

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.430



# 利用 GCMC 分子模拟技术研究页岩气的吸附行为和机理

卢双舫<sup>1,2,4</sup>, 沈博健<sup>1,2</sup>, 许晨曦<sup>1,2</sup>, 陈国辉<sup>1,2\*</sup>, 刘可禹<sup>2</sup>, 薛庆忠<sup>3</sup>, 方志雄<sup>5</sup>, 何希鹏<sup>5</sup>

1. 中国石油大学非常规油气与新能源研究院, 山东青岛 266580
2. 中国石油大学地球科学与技术学院, 山东青岛 266580
3. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580
4. 陕西省页岩气成藏与开发重点实验室, 陕西西安 710000
5. 中国石化华东油气分公司, 江苏南京 210000

**摘要:**揭示页岩气的吸附机理是阐明页岩气的吸附规律及转化条件、建立具有普适意义的定量评价模型的基础。采用 GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) 分子模拟方法, 对不同温压条件下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在不同孔径的伊利石狭缝形孔隙中的吸附行为进行模拟, 结果表明, 分子模拟与实验所得的吸附量归一化到单位表面积才具有相同的内涵和比较的意义, 在此基础上进行的对比表明, 分子模拟与实验结果相近, 奠定了由分子模拟考察页岩气吸附行为和机理的基础: 气体吸附于矿物表面的内因(机理)是气-固分子之间的范德华力和库仑力, 伊利石表面对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力比其对 CH<sub>4</sub> 的吸附能力强是其结合能更高的反映; CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在伊利石表面的吸附虽然并非严格的单分子层吸附, 但以一个强吸附层为主; 孔径减小到微孔后吸附相密度将发生叠加, 形成微孔填充, 也是其结合能叠加的结果。

**关键词:**分子模拟; 巨正则蒙特卡洛法; 页岩气; 吸附机理; 非常规油气; 油气地质。

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2018)05-1783-09

收稿日期: 2017-08-04

## Study on Adsorption Behavior and Mechanism of Shale Gas by Using GCMC Molecular Simulation

Lu Shuangfang<sup>1,2,4</sup>, Shen Bojian<sup>1,2</sup>, Xu Chenxi<sup>1,2</sup>, Chen Guohui<sup>1,2\*</sup>, Liu Keyu<sup>2</sup>,  
Xue Qingzhong<sup>3</sup>, Fang Zhixiong<sup>5</sup>, He Xipeng<sup>5</sup>

1. Research Institute of Unconventional Petroleum and Renewable Energy, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China
2. School of Geosciences, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China
3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China
4. Shaanxi Province Key Laboratory of Lacustrine Shale Gas Accumulation and Development, Xi'an 710000, China
5. East China Oil & Gas Company, SINOPEC, Nanjing 210000, China

**Abstract:** The mechanism of shale gas adsorption is the theoretical foundation for elucidating the adsorption and transformation conditions, and establishing a universal quantitative evaluation model. The adsorption behavior of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in illite slit pores with different sizes under various temperature and pressure conditions was simulated by GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) method. It is found that adsorption capacities obtained from both molecular simulation and experiments have the same connotations and are comparable when being normalized to the surface area, under which conditions the molecular simulation results are consistent with the experimental measurements. In this way, the basis for the study of adsorption behavior and

**基金项目:**国家自然科学基金项目(Nos.41330313,41672130); 博士后创新人才支持计划(No.BX201700289); 中国博士后科学基金面上项目(No.2017M620296); 国家油气重大专项(No.2016ZX05061-012); 自主创新科研计划项目(No.15CX07004A)。

**作者简介:**卢双舫(1962-), 男, 教授、博士生导师, 主要从事油气地质学和地球化学的研究工作。E-mail: lushuangfang@qq.com

\* **通讯作者:**陈国辉, E-mail: chenguohui@s.upc.edu.cn

**引用格式:**卢双舫, 沈博健, 许晨曦, 等, 2018. 利用 GCMC 分子模拟技术研究页岩气的吸附行为和机理. 地球科学, 43(5): 1783-1791.

mechanism of shale gas is established by molecular simulation; the internal cause (mechanism) of gas adsorption on the mineral surface is van der Waals force and Coulomb force in gas-solid molecules, the larger adsorption capacity of  $\text{CO}_2$  than  $\text{CH}_4$  on the surface of the illite is the reflection of a higher binding energy; the adsorption of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  on the illite is not rigorous monolayer-adsorption, but a strong adsorption layer mainly; the adsorption phase density will overlap when pore size reduced to micropore, and microporous filling is thus formed, which is also a result from the superposition of their binding energy.

**Key words:** molecular simulation; Grand Canonical Monte Carlo; shale gas; adsorption mechanism; unconventional oil and gas; petroleum geology.

## 0 引言

勘探开发实践揭示,页岩气具有巨大的资源潜力和发展前景(Ross and Bustin, 2009; Badics and Vetö, 2012; 蒋恕等, 2017; 张晓明等, 2017). 吸附气在页岩中含量可以高达 20%~85%(Curtis, 2002). 因此,对吸附气含量的准确评价,是客观评价不同地质条件下页岩气总资源量的基础.

