

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.014>



# 适用于中深层-深层页岩气的高压吸附模型

任文希<sup>1</sup>, 周玉<sup>1</sup>, 郭建春<sup>1</sup>, 王天宇<sup>2</sup>

1. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川成都 610500

2. 中国石油大学油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

**摘要:** 我国目前开发的中深层-深层页岩气藏储层压力高. 低压下的吸附实验和理论难以满足勘探开发的需要. 针对这一问题, 对 Uniform Langmuir 模型进行了修正, 发展了一个适用于中深层-深层页岩气的高压吸附模型, 即修正的 Uniform Langmuir(Unilan)模型. 然后, 利用文献发表的高压吸附实验数据对修正的 Unilan 模型进行了验证, 并与其他高压吸附模型进行了对比, 发现: 相对于其他高压吸附模型, 修正的 Unilan 模型具有拟合参数少和精度高的优点. 最后, 基于拟合得到的 Unilan 模型参数, 结合页岩样品矿物组成, 开展了模型参数分析, 发现: 有机质和黏土矿物对页岩气吸附均有贡献; 吸附达到饱和时的吸附相体积大于微孔体积且小于总孔体积; 吸附熵变主要与吸附态甲烷分子-页岩的相互作用强度有关.

**关键词:** 页岩气; 高压吸附; 吸附模型; 吸附能; 吸附熵变; 油气地质.

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2022)05-1865-11

收稿日期: 2021-10-07

## High-Pressure Adsorption Model for Middle-Deep and Deep Shale Gas

Ren Wenxi<sup>1</sup>, Zhou Yu<sup>1</sup>, Guo Jianchun<sup>1</sup>, Wang Tianyu<sup>2</sup>

1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

2. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

**Abstract:** The development depth is mostly greater than 2 000 m in major shale gas producing areas of China. As burial depth increases, reservoir pressure increases. The experimental and theoretical study of shale gas adsorption under low pressure is not suitable for the development of medium-deep and deep shale gas reservoirs. Thus, it modified the Uniform Langmuir model, and developed a high-pressure methane adsorption model, i.e., the modified Uniform Langmuir(Unilan) model. Then, we used the published experimental data under high pressure to validate the modified Unilan model. Moreover, we compared the modified Unilan model with other high-pressure adsorption models. It is found that the modified Unilan model with less fitting parameters is characterized by high precision, compared with other high pressure adsorption models. Finally, we investigated the fitted model parameters based on the mineral composition of the used shale samples. It is found that the adsorption capacity of shale is mainly controlled by organic matter and clay. Moreover, the volume of the adsorbed phase at maximum adsorption capacity is greater than micropore volume, but is less than total pore volume. Adsorption entropy change is mainly controlled by the interaction strength between adsorbed methane molecules and shale.

**基金项目:** 国家自然科学基金青年基金资助项目(No. 52004239); 油气资源与探测国家重点实验室开放课题基金项目(No. PRP/open-2003).

**作者简介:** 任文希(1990—), 男, 副研究员, 博士, 主要从事非常规储层岩石物理化学实验和理论研究. ORCID: 0000-0002-8904-5744. E-mail: renwx@swpu.edu.cn

**引用格式:** 任文希, 周玉, 郭建春, 王天宇, 2022. 适用于中深层-深层页岩气的高压吸附模型. 地球科学, 47(5): 1865-1875.

**Citation:** Ren Wenxi, Zhou Yu, Guo Jianchun, Wang Tianyu, 2022. High-Pressure Adsorption Model for Middle-Deep and Deep Shale Gas. *Earth Science*, 47(5): 1865-1875.

**Key words:** shale gas; high pressure adsorption; adsorption model; adsorption energy; adsorption entropy change; petroleum geology.

## 1 研究背景

页岩气是一种以甲烷为主要成分的非常规天然气,它大幅度增加了全球能源供给,深刻改变了世界天然气供给格局(周志等,2021;邹才能等,2021).在储层条件下,甲烷呈超临界态,主要以吸附气和游离气的形式赋存于页岩孔隙中.因此,页岩气吸附研究对于储层甜点认识、储量评价和产能预测等有重要的意义(陈国辉等,2020;Gao and Xiong, 2021).早期,对于页岩气吸附的研究沿用了煤层气吸附的实验方法和理论(李相方等,2014).煤层气储层埋藏较浅,一般小于1 000 m.但我国页岩气储层的埋深远大于煤层,一般介于2 000~4 500 m,属于中深层-深层页岩气(He *et al.*, 2018).以目前已经实现商业化开发的龙马溪组页岩为例,其储层埋深一般在2 000~3 500 m,压力系数为1.3~2.1(邹才能等,2015).若假定压力系数为1.3,对应的储层压力可达26 MPa以上.此外,我国逐步加大了对深层页岩气的勘探开发力度.以四川威荣页岩气为例,其储层埋深在3 500~4 500 m,普遍表现为异常高压,压力系数最高可达2.45(郭彤楼,2021).因此,低压条件下的页岩气吸附实验和理论难以满足我国中深层-深层页岩气勘探开发的需要.近年来,一些学者已经开展了高压条件下的页岩气吸附实验(Tang *et al.*, 2016;Li *et al.*, 2017;Yang *et al.*, 2017;Chen *et al.*, 2018),最高测试压力超过了50 MPa.部分学者还建立了理论模型来描述高压条件下的甲烷吸附现象,如Langmuir模型(Ye *et al.*, 2016)、Brunauer-Emmett-Teller模型(Yu *et al.*, 2016)、Dubinin-Radushkevich模型(Rexer *et al.*, 2013)等.但是,很多吸附模型引入了与温度相关的参数.这些参数虽然提高了模型的拟合效果,但也降低了其实用性.这是因为,开展页岩气储量评价时需要考虑温度的影响.若吸附模型含有与温度相关的参数,那么就需要测定不同温度下的吸附等温线,然后进行非线性拟合才能获得对应温度下的模型参数.若吸附模型不含有与温度相关的参数,那么只需测定几个温度下的吸附等温线,通过非线性拟合获得模型参数后就可以实现不同温度下的吸附等温线预测,从而避免了大量繁琐且耗时的实验.此外,部分高压吸附模型拟合参数

