

# 页岩有机质限域空间内的气水相互作用

张 楚<sup>1,2,3</sup>, 姚艳斌<sup>2,4</sup>, 冯 鹏<sup>4</sup>, 张雨恒<sup>5</sup>

(1. 常州大学 安全科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 中国地质大学 (北京) 煤层气开发利用国家工程研究中心煤储层物性实验室, 北京 100083; 3. 中国矿业大学 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221008; 4. 中国地质大学 (北京) 能源学院, 北京 100083; 5. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092)

**摘 要:** 页岩储层中基质-流体之间的复杂相互作用对评估页岩气资源量和开发潜力至关重要。传统研究受限于数学表征模型假设较多的固有劣势, 对不同尺度储集空间内气水吸附行为及其赋存规律的刻画仍不完善, 使得限域空间内的气水相互作用过程和机制尚不明确。鉴于此, 选取 6 组四川盆地海相龙马溪组页岩, 对提取的干酪根开展干燥和含水条件下的甲烷吸附试验, 而后采用分子模拟方法和改进的 Ono-Kondo 模型表征微纳米孔隙中气水吸附行为, 最后探讨微纳米限域空间内气水相互作用机制。结果表明: 干燥条件下甲烷填充吸附行为对总甲烷吸附量起主要贡献, 同时甲烷填充吸附主要发生在微孔中, 甲烷表面吸附则主要在中孔中。在含水条件下, 甲烷的吸附行为会发生显著变化, 原本在干燥条件下以填充吸附为主的样品会转变为以表面吸附为主。水分子以簇状分布堵塞占据微孔空间, 并驱使甲烷至高能含硫位点周围, 从而显著降低甲烷的填充吸附能力; 相比之下, 由于水分子和甲烷吸附位点的差异, 水分子对中孔中甲烷表面吸附行为的影响相对较小。

**关键词:** 页岩有机质; 气水作用; 吸附行为; 限域空间; 分子模拟

中图分类号: P618.13 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2025)05-2581-15

## Gas-water interaction in confined space of shale kerogen

ZHANG Chu<sup>1,2,3</sup>, YAO Yanbin<sup>2,4</sup>, FENG Peng<sup>4</sup>, ZHANG Yuheng<sup>5</sup>

(1. School of Safety Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Coal Reservoir Laboratory of National Engineering Research Center of CBM Development & Utilization, China University of Geosciences-Beijing, Beijing 100083, China; 3. Key Laboratory of Coalbed Methane Resources and Reservoir Formation on Process, Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 4. School of Energy Resource, China University of Geosciences-Beijing, Beijing 100083, China; 5. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Understanding the shale matrix-fluid interactions is crucial for evaluating gas-in-place resources and the gas production potential in shale gas reservoirs. However, due to the assumptions of mathematical characteristic models, the existing research on the characterization of gas-water adsorption behavior and its occurrence patterns in nanopores with different scales is still incomplete, resulting in the mechanism of gas-water interaction in confined spaces still unclear. Methane adsorption experiments on six Longmaxi Formation shale kerogen were carried out under dry and wet conditions. Then, molecular simulation and an improved Ono-Kondo model were used to analyze the methane adsorption behaviors. Finally, the mechanism of gas-water interaction in micro nano confined spaces was discussed. Results show that under dry

收稿日期: 2024-05-28 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0591

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (42125205); 中国矿业大学煤层气资源与成藏教育部重点实验室开放基金资助项目 (2023-006); 常州市科技计划资助项目 (CJ20240057)

作者简介: 张 楚 (1994—), 男, 湖北黄冈人, 讲师, 博士。E-mail: zhangchu@cczu.edu.cn

引用格式: 张楚, 姚艳斌, 冯鹏, 等. 页岩有机质限域空间内的气水相互作用[J]. 煤炭学报, 2025, 50(5): 2581-2595.

ZHANG Chu, YAO Yanbin, FENG Peng, et al. Gas-water interaction in confined space of shale kerogen[J].

Journal of China Coal Society, 2025, 50(5): 2581-2595.



移动阅读

condition, methane adsorbed in the form of pore-filling contributes dominantly to the total methane adsorption amount. Pore-filling adsorption mainly occurs in micropores, while surface adsorption mainly occurs in mesopores. Under wet condition, the adsorption behavior of methane changes significantly. Samples that were originally adsorbed mainly by pore-filling under dry condition were transformed to be absorbed mainly by surface adsorption. The clustered distribution of water molecules drives methane to high-energy sulfur-containing sites by occupying the micropore space, resulting in a significant reduction in the filling adsorption capacity of methane. In contrast, due to the difference in adsorption sites between water molecules and methane, the influence of water molecules on the surface adsorption behavior of methane in mesopores is relatively small.

**Key words:** shale kerogen; gas-water interaction; adsorption behavior; confined space; molecular simulation

## 0 引 言

“十四五”以来,经地质、钻井、压裂、排采四大关键核心技术体系不断创新,我国页岩气产量迅速增长<sup>[1-3]</sup>。2023 年,全国页岩气产量超过 240 亿  $\text{m}^3$ ,同比增长 4.3%,占全年天然气产量的 11.56%<sup>[2,4-5]</sup>。虽然我国海相页岩气勘探开发已进入增储上产阶段,但我国四川盆地地质条件复杂,海相页岩气的保存条件和含气性变化仍具有高度不确定性,甚至出现部分区块含气性和产气量相矛盾的现象<sup>[6]</sup>。在地质勘探上,如何高效释放页岩储层的资源潜力仍然是规模化开发亟需解决的重要问题;在工程开发上,海相页岩气储层大规模缝网压裂通常面临 2 个关键问题:一是部分生产井往往表现出初期产量高、后期衰减快的特点,如何充分挖掘吸附态甲烷的资源潜力是维持稳产的核心问题;二是在页岩高束缚水饱和度的作用下,与产量密切相关的压裂液返排率普遍较低,如何理解储集空间和流体赋存的耦合关系是维持高产的突出问题。可见,页岩气储层中多相流体分布特征和储集空间耦合特性的浅薄认识极大地制约了页岩气藏高效开发<sup>[2,6]</sup>,深入开展气水相互作用及其动态地质效应研究是解决上述问题的关键。

页岩储层作为典型的气-液-固作用系统,多样的物质组成使得页岩气水相互作用更为复杂。页岩中的有机质含量通常不到 10%,但凭借其亲油特性和有机质孔隙的高比表面积,有机质不仅对页岩总甲烷吸附和赋存起主要贡献,还可显著影响气水的运移能力<sup>[7-8]</sup>。因此有机质内气水赋存及相互作用的研究对评估页岩气水相互作用具有关键意义<sup>[9-10]</sup>。

体积法和质量法等温吸附试验被广泛用于甲烷吸附的研究。对于试验测得的吸附等温线,多种数学模型被提出以表征甲烷吸附过程,例如经典的朗格缪尔模型、简化局部密度模型和 DR 模型等<sup>[11-12]</sup>。尽管这些模型在一定程度上提升了我们对甲烷吸附机理的认识<sup>[13]</sup>,但是对于不同孔隙中甲烷以何种吸附行为

为主仍然尚未达成共识。甲烷吸附过程涉及多种吸附行为,如单层吸附和多层吸附等。一些模型分析和模拟研究发现甲烷以单层吸附的形式为主<sup>[14-15]</sup>,而一些研究者通过比较不同的吸附行为对总吸附的贡献后认为甲烷主要以孔隙填充的形式被微孔吸附<sup>[16-17]</sup>。可见,当前对于不同尺度孔隙空间内甲烷以何种吸附形式为主仍存争议。造成当前问题的一个主要原因在于不同研究者所采用的甲烷吸附模型不同。以朗格缪尔和 SLD 模型为例,朗格缪尔模型假设所有甲烷分子都以单层覆盖的形式吸附在一个平坦的、能量均匀的表面上,而 SLD 模型是基于狭缝孔的假设,通过计算流体和流体/表面之间的化学势推导出来的。显然,基于理想化的假设仍然难以揭示甲烷在非均质限域纳米孔中的复杂吸附行为。因此,有必要验证所采用的吸附模型的可靠性,并且需要重新评估限域纳米空间内的气水相互作用特征。

鉴于此,研究以页岩有机质气水赋存及其相互作用为主线,宏观试验表征和微观分子模拟手段并行,刻画干燥和含水条件下的甲烷吸附过程,阐明储集空间和气水耦合关联,揭示气水和页岩有机质作用的微观机理。研究以期深化页岩气地质理论与评价方法,为页岩气高效开发提供理论支撑。

## 1 样品及试验方法

### 1.1 样品采集与基本信息

在四川盆地东部、东北部和南部地区(图 1),共采集 9 套不同露头剖面的志留系龙马溪组页岩,岩性上主要为龙马溪组一段的富有机质黑色和灰黑色页岩,还有部分龙二段的深灰色粉砂质泥页岩。所有采集的岩样均使用密封袋包装并张贴采样点标识,以保证其完整性并且避免运输过程中的可能对样品造成的潜在污染。

