所获损失气结果为间接计算且条件误差较大，但目前仍然是损失气获取最常用的方法。

后来发展出来的 Smith-Willams 法在此基础上进行了改进^[42-44]。该方法认为，煤心边界的煤层气浓度可因时间不同而发生变化，以此为据提出了煤层气的体积修正系数、损失气体积与提钻时间之间的关系，从而可以通过计算获得更为合理的损失气量。后期研究人员认为，大气压力、温度条件的记录和恢复有助于获得更准确的损失气量数据，在此方法基础上提出了对应的测试条件和方法改进，如按照扩散方程对解吸数据进行拟合等^[45]。一般认为，USBM 法目前仍然是损失气量获得的最好方法^[46-48]。

由于 USBM 直接法和 Smith-Willams 法推算煤层气损失量时均存在各自的不足，研究人员提出了多种曲线拟合法填补以上方法中的理论漏洞。该方法要求符合以下 4 个假定条件：（1）煤心中的煤层气解吸过程可以用扩散方程描述；（2）提钻时煤心中的天然气开始解吸；（3）提钻过程中泥浆作用在煤心上的压力呈线性递减；（4）煤层气解吸速率及损失气量可以借用空气介质中的解吸数据进行拟合。该方法目前已被部分采用^[49]。

煤层解析气含量的测定方法在 20 世纪 80 年代初被引入我国，研究初期主要是针对煤心瓦斯气的解吸规律进行分析，建立了我国高瓦斯煤层气的压力与埋深关系并据此进行损失气量推算^[50]。随后，研究人员探讨了利用解吸法估算瓦斯气损失量的方法，分析了煤心瓦斯气解吸机理，提出了适用于我国的煤层解吸气计算公式^[51]。

从 1984（MT/T77-84）年起，我国陆续推出了一系列煤层含气量测试技术标准，如 MT/T77-94、GB/T19559-2004、AQ1046-2007、GB/T19559-2008、GB/T23249-2009、GB/T19963-2011、NB/T10018-2015 和 GB/T19559-2021 等^[52-55]，不断将我国煤层含气量测试水平和能力推向更高更强。

以上方法以吸附含气性变化规律为理论基础，满足以吸附原理为基础的损失气及煤层含气量计算要求。页岩含气与煤层含气具有共同的吸附特征，在页岩含气性分析和含气量解析过程中就自然而然地沿袭了煤层气方法。较之煤层气，页岩中的总含气量较小、游离气含量占比较大，两者之间的解析气特点和规律存在较大差异。

页岩在矿物组成、有机质类型和丰度、孔缝结构、地层流体、含气性及可采性等方面均与煤岩存

在较大差异（表 1）。煤层单层厚度较小、地层含水较多，煤层气主要以吸附方式存在而游离气相对较少，在天然气的解吸逃逸过程中更服从脱吸附规律，缓慢的甲烷气体解吸过程影响了单井天然气生产能力；页岩分布面积大、连续沉积或单层厚度大，有机质类型多样，储层脆性矿物含量高，可改造程度强，有利于形成大规模开发场景。由于页岩储层致密，总有机碳含量低，总含气量低，吸附态天然气含量占比少，导致现场解析气量少。故在沿用煤层含气量测试方法时，仍然需要进行针对性改进研究。

表1 页岩与煤岩差异性比较
Table 1 Difference comparison between shale and coal rock

岩性	沉积环境	单层厚度/m	孔隙度/%	孔隙结构特点	总有机碳含量/%	有机质类型	含气量 (m ³ ·t ⁻¹)	游吸比	单井产气量 (m ³ ·d ⁻¹)	可采率/%	主要伴生产物
煤岩	潮坪、潟湖、三角洲等	<10	2~8	微裂缝	≤80	III型	10~30	0.11~9	1000~40000	10~60 平均 25	氢气、氫气、氮气、二氧化碳及页岩等
富有机质页岩	陆棚、深湖-半深湖、潮坪、潟湖、三角洲等	10~200	1~5	有机孔	≤20	I、II、III型	2~10	0.25~4	1000~500000	10~30 平均 20	氢气、氫气、氮气、二氧化碳及页岩油等

2 含气量测试技术进展

2.1 解吸气

与煤岩气测试一样，页岩含气量的现场解析也包括了损失气、解吸气和残余气三部分。最初的页岩含气量解吸是直接借用煤层气测量的排水法方法和仪器，该方法至今仍然在被大量使用。由于页岩总含气量及解吸气量普遍低于煤层，对解吸气测量精度、方法和技术提出了更高要求。从 2009 年开始，我国对页岩气解析的现场测量方法和仪器进行了针对性发展，目前呈现出百花齐放态势。

解吸气测量的目的是在规定的温度和压力（目前多为室温和常压）条件下，在特定的时间段内完成对解吸气和残余气含量的测量和记录，获得解吸气量并由此计算损失气等其他参数。页岩含气量解吸仪器一般均由恒温控制、解吸罐、计量装置及其他部件所构成。测量时，首先根据地层温度情况，采用水浴（室温~100℃）、油浴（≥100℃）、辐射电加热（≥室温）等方式，控制恒温箱内的温度并使其稳定保持与岩心埋藏深度对应的地层温度。将需要测定解吸气含量的岩心尽快装入解吸罐，使用饱和盐水（以减小甲烷气体在水中的溶解）、石英砂或者其他辅料填满剩余空间以排除罐内剩余的空气，密封后置入恒温箱。根据页岩气解吸速度，以不同时间间隔记录总气量变化，在得到总解吸气量的同时获得解吸气与时间变化的关系。归纳含气量解吸方法，目前使用比较多的方法主要是排水法、毛细管法、流量计法等类型。

气体浮力排水法源自瓦斯气和煤层气测量的经典方法并一直延续至今，在页岩气现场解析过程中也被广泛采用（图 2）。仪器构成主要包括恒温箱、解吸罐、集气量筒及连接软管等。从解吸罐中逸出的甲烷气体沿连接软管进入被水密封的倒置状集气玻璃量筒中，气体在浮力作用下向上运移，把集气量筒中的水排开而聚集在集气量筒的顶部，对该部分气体进行计量即得解吸气量。