评价页岩的吸附气量,目前主要依赖于 2 种方法,一是等温吸附实验(物理模拟),二是分子模拟(数值模拟).前者仅能测得过剩吸附量,不能揭示页岩气的吸附机理(Krooss *et al.*, 2002; Tan *et al.*, 2014).同时,受仪器功能的制约,实验所能达到的温压条件无法覆盖地质温压条件(Zhang *et al.*, 2012; Gasparik *et al.*, 2014).因此,依据实验所建立的评价模型的合理性、有效性、适应性受到质疑.后者(如巨正则蒙特卡洛法,Grand Canonical Monte Carlo, GCMC)除了可以得到过剩吸附量之外,还能得到气体密度分布曲线、吸附层数、结合能、孔径效应等反映吸附作用内涵的参数,可以揭示页岩气的吸附机理(Jin and Firoozabadi, 2013; 相建华等, 2014; Zhang *et al.*, 2014; 孙仁远等, 2015; Chen *et al.*, 2016a, 2016b; Liu *et al.*, 2016).不过,由于数值模拟所得结果与模拟参数(如分子结构和反映气-固相互作用的力场参数)的取值密切相关,因此,反映参数取值合理与否的模拟结果的合理性需要接受实验的检验.

但是,现已报道的结果显示,分子模拟所得到的过剩吸附量(孙仁远等, 2015)与实验实测过剩吸附量(Ji *et al.*, 2012; Fan *et al.*, 2014)之间有着数量级的差别!原因何在?这是本文首先需要探讨、解决的问题.

由于页岩组成相当复杂,目前的分子模拟一般先从相对简单的单矿物入手.虽然已有学者对页岩气在黏土矿物中的吸附机理进行过探讨,但大多针对蒙脱石结构(Jin and Firoozabadi, 2013, 2014;

Yang *et al.*, 2015)进行.鉴于伊利石是页岩中黏土矿物的主要成分(Ji *et al.*, 2012; Fan *et al.*, 2014),如我国四川盆地焦石坝地区,页岩中伊利石含量最高可占黏土矿物的 70%左右(张晓明等, 2015),因此,本文以伊利石为例,在对前期模拟成果(Chen *et al.*, 2016a, 2016b)重新解读并补充部分工作的基础上,对页岩气的吸附机理进行了系统地剖析.

## 1 方法

### 1.1 模型

吸附体系中吸附剂选钾伊利石,伊利石为 2:1 型铝硅酸盐(Lee and Guggenheim, 1981; Refson *et al.*, 2003),每个晶胞单元的硅氧四面体中有一个硅原子被铝原子取代,由此引起的  $-1.0 e$  负电荷由  $\text{K}^+$  平衡,类质同象替换后钾伊利石的化学式为  $\text{K}(\text{Si}_7\text{Al})(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ .

为考察吸附剂质量(由孔隙壁厚度反映)对吸附行为的影响,笔者建立了 2 种类型的模拟单元:I 型模拟单元由 2 个半层黏土矿物片层结构组成(图 1a),II 型模拟单元由 2 个整层黏土矿物片层结构组成(图 1b).钾离子和气体分子充填在狭缝形孔隙中.模型采用了周期性边界,I 型模拟单元由 15( $5 \times 3 \times 1$ )个晶胞单元组成,II 型模拟单元由 30( $5 \times 3 \times 2$ )个晶胞单元组成,模拟单元的  $x$ -和  $y$ -方向分别为 2.58 nm 和 2.69 nm.

将组成模拟单元的上下两层硅氧四面体内表面氧原子之间的距离定义为孔径.为了考察孔径对吸附行为的影响,将模拟单元的孔径分别设置为 0.6 nm、1 nm、2 nm、3 nm 和 5 nm.模拟过程中将截断半径设为 1.25 nm,如果模拟单元在  $z$  轴方向上的尺寸小于 2.5 nm,则将其在  $z$  轴方向上做周期性循环,使其尺寸大于 2.5 nm.利用 CLAYFF 力场(Cygan *et al.*, 2004)对钾伊利石进行模拟,模拟过程中其结构固定.

吸附质分子分别为  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ ,采用 TraPPE

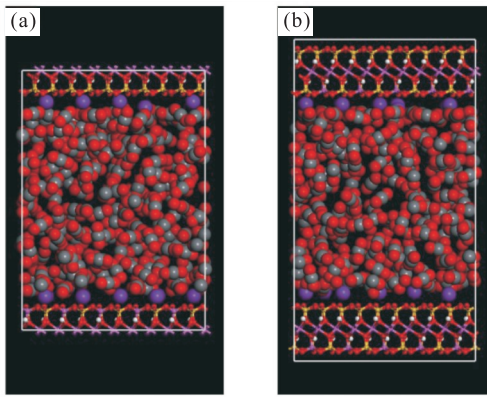


图1 I型(a)和II型(b)模拟单元剖面

Fig.1 A snapshot of type I (a) and type II (b) simulation cells 孔隙空间被气体分子和  $K^+$  充填,其中,气体和钾离子为球状模型,钾伊利石骨架为球棍模型.色标:氧,红色;氢,白色;硅,黄色;铝,粉色;钾,紫色;碳,灰色

(Jorgensen *et al.*, 1984)力场进行模拟.为减少模拟计算量,将  $CH_4$  分子中的 C 和与之相连的 4 个 H 作为一个整体的联合原子(Wang *et al.*, 2016);  $CO_2$  模型中,C—O 键的键长和 O—C—O 键的键角均固定为实验值,分别为  $1.16 \times 10^{-10}$  m 和  $180^\circ$ ,C 和 O 的点电荷分别为  $+0.7 e$  和  $-0.35 e$ .

在所研究的体系中,气—固和气—气之间的相互作用主要由粒子之间的范德华力和库仑力造成,这种相互作用决定了气体在伊利石表面的吸附特征(相建华等,2014).模拟过程中利用 Lennard-Jones 12-6 势能函数(Potoff and Siepmann, 2001)描述粒子之间的范德华力,不同种类粒子之间的相互作用由 Lorentz-Berthelot 加和规则进行计算.库仑力的大小与带电粒子之间的距离成反比(Cygan *et al.*, 2004).