对于采集的样品,首先开展成熟度测定和干酪根提取试验。根据 SY/T 5124—2012,采用 Axio 成像仪测量镜质体反射率。由于志留系龙马溪组页岩中缺

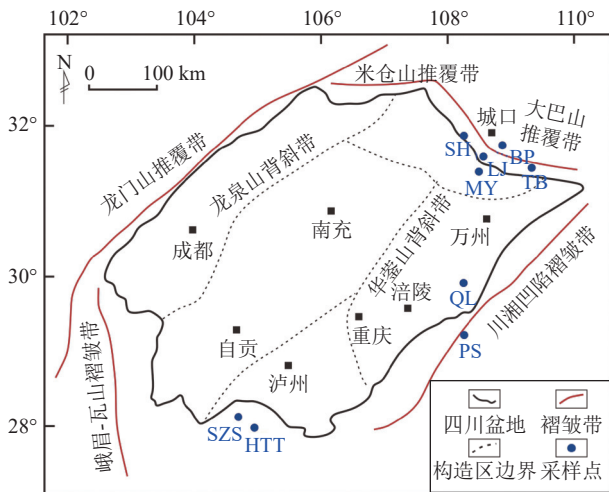


图 1 研究区和采样点分布

Fig.1 Tectonic units and sampling locations in Sichuan Basin

乏镜质质成分,因此采用 JACOB 等<sup>[18]</sup>提出的固体沥青反射率和等效镜质体反射率换算公式计算成熟度。按照 GB/T 19144—2010 开展干酪根分离处理工作。分离程序首先加入质量分数 20% 的 HCl 以及质量分数 20% HCl 和 40% HF 的混合物去除碳酸盐和硅酸盐矿物。用质量分数 20% 的盐酸和锌颗粒去除黄铁矿,然后用氯仿萃取去除固体沥青。需要注意的是,当前的试验方法无法提取出 100% 纯度的干酪根,仍会存在少量如黄铁矿等难以溶蚀的矿物。考虑到本次试验提取的干酪根样品量较少和后续试验的消耗,未对提取的干酪根开展纯度和残余矿物测定,这一点会在未来的研究中进一步完善。采样照片、干酪根的理化性质(成熟度、孔隙体积)等基本信息见表 1,详细的预处理和测试过程在之前的研究中已有报道<sup>[11,18]</sup>。

表 1 系列样品的基本信息

Table 1 Sample information

样品编号	采样位置	成熟度 $R_o$ /%	孔隙体积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	
			微孔	中孔
LJ	城口地区罗江剖面	1.27	0.035	0.082
PS	彭水地区鹿角剖面	1.44	0.007	0.015
BP	城口地区北坪剖面	1.66	0.014	0.163
MY	开州地区满月剖面	2.24	0.031	0.074
TB	城口地区田坝剖面	2.66	0.038	0.299
QL	石柱地区漆辽剖面	2.93	0.061	0.272

注:采用国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的孔隙分类标准。微孔(< 2 nm)和中孔(2~50 nm)体积通过二氧化碳和氮气吸附测试得到。

含水样品源于前期的水蒸汽吸附试验研究。根据 ASTM D1412/D1412M—15 (2015) 标准开展水蒸气吸附试验,在经过脱气除杂处理后,将干燥样品置

于饱和硫酸钾溶液营造的 97% 相对湿度环境下吸附平衡得到。采用水吸附平衡模型,通过毛细凝聚的判定、计算水膜厚度以及吸附层数表征含水样品不同尺度孔隙内的含水比例,详细的样品含水率表征过程和结果可在前期研究中获取<sup>[11]</sup>。系列样品的含水饱和度和不同尺度孔隙内含水比例见表 2。

表 2 含水样品水分布特征

Table 2 Water distribution characteristics of wet samples

样品编号	含水饱和度/%	微孔中含水比例/%	中孔中含水比例/%
LJ	68.08	34.62	55.22
PS	66.65	11.61	77.93
BP	61.29	8.19	77.35
MY	62.59	33.21	56.18
TB	81.65	17.89	53.23
QL	41.15	23.59	58.29

1.2 甲烷吸附试验

甲烷等温吸附试验包括干燥条件下和含水条件下 2 组实验。甲烷等温吸附试验流程参照 GB/T 35210.1—2017《页岩甲烷等温吸附测定方法》和 GB/T 19560—2008《煤的高压等温吸附试验方法》,在 303 K 对系列样品开展体积法甲烷吸附试验。试验前,采集约 10 g 干酪根样品在 110 ℃ 的真空环境中干燥脱气 24 h 以去除杂质,经过泄漏测试和自由空间体积测定后,采用加压—平衡—加压程序在 0~22 MPa 下测定甲烷吸附等温线<sup>[19]</sup>。

对于含水样品,干燥与除气操作不仅会让系列样品中已吸附的水(可动水)丢失,还可能会使得少量不可动水发生运移等行为,从而破坏样品原本的含水条件。为避免该情况的发生,此次甲烷等温吸附试验不对系列含水样品进行抽真空和干燥等流程。在进行完水蒸气吸附试验后便立即对系列含水样品进行甲烷等温吸附试验以保留样品中的水分。含水条件下甲烷吸附同样在 303 K 温度下开展。经过泄漏测试和自由空间体积测定后,采用加压—平衡—加压程序在 0~22 MPa 下测定甲烷吸附等温线。除真空脱气和干燥外,其余操作流程与干燥条件下甲烷吸附试验一致。

1.3 甲烷吸附模型

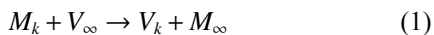
目前研究甲烷吸附等温线常用的模型有 Langmuir 模型、DR 模型等。Langmuir 模型是基于理想均质表面上气体分子的单层吸附的假设,描述吸附质的表面覆盖率,因此并不适用于描述多孔介质中孔径分布特征对气体吸附的影响<sup>[20-21]</sup>; DR 模型是基于孔隙



填充理论提出的吸附势能和吸附层体积函数关系的半经验公式<sup>[22]</sup>; SAKUROVS 等<sup>[23]</sup>在此基础上, 通过用吸附相密度代替饱和蒸汽压力提出了适用于超临界状态下的微孔填充 (SDR) 模型。尽管 SDR 模型已广泛用于页岩中绝对吸附等温线的表征, 但该模型并未区分甲烷的吸附和游离气相 2 种赋存方式。这些现存模型在研究等温吸附线时都存在 2 个主要的问题: ① 一部分模型是通过先假定吸附机理, 而后建立相关模型, 然后采用模型去拟合吸附曲线, 例如朗格缪尔模型。这类模型预先假设吸附机理并根据数据拟合结果再去研究甲烷吸附机理的过程值得商榷; ② 另一个是一些模型的适用性问题, 如局域密度函数 SLD 模型这类, 通过假定吸附空间的形貌而后基于热力学等建立模型, 这类模型的普适性仍需进一步讨论。因此在研究限域空间内甲烷的吸附行为前需建立一个更为准确可靠的吸附模型。

Ono-Kondo(OK) 模型广泛应用于多孔材料的吸附研究中, 在研究页岩和煤中甲烷吸附方面被证明有较好的适用性<sup>[24]</sup>。从原理上来说, OK 模型将吸附剂中的吸附空间划分为网格, 每个网格容纳 1 个吸附质分子, 进而根据热力学统计法推导吸附模型, 故不受吸附层数的限制<sup>[25]</sup>, 既可以描述单层也可以描述多层吸附; 在模型的假设层面上, 未对吸附机理做先行假设; 在吸附过程中, OK 模型不仅考虑了吸附剂和吸附质之间的相互作用, 也纳入了吸附质之间相互作用的考虑。因此研究采用晶格理论的 OK 模型, 并对其进行改进以分析甲烷吸附行为。

在 OK 模型中, 假设吸附系统由含有吸附分子和基质中吸附空间内空位的吸附位点组成。当吸附质分子开始被吸附至空位  $k$  时, 吸附分子在晶格空位上的交换可以表示为



式中:  $M$  为吸附质分子;  $V$  为晶格内的空位空间;  $k$  和  $\infty$  分别为吸附位点和无穷远处以体相形式存在的位点。

在温压不变的情况下, 吸附过程达到平衡时吉布斯自由能的变化为 0, 可以表示为

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i \quad (2)$$

式中:  $\Delta G_i$ 、 $\Delta H_i$  和  $\Delta S_i$  分别为在每一层由于吸附分子的交换带来的吉布斯自由能、焓变和熵变;  $T$  为吸附温度, K。

熵变还可以表示为

$$\Delta S_i = k_B \ln X_{1,i} - k_B \ln X_{2,i} \quad (3)$$

$$\frac{X_{1,i}}{X_0} = X_i(1 - X_b) \quad (4)$$

$$\frac{X_{2,i}}{X_0} = X_b(1 - X_i) \quad (5)$$

式中:  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $X_{1,i}$  为吸附质分子占据吸附相的构型数量和在第  $i$  层空位空间中体相的位置;  $X_{2,i}$  为吸附相为空位处和第  $i$  层的体相吸附质分子的构象数量;  $X_0$  为吸附系统内的总构象数;  $X_i$  和  $X_b$  分别为第  $i$  层中吸附相分子和体相分子的比例。

第  $i$  层占据的比例  $X_i$  和  $X_b$  可以表示为

$$X_i = \frac{\rho_{a,i}}{\rho_{am}} \quad (6)$$

$$X_b = \frac{\rho_b}{\rho_{am}} \quad (7)$$

式中:  $\rho_{a,i}$  为第  $i$  层的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $\rho_{am}$  和  $\rho_b$  分别为每层最大密度和体相的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

通过把式 (4) 和式 (5) 代入到式 (3) 中, 可以将熵变转换为

$$\Delta S_i = k_B \frac{X_i(1 - X_b)}{X_b(1 - X_i)} \quad (8)$$

除吸附层附近的第 1 层外 ( $i \geq 2$ ), 晶格 OK 模型的焓变可以用基于平均场近似的位于相邻层之间分子的相互作用来表示为

$$\Delta H_i = -\varepsilon(Z_1 X_{i+1} + Z_2 X_i + Z_1 X_{i-1} - Z_0 X_b) \quad (9)$$

式中:  $\varepsilon$  为吸附质分子之间的相互作用能, J; 对于立方晶格结构, 体相  $Z_0$ 、单层  $Z_2$  和多层  $Z_1 \left( \frac{Z_0 - Z_2}{2} \right)$  的配位数分别为 6、1 和 4。

考虑到吸附质和吸附剂表面的相互作用  $\varepsilon_s$ , 第 1 层 (吸附层数  $i=1$ ) 吸附质的焓变可以表示为

$$\Delta H_i = -\varepsilon(Z_1 X_{i+1} + Z_2 X_i - Z_0 X_b) - \varepsilon_s \quad (10)$$

基于以上热力学方程, 当甲烷吸附过程处于平衡状态时, 基于平均场近似的晶格模型热力学平衡的经典表达式为

$$\ln \left[ \frac{X_i(1 - X_b)}{X_b(1 - X_i)} \right] + (Z_1 X_2 + Z_2 X_1 - Z_0 X_b) \frac{\varepsilon}{kT} + \frac{\varepsilon_s}{kT} = 0 \quad (11)$$