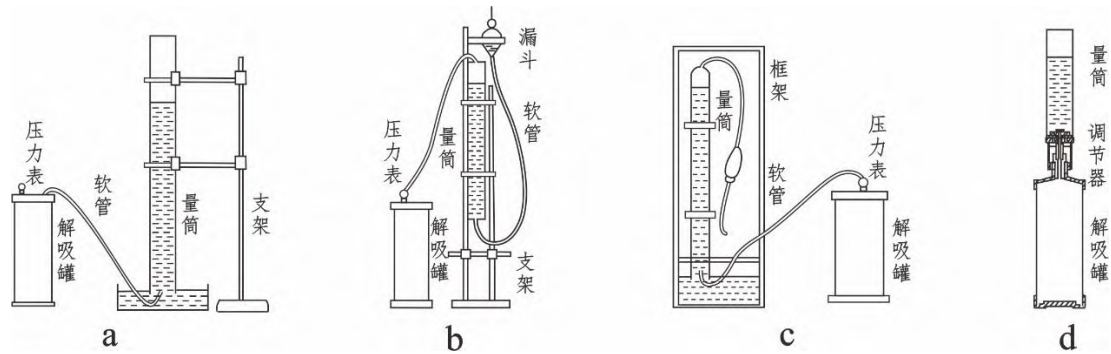
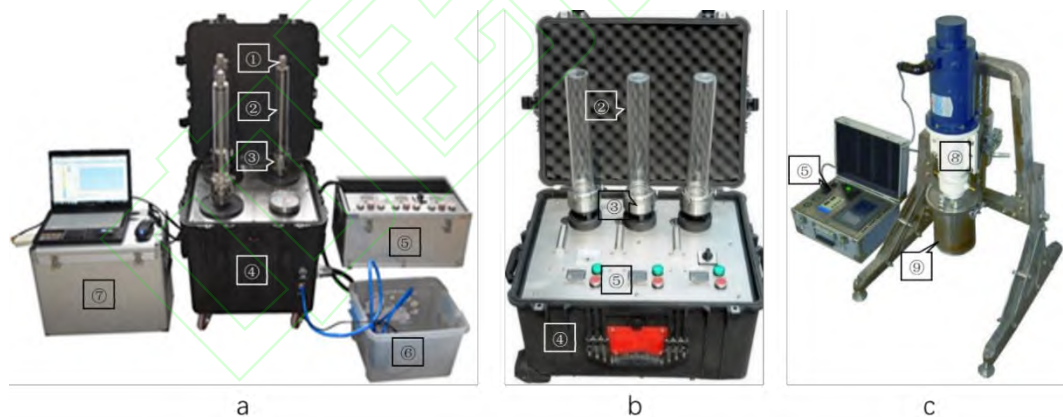


图2 浮力排水法现场解析仪
(a 据[32]修改; b 据[55]修改; c 据[59]修改)

Fig.2 Buoyancy drainage method on-site desorption instrument(a modified after [32]; b modified after [55]; c modified after [59])

毛细管法是采用无管化原理开发设计的一种新式测量方法和技术^[56-63]，其最大特点是摒弃了样品罐和集气量筒之间的软管连接，实现了两者之间的直接对接，避免了空气残存和气体空载，提高了测试精准度。它在保持排水法原有测试要求和优势基础上，根据气水之间的表面张力以及由此产生的毛细管力作用原理，通过调节压力平衡调节器（限流盘）中水流通道的直径大小，维持集气量筒中水的重力与大气压力平衡。当解吸罐中的岩样无气体解吸时，倒置状集气量筒中的水保持稳定。当气体从页岩样品中解吸出来时，将通过压力平衡调节器直接进入集气量筒并在其顶部聚集，增加了量筒中的压力并使等量的水通过压力平衡调节器而排出，绝对值非常小的毛细管压力决定了仪器具有异常高的灵敏度，进一步保证了测试结果的精准度。通过保持水的重力与大气压力、毛细管力之间的关系平衡，精确控制集气量筒中的气水置换，实现样品解吸罐与集气量筒之间的直接对接，满足测试仪器的无管化连接和高精度测试要求。仪器主要由恒温箱、解吸罐、压力平衡调节器（限流盘）、集气量筒等部分所构成（图3）。



A—无管化解析仪；B—三点关联/多点约束法损失气测量仪；C—搅拌式球磨粉碎法残余气测量仪。①自动记录探头；②集气量筒；③压力平衡调节器；④内置解吸罐或样品腔的恒温箱；⑤操控箱；⑥自动补水；⑦现场计算与材料箱；⑧非接触式扭矩传递装置；⑨带加热功能的粉碎罐。

图3 无管化含气量现场解吸系列设备
Fig.3 Pipeless gas content on-site desorption series equipment

流量计测量法是依据卡门旋涡原理，对封闭管道内的流体流量进行测量，可以获得解吸气量与时间变化关系曲线。测量仪器主要由样品解吸罐、气体干燥装置（去除水蒸气）和流量计所组成。流量计有质量流量计和体积流量计之分，又可分为机械计量和电子计量等方式。

除此之外，尚有许多其他方法也可用于含气量现场解析。譬如压力传感法、离子火检法等。前者主要利用解吸气含量与气体压力之间关系，使用气体压力测量方法计算页岩气含量。仪器主要由恒温

箱、解吸罐、气水分离装置及压力传感器等部件所组成；后者的基本原理是对来自解吸罐中的气体进行（氢）火焰离子化检测，在得到解吸气成分参数的同时，获得体积参数变化与时间关系。仪器主要由恒温箱、解吸罐、（氢）离子火焰传感器和监测器等部件所构成。