## 1.2 模拟

采用 GCMC 方法对不同温压条件下  $CH_4$  和  $CO_2$  在钾伊利石狭缝形孔隙中的吸附行为进行模拟,模拟过程在 MaterialStudio 8.0 软件上完成.模拟过程中,气体化学势( $\mu$ )、体系的体积( $V$ )和温度( $T$ )均固定.化学势由  $\mu = \mu^0 + RT \ln(\phi P/P^0)$  关联到压力  $P$ ,其中  $\mu^0$  为标准压力  $p^0$  下理想气体的标准化学势, $\phi$  是经由 NIST 热力学性质获取的逸度系数.

首先,为了研究孔隙壁厚度对孔隙内气体分子吸附作用的影响,利用 GCMC 方法对  $90^\circ C$  时  $CH_4$  和  $CO_2$  分子在孔径为 3 nm 的 I 型和 II 型模拟单元中的吸附行为进行模拟;然后,为了研究过剩吸附量,对不同温压条件下  $CH_4$  和  $CO_2$  在孔径为 2 nm 的 I 型模

拟单元中的吸附行为进行模拟,同时在  $x$ 、 $y$ 、 $z$ -方向均为 3 nm 的空白模拟单元中进行相应温压条件下的 GCMC 模拟,根据加载分子数和空白模拟单元体积确定  $CH_4$  和  $CO_2$  的体相密度;最后,为了研究吸附层数、吸附相密度和结合能等参数,求取温度为  $90^\circ C$ 、压力为 30 MPa 时气体在不同孔径的 I 型模拟单元中的密度分布曲线,此外,将单个气体分子放置到模拟单元中能量最低处,将气体分子从模拟单元的一个表面移向另一个表面,求取在不同位置时矿物对气体分子的结合能.每次 GCMC 模拟的平衡步数为  $5 \times 10^6$ ,生产步数为  $5 \times 10^6$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂质量(孔隙壁厚度)对吸附的影响

模拟单元内的内表面可以由具有一定动力学半径的探针分子在固体表面滚动获得,当探针分子为球形时,所得到的可到达表面即为“Connolly surface”(Connolly, 1983a, 1983b).得到分子可到达的内表面后即可求得孔隙总表面积,与模拟单元的质量相比即可得到比表面积(表 1).I 型和 II 型模拟单元在  $x$ -和  $y$ -方向的尺寸相同,因此,对于同一种气体二者具有相同的表面积,但由于二者质量不同,比表面积有异.显然,II 型模拟单元的孔隙壁厚度是 I 型模拟单元的 2 倍,其比表面积约为 I 型的 1/2(表 1).

笔者分别在孔径为 I 型和 II 型钾伊利石模拟单元中利用 GCMC 法模拟  $CH_4$  和  $CO_2$  在  $90^\circ C$  时的吸附特征.模拟结果显示(图 2), $CH_4$  和  $CO_2$  的绝对加载量基本不受孔隙壁厚度的影响.如果孔隙壁厚度继续增大,则外层孔隙壁分子与孔隙内气体分子之间的距离将超出截断半径,理论上更不可能对加载量有影响.

可见,影响吸附量的关键因素是吸附剂的表面积而不是吸附剂的质量.这与吸附是一种近距离的

表 1 I 型、II 型钾伊利石模拟单元比表面积以及  $CH_4$  和  $CO_2$  气体分子动力学直径统计

Table 1 Kinetic diameters of both  $CH_4$  and  $CO_2$  molecules and specific surface areas of types I and II K-illite simulation cells

吸附质	动力学直径(nm)	模拟单元类型	比表面积( $m^2/g$ )
$CH_4$	0.38	I	997.73
		II	529.60
$CO_2$	0.33	I	989.79
		II	536.22

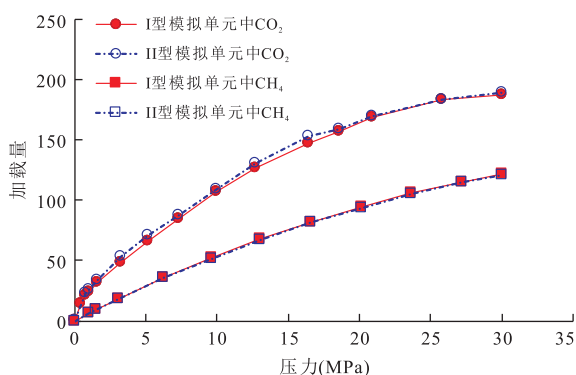


图 2 363 K(90 °C)时  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  气体分子在 3 nm 孔径的钾伊利石不同类型模拟单元中加载量对比

Fig.2 Comparison of the total loading number of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  in both type I and II simulation cells with the pore size of 3 nm at the temperature of 363 K (90 °C)

气—固表面作用的内涵一致.出于节约模拟计算时间的考虑,本文中其余模拟均在粒子数目较少的 I 型模拟单元中进行.

这可能有效解释了前人文献报道中,分子模拟所得单位质量的过剩吸附量较实验结果高一个数量级的内在原因:虽然不同的文献报道中,伊利石的比表面积差别较大,从液氮(Ji *et al.*, 2012)测得的  $2.26 \text{ m}^2/\text{g}$ 到原子力显微镜(Macht *et al.*, 2010)测得的  $64 \text{ m}^2/\text{g}$ ,但总体上,其比伊利石模拟单元的比表面积低一个量级,其原因在于模拟单元的孔隙比厚度远小于钾伊利石自然矿物的孔隙比厚度.因此,要由实验结果来检验分子模拟结果的合理性,应该将吸附量对比表面积而不是质量来归一化.对此,下文将有进一步的分析.