式 (11) 为第 1 层吸附表达式, 其余吸附层表达式为

$$\ln \left[ \frac{X_i(1 - X_b)}{X_b(1 - X_i)} \right] + (Z_1 X_{i+1} + Z_2 X_i + Z_1 X_{i-1} - Z_0 X_b) \frac{\varepsilon}{kT} = 0 \quad (12)$$

其中,  $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_s}$  的绝对值越大, 表示流体和流体/表面的相互作用越强。

根据 GIBBS<sup>[26]</sup>和 TIAN 等<sup>[27]</sup>, GIBBS 过剩吸附量  $n_{ex}$  可表示为各层甲烷吸附量之和:

$$n_{\text{ex}} = n_0 \sum_{i=1}^n (X_i - X_b) \quad (13)$$

式中:  $n_0$  为单层饱和吸附量;  $n$  为最大吸附层数。

假设每个吸附层的厚度不变, 将式 (6) 和式 (7) 代入到式 (13), 可以将过剩吸附量表示为

$$n_{\text{ex}} = \frac{2n_0\rho_b \left[ 1 - \exp\left(\frac{\varepsilon_s}{kT}\right) \right]}{\frac{\rho_b\rho_{\text{am}}}{\rho_{\text{am}} - \rho_b} + \rho_{\text{am}} \exp\left(\frac{\varepsilon_s}{kT}\right)} \quad (14)$$

## 2 分子模拟分析

### 2.1 大分子结构模型

考虑到构建模型的时间以及后续的模拟成本较高, 且为了凸显所选样品在化学结构上的差异性, 研

究选取成熟度最低的 LJ 样品和成熟度最高的 QL 样品为例, 构建 2 个典型的三维大分子模型开展后续的分子模拟分析 (图 2)。大分子模型构建方法、LJ 和 QL 这 2 个模型结构参数及模型可靠性的验证在前期的研究中已有报道<sup>[12]</sup>。2 个模型的结构参数见表 3。在化学结构方面, 2 个样品的碳骨架均以芳香结构为主。不同点在于, 成熟度较低的 LJ 样品的脂肪结构 (28.31%) 明显大于高成熟度的 QL 样品 (13.69%)。从模型中还可以发现, LJ 的芳香环多以单个苯环和 2×2 萘结构的稠环芳烃为主, 而 QL 主要是 3×3 的蒽结构为主。造成 2 个样品化学结构差异的原因源于多种地质因素, 例如早期沉积环境的物源本源差异、后期成岩过程中的抬升压实和热成熟作用、2 处样品的地质构造差异等。

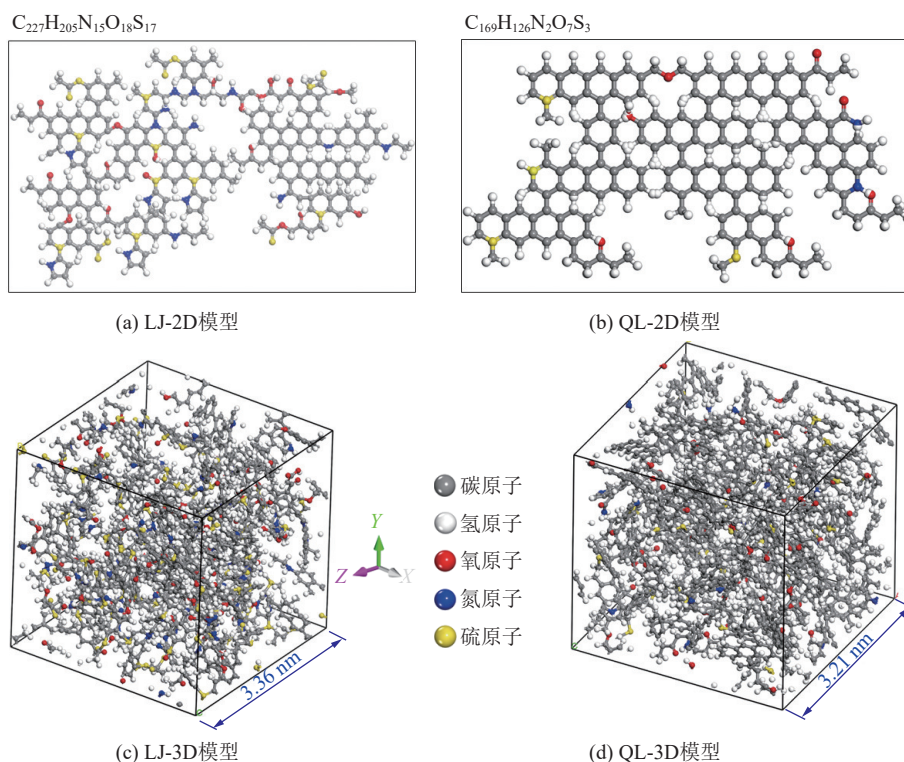


图 2 LJ 和 QL 大分子模型 (模型显示方式为球棍式)

Fig.2 Macromolecular models of LJ and QL (Display style of 3D model: Ball and stick)

### 2.2 模拟过程和细节

采用分子模拟技术探究微纳米孔隙内气水吸附行为。分子模拟在 Materials Studio2017 (MS) 中开展, 模拟过程包括吸附模拟、分子动力学模拟和孔隙模拟 3 部分。

甲烷吸附模拟在 Sorption 模块中采用巨正则蒙特卡罗方法 (GCMC) 进行。模拟压力梯度与甲烷吸附试验设定一致, 采用 Fix Pressure 定压逐点法测定。吸附过程中甲烷分子采用 TraPPE 模型, 模拟的力场类型同样为 Compass II 立场, 其中范德华力相互作用

采用 Atom & Based 方法, 通过 LJ 12-6 势能模型进行描述; 库仑力相互作用根据 Ewald & Group 法描述。每次 GCMC 模拟加载的总生产步数为  $2 \times 10^6$ , 其中平衡步数为  $1 \times 10^6$ , 过程步数为  $1 \times 10^6$ , 取后  $1 \times 10^6$  种构型进行吸附量的统计。需要注意的是, 含水模型中加载的水分子量同样采用 GCMC 方法, 根据水蒸气吸附试验测得的样品的实际水吸附量  $N_w$  为

$$N_w = \frac{V_{\text{RH}}}{1\,000} N_a M_{\text{model}} \quad (15)$$

式中:  $V_{\text{RH}}$  为在一定相对湿度下的水吸附量, mmol/g;

表 3 LJ 和 QL 大分子模型的组成和结构参数  
Table 3 Compositional and structural parameters of LJ and QL models

结构参数	LJ		QL	
	模型数据	试验数据	模型数据	试验数据
密度/(g · cm <sup>-3</sup> )	1.04	0.98	1.20	1.24
H、C原子比	0.903	0.87	0.746	0.58
O、C原子比	0.079	0.093	0.041	0.051
<i>f<sub>a</sub></i> '/%	69.60	64.45	81.66	78.55
<i>f<sub>al</sub></i> '/%	21.10	28.31	13.02	13.69
微孔体积/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	0.035	0.035	0.065	0.061

注：用于密度和原子比对比的试验数据取自文献[10]和[28]。*f<sub>a</sub>*'和*f<sub>al</sub>*'分别为总芳香碳和总脂肪碳相对含量。

*N<sub>a</sub>*为阿伏伽德罗常数，取 6.022×10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>；*M<sub>model</sub>*为模型的质量，10<sup>-24</sup> g。

在得到稳定的甲烷吸附构型后，采用 NPT 分子动力学模拟气水赋存，通过 NPT 动力学模拟得到的径向分布函数 RDF 用以研究气水动态相互作用。NPT 动

力学模拟的总动态时间和时间步长分别为 2 ns 和 1.0 fs。模拟期间采用耦合常数为 0.1 ps 的 Andersen 恒温器来控制 NPT 模拟过程中的温度变化。

对于构建的大分子模型，在 Atom Volume & Surfaces 模块中采用分子探针法检测模型的孔隙结构。其基本原理为将一个固定 Connolly 半径的给定探针分子(如水或二氧化碳分子)随机插入分子模型中，并沿着大分子模型骨架的范德华表面滚动，逐点进行扫描，从而根据骨架表面包裹的空隙来识别孔隙体积。

3 试验结果及分析

3.1 基于试验的甲烷吸附等温线

基于试验测得的甲烷过剩吸附曲线如图 3 所示。根据 IUPAC 的分类，系列样品的甲烷吸附等温线均表现为 I 型吸附曲线特征。以干燥条件下的甲烷吸附曲线特征为例，随着压力的增大，过剩吸附量表现为逐渐增大，并在大约 10 MPa 达到一个最大吸附量，而后开始逐渐减小的趋势。这样的吸附曲线变化模