较多,模型复杂,过拟合风险较高;部分高压吸附模型在低压条件下不符合Henry定律,因此违反了热力学一致性,如Dubinin-Radushkevich和Dubinin-Astakhov模型;某些高压吸附模型包含虚拟饱和蒸气压,这一参数不具有明确的物理意义,因为超临界条件下不存在两相共存的状态(李明等,2002).针对这些问题,本文对Uniform Langmuir(Unilan)模型进行了修正,发展了一个相对简单且具有明确物理意义的高压吸附模型,并利用文献发表的吸附实验数据对该模型进行了验证;然后将该模型与3种常用的高压吸附模型(Dual-site Langmuir、Supercritical Dubinin-Astakhov和Ono-Kondo模型)进行了对比分析;最后基于拟合得到的模型参数,结合页岩样品矿物组成,开展了模型参数分析.

## 2 高压吸附模型

### 2.1 修正的Unilan模型

Unilan模型是一种传统的经验吸附模型.它假定吸附剂表面的吸附能符合均匀分布,吸附质分子在吸附剂局部表面上的吸附满足Langmuir模型假设,即

$$n_a = \frac{n_0}{1 + K/p}, \quad (1)$$

其中, $n_0$ 为饱和吸附量,mol/kg; $K$ 为吸附平衡常数,1/MPa; $p$ 为压力,MPa.根据Van't Hoff方程,吸附平衡常数 $K$ 可以表示为(Purewal *et al.*, 2012):

$$K = p^0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (2)$$

其中, $\Delta H$ 为等量吸附焓,J/mol; $\Delta S$ 为吸附熵变,J/mol/K; $p^0$ 为参考压力,取0.1 MPa.等量吸附热在数值上和等量吸附焓相等,即:

$$q_{st} = -\Delta H, \quad (3)$$

将方程(3)代入方程(2)可得:

$$K = p^0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{R} + \frac{-q_{st}}{RT}\right) = p^0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{q_{st}}{RT}\right) = a \exp\left(-\frac{q_{st}}{RT}\right), \quad (4)$$

$$a = p^0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (5)$$

其中, $R$ 为理想气体常数,J/mol/K.吸附热是吸附能

的度量,吸附热越大,吸附能越大,即吸附剂与吸附质分子之间的相互作用越强(朱文涛, 2011). Unilan 模型假设吸附剂表面有多个吸附位,各吸附位的吸附能不同,但吸附能的大小符合均匀分布.因此,等量吸附热对应的概率密度函数为:

$$f(q_{st}) = \begin{cases} 1/(E_{\max} - E_{\min}), & E_{\min} \leq q_{st} \leq E_{\max}, \\ 0, & q_{st} < E_{\min} \text{ 或 } E_{\max} < q_{st}, \end{cases} \quad (6)$$

其中,  $E_{\max}$  对应最大的吸附能, J/mol;  $E_{\min}$  对应最小的吸附能, J/mol. 结合方程(1)和(6),通过积分可得:

$$n_a = \int_0^{\infty} \frac{n_0}{1 + a \exp\left(-\frac{q_{st}}{RT}\right)/p} f(q_{st}) dq_{st}, \quad (7)$$

$$n_a = \frac{n_0 RT}{E_{\max} - E_{\min}} \ln \left( \frac{a + p e^{\frac{E_{\max}}{RT}}}{a + p e^{\frac{E_{\min}}{RT}}} \right), \quad (8)$$

方程(8)即为 Unilan 模型,它描述了绝对吸附量随温度和压力的变化.但是,等温吸附实验中,测得的吸附量为过剩吸附量.压力较低时,过剩吸附量近似等于绝对吸附量.但是,随着压力的增加,两者的差值将越来越大.页岩气藏甜点识别、储量评价和产能模拟需要绝对吸附量,因此需要将实验测得的过剩吸附量转换为绝对吸附量.根据 Gibbs 方程,过剩吸附量与绝对吸附量的关系为:

$$n_e = n_a - V_a \rho_g = n_a \left( 1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right), \quad (9)$$

其中,  $n_e$  为过剩吸附量, mol/kg;  $n_a$  为绝对吸附量, mol/kg;  $V_a$  为吸附相体积,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ;  $\rho_g$  为气相密度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  $\rho_a$  为吸附相密度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ . 这里采用 Soave-Benedict-Webb-Rubin (SBWR) 状态方程计算气相密度,相对于常规的 Peng-Robinson (PR) 状态方程,高压条件下 SBWR 状态方程的精度更高 (Soave, 1999). 为了计算绝对吸附量,需要知道  $V_a$  或  $\rho_a$  的取值.但是,这2个参数无法通过实验测定.一般采用经验方法估算  $\rho_a$  或是将其作为一个拟合参数.但是,  $\rho_a$  的取值一直存在争议,尚未形成统一的结论 (Gasparik *et al.*, 2014; Ren *et al.*, 2019; Zuo *et al.*, 2020). 另外一种方法是将  $V_a$  表示为吸附量的函数,因为  $V_a$  会随着吸附量的增加而增加,直至达到最大值(对应饱和吸附量) (Stadie *et al.*, 2013). 本文也采用了这一方法,因此  $V_a$  可以表示为:

$$V_a = V_{\max} \frac{RT}{E_{\max} - E_{\min}} \ln \left( \frac{a + p e^{\frac{E_{\max}}{RT}}}{a + p e^{\frac{E_{\min}}{RT}}} \right), \quad (10)$$