## 2.2 分子模拟结果的合理性——与实验所得过剩吸附量的对比

分子模拟的结果与所选取的分子结构和力场参

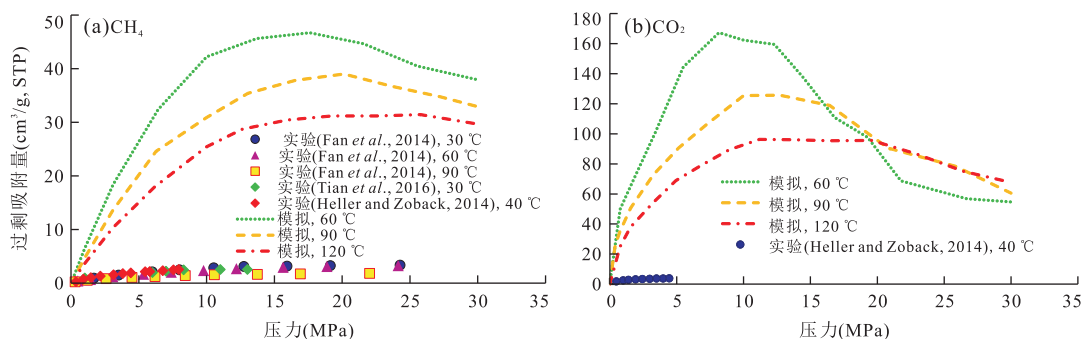


图 3 模拟与实测所得  $\text{CH}_4$  (a) 和  $\text{CO}_2$  (b) 过剩吸附量对比

Fig.3 The comparison of excess adsorption amount of  $\text{CH}_4$  (a) and  $\text{CO}_2$  (b) in illite by both molecular simulation and experiment  
过剩吸附量以单位质量吸附剂的吸附能力表示

数有关,因此,所得结果的合理性(即所选参数的合理性)必须接受实验的检验.图 3 对比显示了不同温压条件下分子模拟与等温吸附实验所得  $\text{CH}_4$  (a) 和  $\text{CO}_2$  (b) 过剩吸附量.可以看出,若以单位质量吸附剂的过剩吸附量( $\text{cm}^3/\text{g}$ , 吸附实验的通常表达方式)来比较,分子模拟结果比实验结果高出一个数量级,这与文献报道的结果(Ji *et al.*, 2012; Fan *et al.*, 2014; 孙仁远等, 2015)一致.如果真是如此,人们必然要怀疑分子模拟结果的可信性.但是,按照上节的分析,影响吸附能力的主要是吸附剂的表面积而不是其体积.若将过剩吸附量( $\text{cm}^3/\text{g}$ )除以相应吸附剂的比表面积[ $\text{m}^2/\text{g}$ , 其中,实验中伊利石的比表面积是采用液氮法与原子力显微镜法相结合得到的结果(Macht *et al.*, 2011),取值为  $41 \text{ m}^2/\text{g}$ ],将其转化为单位吸附剂表面积所对应的吸附量( $\text{cm}^3/\text{m}^2$ )后进行对比(图 4)则可以看出,分子模拟与实验结果尽管有一定差别,但处于相同数量级,可以说吻合较好.事实上,鉴于以下几方面的原因,理论上难以保证分子模拟与实验结果精确一致.

(1) 在体积法等温吸附实验中,自由体积由 He 标定,然而 He 分子的动力学直径小于  $\text{CH}_4$  分子和  $\text{CO}_2$  分子,导致所测得的自由体积大于  $\text{CH}_4$  或  $\text{CO}_2$  自由体积的真实值,进而导致测得的过剩吸附量小于理论值.

(2) 矿物的吸附能力随孔径变化而变化(Brunauer *et al.*, 1938; Dubinin, 1960, 1975)(参见 2.3.3),模拟单元通常为单一孔径,而自然矿物孔径分布十分复杂,因此,不应期待利用单一孔径模拟出的过剩吸附量与实验测试结果精确匹配.

(3) 分子模拟所研究的是纯矿物的吸附能力,模拟单元通常为矿物的理想结构,而实验中自然矿物样品中可能存在杂质,其结构也并非理想结构,在类



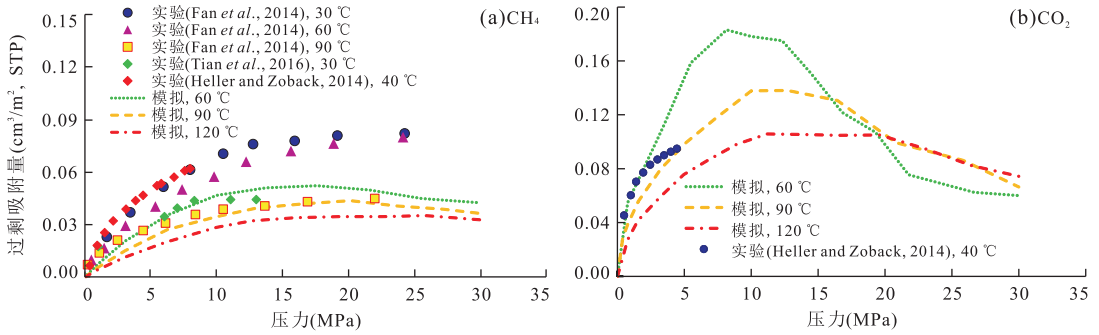


图 4 模拟与实测所得 CH<sub>4</sub> (a) 和 CO<sub>2</sub> (b) 过剩吸附量对比

Fig.4 The comparison of excess adsorption amount of CH<sub>4</sub> (a) and CO<sub>2</sub> (b) in illite by both molecular simulation and experiment  
过剩吸附量用单位吸附剂比表面积的吸附能力表达

质同象替换、离子充填和表面晶格缺陷方面均可能与模拟单元之间存在差异,进而造成二者吸附能力的差异.