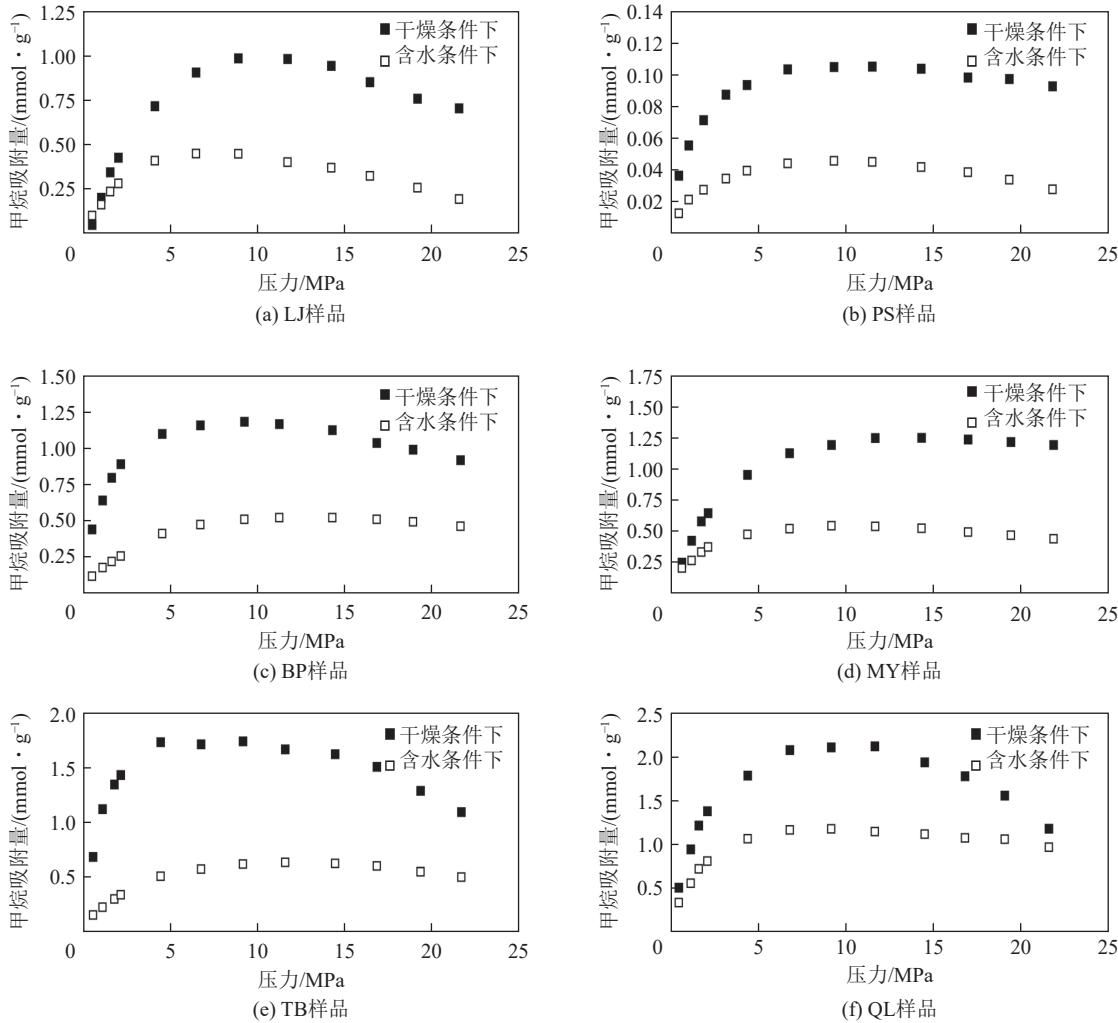


图 3 甲烷等温吸附试验结果  
Fig.3 Adsorption isotherms of the collected samples



式在之前的研究中也广泛报道,并且普遍被认为是由于随着压力的增大,吸附相的体积无法被忽略所导致。此外,与干燥条件对比可以发现,含水条件下的甲烷吸附量均有明显的降低,甲烷最大吸附量的平均降低幅度为 61.34%。

### 3.2 基于模拟的甲烷吸附等温线

图 4 为 LJ 和 QL 样品的过剩吸附试验和模拟曲线对比。可以看到 2 个样品的甲烷吸附模拟曲线和实验测试结果尽管没有完全重合,但是在变化趋势和吸附量的数量级上较为一致。试验和模拟曲线的差异主要源于 3 个方面: ① 在试验的前期预处理上,研究样品很难提取出 100% 的纯干酪根,会存在残余矿物等物质,残余矿物会让试验测得的甲烷吸附量偏大; ② 对于大分子模型而言,很难完全复刻实际干酪根的物理化学性质,这也会导致试验和模拟的甲烷吸附量出现偏差; ③ 从原理上来说,分子模拟是通过统计微观层面每个分子之间相互作用来计算吸附量,即使是单个甲烷分子的吸附也可以被准确地捕捉到;而试验是通过观测宏观压力变化来判断吸附是否达到平衡,

一些吸附性较低的样品需要花费较长的平衡时间才能捕捉到吸附量的变化。基于此,该分子模拟与试验测试的甲烷吸附曲线结果的这一差异是可以被接受的。

## 4 讨 论

### 4.1 甲烷吸附模型的改进和验证

OK 晶格理论是通过假设吸附层为晶格单元进而基于晶格内的吸附位点的热力学统计计算吸附量。这意味着 OK 模型只考虑了甲烷在吸附位点上的吸附行为,即在基质表面上的吸附行为。然而试验和模拟研究早已证实,甲烷不仅可以吸附在基质表面,还可以通过孔隙填充的形式吸附于微纳米孔隙内,甚至也有研究表明甲烷的孔隙填充吸附占总甲烷吸附量的比例最大可达 74%~99%。这说明原始的 OK 模型忽略了甲烷的孔隙填充这一吸附行为。那么针对这一点,可对原 OK 吸附模型进行优化。

根据 SAKUROVS 等<sup>[23]</sup>,甲烷的孔隙填充量可以根据式 (16) 计算:

$$n_{\text{ex}} = n_{\text{f}} \exp \left[ -D \left( \ln \frac{\rho_{\text{a}}}{\rho_{\text{b}}} \right)^2 \right] \left( 1 - \frac{\rho_{\text{a}}}{\rho_{\text{b}}} \right) \quad (16)$$

式中:  $n_{\text{f}}$  为甲烷孔隙填充的最大绝对吸附容量, mmol/g;  $D$  为孔隙结构非均质性参数;  $\rho_{\text{a}}$  为吸附态甲烷的密度, g/cm<sup>3</sup>。

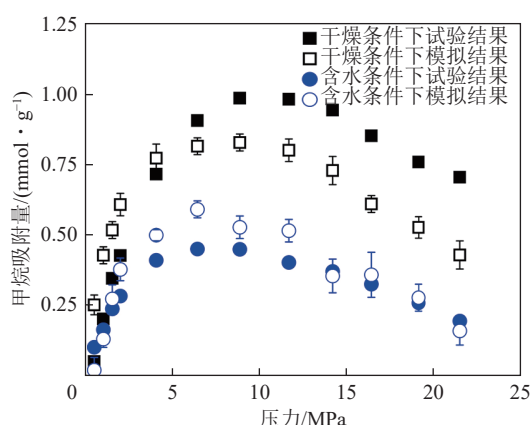
因此,修改后的 OK 模型 (M-OK) 计算的总吸附量可表示为

$$n_{\text{ex}} = \frac{2n_0\rho_{\text{b}} \left[ 1 - \exp \left( \frac{\varepsilon_{\text{s}}}{kT} \right) \right]}{\frac{\rho_{\text{b}}\rho_{\text{am}}}{\rho_{\text{am}} - \rho_{\text{b}}} + \rho_{\text{am}} \exp \left( \frac{\varepsilon_{\text{s}}}{kT} \right)} + n_{\text{f}} \exp \left[ -D \left( \ln \frac{\rho_{\text{a}}}{\rho_{\text{b}}} \right)^2 \right] \left( 1 - \frac{\rho_{\text{a}}}{\rho_{\text{b}}} \right) \quad (17)$$

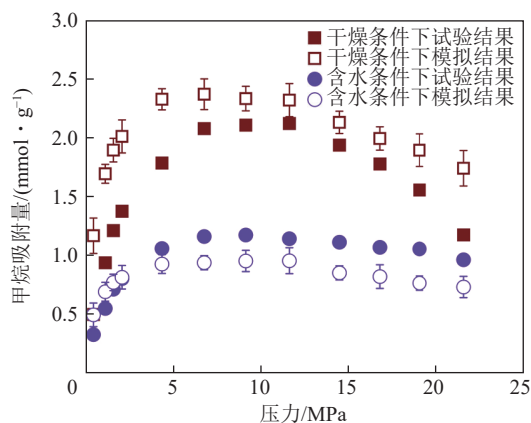
式中: 加号前部第 1 项描述甲烷在基质表面的吸附行为; 加号后部第 2 项描述甲烷以孔隙填充形式的吸附行为。

基于 M-OK 模型,采用最小二乘法拟合吸附等温线,可得到甲烷表面/孔隙填充吸附的最大绝对吸附量  $n_0/n_{\text{f}}$  和吸附相密度。拟合的过剩吸附曲线结果如图 5 所示。系列样品的过剩吸附量的拟合效果较好,拟合优度均大于 0.97。

为了评价 M-OK 模型的拟合效果,将 M-OK 模型的拟合结果与原 OK 模型和目前应用最广泛的 Langmuir 模型的拟合结果进行了比较 (表 4)。从拟合参数来看,均表现为 Langmuir 模型最大,原 OK 模型次之,