其中,  $V_{\max}$  为吸附达到饱和时的吸附相体积,  $\text{m}^3/\text{kg}$ .  $V_{\max}$  与页岩的孔隙体积有关,上限为页岩的总孔体积.结合方程(8)、(9)和(10)可得修正的 Unilan 模型:

$$n_e = n_a - V_a \rho_g = \left( n_0 - V_{\max} \rho_g \right) \frac{RT}{E_{\max} - E_{\min}} \ln \left( \frac{a + p e^{\frac{E_{\max}}{RT}}}{a + p e^{\frac{E_{\min}}{RT}}} \right), \quad (11)$$

这里将  $\Delta S$ 、 $E_{\max}$ 、 $V_{\max}$ 、 $E_{\min}$  和  $n_0$  这5个参数作为拟合参数,这几个参数都具有明确的物理意义.综上所述,本文对 Unilan 模型的修正包括2个方面:(1)将 Gibbs 方程引入 Unilan 模型,使其能够描述过剩吸附量随温度和压力的变化;(2)引入  $V_{\max}$  作为拟合参数,并将吸附相体积表示为吸附量的函数,实现了过剩吸附量和绝对吸附量的转换.

## 2.2 其他高压吸附模型

(1) Ono-Kondo 模型. Ono-Kondo (OK) 模型 (Ono and Kondo, 1960) 是基于格子模型建立的,目前也被用于页岩气吸附的研究 (周尚文等, 2017),其表达式如下:

$$n_e = \frac{2n_0 \rho_g \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_s}{kT}\right) \right]}{\frac{\rho_g \rho_{\max}}{\rho_{\max} - \rho_g} + \rho_{\max} \exp\left(-\frac{\epsilon_s}{kT}\right)}, \quad (12)$$

其中,  $\epsilon_s$  表征气固相互作用能, J;  $\rho_{\max}$  为吸附质分子的最大密度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  $k$  为玻尔兹曼常数, J/K. 一般将  $\epsilon_s$ 、 $\rho_{\max}$  和  $n_0$  这3个参数作为拟合参数.

(2) Dual-site Langmuir 模型. 为了考虑页岩表面能量非均质性的影响, Tang *et al.* (2016) 提出了 Dual-site Langmuir (DL) 模型. 相对于 Langmuir 模型, DL 模型假设吸附剂表面存在两种不同的吸附位. DL 模型的表达式如下:

$$n_e = \left( n_{\max} - V_{\max} \cdot \rho_g \right) \left[ (1 - \alpha') \left( \frac{K_1(T)P}{1 + K_1(T)P} \right) + \alpha' \left( \frac{K_2(T)P}{1 + K_2(T)P} \right) \right], \quad (13)$$

$$K_i(T) = A_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (14)$$

$$K_2(T) = A_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right), \quad (15)$$

其中,  $A_1$  和  $A_2$  为指前因子,  $1/\text{Pa}$ ;  $E_1$  和  $E_2$  为吸附能,  $\text{J/mol}$ ;  $\alpha'$  为权重系数, 无量纲. 一般将  $n_{\max}$ 、 $V_{\max}$ 、 $\alpha'$ 、 $A_1$ 、 $E_1$ 、 $A_2$  和  $E_2$  这 7 个参数作为拟合参数.

(3) Supercritical Dubinin-Astakhov 模型. Dubinin-Astakhov (DA) 模型和 Dubinin-Radushkevich (DR) 模型 (Dubinin and Astakhov, 1971) 是基于 Polanyi 吸附势理论 (Polanyi, 1963) 建立的. 相对于 DR 模型, DA 模型考虑了吸附剂表面能的非均质性. DA 和 DR 模型严格意义上只适用于亚临界吸附. 为了将它们推广到超临界吸附的范畴, 需要引入虚拟饱和蒸气压或是利用吸附相密度替换饱和蒸气压 (Sakurovs *et al.*, 2007). 近年来, DA 模型已经被用于页岩气吸附的研究 (Ren *et al.*, 2017a; Yang *et al.*, 2017). 其中, Yang *et al.* (2017) 提出了 Supercritical Dubinin-Astakhov (SDA) 模型, 其表达式如下:

$$n_c = \rho_a W_0 \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a}\right) \exp\left[-\left(\ln\left(\frac{\rho_a}{\rho_g}\right) \frac{RT}{E}\right)^t\right] \quad (16)$$

$$\rho_a = \rho_b \cdot \exp\left[-\alpha(T - T_b)\right], \quad (17)$$

其中,  $W_0$  为极限吸附体积,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ;  $\rho_b$  为常压沸点下的甲烷液相密度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ , 取  $2.64 \times 10^4 \text{ mol}/\text{m}^3$ ;  $T_b$  为甲烷临界温度,  $\text{K}$ ;  $\alpha$  为吸附质的热膨胀系数,  $1/\text{K}$ ;  $E$  表征吸附能,  $\text{J}/\text{mol}$ ;  $t$  表征页岩表面能量的非均质性. 一般将  $W_0$ 、 $\alpha$ 、 $E$  和  $t$  这 4 个参数作为拟合参数.

### 3 修正的 Unilan 模型验证

利用公开发表的高压吸附实验数据 (最高测试压力大于 30 MPa) 对修正的 Unilan 模型进行了验证, 实验数据来自 Xiong *et al.* (2016)、Li *et al.* (2017)、Chen *et al.* (2018)、Zuo *et al.* (2020) 和 Shen *et al.* (2021), 一共包含 13 个样品的吸附实验数据, 见表 1 所示.