因此,图 4 显示的两者的较好吻合表明,分子模拟结果具有可信性,可以作为进一步探究吸附机理的有效技术手段.

### 2.3 吸附机理

明确模拟结果可靠性之后,对吸附层数、吸附相密度和结合能进行分析,以揭示页岩气的吸附机理.

**2.3.1 密度分布** 气体分子在孔隙中的分布特征是反映页岩气吸附行为的重要参数之一,本文对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分子在孔径为 3 nm 的伊利石孔隙中的分布进行了对比分析(图 5).受到孔隙壁的吸附作用,气体在紧邻孔隙壁的位置形成密度强峰,即为强吸附层.在强吸附层之外,形成密度明显低于强吸附层的弱吸附层,但略大于代表游离气的体相密度.CO<sub>2</sub> 的吸附层密度明显高于 CH<sub>4</sub> 的吸附层密度,一方面与气体摩尔质量、结构有关(如 CO<sub>2</sub> 具有较高的体相密度),同时,也与伊利石表面对 CO<sub>2</sub> 的吸附作用比对 CH<sub>4</sub> 的吸附作用更强有关(参见 2.3.2 和 2.3.3).

同时可以看出,页岩气的吸附并非严格意义上的单分子吸附,但以一个强吸附层为主.因此,基于单分子吸附的 Langmuir 公式在描述页岩气吸附问题时尽管并不严格成立,但可以近似应用.

**2.3.2 结合能** 结合能是反映吸附剂对吸附质作用强度的重要参数,在温度为 90 °C、压力为 30 MPa 条件下,CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在 3 nm 孔径的 I 型模拟单元中的平均结合能进行对比研究(图 6).由于 CH<sub>4</sub> 分子没有极性,伊利石表面对 CH<sub>4</sub> 的结合能主要由范德华力造成;而 CO<sub>2</sub> 分子具有一定四极矩(Harries, 1970),且伊利石表面存在一定极性,伊利石表面对 CO<sub>2</sub> 的结合能由范德华力和库仑力共同造成.

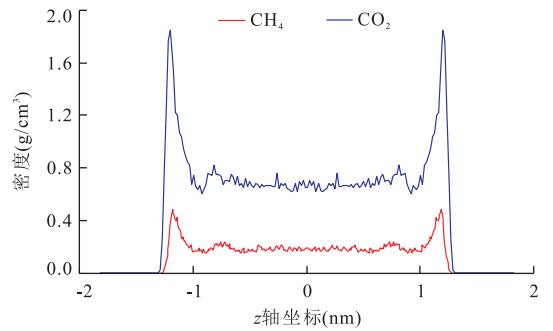


图 5 温度为 90 °C 和压力为 30 MPa 条件下,CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在孔径为 3 nm 的钾伊利石孔隙中的密度分布曲线  
Fig.5 The gas distribution of CH<sub>4</sub> (a) and CO<sub>2</sub> (b) in K-illite pore with the size of 3 nm at 90 °C and 30 MPa

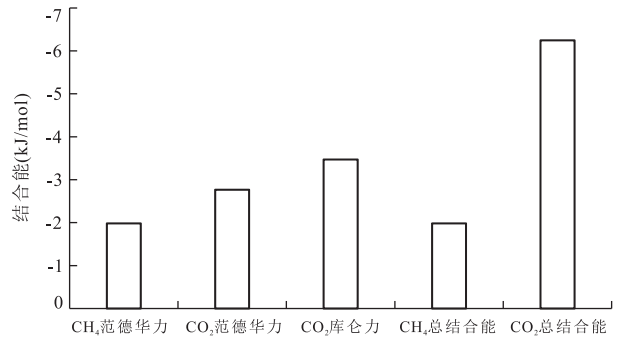


图 6 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分别于钾伊利石表面之间平均结合能对比图  
Fig.6 The interaction energy between K-illite surface and gas molecules

因此,伊利石表面对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力比对 CH<sub>4</sub> 的吸附能力更强,这也是 CO<sub>2</sub> 吸附层密度明显高于 CH<sub>4</sub> 吸附层密度的根本原因(图 5).

**2.3.3 孔径影响** 无论是页岩还是自然界中的伊利石单矿物,均为多孔介质,且孔径分布范围很广,微孔、介孔和宏孔均有分布.因此,对于单一孔径中

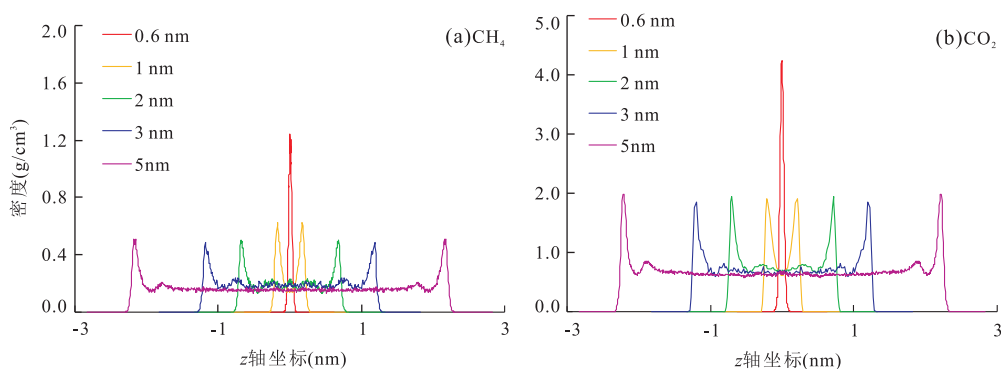


图 7 温度为 90 °C 和压力为 30 MPa 条件下, CH<sub>4</sub> (a) 和 CO<sub>2</sub> (b) 气体在不同孔径的钾伊利石孔隙中的密度分布曲线