(a) LJ样品试验和模拟的甲烷吸附曲线对比



(b) QL样品试验和模拟的甲烷吸附曲线对比

图 4 LJ 和 QL 的试验和模拟甲烷吸附曲线对比

Fig.4 Comparison of simulated and experimental adsorption isotherms of LJ and QL

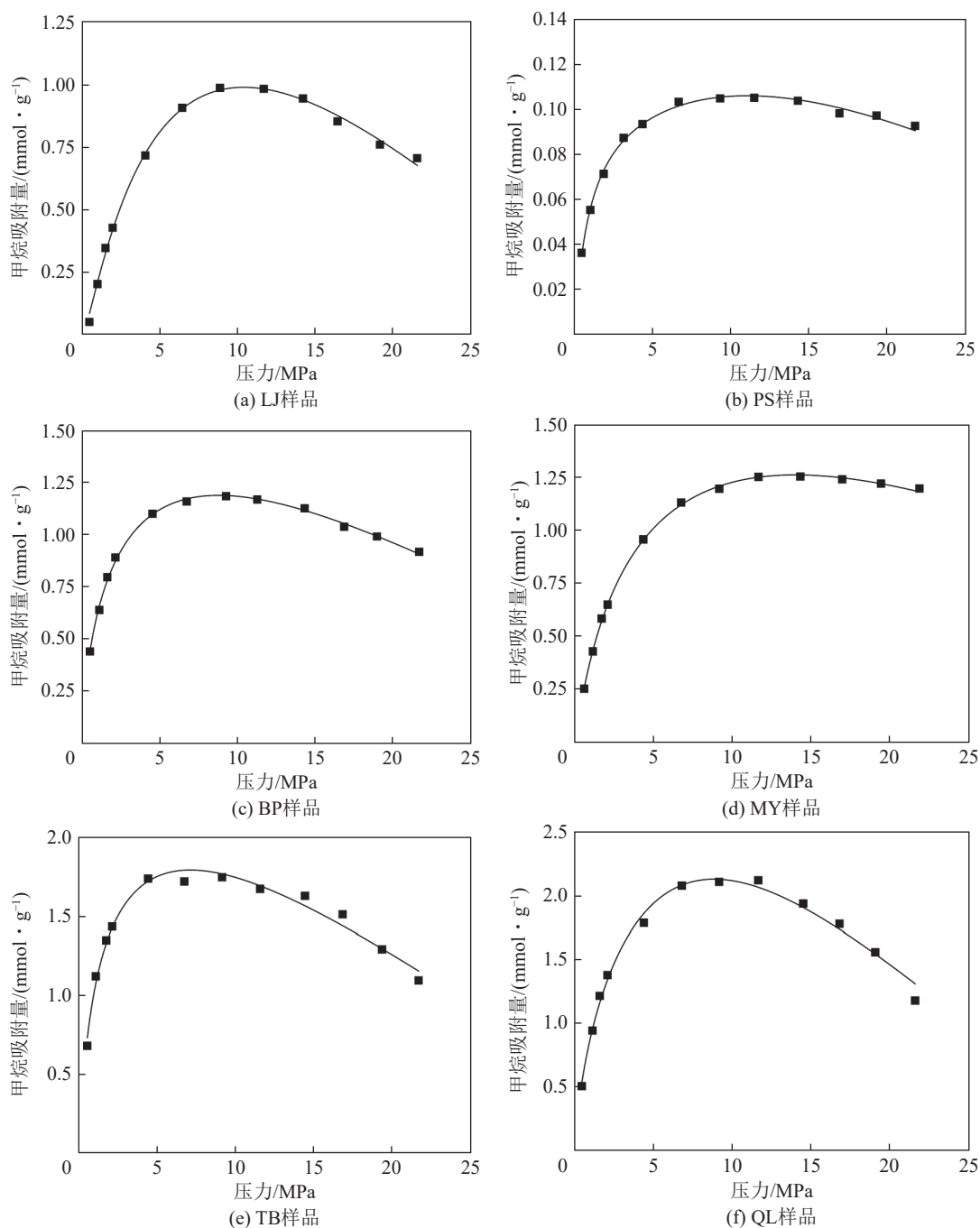


图 5 基于 M-OK 模型的甲烷吸附曲线拟合

Fig.5 Fitting results of the M-OK model for the selected samples.

M-OK 模型最小的特征。并且在吸附相密度上可以发现,原 OK 模型和 Langmuir 模型拟合的甲烷吸附相密度  $\rho_a$  都大于用 M-OK 模型拟合得到的吸附相密度  $\rho_a$ 。尤其在 PS 和 MY 样品中,原 OK 模型和 Langmuir 模型拟合得到的吸附相密度甚至大于液态甲烷密度  $0.423 \text{ g/cm}^3$ ,这种拟合得到的过大的甲烷吸附相密度往往会在过剩吸附等温线和绝对吸附等温线的转换过程中产生较大偏差。这也证明与原 OK 模型和 Langmuir 模型相比, M-OK 模型更适用于拟合甲烷的过剩吸附曲线。

为进一步定量评价 M-OK 模型拟合优度,采用 4 个统计参数独立计算拟合曲线的误差(式(18)—式(21)):标准估计误差 ( $E_{SE}$ )、最小残差平方和 ( $S_{RS}$ )、相对误差绝对值 ( $E_{AR}$ ) 和卡方分析 ( $\chi^2$ )。计算的曲线误差参数值越小,则说明拟合效果越好。

$$E_{SE} = \sqrt{\frac{\sum (m_E - m_F)^2}{N}} \quad (18)$$

$$S_{RS} = \sum (m_E - m_F)^2 \quad (19)$$



表 4 不同吸附模型拟合参数  
Table 4 Fitting parameters of different adsorption models

吸附模型	拟合参数	样品编号					
		LJ	PS	BP	MY	TB	QL
M-OK	$n_0/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.26	0.057	0.39	0.21	0.42	0.64
	$n_f/(\text{mmo} \cdot \text{g}^{-1})$	1.68	0.08	1.11	1.60	1.79	2.29
	$\rho_a/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.21	0.39	0.33	0.40	0.23	0.19
OK	$n_0/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	1.54	0.07	0.82	0.99	1.31	2.12
	$\rho_{mc}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.20	0.54	0.35	0.48	0.27	0.21
Langmuir	$V_L/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	3.08	0.14	1.65	1.99	2.61	4.23
	$P_L/\text{MPa}$	11.65	1.47	1.62	4.19	1.52	4.06
	$\rho_a/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.21	0.54	0.35	0.48	0.26	0.22

$$E_{AR} = \sum \left| \frac{m_E - m_F}{m_E} \right| \quad (20)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(m_E - m_F)^2}{m_E} \quad (21)$$

式中:  $m_E$  和  $m_F$  分别为试验数据和模型数据;  $N$  为总的  
数据点。

从图 6 可以发现, M-OK 模型拟合结果的 4 个误差  
评价参数在数值上普遍低于原 OK 模型和 Lang-

muir 模型, 这表明了 M-OK 模型更适合于甲烷过剩吸  
附曲线的拟合。

#### 4.2 干燥条件下甲烷吸附行为分析

基于式 (17) 可以分别对甲烷的表面吸附和孔隙  
填充吸附行为进行量化分析。如图 7 所示, 根据曲线  
的形态和吸附量可以发现, 除 PS 样品外, 其余样品均  
为孔隙填充吸附对总甲烷吸附量的贡献最大。