对于解吸气量的测量和记录，最初只是为了获得总解吸气量而不关注解吸气量与时间变化之间的关系。随后由于计算损失气量的目的，逐渐完善了累积解吸气量与解吸时间的关系记录，得到了累积解吸气量随时间变化而单调增的抛物线状曲线。累积解吸气量与时间变化关系曲线的形态及数值大小，可以提供除损失气量以外的更多含气性信息，包括页岩气解吸速度、游离气量或吸附气量占比、可采能力等，但对这些蕴含信息的挖掘，需要在甲烷气解吸机理分析的基础上对累积解吸气量随时间的变化关系进行解析。

在解析环境（特别是压力）确定的情况下，页岩的解吸气量与温度存在着密切关系。在较低的温度条件下，解吸气中的游离气占比较大，温度越高，页岩中解吸出来的吸附气占比越大。当页岩岩心被提至地表时，环境压力在短时间内急剧下降，页岩压力得到释放，局部微裂缝张开并形成甲烷气体逃逸通道。同时，页岩内被高压封存的甲烷气体快速膨胀，其中的游离态气体首先沿着微裂缝通道逸散，页岩内的气体压力降低，导致吸附态甲烷逐渐解吸。当含气量较高且游离气量占比较大时，页岩在常温条件下即可解吸或释放大量的甲烷气体，且气体排出的速度较快，表现为累积解吸气量在短时间内得到快速增加。若页岩含气量较低或吸附气量占比较大，则常温条件下的解吸气量轻微或者没有。继续升高温度，甲烷气体进一步释放，更多的吸附气得到脱附而逸出，此时解吸出来的甲烷气体随吸附气的占比变化而变化。如果将解吸气量与时间变化关系进行分解，对单调增的抛物线形变化曲线进行细化，分别在常温、页岩地层温度及更高温度条件下完成分步解吸，则可得页岩气解吸过程中的三段式含气量变化曲线（小三段含气变化曲线），解析可得不同温度条件下的解吸气量变化特点。其中，常温条件下的解吸气变化更多地反映为游离气特点，地层温度条件下的解吸气变化更多地反映为可采性特点，高温条件下的解吸气量更多地反映为吸附气特点。

小三段式现场解吸需要满足以下条件：（1）每一个温度段的样品解吸要求连续进行，中间不出现中断或者停滞；（2）在连续解吸过程中，每一阶段的解吸温度保持稳定，不出现温度忽高忽低现象，前一阶段的解吸温度不得高于后一阶段的温度；（3）每一阶段的解吸时间随解吸气量大小而定，当累计解吸气量变化曲线接近于水平状态时，终止该温度段的解吸而进入下一温度段，直至解吸结束。

采用小三段式解吸曲线变化，有益于对游吸比、可采系数等参数进行预测计算。为了能够进行统一比较，需要对小三段式解吸曲线的生成条件进行限制和约定，建议在 20℃（标准温度）条件下完成第一阶段解吸，在地层温度条件下完成第二阶段解吸，在 100℃条件下完成第三阶段解吸。

2.2 损失气

损失气通常被理解为岩样被封入解吸罐之前所逸散的气体，时间可追溯至钻头钻遇页岩或对页岩地层压力产生影响时。页岩损失气受许多因素影响，目前均主要采用改进的 Bertard 方法（USBM 法）进行计算^[64-65]，即根据损失时间及累计解吸气量变化特点，在解吸气量与对应的时间（平方根）变化关系曲线图上，选择初始解吸段较为平直的部分进行回推计算获得。在假设页岩解吸初期时的解吸气量与时间平方根成正比条件下，将拟合曲线反向延伸至甲烷气体开始逸散时的起始时间（线性拟合法），与此时间相对应的含气量截距即为损失气量。除线性拟合法外，对页岩损失气的计算也可以采用多项式非线性拟合等其他方法，从而得到不同的计算结果。

页岩储层结构和含气结构等特点明显有别于煤岩。页岩的岩性变化更大，总含气量更低，游离气量占比更大，岩心的提钻时间更长，各种解吸设备的升温幅度和速度（控制气体解吸速度）变化更大，将煤心损失气量常用计算方法用于页岩岩心，其中的计算方法和参数等需要针对性修正或改进。

在页岩损失气计算过程中，对页岩气解吸起始时间的确定，取决于页岩气开始解吸时的压力平衡条件，即当页岩气的脱吸附压力差大于等于毛细管压力和水（泥浆）柱压力之和时，甲烷气体开始解吸，此时的提钻深度及对应时间即为解吸起始时间。沿用煤层气方法，对页岩损失气计算起始时间的

确定通常采用经验估计法。当钻井介质为空气或泡沫时，页岩中的气体将会在钻进过程中直接逸散，起始时间就确定为钻头钻遇页岩的时间；当钻井介质为清水或者泥浆时，将会在细小孔缝中的气水接触界面处产生毛细管力，页岩中甲烷气体的逸散将会受到毛细管力和水柱（泥浆柱）压力的影响而延迟，损失气计算的起始时间需要根据钻井类型、取心深度、提钻方式、泥浆类型和密度变化等进行确定。

页岩损失气量对应于损失时间段内的解吸气总量（含部分游离气），如果能够获得页岩在损失时间段内的解吸气变化规律，则损失气量计算精度有望得到提高。若将同一岩心进行垂向分解而得到不同的子岩心，分别在不同的损失时间段内对不同的子岩心进行解吸测试，则可得该岩心的损失（解吸）气变化规律（三点关联法或多点约束法）。

实际操作过程中，首先使用岩心切割机将页岩岩心进行垂向4等分，随后对其中的第1个子岩心进行解吸。当解吸时间进行到一半（解吸曲线斜率为1）时，开始对第2个子岩心进行解吸，以此类推，直到4个子岩心样品全部解吸完毕为止（至少完成3个）。对比分析不同子岩心的解吸数据，建立解吸数据点与时间关系图，采用多项式非线性拟合方法可得损失气（解吸气）变化规律。以起始解吸时间为约束，辅以参数校正，可得损失气量。

2.3 残余气

为了获得页岩总含气量以进行系统评价和比较分析，页岩解吸过程需要持续进行和连续完成。由于页岩结构致密、解吸缓慢，彻底、完整的解吸过程就需要很长的时间，这就需要对解吸过程进行人为干预以加快解吸。当页岩解吸气量在规定的时间内小于限定的数量（区间解吸速度小于限定值）时，就需要终止解吸过程，对未解吸彻底的岩心实施粉碎、升温等处理以加快解吸进程，得到解析条件下仍然残留在岩心中的气体（残余气）。