Fig.7 The gas distribution of CH<sub>4</sub> (a) and CO<sub>2</sub> (b) in K-illite pore with various sizes at 90 °C and 30 MPa

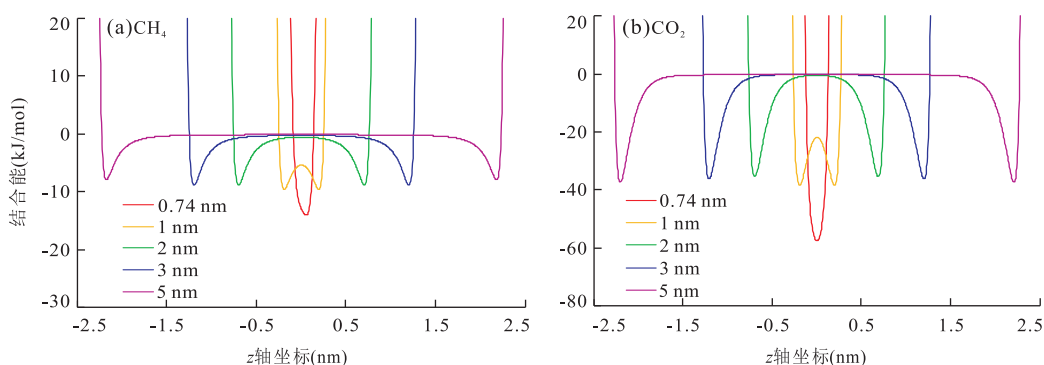


图 8 不同孔径的伊利石孔隙表面与 CH<sub>4</sub> (a) 和 CO<sub>2</sub> (b) 分子之间的结合能

Fig.8 The interaction energy between the surface of illite pores with various sizes and gas molecules, including both CH<sub>4</sub> (a) and CO<sub>2</sub> (b)

气体吸附行为的研究,无法反映矿物整体吸附特征,对于不同孔径的孔隙中页岩气吸附行为的研究十分必要。

对温度为 90 °C、压力为 30 MPa 条件下,孔径分别为 0.6 nm、1 nm、2 nm、3 nm 和 5 nm 的模拟单元中气体的密度分布曲线进行对比分析(图 7)显示,孔径大于 2 nm 时,强吸附层密度几乎不受孔径影响,但孔径小于 2 nm 时,强吸附层密度随孔径减小而增大,CH<sub>4</sub> 在孔径为 0.6 nm 时,强吸附层合并为一个。

为了进一步研究孔径对页岩气吸附行为的影响机理,将 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分子分别从一孔隙壁面移动到另一面,每移动一次都计算伊利石模拟单元对气体分子的结合能,对不同孔径的孔隙中结合能分布曲线进行对比(图 8).孔径大于 2 nm 时,结合能几乎不受孔径影响,孔径小于 2 nm 时,结合能随孔径的减小而增强.原因在于当孔径减小到一定程度时,两侧的孔隙壁对孔隙内气体分子的相互作用发生叠加(Liu and Wilcox, 2012; Mosher *et al.*,

2013; Yang *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2016),结合能的叠加效应造成了气体吸附层密度的叠加,这也是造成微孔填充现象的根本原因。

### 3 结论

(1)本文的定量剖析表明,吸附剂的表面积而不是吸附剂的质量是影响吸附量的关键因素.因此,应该将分子模拟结果与实验结果归一化到单位面积的吸附量才具有相同的内涵、也才具有比较的基础和意义.在此基础上进行的对比表明,本文的分子模拟与实验结果相近,这奠定了由分子模拟考察页岩气吸附行为和机理的基础。

(2)气体吸附于矿物表面的内因(机理)是气一固分子之间的范德华力和库仑力.前者普遍存在,后者在分子体现极性(如 CO<sub>2</sub> 存在电四极矩)时存在.伊利石对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力比对 CH<sub>4</sub> 的吸附能力更强,主要原因在于其对 CO<sub>2</sub> 的吸附作用由范德华力和库仑力共同造成,明显高于仅有范德华力的对

CH<sub>4</sub> 的吸附作用。

(3)对分子模拟获得的密度分布函数的分析表明,页岩气的吸附并非严格意义上的单分子吸附,但以一个强吸附层为主.因此,基于单分子吸附的 Langmuir 公式尽管并不严格成立,但可以近似应用。

(4)孔径变化对吸附影响的模拟揭示,当孔径大于 2 nm 时,吸附层密度几乎不受孔径影响,小于 2 nm 时,强吸附层密度随孔径减小而增大,原因在于当孔径减小到一定程度时,两侧的孔隙壁对孔隙内气体分子的相互作用发生叠加,结合能的叠加效应造成了气体吸附层密度的叠加,这也是造成微孔填充现象的根本原因。

致谢:感谢匿名审稿专家提出的宝贵修改建议和意见!