通过对比系列样品的孔隙发育情况可以发现, PS

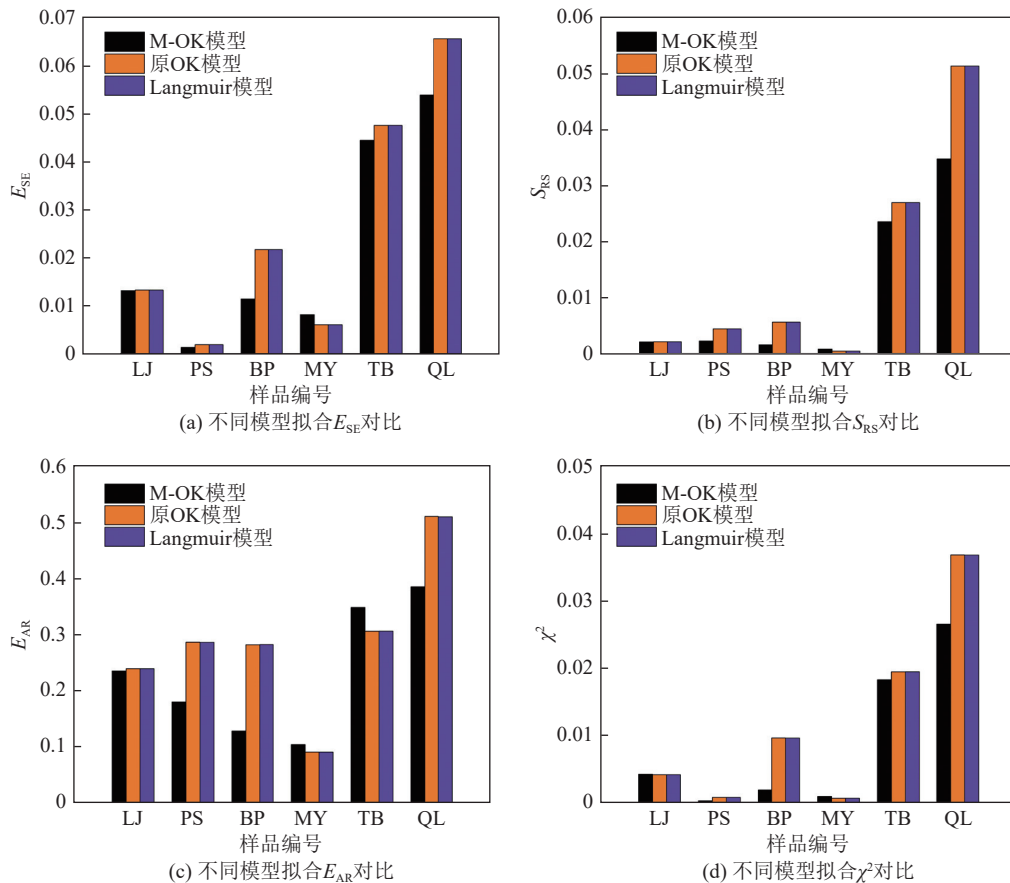


图 6 不同模型拟合结果误差参数的比较

Fig.6 Comparison of error parameters of fitting results

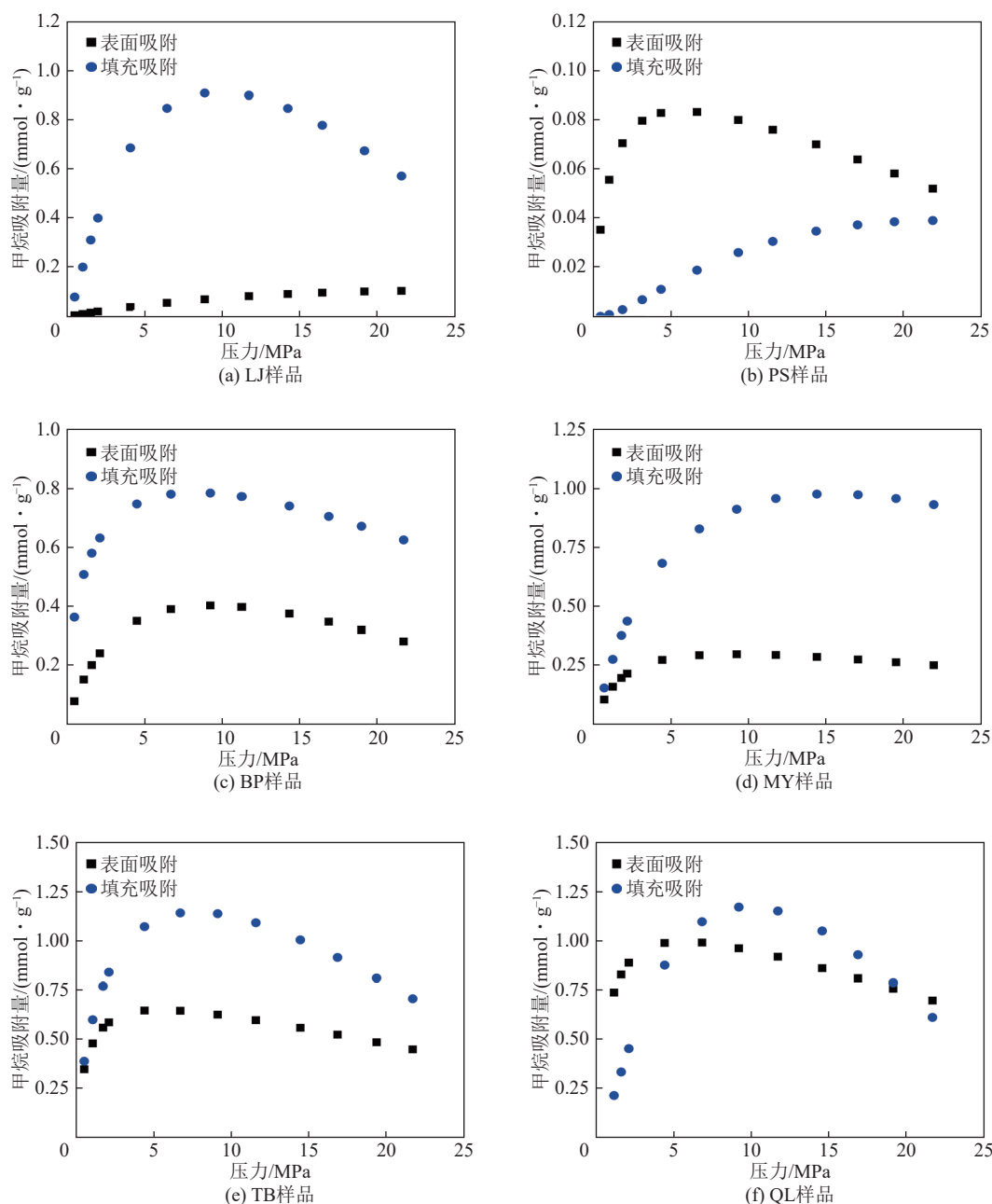


图7 干燥条件下甲烷吸附行为表征

Fig.7 Adsorption curves of the surface component and pore-filling component under dry condition

样品的孔体积明显小于其余样品。这说明甲烷吸附行为的差异或许与孔隙发育情况有关。图8为吸附行为和孔隙体积关系。填充吸附能力随微孔体积增大而增大,而表面吸附能力则与中孔体积表现出正相关性。这意味着甲烷的填充吸附行为主要和微孔发育有关,表面吸附行为则是主要和中孔发育情况有关。

基于动力学模拟进一步分析甲烷的微观吸附行为。图9为LJ和QL的甲烷吸附平衡构型。为了使纳米孔隙中的甲烷分布更为清楚了,此处将模型的本构骨架结构隐去。可以看到在LJ中,甲烷主要以填充聚集的形式被吸附(图9b—图9d)。而在QL中,甲烷表现为2种分布方式:大多数甲烷分子以聚集态

分布(图9e—图9g),其余甲烷分子以层状表面吸附的形式分布(图9h)。这表明了微观模拟分析和基于M-OK模型的定量分析结果相一致。

#### 4.3 含水条件下甲烷吸附行为分析

基于M-OK模型表征得到的含水条件下甲烷表面吸附和填充吸附曲线如图10所示。与干燥条件下甲烷吸附行为曲线相比,原本以甲烷填充吸附行为为主的样品因水的存在转变为以表面吸附为主。这表明水的存在极大的影响了甲烷的吸附行为,并且主要不利于甲烷的填充吸附能力。

从甲烷的吸附构型图也可以发现,大多数孔隙被水分子占据,含水条件下吸附的甲烷分子数明显减少

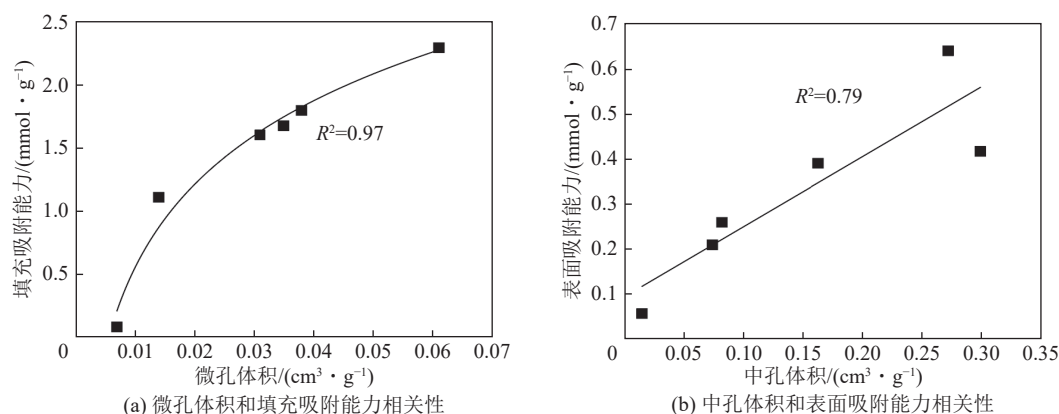


图8 中/微孔体积和甲烷表面/填充吸附行为的关系

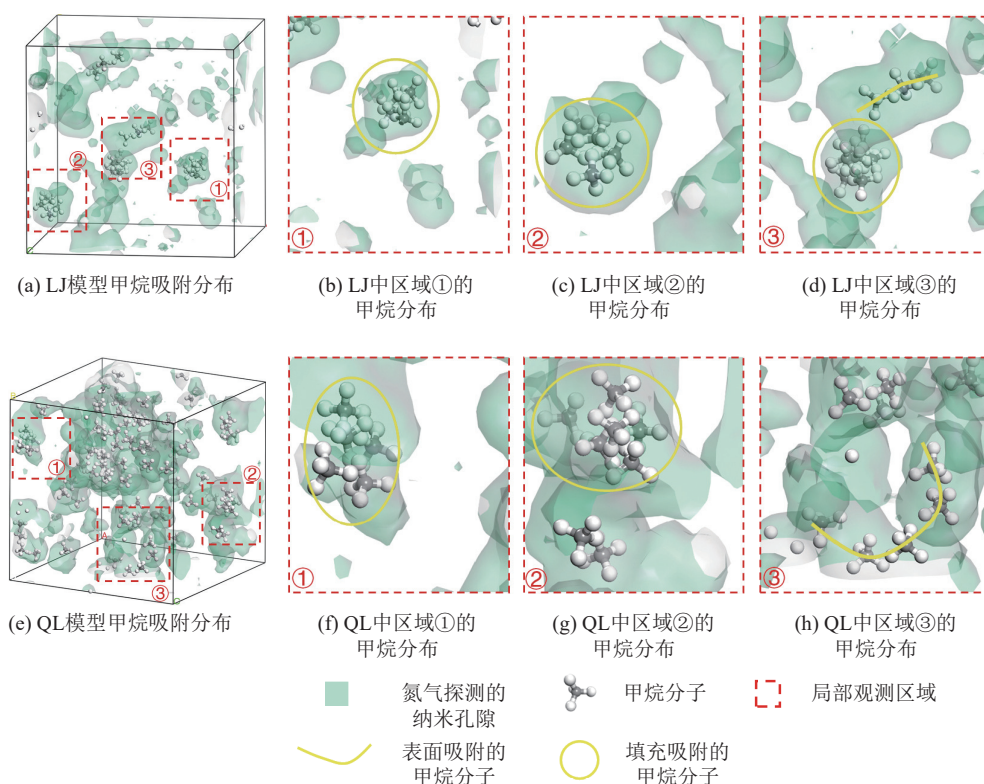
Fig.8 Relationships between  $n_s/n_f$  and micro/mesopore volume

图9 干燥条件下 LJ 和 QL 模型中甲烷吸附构型

Fig.9 Configurations of methane adsorption of LJ and QL under dry condition

(图 11a 和图 11e), 同时在吸附行为上也可以发现水分子对甲烷填充吸附行为的影响要比对表面吸附行为的影响更大。原本在干燥条件下以填充吸附赋存的甲烷的孔隙空间几乎都被水分子团簇所占据 (图 11b—图 11d)。而甲烷的表面吸附行为则受水分子影响相对较小 (图 11f—图 11h)。

#### 4.4 气水相互作用机制

根据之前研究厘定的不同尺度微纳米孔隙内水分布特征, 进一步探讨水对甲烷吸附行为的影响。由于水的存在, 系列样品的甲烷吸附量降低 46%~59%, 并且总含水率与甲烷吸附的减小量表现相同的趋势, 即含水率越高, 甲烷吸附量的减小量越大 (图 12)。

微孔和中孔含水率与甲烷的表面吸附能力和填充吸附能力对比如图 13 所示。含水条件下的甲烷表面吸附能力相较于干燥条件下也有一定程度的减小, 平均减小幅度为 14.18%, 并且减小趋势和中孔含水率变化表现出高度一致性 (图 13a)。相比之下, 含水条件下的甲烷填充吸附能力相较于干燥条件则出现显著减小 (图 13b), 平均减小幅度为 72.86%。填充吸附能力减小量与微孔含水率变化趋势相一致, 这也证明了水对微孔中甲烷的填充吸附行为影响较大。但填充吸附下降比例的趋势并未和表面吸附一样随孔隙含水量表现出高度一致, 在 MY、TB 和 QL 等样品表现出了一定的波动性变化。这说明微孔中的甲烷填