残余气主要以吸附方式存在于复杂的微纳米孔隙中，气体数量少，脱吸附难度大，解吸速度慢，是岩心中最难被测出的部分，需要在气密的干燥环境中，将岩心的粉碎、升温、集气等过程连续完成、同步实现，以获得高精度数据。从理论上讲，对页岩残余气量的获得应当是一个从粉碎到升温、再到解吸集气在同一个解吸罐内连续完成的过程，这样能够有效地避免甲烷气体散失或空气混入。但主要由于技术原因，上述要求在实际操作过程中的实现难度很大。

对页岩进行粉碎是残余气测量的常见方法，目前主要有砂轮刮屑、振动破碎、（行星式）旋转研磨、带齿研磨、杆浆球磨等方法，它们各自的方法原理、技术实现、粉碎效率及效果互不相同，各有特点^[66-71]。

杆浆球磨法、精度控温及无管化测量技术的结合有助于实现对残余气的精准测量（全程气密气体含量测量仪及应用其测量岩样剩余气的方法）。其中，杆浆球磨方法所需要的设备体积较小，动力输出强劲，变向和变频旋转、页岩-刚体混合撞击研磨，极大地提高了岩心粉碎效率。特别是采用的磁悬浮式动力传递方式，将来自外部的扭矩动力以无钻孔的非接触方式传递至岩心破碎-研磨罐内部，带动杆浆变向和变频转动，通过直接击打、间接碰撞、相互研磨等方式对岩心实施高效破碎及粉碎。当这一过程结束后，被粉碎的岩心样品粉末也无需移出破碎-研磨罐而直接进行加热，在升温的过程中完成残余气的解吸、气样收集及计量。该方法保证了破碎-研磨罐的气密条件，使岩心的粉碎、升温、计量集气等功能无缝衔接，避免了岩心粉碎过程中的甲烷气体逸散或外部空气进入，使残余气测试过程在同一个密闭系统内连续完成，最大限度地满足残余气测量的连续性条件，实现高精度残余气测量。

2.4 含气结构与可采系数

含气结构是页岩含气性测量及研究中的重要内容。生产过程中，游离气首先被开采出来，随着压力降低，一部分以吸附状态赋存的天然气从页岩固体表面脱附，转化成游离态而流入井筒中被采出。页岩地层中以不同方式存在或不同条件下产出的天然气总量、各自所占比例及相互比值等含气结构参数与页岩地质条件密切相关，特别是气体赋存状态及其占比直接影响了表征页岩气可采出程度的可采率，是页岩气可采性评价、产能结构分析、资源与储量预测的基础。

通过现场解析,可分别获得损失气量、解吸气量、残余气量,它们在本质上均是解吸气的逸出和散失,其在时间轴上的连续变化形成了明显的三个曲线段落(大三段),反映了游离和吸附态气体的占比状态。除了损失、解吸和残余气配比以外,含气结构参数还包括了总含气量、吸附量、游离气量、游吸比、可采系数等参数,也包括了页岩气的成分及其占比、同位素等信息。含气结构不仅反映了页岩气的成分、状态、占比等富集信息,而且也是页岩气富集、溯源、机理及可采性研究的重要线索。

含气量反映了页岩的总含气情况,但并不直接代表页岩中天然气的可采能力、生产能力或单井产量,页岩含气结构来源于现场解析但并不等同于损失气、解吸气、残余气及总含气量之间的简单计算关系。当总含气量高且游吸比大时,无疑构成了最好的开发条件。当总含气量低或者总含气量高但游吸比低时,并不一定能够带来良好的生产效果。但当总含气量不高但游吸比高时,也可以形成良好的开发效果,页岩气与煤层气的关系比较就能很好的说明这一点。主要限于测试分析技术水平约束,目前还没有形成含气结构的系统分析方法和研究思路。

页岩气采收率一直是一个非常重要但很难通过直接方法进行测量而获得的参数,它本质上反映为游离气与总含气量/吸附气关系,尽管理论上的页岩含气量是吸附态、游离态及少量溶解态天然气的总和,但实际上这一概念和方法只能用于理论计算和分析。对于这一参数,目前通常采用各种间接方法进行尽可能合理的估计或估算,可以通过页岩气专家特尔斐、地质条件类比、测井等地球物理解释、动态地质储量计算及历史数据拟合、生产井动态测试及产量递减分析、储采条件计算及数值模拟、等温吸附曲线分析、实验物理模拟以及岩心解吸实验分析等方法予以获取。受多种因素相互影响,采收率不宜由一种方法简单确定。

页岩气的地质可采性不仅取决于总含气量,而且更取决于游吸比、残余气占比等含气结构参数。在以往的现场解析方法中,主要由于测试参数不全、数据精度及可信度不足、计算条件假设不合理等原因,所得结果的参考意义不大。从甲烷气体的赋存状态看,页岩气可分为游离态、吸附态及溶解态,三者页岩中的占比和可采性各不相同。从现场解析和测试过程看,页岩中的甲烷气体可以划分为损失气、解吸气及残余气(大、小三段式解吸曲线,图4、图5)。如果忽略占比较小的溶解气,则游离气、吸附气与损失气、解吸气、残余气之间应当存在着相互联系。现场解析方法能够获得较为准确的页岩气采收率,但其中的损失气和解吸气并不能直接与采收率对应。

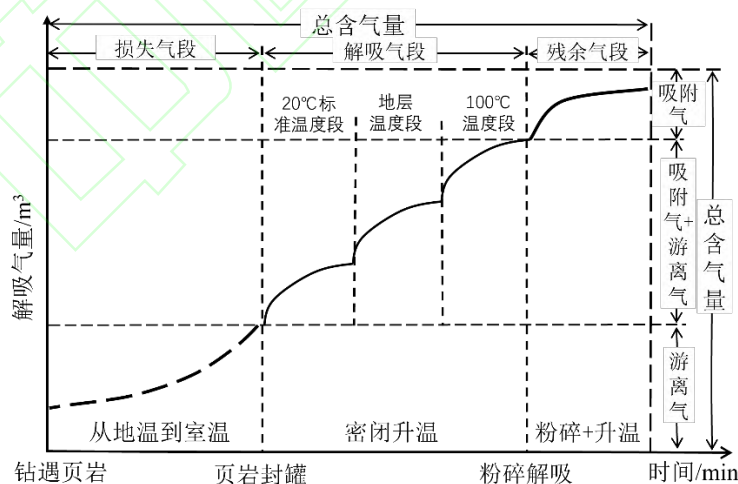


图4 页岩气解吸过程与赋存方式关系
(据文献[2]修改)

Fig.4 Relationship between shale gas desorption process and occurrence state. Modified after [2].