受篇幅所限, 只展示了部分高压吸附实验数据, 如图 1 和 2 所示. 从图 1 中可以看出, 初期过剩吸附量随着压力的增加逐渐增大. 当压力增加到一定值后, 过剩吸附量达到最大值, 进一步增加压力, 过剩吸附量逐渐降低. 此外, 温度越高, 过剩吸附量最大值对应的压力越大. 具体的, 如图 1a 所示, 当  $T = 313.75 \text{ K}$  时, 过剩吸附量的最大值为  $0.13 \text{ mol}/\text{kg}$ , 对应的压力为  $12.75 \text{ MPa}$ ; 当  $T = 368.75 \text{ K}$  时, 过剩吸附量的最大值为  $0.096 \text{ mol}/\text{kg}$ , 对应的压力达到了  $18.48 \text{ MPa}$ . 此外, 如图 2a 所示, 对于页岩样品 2, 当  $T = 348.75 \text{ K}$  时, 过剩吸附量的最大值为  $0.11 \text{ mol}/\text{kg}$ , 对应的压力为  $17.71 \text{ MPa}$ ; 当  $T = 368.75 \text{ K}$  时, 过剩吸附量的最大值为  $0.097 \text{ mol}/\text{kg}$ , 对应的压力达到了  $18.43 \text{ MPa}$ . 图 1 和图 2 还展示了不同高压吸附模型的拟合结果. 对于修正的 Unilan 模型, 拟合得到的模型参数见表 2 所示, 对应的拟合误差见表 3 所示. 整体来看, 对于所有样品的吸附实验数据, 修正的 Unilan 模型的拟合效果较好, 模型误差在  $2.10\% \sim 7.84\%$  的范围内, 平均值为  $3.60\%$ . 修正的 Unilan 模型拟合得到的  $n_0$  在  $0.10 \sim 0.35 \text{ mol}/\text{kg}$

表 1 模型验证所用的高压吸附实验数据

Table 1 High-pressure adsorption experimental data used for model validation

样品编号	实验温度范围(K)	实验压力范围(MPa)	样品产地	数据来源
X2	313.75~368.75	0.69~52.74	龙马溪组	Chen <i>et al.</i> (2019)
FC-47				
FC-66	312.95~393.15	0.24~35.00	Lower Cambrian shale	Li <i>et al.</i> (2017)
FC-72				
X3	313.75~368.75	0.30~53.75	龙马溪组	Xiong <i>et al.</i> (2016)
1				
2	348.75~368.75	0.50~52.20	龙马溪组	Zuo <i>et al.</i> (2020)
W1				
W2				
W3				
L1	313	0.50~51	龙马溪组	Shen <i>et al.</i> (2021)
L2				
L3				