## References

- Badics, B., Vetö, I., 2012. Source Rocks and Petroleum Systems in the Hungarian Part of the Pannonian Basin; The Potential for Shale Gas and Shale Oil Plays. *Marine & Petroleum Geology*, 31(1): 53–69. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.08.015>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of American Chemical Society*, 60(2): 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Chen, G., Lu, S., Zhang, J., et al., 2016a. Research of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption Behavior in K-illite Slit Pores by GCMC Method. *Scientific Reports*, 6: 37579. <https://doi.org/10.1038/srep37579>
- Chen, G., Zhang, J., Lu, S., et al., 2016b. Adsorption Behavior of Hydrocarbon on Illite. *Energy & Fuels*, 30(11): 9114–9121. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01777>
- Connolly, M. L., 1983a. Analytical Molecular Surface Calculation. *Journal of Applied Crystallography*, 16(5): 548–558. <https://doi.org/10.1107/s0021889883010985>
- Connolly, M. L., 1983b. Solvent-Accessible Surfaces of Proteins and Nucleic Acids. *Science*, 221(4621): 709–713. <https://doi.org/10.1126/science.6879170>
- Curtis, J. B., 2002. Fractured Shale-Gas Systems. *AAPG Bulletin*, 86(11): 1921–1938. <https://doi.org/10.1306/61EEDDBE-173E-11D7-8645000102C1865D>
- Cygan, R. T., Liang, J. J., Kalinichev, A. G., 2004. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(4): 1255–1266. <https://doi.org/10.1021/jp0363287>
- Dubinin, M. M., 1960. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews*, 60(2): 235–241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>
- Dubinin, M. M., 1975. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. *Progress in Surface and Membrane Science*, 9: 1–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-571809-7.50006-1>
- Fan, E., Tang, S. H., Zhang, C. L., et al., 2014. Methane Sorption Capacity of Organics and Clays in High-over Matured Shale-Gas Systems. *Energy Exploration & Exploitation*, 32(6): 927–942. <https://doi.org/10.1260/0144-5987.32.6.927>
- Gasparik, M., Rexer, T. F. T., Aplin, A. C., et al., 2014. First International Inter-Laboratory Comparison of High-Pressure CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Sorption Isotherms on Carbonaceous Shales. *International Journal of Coal Geology*, 132: 131–146. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.07.010>
- Harries, J. E., 1970. The Quadrupole Moment of CO<sub>2</sub>, Measured from the Far Infrared Spectrum. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 3(12): L150–L152. <https://doi.org/10.1088/0022-3700/3/12/021>
- Heller, R., Zoback, M., 2014. Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Gas Shale and Pure Mineral Samples. *Journal of Unconventional Oil & Gas Resources*, 8: 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.juogr.2014.06.001>
- Ji, L., Zhang, T., Milliken, K. L., et al., 2012. Experimental Investigation of Main Controls to Methane Adsorption in Clay-Rich Rocks. *Applied Geochemistry*, 27(12): 2533–2545. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.027>
- Jiang, S., Tang, X. L., Steve, O., et al., 2017. Enrichment Factors and Current Misunderstanding of Shale Oil and Gas: Case Study of Shales in U.S., Argentina and China. *Earth Science*, 42(7): 1083–1091 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.087>
- Jin, Z. H., Firoozabadi, A., 2013. Methane and Carbon Dioxide Adsorption in Clay-Like Slit Pores by Monte Carlo Simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 360(1): 456–465. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.047>
- Jin, Z. H., Firoozabadi, A., 2014. Effect of Water on Methane and Carbon Dioxide Sorption in Clay Minerals by Monte Carlo Simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 382: 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.07.035>
- Jorgensen, W. L., Madura, J. D., Swenson, C. J., 1984. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc. (United States)*, 106(22): 6638–6646. <https://doi.org/10.1021/ja00334a030>

- Krooss, B. M., Bergen, F. V., Gensterblum, Y., et al., 2002. High-Pressure Methane and Carbon Dioxide Adsorption on Dry and Moisture-Equilibrated Pennsylvanian Coals. *International Journal of Coal Geology*, 51(2): 69–92. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00078-2)
- Lee, J. H., Guggenheim, S., 1981. Single-Crystal X-Ray Refinement of Pyrophyllite-1Tc. *American Mineralogist*, 66(3–4): 350–357.
- Liu, Y., Wilcox, J., 2012. Molecular Simulation of CO<sub>2</sub> Adsorption in Micro- and Mesoporous Carbons with Surface Heterogeneity. *International Journal of Coal Geology*, 104(1): 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.04.007>
- Liu, Y., Zhu, Y. M., Li, W., et al., 2016. Molecular Simulation of Methane Adsorption in Shale Based on Grand Canonical Monte Carlo Method and Pore Size Distribution. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 30: 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.01.046>
- Macht, F., Eusterhues, K., Pronk, G. J., et al., 2011. Specific Surface Area of Clay Minerals: Comparison between Atomic Force Microscopy Measurements and Bulk-Gas (N<sub>2</sub>) and -Liquid (EGME) Adsorption Methods. *Applied Clay Science*, 53(1): 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.006>
- Macht, F., Totsche, K. U., Eusterhues, K., et al., 2010. Topography and Surface Properties of Clay Minerals Analyzed by Atomic Force Microscopy. Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science: Soil Solutions for a Changing World, Brisbane, 206–209.
- Mosher, K., He, J., Liu, Y., et al., 2013. Molecular Simulation of Methane Adsorption in Micro- and Mesoporous Carbons with Applications to Coal and Gas Shale Systems. *International Journal of Coal Geology*, 109–110(2): 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.01.001>
- Potoff, J. J., Siepmann, J. I., 2001. Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen. *Aiche Journal*, 47(7): 1676–1682. <https://doi.org/10.1002/aic.690470719>
- Refson, K., Park, S. H., Sposito, G., 2003. Ab Initio Computational Crystallography of 2:1 Clay Minerals. 1. Pyrophyllite-1Tc. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(48): 13376–13383. <https://doi.org/10.1021/jp0347670>
- Ross, D. J. K., Bustin, R. M., 2009. The Importance of Shale Composition and Pore Structure upon Gas Storage Potential of Shale Gas Reservoirs. *Marine & Petroleum Geology*, 26(6): 916–927. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.06.004>
- Sun, R. Y., Zhang, Y. F., Fan, K. K., et al., 2015. Molecular Simulations of Adsorption Characteristics of Clay Minerals in Shale. *CIESC Journal*, 66(6): 2118–2122 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.11949/j.issn.0438-1157.20141766>
- Tan, J., Weniger, P., Krooss, B., et al., 2014. Shale Gas Potential of the Major Marine Shale Formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part II: Methane Sorption Capacity. *Fuel*, 129(4): 204–218. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.064>
- Tian, H., Zhang, S. C., Liu, S. B., et al., 2016. The Dual Influence of Shale Composition and Pore Size on Adsorption Gas Storage Mechanism of Organic-Rich Shale. *Natural Gas Geoscience*, 27(3): 494–502. <https://doi.org/10.11764/j.issn.1672-1926.2016.03.0494>
- Wang, S., Javadpour, F., Feng, Q., 2016. Molecular Dynamics Simulations of Oil Transport through Inorganic Nanopores in Shale. *Fuel*, 171: 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.071>
- Xiang, J. H., Zeng, F. G., Liang, H. Z., et al., 2014. Molecular Simulation of the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Adsorption onto the Molecular Structure of Coal. *Science China Earth Sciences*, 44(7): 1418–1428 (in Chinese). <https://doi.org/10.1007/s11430-014-4849-9>
- Yang, N. N., Liu, S. Y., Yang, X. N., 2015. Molecular Simulation of Preferential Adsorption of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in Na-Montmorillonite Clay Material. *Applied Surface Science*, 356: 1262–1271. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2015.08.101>
- Zhang, J. F., Clennell, M. B., Dewhurst, D. N., et al., 2014. Combined Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation of Methane Adsorption on Dry and Moist Coal. *Fuel*, 122(15): 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.006>
- Zhang, T. W., Ellis, G. S., Ruppel, S. C., et al., 2012. Effect of Organic-Matter Type and Thermal Maturity on Methane Adsorption in Shale-Gas Systems. *Organic Geochemistry*, 47(6): 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.03.012>
- Zhang, X. M., Shi, W. Z., Shu, Z. G., et al., 2017. Calculation Model of Shale Gas Content and Its Application in Fuling Area. *Earth Science*, 42(7): 1157–1168 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.094>
- Zhang, X. M., Shi, W. Z., Xu, Q. H., et al., 2015. Reservoir Characteristics and Controlling Factors of Shale Gas in Jiaoshiba Area, Sichuan Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 36(8): 926–939, 953 (in Chinese with English abstract).