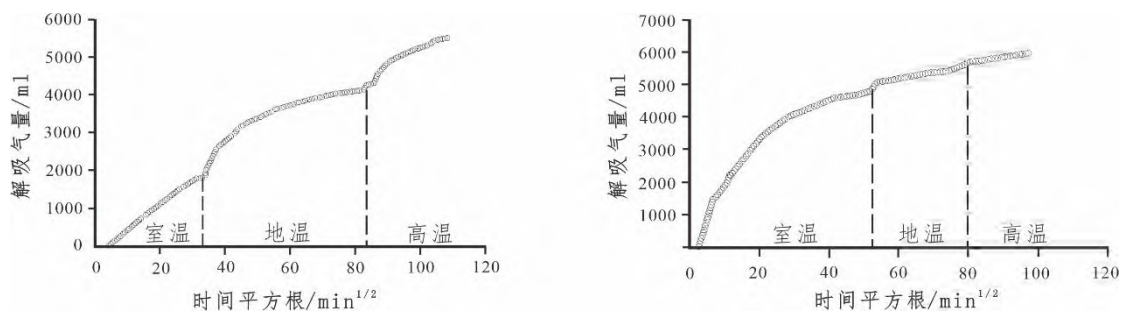


图5 页岩样品小三段式现场解吸曲线示例
Fig.5 Example of 3 small stage on-site desorption curve of shale sample

假设页岩气开发井的井底温度与现场解析温度相同，井底与地面压力完全相同，则损失气与不超过井底温度时的解吸气总和，可视为理论上最终可被采出的页岩气。实际的页岩气生产井难以达到上述要求，这是由于页岩的压裂改造程度有限，致密页岩内部复杂的微纳米孔隙结构在很大程度上阻止了地层内部的压力传递，导致地层中的页岩气解吸需要相当长的时间才能达到与现场解析相对应的效果，这就是测试结果与理论计算结果不相符的主要原因。实际上，页岩气的开采具有明显的经济学属性，当单井产量达不到经济产量界限时就不具有可采价值，尽管此时井筒中仍然有页岩气产出，但也不再考虑继续开采。这就需要有一个根据经济和技术条件而确定的经济产量门槛对页岩气生产进行约束，对应于现场解吸，就需要对应设定一个计算阈值，在此阈值之前的解吸数据视为有效的可采率计算依据。

采收率计算需要准确有效的总含气量和计算阈值之前的总解吸气量（含损失气），而阈值的确定和获取受不断变化的经济、技术等诸多参数影响，需要通过进一步实验测试和统计分析后才能合理确定。为了解决这一问题，可采用可采系数来进行预测研究，而可采系数可以通过三段式解吸变化曲线获得，即由损失气、解吸气、残余气所确定的大三段式解析结果和由常温解吸气、地层温度解吸气、高温解吸气所确定的小三段式解吸结果计算确定。当已知可采系数后，即可根据实际情况变化对应获取实时采收率。

3 页岩含气量现场解析技术发展趋势

从目前发展趋势看，页岩气勘探开发仍将是我国清洁能源发展的重要方向，页岩含气量现场测试也仍将是我国页岩气研究的重要内容^[72]。高精度页岩含气量现场解析方法和技术不仅可应用于页岩气、煤层气、致密砂岩气、水合物及水溶气等非常规天然气领域，而且也可以在地质调查（浅层生物气、水溶氦等地球深部稀有气体、金属矿产蚀变气体等）、地质环境（垃圾制气、CO₂埋藏等）、地质灾害（露天煤矿自燃、浅层页岩气防爆、地震监测等）、地质工程（桩基工程、地下交通、山区隧道等）以及其他领域（矿山开发、食品工程、工业气体检测等）中发挥重要作用。

与类比估计、理论计算、测井解释等间接方法不同，直接测量法是页岩含气量及其相关参数获取的最可靠方法。与密闭取心、保压取心及生产试井相比，现场含气量测试与分析技术极具成本优势。现今的页岩含气量测试方法和技术仍主要沿用煤层气含量解吸方法和技术，测试理念偏重于简捷、快速和廉价，测试理论发展滞后于生产实践，测试方法和技术简单，仪器设计和制造缺乏针对性和系统性，测试功能受限，数据分析的精准度和可信度常不能满足实际需要。页岩含气量测试方法和技术一直在不断进步^[73-75]，其主要发展方向、趋势及技术挑战可以概括为3个主要方面。

3.1 高精度测量是页岩含气量现场测试的重要发展方向

页岩含气量的测定是页岩气成藏机理分析、流体结构判断、工业价值评价等内容研究的重要依据，针对页岩气特点，精准测定页岩含气量、含气结构、可采性参数将对页岩气的分布预测、现场决策、开发评价、工作部署等起到关键性的参考作用。