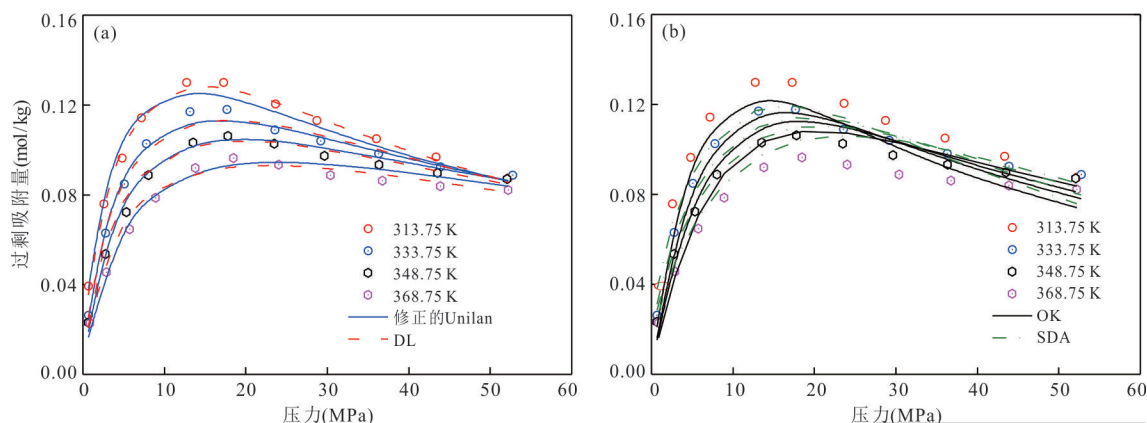


图1 高压吸附模型拟合结果

Fig.1 Model fitting results

吸附实验数据来自 Chen *et al.* (2019). a. 修正的 Unilan 和 DL 模型; b. OK 和 SDA 模型

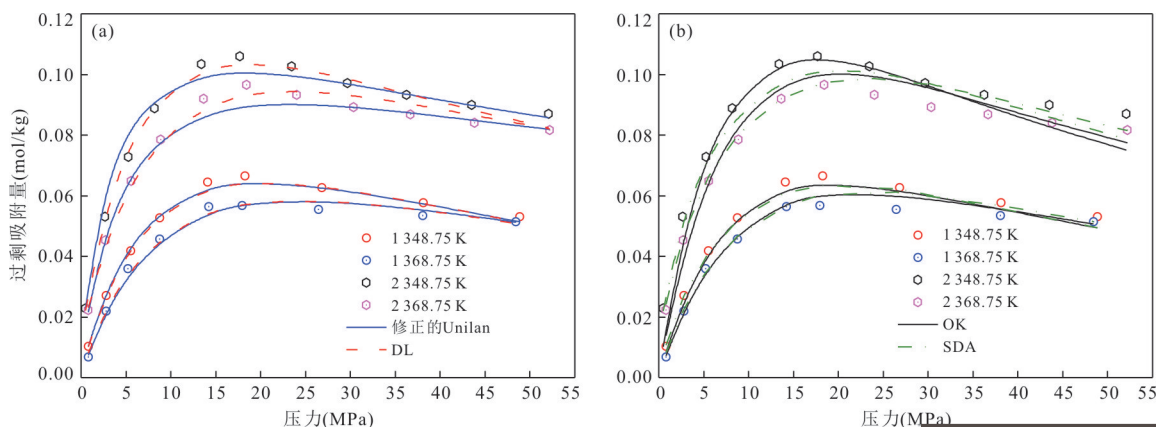


图2 高压吸附模型拟合结果

Fig.2 Model fitting results

吸附实验数据来自 Zuo *et al.* (2020). a. 修正的 Unilan 和 DL 模型; b. OK 和 SDA 模型

的范围内,与前人的认识一致(Yang *et al.*, 2015). 甲烷分子在页岩上的吸附属于物理吸附(田守增等, 2017),因此对应的吸附能应小于 42 kJ/mol. 表 2 显示,修正的 Unilan 模型拟合得到  $E_{max}$  在 10~35.02 kJ/mol 的范围,  $E_{min}$  在 3.08~20 kJ/mol 的范围,均小于 42 kJ/mol. 此外,对于 FC-47、FC-66 和 FC-72 这 3 个样品, Li *et al.* (2017) 不但测定了不同温度下的甲烷吸附等温线,还利用亚临界条件下的低温气体吸附实验研究了这 3 个样品的微孔体积和总孔体积,对应的实验结果如图 3 所示. 图 3 还展示了拟合得到的  $V_{max}$ . 从图 3 中可以看出,  $V_{max}$  值介于微孔体积和总孔体积之间. 这是因为,超临界条件下不会发生毛细凝聚现象,只有部分孔隙空间被吸附态甲烷分子占据,其中页岩微孔中的吸附以孔隙充填为主,介孔和宏孔中的吸附以单层/多层吸附为主(Do and Do, 2003; Ren *et al.*, 2017b; Zhou *et al.*

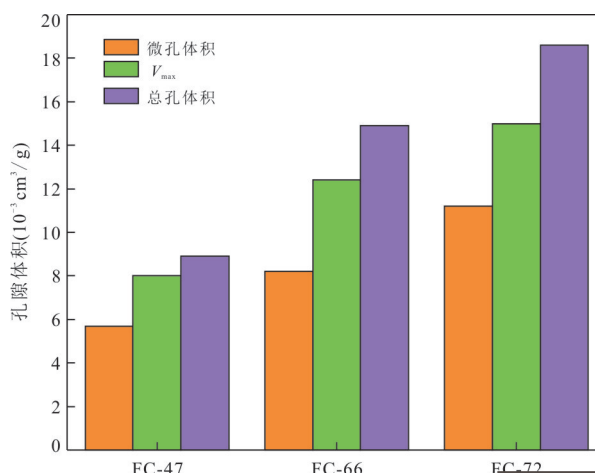


图3  $V_{max}$ 、微孔体积和总孔体积三者的比较

Fig.3 Comparison between the micropore volumes and the maximum adsorbed volumes and total pore volumes of these samples

微孔体积和总孔体积来自 Li *et al.* (2017)

*al.*, 2018). 进一步将修正的 Unilan 模型与 DL、SDA 和 OK 模型进行了对比分析. 对于表 1 展示的吸附实验数据, DL、SDA 和 OK 模型的拟合误差见表 3 所示, 对应的拟合参数见表 4~表 6. 整体来看, DL 模型的拟合误差在 1.84%~4.20% 的范围内, 平均值为 2.76%; OK 模型的拟合误差在 2.91%~11.62% 的范围内, 平均值为 6.54%; SDA 模型的拟合误差在 1.70%~8.0% 的范围内, 平均值为 4.47%, 见表 3 所示. 相对于 DL 和修正的 Unilan 模型, SDA 和 OK 模型的拟合效果较差, 尤其是 OK 模型. 以 X2 号样品为例, 当  $p = 12.75$  MPa,  $T = 313.75$  K 时, OK 模型低估了过剩吸附量; 当  $p = 12.75$  MPa,  $T = 368.75$  K 时, OK 模型又高估了过剩吸附量, 如图 1b 所示. SDA 模型也存在同样的问题, 当  $p = 12.75$  MPa,  $T = 313.75$  K 时, SDA 模型给出的结果为 0.12 mol/kg, 而实验数据为 0.13 mol/kg; 当  $p = 13.81$  MPa,  $T = 368.75$  K 时, SDA 模型高估了过剩吸附量, 如图 1b 所示. 图 2 也显示, DL 和修正的 Unilan 模型的拟合效果较好, 而 SDA 和 OK 模型的拟合效果较差. 以 2 号样品为例, 当  $T = 348.75$  K,  $p > 35$  MPa 时, OK 模型结果明显偏低. 此外, 随着压力的增加, OK 模型结果和实验数据的差异逐渐变大, 如图 2b 所示. OK 模型的拟合效果最差, 这主要是因为: OK 模型没有考虑页岩表面能量的非均质性, 而其他 3 个吸附模型均考虑了这一因素. 此外, 相对于 DL 和修正的 Unilan 模型, SDA 模型的拟合效果较差, 这主要是因为: 不同于 DL 和修正的 Unilan 模型, 低压条件下的 SDA 模型不符合 Henry 定律, 违反了热力学一致性 (Shethna and Bhatia, 1994).

DL 模型拟合误差的平均值为 2.76%, 而修正的 Unilan 模型拟合误差的平均值为 3.60%, DL 模型的拟合效果略优于修正的 Unilan 模型. 但是, DL 模型包含 7 个拟合参数, 而修正的 Unilan 模型只包含 5 个拟合参数. 拟合参数越多, 模型越复杂, 过拟合的风险也越高. 相对于修正的 Unilan 模型, DL 模型增加了 2 个拟合参数后, 平均相对误差只下降了 0.84%. 依据奥卡姆剃刀原理, 在精度相当的情况下应遵从简化的原则. 因此, 拟合参数更少的 Unilan 模型优于 DL 模型. 综上所述, 修正的 Unilan 模型具有拟合参数少 (相对于 DL 模型) 和精度高 (相对于 OK 和 SDA 模型) 的优点, 故推荐采用修正的 Unilan 模型来描述中深层-深层页岩气吸附.