<https://doi.org/10.7623/syxb201508004>

**附中文参考文献**

蒋恕,唐相路,Steve,O.,等,2017.页岩油气富集的主控因素及误辩:以美国、阿根廷和中国典型页岩为例.地球科学,42(7): 1083-1091.

孙仁远,张云飞,范坤坤,等,2015.页岩中黏土矿物吸附特性分子模拟.化工学报,66(6): 2118-2122.

相建华,曾凡桂,梁虎珍,等,2014.CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 在煤分子结构中吸附的分子模拟.中国科学:地球科学,44(7): 1418-1428.

张晓明,石万忠,舒志国,等,2017.涪陵地区页岩含气量计算模型及应用.地球科学,42(7): 1157-1168.

张晓明,石万忠,徐清海,等,2015.四川盆地焦石坝地区页岩气储层特征及控制因素.石油学报,36(8): 926-939, 953.

\*\*\*\*\*

**“青藏高原碰撞造山成矿系统深部结构与成矿过程”  
中文专辑征稿通知**

“青藏高原碰撞造山成矿系统深部结构与成矿过程”深地项目各位同仁:

项目自 2016 年启动以来,已近两年,今年 10 月即将迎来中评估,为集中展示项目研究成果,促进各课题之间的了解、交流及进一步合作,经与《地球科学》(中文版)编辑部(<http://www.earth-science.net/index.aspx>)磋商,计划于 2019 年上半年(第一或二期,视稿件评审及修改进展而定)出版一期“青藏高原碰撞造山成矿系统深部结构与成矿过程”研究进展专辑,现向各课题征稿,请大家予以支持,要求如下:

1. 征稿内容:近年来针对青藏高原碰撞造山成矿系统深部结构与成矿过程研究中取得的新资料、新认识、新成果.

2. 专辑主题:

- (1) 青藏高原岩石圈结构、深部过程及成岩成矿实验约束;
- (2) 青藏高原碰撞造山过程、岩浆作用及成矿地质背景;
- (3) 青藏高原壳幔过程及碰撞造山成矿作用;
- (4) 青藏高原大陆碰撞 Pb-Zn-斑岩 Cu-Mo-Au 成矿系统结构与形成机制;
- (5) 青藏高原大陆碰撞造山型 Au 成矿系统结构与形成机制;
- (6) 青藏高原典型矿集区透明化与矿体定位预测.

3. 征集时间及方式:投稿截止日期为 2018 年 8 月 31 日;所有论文均通过《地球科学》编辑部投稿系统(<http://mc03.manuscriptcentral.com/es>)进行,投稿过程中在“专辑”里选择“青藏高原碰撞造山成矿系统深部结构与成矿过程专辑”.

4. 征集数量:由于期刊版面有限,每位第一作者限 1 篇.

5. 论文撰写格式请严格按照最新的《地球科学》投稿要求执行,详细要求请参考投稿指南([http://www.earth-science.net/RMBase/attached/file/20180309/20180309154503\\_9531.pdf](http://www.earth-science.net/RMBase/attached/file/20180309/20180309154503_9531.pdf)).

6. 本专辑为正刊出版发行,所有稿件编辑部严格按程序执行,不符合送审要求的稿件将在初审时退回.接收后的文章会优先在线出版.

7. 专辑联系人:

侯增谦,研究员,国家自然科学基金委员会/中国地质科学院地质研究所.

杨志明,研究员,中国地质科学院地质研究所, [zm.yang@hotmail.com](mailto:zm.yang@hotmail.com)