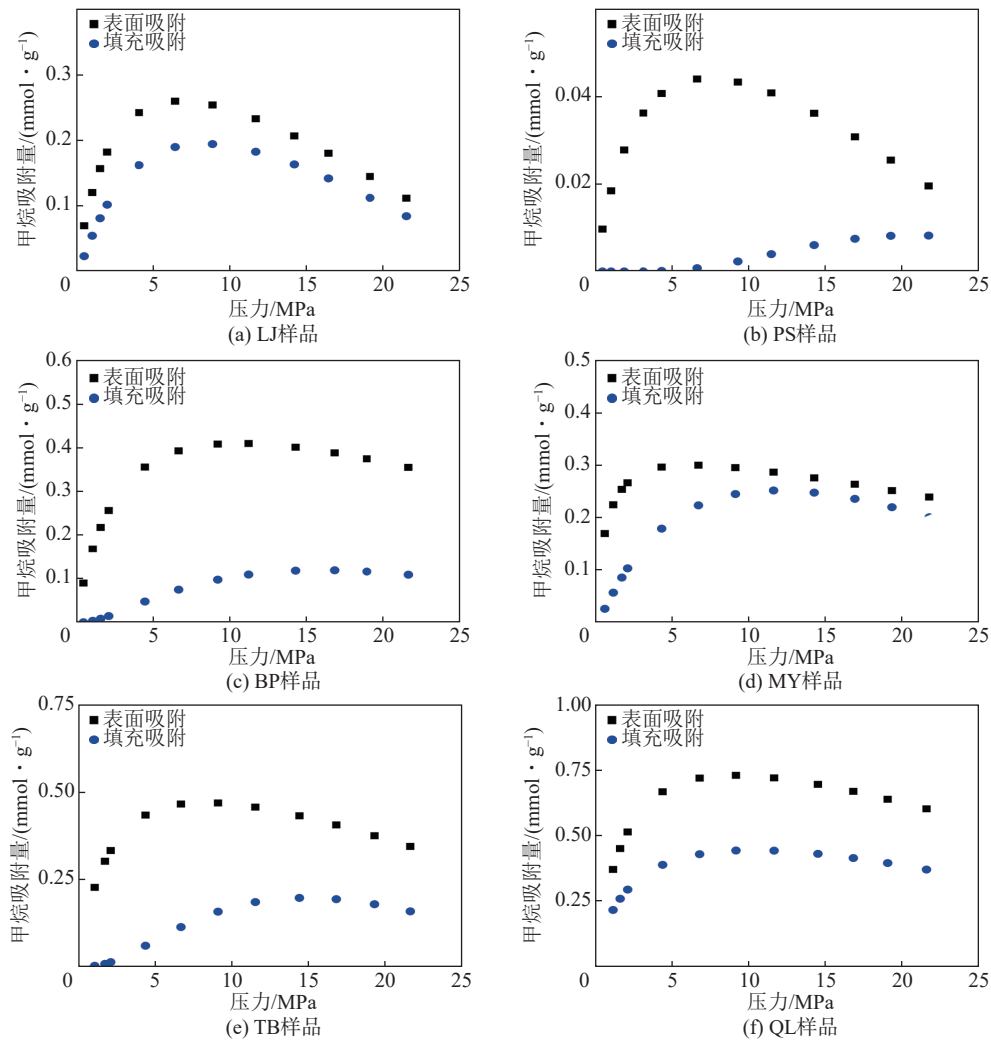


图 10 含水条件下甲烷吸附行为表征

Fig.10 Adsorption curves of the surface component and pore-filling component under wet condition

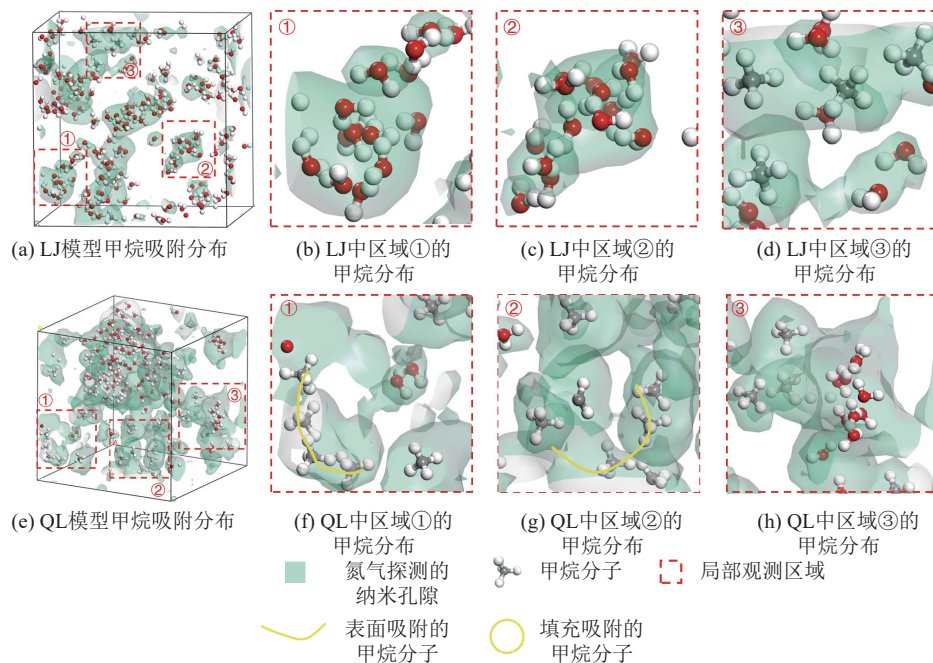


图 11 含水条件下 LJ 和 QL 模型中甲烷吸附构型

Fig.11 Configurations of methane adsorption of LJ and QL under wet condition

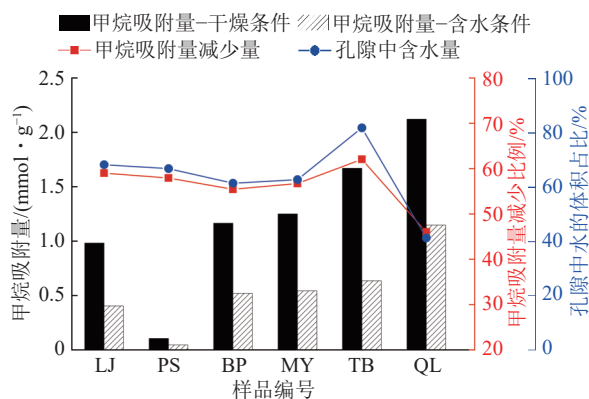
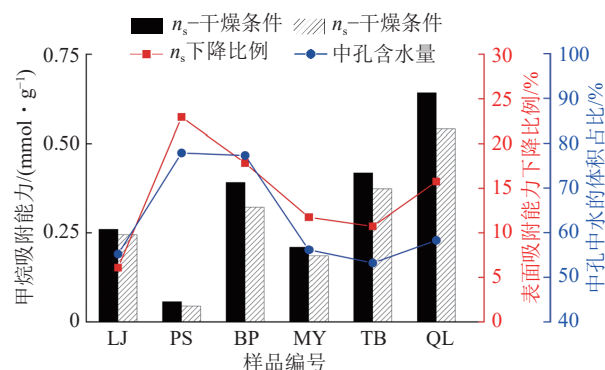


图 12 甲烷吸附量与总含水饱和度对比

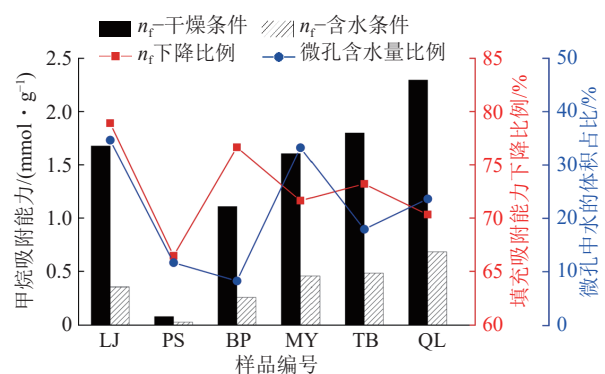
Fig.12 Comparison of methane adsorption capacity and total water saturation

充吸附还可能受到其他因素影响,例如高过成熟度样品中的微孔的异常变化,还有甲烷的可进入微孔的比例等因素。已有研究表明,在高过成熟样品中,微孔含量虽然增多,但微孔孔径却逐渐减小,部分微孔孔径甚至小于甲烷分子的直径,这可能不利于甲烷的填充吸附。关于甲烷填充吸附行为的影响因素仍需要在未来的研究中进一步讨论。