表 2 修正的 Unilan 模型参数

样本	$n_0$ (mol/kg)	$V_{\max}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$E_{\max}$ (kJ/mol)	$E_{\min}$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (J/mol/K)
X2	0.35	0.013	26.41	9.84	100.13
FC-47	0.16	0.008	30.74	10.00	94.29
FC-66	0.28	0.012	32.30	11.95	101.40
FC-72	0.35	0.015	32.50	12.91	100.36
X3	0.18	0.008	28.39	7.98	98.49
1	0.18	0.007	21.51	12.73	92.40
2	0.31	0.010	35.02	11.14	114.76
W1	0.11	0.006	23.90	18.16	98.53
W2	0.20	0.009	25.84	17.61	98.15
W3	0.20	0.010	20.14	11.13	78.31
L1	0.20	0.009	28.32	20.00	105.32
L2	0.10	0.004	10.00	8.20	59.56
L3	0.15	0.006	10.57	3.08	49.00

表 3 模型误差

Table 3 Relative error between model results and experimental data

样品	平均相对误差 (%)			
	修正的 Unilan	OK	DL	SDA
X2	4.24	10.31	2.79	8.00
FC-47	5.40	11.62	3.07	7.71
FC-66	3.90	10.38	2.44	7.40
FC-72	3.82	10.11	2.54	7.56
X3	7.84	10.59	3.93	5.84
1	3.16	4.72	3.34	4.71
2	3.54	8.59	2.29	3.68
W1	2.88	3.29	4.20	2.84
W2	2.10	3.00	1.85	1.74
W3	2.38	3.21	2.19	2.09
L1	2.29	3.07	1.84	1.70
L2	3.08	3.20	3.40	2.94
L3	2.17	2.91	2.02	1.91
平均值	3.60	6.54	2.76	4.47

## 4 结果与讨论

### 4.1 绝对吸附量预测

基于修正的 Unilan 模型, 利用拟合得到的  $V_a$ , 将 Chen *et al.* (2018) 测得的过剩吸附量转换为绝对吸附量, 如图 4 所示. 图 4 还展示了修正的 Unilan 模型给出的结果. 从图 4 中可以看出, 两者的吻合程度较高. 此外, 甲烷在页岩上的吸附等温线符合 I 型吸附曲线特征. 进一步, 基于修正的 Unilan 模型预测了不同温度下 (358.75 K 和 323.75 K) 的绝对吸附

表4 OK模型参数

Table 4 Fitted parameters of the OK model

样本	$n_0$ (mol/kg)	$-\epsilon_s/k$ (K)	$\rho_{\max}$ (mol/m <sup>3</sup> )
X2	0.11	755.93	$2.64 \times 10^{-2}$
FC-47	0.05	1237.54	$2.37 \times 10^{-2}$
FC-66	0.09	1189.77	$2.64 \times 10^{-2}$
FC-72	0.12	1209.05	$2.64 \times 10^{-2}$
X3	0.05	900.09	$2.30 \times 10^{-2}$
1	0.07	679.87	$2.64 \times 10^{-2}$
2	0.10	774.66	$2.64 \times 10^{-2}$
W1	0.10	774.66	$2.64 \times 10^{-2}$
W2	0.09	957.96	$2.23 \times 10^{-2}$
W3	0.09	970.36	$2.09 \times 10^{-2}$
L1	0.09	972.37	$2.17 \times 10^{-2}$
L2	0.05	835.59	$2.19 \times 10^{-2}$
L3	0.07	999.20	$2.29 \times 10^{-2}$

量,如图4所示.模型预测结果同样符合I型吸附曲线,且与实验结果的变化趋势一致.因此,修正的Unilan模型不仅可以将实验测得的过剩吸附数据转换为实际所需的绝对吸附量,还可以预测不同温度下的绝对吸附量.

#### 4.2 模型参数分析

进一步,利用修正的Unilan模型,基于拟合得到的模型参数(表2),结合页岩样品的矿物组成,开展了模型参数分析.这里对 $\Delta S$ 、 $V_{\max}$ 、 $(E_{\min}+E_{\max})/2$ 、 $n_0$ 、TOC和黏土矿物含量6个参数进行了分析.之所以选择 $(E_{\min}+E_{\max})/2$ 这一参数,是因为Unilan模型假设吸附剂表面的吸附能符合均匀分布.因此, $(E_{\min}+E_{\max})/2$ 可以表征页岩的平均吸附能 $E_{\text{ave}}$ ,即

$E_{\text{ave}} = (E_{\min}+E_{\max})/2$ .图5展示了这6个变量的Pearson相关系数矩阵.Pearson相关系数( $r$ )用于表征两个变量的线性相关程度,其取值范围在 $-1 \sim 1$ .当相关系数 $r$ 为负值时,表示两个变量存在负相关关系;当相关系数 $r$ 为正值时,表示两个变量存在正相关关系.此外,相关系数 $r$ 的绝对值越大,相关性越强. $r$ 的绝对值在 $0.8 \sim 1.0$ 的范围内表示两者极强相关, $0.6 \sim 0.8$ 对应强相关, $0.4 \sim 0.6$ 对应中等强度相关, $0.2 \sim 0.4$ 对应弱相关, $0 \sim 0.2$ 对应极弱相关或无相关.从图5中可以看出, $n_0$ 与TOC的相关性极强,对应的 $r = 0.85$ .此外, $n_0$ 与黏土矿物含量呈强相关,对应的 $r = -0.63$ .图6和图7分别展示了 $n_0$ 与TOC和黏土矿物含量的关系.从图6中可以看出,随着TOC的增加, $n_0$ 呈上升趋势,两者的相关程度较高,线性回归决定系数 $R^2$ 达到了0.73(对于一元线性回归, $R^2 = r^2$ ).这是因为有机质纳米级孔隙发育,为甲烷吸附提供了大量的吸附位.此外,相对于亲水的无机矿物,非极性气体甲烷更容易被疏水的有机质吸附(王鹏威等,2019).图7显示 $n_0$ 与黏土矿物含量呈负相关,这主要是因为TOC对相关分析造成了干扰.图5显示黏土矿物含量和TOC为负相关( $r = -0.72$ ),即TOC越高,黏土矿物含量越低.为了消除TOC的影响,这里对 $n_0$ 进行了归一化处理,即将 $n_0$ 表示为单位质量TOC对应的饱和吸附量 $n_{0T}$ (Gasparik *et al.*, 2014). $n_{0T}$ 与黏土矿物含量的关系如图8所示.从图8中可以看出, $n_{0T}$ 与黏土矿物的相关程度较高,对应的 $R^2 = 0.7$ .这说明除了有机质,黏土矿物对甲烷的吸附也有贡献.