在实际测试过程中，页岩总含气量可被分解为损失气、解吸气及残余气三者之和，其中任一气量

的不准确都将会直接影响地层总含气量。由于实验原理和方法、仪器设计和制造、使用范围和条件等不同,对含气量的测定仍然存在严重的精度不足或较大的数值偏差等问题。现场测试过程中,缩短样品的入罐时间、稳定仪器工作状态、减少气样中的空气混入、把握高温气体的冷凝效应等,最大限度降低测试误差是高精度含气量测试的基本要求。改变损失气目前主流采用的经验反推计算法为多因素约束的测量法以避免一系列条件假设,提高中深层解吸气测量精度以减少空气污染或水蒸气影响,实现解吸气与残余气连续衔接测量以避免空气污染,围绕损失气、解吸气、残余气开展方法、仪器及技术研究,系统解决页岩含气量测试精度问题,是页岩含气量测试与分析领域的重要发展方向。近年内出现的各种测试新方法和新技术,均是对含气量测量精度提高所做的努力。

3.2 一机多能、多参数测量是页岩含气量现场测试中的重要挑战

测准测全含气量相关数据是现场解析的基本目标。传统的煤层含气量测试理念和方法不宜直接应用于页岩气,以避免含气量测试数据出现较大误差,影响对页岩地层含气量和含气结构的准确测量。在目前的现场测试过程中,解吸气及残余气测试均为“分别进行、独立完成”作业模式,无可避免地产生了数据误差。为测准测全这些参数,就需要配套更多的仪器和设备,为现场含气量的测试工作带来运输、人员、现场空间及能源等方面的浪费。更由于无法采用同一套仪器(样品罐)完成从损失气到残余气的全程测量,导致总含气量计算不能采用将损失气、解吸气及残余气直接相加求和的方法获得,由此所获得的含气结构和可采系数也将产生较大的计算误差。

含气结构是页岩气地质研究中的基础数据,具有明显的地质来源、成因判断、成藏过程、富集机理、保存条件及有利区方向指向意义。探索损失气测量新方法,摸清解吸气变化特点和规律,突破残余气测量中的过程衔接,重点研究变温条件下的解吸气和游吸比,分析不同含气参数之间的量比关系,获得含气结构数据,在一台仪器内完成系统测试,实现同一样品损失气、解吸气及残余气同步测定,提供相同误差系统的测量参数,无疑将会使页岩气的现场解吸在页岩气成藏与分布规律研究和勘探开发生产实践中发挥更大作用,采用一机多能思路向功能一体化方向发展是页岩含气量测定发展的基本走向。

3.3 评价智能化是页岩含气量测定方法发展的基本追求

测量功能的增加、现场人员工作量和工作强度的降低、数据获取的精准、不确定性系统误差的减小、作业综合成本的降低、科技水平的提升、分析处理能力的提高、测试评价结果的现场取得,无一不与智能化分析有关。利用新方法获得新参数,采用新手段处理老数据,借助大数据平台对各种参数进行统计分析、关系研究及关键参数提取,有助于实现页岩含气性自动评价和数据深度挖掘。

现今依靠手工完成的含气量分析往往需要较长的时间,由于数据量的成倍增加、数据类型的多样化、实际测试过程中的多机理交叉变化以及拟合模型多样化,人工处理页岩含气量参数的拟合和分析工作耗时长、工作量大、不确定强、误差大、缺乏程序化标准,仅能够获得非常有限的数据量。将数据采集标准化、信息处理一体化、分析计算规范化、成果输出统一化、分析报告人性化的智能处理技术和方法,增加对测试数据的深度挖掘,提升页岩含气量测的智能化程度是下一步发展的基本追求和趋向。

总之,页岩含气量现场解析测试还面临着许多问题和困难,包括岩屑含气量测试、多组分连续动态测量、高温高压含气量物理模拟测试、温压回溯数值模拟分析、新型仪器研制和开发、含气量人工智能评价平台建设等,均是页岩含气量测试分析领域所面临的重要挑战。

4 结论与建议

(1) 现场解析是页岩含气量数据获取的精准、经济、有效的方法。页岩含气量现场解析方法源自煤层气但又不同于煤层气方法,它因为总含气量低而要求更高的解析精度。对于页岩气勘查开发评价,我们不仅需要测量获得解吸气、残余气、损失气含量,也还需要测量含气结构参数,因为优质的页岩气靶区对象不仅需要总含气量高,同时也要求游吸比高。建议进一步开展系统研究,不断拓展新的思路和方法。

(2) 页岩含气量现场解析方法和仪器设备在近些年内获得了长足发展, 现场解析方法不断推陈出新。其中, 无管化解吸测量、多点约束法损失气获取、全程密封式残余气测量等技术, 提升了含气量测试精度, 小三段式和大三段式含气结构参数计算方法, 扩展了含气量现场解析的数据信息, 拓展了页岩含气量现场测试数据结果的应用范围。建议保持国内各种仪器和设备研制的欣欣向荣局面, 持续挖掘新的测试方法和技术。

(3) 高精度的页岩含气量现场测试具有广泛的应用领域和前景, 对测量数据完整性和精准度的不断追求、对含气结构多信息参数的同步获取、对数据处理分析和预测评价的智能化实现等, 是页岩含气量现场解析技术发展的基本方向。含气量测试理念改变、测试方法和技术革新、测试仪器和设备完善等, 是我们面临的主要挑战。建议加强地质理论、测试方法技术、数据评价预测、智能化分析技术结合, 快速实现技术融合。