进一步分析甲烷/水和模型结构内的各个原子之间的径向分布函数以探讨气水相互作用的变化(图 14)。

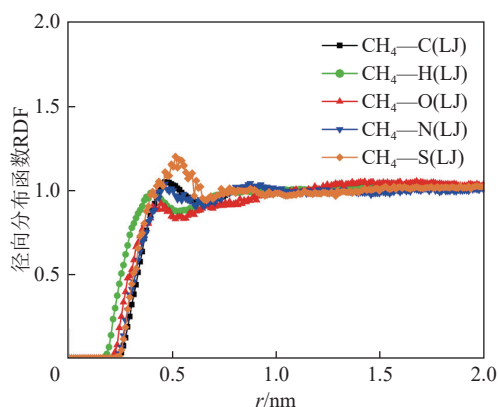


(a) 甲烷表面吸附行为与孔隙含水量关系

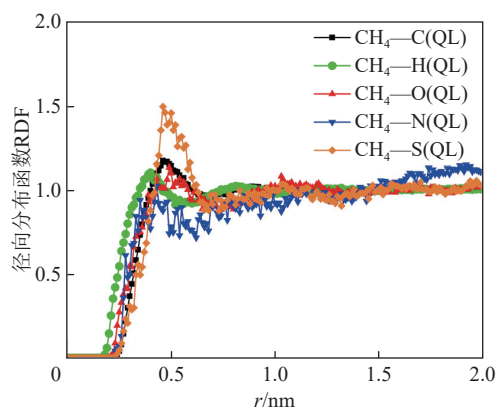


(b) 甲烷填充吸附行为与孔隙含水量关系

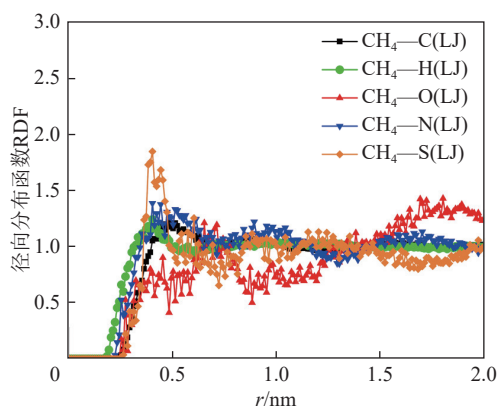
图 13 表面和填充吸附能力与孔隙含水量关系

Fig.13 Relationship between  $n_s/n_f$  and water content in nanopore

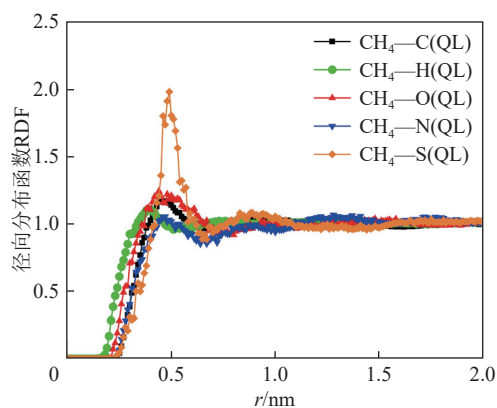
(a) 干燥条件下LJ样品



(b) 干燥条件下QL样品



(c) 含水条件下LJ样品



(d) 含水条件下QL样品

图 14 干燥和含水条件下 LJ 和 QL 中甲烷与各原子的 RDF 曲线对比

Fig.14 RDFs between methane molecules and the components of LJ and QL under dry and wet conditions

相比于干燥条件下, LJ 和 QL 在气水共存时都表现出甲烷与硫原子的 RDF 峰显著增大。这说明水的存在影响了甲烷的动力学行为, 驱使甲烷吸附赋存于含硫结构周围, 这也是导致含水条件下一些样品的甲烷表面吸附量有所增加的原因。此外, 基于之前研究中的水蒸气吸附试验表征结果, 本次含水样品中的水分布表现为大部分水以团簇状聚集, 其余水则零散分布于含氧官能团周围<sup>[11]</sup>。这意味着微孔中的水主要是通过空间占位堵塞微孔来影响甲烷的填充吸附能力, 这也使得原本干燥条件下以甲烷填充吸附为主的 QL 转变为以表面吸附行为为主; 而中孔由于其储集空间相对较大, 并且水的优势吸附位点 (主要为含氧位点) 与甲烷 (主要为含硫位点) 并不相同, 使得中孔内赋存的水对甲烷的表面吸附能力影响较小。

## 5 结 论

1) 基于 OK 晶格理论构建了一个考虑多种吸附行为的甲烷吸附模型。系列样品的甲烷等温吸附曲线的拟合优度均大于 0.99。此外, 通过与原 OK 模型和经典朗格缪尔吸附模型的拟合结果进行误差参数对比分析, 论证了 M-OK 模型在拟合甲烷等温吸附曲线上更为准确和可靠。

2) 干燥条件下, 甲烷主要通过孔隙填充吸附的方式吸附至含硫结构周围; 甲烷的吸附行为与孔隙发育密切相关, 甲烷的填充吸附行为主要发生在微孔中, 而表面吸附行为则主要在中孔内。

3) 含水条件下, 甲烷吸附能力会极大降低, 并且甲烷的主要吸附行为发生转变, 由干燥条件下填充吸附为主转变为含水条件下的表面吸附为主。簇状分布的水分子通过占据微孔空间显著降低甲烷的填充吸附能力; 相比之下, 由于中孔空间较大并且水分子和甲烷吸附位点的差异, 使得水对中孔中甲烷表面吸附行为的影响相对较小。

## 参考文献(References):

- [1] 王红岩, 周尚文, 赵群, 等. 川南地区深层页岩气富集特征、勘探开发进展及展望[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(6): 1430–1441.  
WANG Hong, ZHOU Shangwen, ZHAO Qun, et al. Enrichment characteristics, exploration and exploitation progress, and prospects of deep shale gas in the southern Sichuan Basin, China[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1430–1441.
- [2] 邹才能, 董大忠, 熊伟, 等. 中国页岩气新区带、新层系和新类型勘探进展、挑战及对策[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(2): 309–326.  
ZOU Caineng, DONG Dazhong, XIONG Wei, et al. Advances, challenges, and countermeasures in shale gas exploration of underexplored plays, sequences and new types in China[J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(2): 309–326.
- [3] 聂海宽, 党伟, 张珂, 等. 中国页岩气研究与发展 20 年: 回顾与展望[J]. 天然气工业, 2024, 44(3): 20–52.  
NIE Haikuan, DANG Wei, ZHANG Ke, et al. Two decades of shale gas research & development in China: Review and prospects[J]. Natural Gas Industry, 2024, 44(3): 20–52.
- [4] 金亦秋, 赵群, 牟易升, 等. 泸州地区深层页岩气水平井套变成因机理探讨[J]. 天然气工业, 2024, 44(2): 99–110.  
JIN Yiqiu, ZHAO Qun, MOU Yisheng, et al. Discussion on formation mechanism of casing deformation in horizontal wells in deep shale gas of Luzhou area[J]. Natural Gas Industry, 2024, 44(2): 99–110.
- [5] 高芸, 王蓓, 胡逸丹, 等. 2023 年中国天然气发展述评及 2024 年展望[J]. 天然气工业, 2024, 44(2): 166–177.  
GAO Yun, WANG Bei, HU Yandan, et al. Development of China's natural gas: Review 2023 and outlook 2024[J]. Natural Gas Industry, 2024, 44(2): 166–177.
- [6] 姚艳斌, 刘大猛. 基于核磁共振弛豫谱技术的页岩储层物性与流体特征研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(1): 181–189.  
YAO Yanbin, LIU Dameng. Petrophysical properties and fluids transportation in gas shale: A NMR relaxation spectrum analysis method[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(1): 181–189.
- [7] 陈掌星, 冯东, 吴克柳, 等. 页岩气有机质和无机质吸附能力定量表征[J]. 中国石油大学学报 (自然科学版), 2023, 47(5): 65–75.  
CHEN Zhangxing, FENG Dong, WU Keliu, et al. Quantificational determination of methane adsorption in organic matter and inorganic matter of shale rocks[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2023, 47(5): 65–75.
- [8] 刘杰, 陈银, 章涛, 等. 页岩纳米有机质孔隙中的润湿性研究[J]. 力学学报, 2023, 55(8): 1800–1808.  
LIU Jie, CHEN Yin, ZHANG Tao, et al. Wettability analysis in shale organic pores at the nanoscale[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2023, 55(8): 1800–1808.
- [9] PATHAK M, HUANG H, MEAKIN P, et al. Molecular investigation of the interactions of carbon dioxide and methane with kerogen: Application in enhanced shale gas recovery[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 51: 1–8.
- [10] HUANG L, NING Z F, WANG Q, et al. Effect of organic type and moisture on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> competitive adsorption in kerogen with implications for CO<sub>2</sub> sequestration and enhanced CH<sub>4</sub> recovery[J]. Applied Energy, 2018, 210: 28–43.
- [11] ZHANG C, YAO Y B, SWENNEN R, et al. Combined effects of the chemical structure and nanopore development on water vapor/liquid adsorption in shale kerogen[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 653: 129920.
- [12] SANG G J, LIU S M, ELSWORTH D, et al. Evaluation and modeling of water vapor sorption and transport in nanoporous shale[J]. International Journal of Coal Geology, 2020, 228: 103553.
- [13] WU H, YAO Y B, LIU D M, et al. DLVO-based analyses of the water vapor adsorption and condensation in hydrophilic nanopores of low-rank coal[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(15): 11920–11929.
- [14] YANG R, JIA A Q, HE S, et al. Experimental investigation of water vapor adsorption isotherm on gas-producing Longmaxi shale: Mathematical modeling and implication for water distribution in shale reservoirs[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 125982.



- [15] ZHANG Z D, YU Q C. The effect of water vapor on methane adsorption in the nanopores of shale[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 101: 104536.
- [16] ZOLFAGHARI A, DEGHANPOUR H, HOLYK J. Water sorption behaviour of gas shales; I. Role of clays[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 179: 130–138.
- [17] CHARRIÈRE D, BEHRA P. Water sorption on coals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 344(2): 460–467.
- [18] ZHANG C, YAO Y B, ELSWORTH D, et al. Microstructure characterization of kerogen in mature shale: Molecular investigation of micropore development[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 95: 104239.
- [19] ZHOU S W, XUE H Q, NING Y, et al. Experimental study of supercritical methane adsorption in Longmaxi shale: Insights into the density of adsorbed methane[J]. *Fuel*, 2018, 211: 140–148.
- [20] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361–1403.
- [21] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1917, 183(1): 102–105.
- [22] NGUYEN C, DO D D. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description[J]. *Carbon*, 2001, 39(9): 1327–1336.
- [23] SAKUROVS R, DAY S, WEIR S, et al. Application of a modified dubinin–radushkevich equation to adsorption of gases by coals under supercritical conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(2): 992–997.
- [24] ARANOVICH G L, DONOHUE M D. Predictions of multilayer adsorption using lattice theory[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 189(1): 101–108.
- [25] SUDIBANDRIYO M, MOHAMMAD S A, ROBINSON R L, et al. Ono–Kondo lattice model for high-pressure adsorption: Pure gases[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 299(2): 238–251.
- [26] Gibbs J W. The collected works of J. Willard Gibbs[M]. Longmans, Green and Company, 1928.
- [27] TIAN H, LI T F, ZHANG T W, et al. Characterization of methane adsorption on overmature Lower Silurian–Upper Ordovician shales in Sichuan Basin, southwest China: Experimental results and geological implications[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 156: 36–49.
- [28] UNGERER P, COLLELL J, YIANNOURAKOU M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 91–105.