表5 DL模型参数

Table 5 Fitted parameters of the DL model

样本	$n_0$ (mol/kg)	$\alpha'$	$A_1$ (MPa <sup>-1</sup> )	$E_1$ (kJ/mol)	$A_2$ (MPa <sup>-1</sup> )	$E_2$ (kJ/mol)	$V_{\max}$ (cm <sup>3</sup> /g)
X2	0.32	0.26	$2.55 \times 10^{-5}$	19.74	$1.63 \times 10^{-3}$	15.98	0.013
FC-47	0.29	0.29	$8.54 \times 10^{-7}$	26.44	$5.45 \times 10^{-4}$	21.13	0.016
FC-66	0.30	0.39	$7.01 \times 10^{-6}$	23.64	$8.38 \times 10^{-4}$	20.14	0.014
FC-72	0.36	0.44	$5.36 \times 10^{-6}$	25.13	$1.01 \times 10^{-3}$	19.80	0.016
X3	0.15	0.12	$1.64 \times 10^{-4}$	17.03	$5.54 \times 10^{-1}$	7.43	0.007
1	0.19	0.23	$1.05 \times 10^{-4}$	16.68	$2.83 \times 10^{-3}$	12.47	0.008
2	0.20	0.09	$9.99 \times 10^{-5}$	20.02	$2.02 \times 10^{-4}$	30.06	0.007
W1	0.13	0.23	$3.07 \times 10^{-4}$	15.52	$2.95 \times 10^{-3}$	14.44	0.007
W2	0.21	0.06	$3.99 \times 10^{-4}$	16.92	$12.95 \times 10^{-3}$	25.21	0.010
W3	0.20	0.09	$4.04 \times 10^{-4}$	16.90	$5.77 \times 10^{-3}$	18.12	0.010
L1	0.20	0.09	$4.00 \times 10^{-4}$	16.90	$5.86 \times 10^{-3}$	18.20	0.010
L2	0.11	0.29	$3.63 \times 10^{-4}$	15.22	$2.63 \times 10^{-3}$	13.71	0.005
L3	0.15	0.12	$3.96 \times 10^{-4}$	16.88	$4.69 \times 10^{-3}$	17.05	0.007

表 6 SDA 模型参数

Table 6 Fitted parameters of the SDA model

样本	$W_0$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\alpha$ (1/K)	$E$ (kJ/mol)	$t$
X2	0.012	$5.47 \times 10^{-4}$	5.73	1.00
FC-47	0.010	$2.11 \times 10^{-3}$	7.78	1.04
FC-66	0.016	$1.78 \times 10^{-3}$	7.11	1.00
FC-72	0.022	$1.72 \times 10^{-3}$	7.34	1.00
X3	0.007	$1.38 \times 10^{-3}$	6.33	1.00
1	0.005	$2.42 \times 10^{-4}$	6.94	1.46
2	0.009	$1.49 \times 10^{-4}$	7.16	1.18
W1	0.005	$1.72 \times 10^{-3}$	8.23	1.96
W2	0.009	$9.63 \times 10^{-4}$	9.41	1.99
W3	0.009	$1.27 \times 10^{-3}$	9.55	1.99
L1	0.009	$1.09 \times 10^{-3}$	9.54	1.99
L2	0.004	$9.87 \times 10^{-4}$	8.50	2.00
L3	0.006	$8.59 \times 10^{-4}$	9.70	1.99

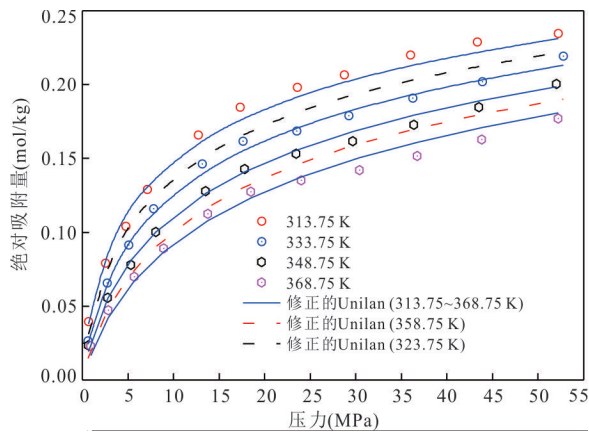


图 4 绝对吸附量预测结果

Fig.4 Predicted absolute adsorption isotherms at different temperatures

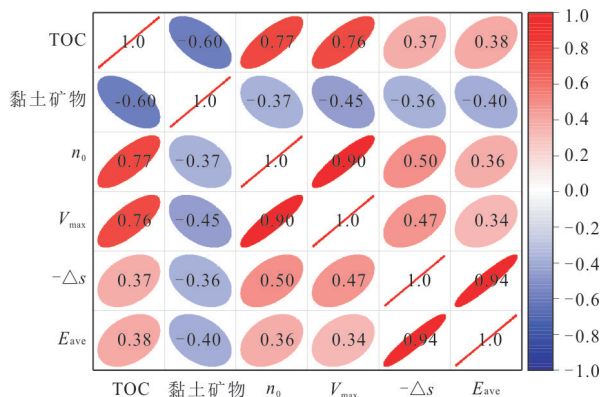


图 5 Pearson 相关系数矩阵

Fig.5 Pearson correlation matrix of various variables

图 5 还显示,  $n_0$  与  $V_{max}$  的相关性极强 ( $r = 0.94$ ). 图 9 显示  $n_0$  随  $V_{max}$  的增加而增加, 对应的  $R^2$  达到了