参考文献

- [1] 金之钧, 胡宗全, 高波, 等. 川东南地区五峰组-龙马溪组页岩气富集与高产控制因素[J]. 地学前缘, 2016, 23(1): 1-10.
- [2] 张金川, 刘树根, 魏晓亮, 等. 页岩含气量评价方法[J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(1): 28-40.
- [3] 李玉喜, 乔德武, 姜文利, 等. 页岩气含气量和页岩气地质评价综述[J]. 地质通报, 2011, 30(Z1): 308-317.
- [4] 姜志高, 曹海虹, 丁安徐, 等. 基于页岩现场含气量测试结果预测产能的方法[J]. 石油实验地质, 2019, 41(5): 773-778.
- [5] 张金川, 史淼, 王东升, 等. 中国页岩气勘探领域和发展方向[J]. 天然气工业, 2021, 41(8): 69-80.
- [6] 郭琼, 蔡君, 宋庆彬, 等. 基于气测录井的页岩气地层含气量计算方法[J]. 录井工程, 2020, 31(2): 16-20.
- [7] 姚光华, 王晓泉, 杜宏宇, 等. USBM 方法在页岩气含气量测试中的适应性[J]. 石油学报, 2016, 37(6): 802-806+814.
- [8] 薛冰, 张金川, 杨超, 等. 页岩含气量理论图版[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(2): 339-346.
- [9] 左罗, 王玉普, 熊伟, 等. 页岩含气量计算新方法[J]. 石油学报, 2015, 36(4): 469-474+481.
- [10] 张明波. 页岩气含气量测试方法应用研究[J]. 中国煤层气, 2020, 17(3): 45-47+36.
- [11] 董谦, 刘小平, 李武广, 等. 关于页岩含气量确定方法的探讨[J]. 天然气与石油, 2012, 30(5): 34-37+106-107.
- [12] 孙小琴. 地震属性分析技术在彭水区块页岩含气量预测中的应用[J]. 石油地质与工程, 2013, 27(4): 39-41.
- [13] 周尚文, 张介辉, 邹辰, 等. 基于保压取心的页岩含气量测试新方法[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1637-1646.
- [14] 薛晓辉, 曾凡武, 陈磊, 等. 常规取心过程中页岩含气量解吸测定分析及建议[J]. 煤田地质与勘探, 2015, 43(5): 27-30.
- [15] 姚光华, 熊伟, 胥云, 等. 预加压测试页岩含气量新方法[J]. 石油学报, 2017, 38(10): 1189-1193+1199.
- [16] 梁洪彬, 张烈辉, 陈满, 等. 快速评价页岩含气量的新方法[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2020, 42(2): 110-117.
- [17] 邓长生, 张毅, 谢小飞, 等. 延长石油探区延长组页岩总含气量综合预测模型[J]. 新疆石油地质, 2020, 41(3): 269-277.
- [18] 赵金洲, 沈聘, 任岚, 等. 页岩储层不同赋存状态气体含气量定量预测: 以四川盆地焦石坝页岩气田为例[J]. 天然气工业, 2017, 37(4): 27-33.
- [19] 陈超, 屈大鹏, 王明飞, 等. 川东南焦石坝地区海相泥页岩含气量预测方法探讨[J]. 石油物探, 2016, 55(4): 597-605.
- [20] 聂海宽, 边瑞康, 张培先, 等. 川东南地区下古生界页岩储层微观类型与特征及其对含气量的影响[J]. 地学前缘, 2014, 21(4): 331-343.
- [21] 郭少斌, 赵可英. 鄂尔多斯盆地东缘上古生界页岩特征及含气量[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2016, 38(1): 1-9.
- [22] 曾维特, 张金川, 丁文龙, 等. 延长组陆相页岩含气量及其主控因素: 以鄂尔多斯盆地柳坪 171 井为例[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(2): 291-301.
- [23] TANG X, ZHANG J C, DING W L, et al. The reservoir property of the Upper Paleozoic marine continental transitional shale and its gas bearing capacity in the Southeastern Ordos Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2): 147.
- [24] BUSTIN R M, CLARKSON C R. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content[J]. International Journal of Coal Geology, 1998, 38(1/2): 3-26.
- [25] 赵圣贤, 刘永昶, 张鉴, 等. 一种页岩原位含气量的定量评价方法[J]. 天然气工业, 2022, 42(10): 97.
- [26] 刘刚, 赵谦平, 高潮, 等. 提高页岩含气量测试中损失气量计算精度的解吸临界时间点法[J]. 天然气工业, 2019, 39(2): 71-75.
- [27] 张晓明, 石万忠, 舒志国, 等. 涪陵地区页岩含气量计算模型及应用[J]. 地球科学, 2017, 42(7): 1157-1168.
- [28] 李东晖, 聂海宽. 一种考虑气藏特征的页岩含气量计算方法: 以四川盆地及其周缘焦页 1 井和彭页 1 井为例[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(6): 1324-1332.
- [29] 游声刚, 郭茜, 耿小焱, 等. 页岩含气量的影响因素分析及含气量测试方法[J]. 中国矿业, 2015, 24(12): 80-85.
- [30] 郭怀志, 潘保芝, 张丽华, 等. 页岩吸附模型及吸附气含气量计算方法进展[J]. 地球物理学进展, 2016, 31(3): 1080-1087.
- [31] 张金川, 金之钧, 袁明生. 页岩气成藏机理和分布[J]. 天然气工业, 2004(7): 15-18+131-132.
- [32] BERTARD C, BRUYET B, GUNTHER J. Determination of desorbable gas concentration of coal (direct method)[C]//International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts. Pergamon: Elsevier, 1970:43-65.
- [33] WAECHTER N B, HAMPTON III G L, SHIPPS J C. Overview of coal and shale gas measurement: field and laboratory procedures[C]//2004 International coalbed methane symposium, Tuscaloosa, Alabama: The University of Alabama, 2004.
- [34] SAGHAFI A, WILLIAMS D J, CARRAS J N. Factors influencing the determination of coal seam gas content and the role of oxidation[C]//Pittsburgh coal conference, Pittsburgh: The University of Pittsburgh, 1998.
- [35] KISSELL F N, MCCULLOCH C M, ELDER C H. The direct method of determining methane content of coalbeds for ventilation design[M]. Michigan: US Department of Interior, Bureau of Mines, 1973.
- [36] XU C, ZHOU S, GUO S. Study on the measurement method of coalbed gas contents[J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science), 2005, 24(2): 106-108.

- [37] MCLENNAN J D, SCHAFFER P S, PRATT T J. A guide to determining coalbed gas content[M]. Chicago, US: Gas Research Institute, 1995, 94(0396): 123.
- [38] YEE D, SEIDLE J P, HANSON W B. Gas sorption on coal and measurement of gas content: Chapter 9[M]// LAW B E, RICE D D. Hydrocarbons from Coal. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists, 1993: 203-218.
- [39] MCCULLOCH C M. Measuring the methane content of bituminous coalbeds[M]. Michigan: Bureau of Mines, 1975.
- [40] CHASE R W. Comparison of methods used for determining the natural gas content of coalbeds from exploratory cores[R]. Marietta, OH, USA: Department of Petroleum Engineering, Marietta College, 1979.
- [41] 刘洪林, 邓泽, 刘德勋, 等. 页岩含气量测试中有关损失气量估算方法[J]. 石油钻采工艺, 2010, 32 (S1): 156-158.
- [42] SMITH D M, WILLIAMS F L. Diffusion models for gas production from coal: determination of diffusion parameters[J]. Fuel, 1984, 63(2): 256-261.
- [43] SMITH D M, WILLIAMS F L. Diffusion models for gas production from coals: application to methane content determination[J]. Fuel, 1984, 63(2): 251-255.
- [44] DIAMOND W P, LASCOLA J C, HYMAN D M. Results of direct-method determination of the gas content of US coalbeds[M]. Michigan: US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1986.
- [45] 田振华, 周尚文, 李俊乾, 等. 基于气体扩散模型的页岩气体散失规律研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2021, 43 (5): 56-65.
- [46] DIAMOND W P, SCHATZEL S J. Measuring the gas content of coal: A review[J]. International Journal of Coal Geology, 1998, 35(1/4): 311-331.
- [47] SHTEPANI E, NOLL L A, ELROD L W, et al. A new regression-based method for accurate measurement of coal and shale gas content[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2010, 13(2): 359-364.
- [48] WILCOX J. Adsorption and fluid transport phenomena in gas shales and their effects on production and storage[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 123: 1.
- [49] WHEELER A. Reaction rates and selectivity in catalyst pores[J]. Advances in Catalysis, 1951, 3: 249-327.
- [50] 于良臣. 煤壁瓦斯泄出规律及其应用[J]. 煤矿安全, 1981 (9): 1-6.
- [51] 范长生, 杨民仓. 解吸法计算瓦斯损失量方法探讨[J]. 中州煤炭, 1994 (4): 24-26.
- [52] 中华人民共和国国家标准 GB/T 23249-2009, 地勘时期煤层瓦斯含量测定方法[S]. 北京, 中国标准出版社.
- [53] 中华人民共和国国家标准 GB/T 19559-2008, 煤层气含量测定方法[S]. 北京, 中国标准出版社.
- [54] 中华人民共和国国家标准 GB/T 33296-2016, 页岩气技术要求和试验方法[S]. 北京, 中国标准出版社.
- [55] 中华人民共和国煤炭行业标准 MT/T 77-94, 煤层气测定方法(解吸法)[S]. 北京, 中国标准出版社.
- [56] 唐颖, 张金川, 刘珠江, 等. 解吸法测量页岩含气量及其方法的改进[J]. 天然气工业, 2011, 31 (10): 108-112+128.
- [57] 邢雅文, 张金川, 冯赫青, 等. 页岩含气量测试方法改进效果分析[J]. 断块油气田, 2015, 22 (5): 579-583.
- [58] 张金川, 魏晓亮, 党伟, 等. 一种气液压力平衡调节器及包括该调节器的排水集气装置[P]. 北京: CN107511192B, 2020-01-03.
- [59] 张金川, 唐颖, 唐玄, 等. 吸附气含量测量仪及其实验方法[P]. 北京: CN101806695B, 2011-10-05.
- [60] 张金川, 薛冰, 唐玄. 一种含气量测量系统及测量方法[P]. 北京: CN105675434B, 2018-10-19.
- [61] 张金川, 薛冰, 唐玄. 全程气密气体含量测量仪及应用其测量岩样剩余气的方法[P]. 北京: CN104914030B, 2018-03-02.
- [62] 张金川, 薛冰, 唐玄. 一种损失气量测定方法及损失气量测定系统[P]. 北京: CN104863579A, 2015-08-26.
- [63] 张金川, 林腊梅, 唐玄, 等. 高精度含气量测试仪[P]. 北京: CN202362223U, 2012-08-01.
- [64] 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等. 页岩含气量现场测试中损失气量的计算方法对比分析[J]. 中国科技论文, 2018, 13 (21): 2453-2460.
- [65] 刘洪林, 邓泽, 刘德勋, 等. 页岩含气量测试中有关损失气量估算方法[J]. 石油钻采工艺, 2010, 32 (S1): 156-158.
- [66] 张群, 杨锡禄. 煤中残余气含量及其影响因素[J]. 煤田地质与勘探, 1999 (5): 26-29.
- [67] 任收麦, 汪双清, 杨仁政, 等. 岩石密闭粉碎残余气测试装置[P]. 北京: CN203894224U, 2014-10-22.
- [68] 邓泽, 宣伟, 李贵中, 等. 煤中残余气含量预测方法研究[C]//中国石油学会石油地质专业委员会, 中国煤炭学会煤层气专业委员会. 煤层气勘探开发理论与技术. 2010年全国煤层气学术研讨会论文集. 北京: 石油工业出版社, 2010: 56-60.
- [69] 李波, 赵海桐, 帅琴, 等. 一种页岩残余气含量测试系统[P]. 武汉: CN104122169B, 2016-04-13.
- [70] 成永军, 李得天, 张涤新, 等. 极高真空校准室内残余气体的成分分析[J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30 (1): 54-59.
- [71] 肖琼, 彭晓华. 用残余气体分析仪测量和计算分压强[J]. 真空电子技术, 2008 (5): 16-17.
- [72] 鲍云杰. 从煤层含气量测定技术发展看页岩含气性评价的发展方向[J]. 石油实验地质, 2014, 36 (6): 762-766.
- [73] 习传学, 孙冲, 方帆, 等. 页岩含气量现场测试技术研究[J]. 石油实验地质, 2018, 40 (1): 25-29.
- [74] 何家欢. 页岩含气量现场自动测试技术[J]. 天然气工业, 2022, 42 (2): 10.
- [75] 李俊乾, 卢双舫, 李文鏢, 等. 基于过程分析法的页岩原位含气性评价[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2021, 43 (5): 42-55.