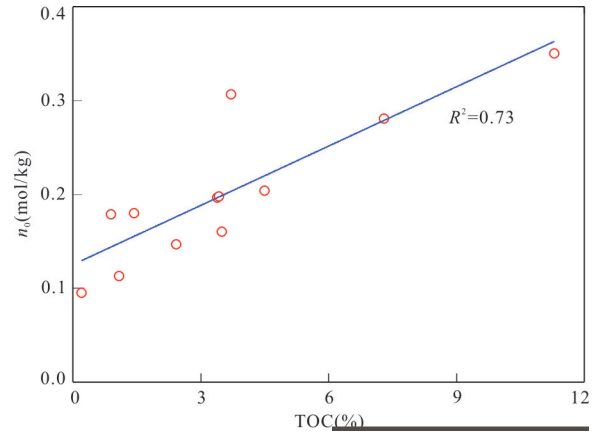


图 6  $n_0$  与 TOC 的关系

Fig.6 Relationship between  $n_0$  and TOC

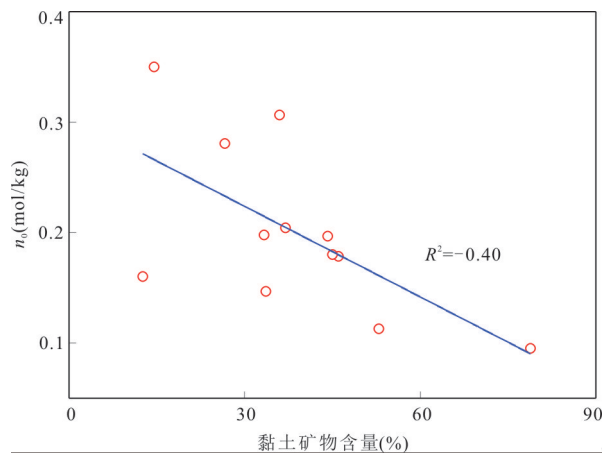


图 7  $n_0$  与黏土矿物含量的关系

Fig.7 Relationship between  $n_0$  and clay content

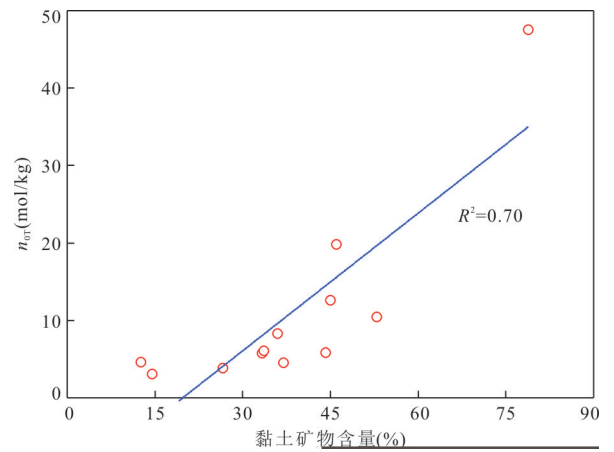
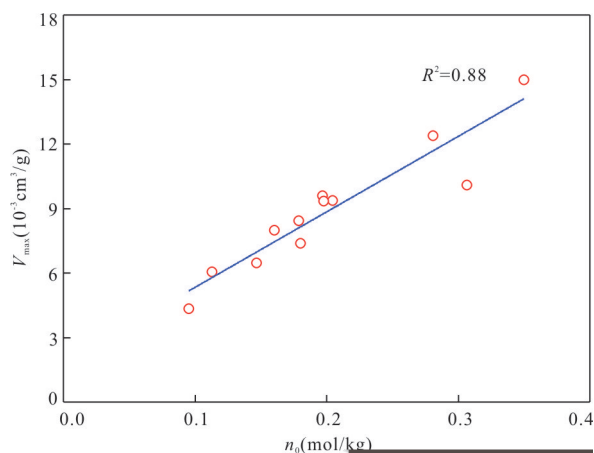
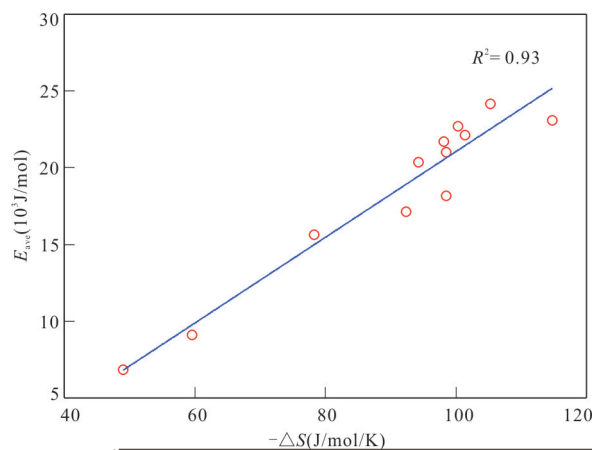


图 8  $n_{0T}$  与黏土矿物含量的关系

Fig.8 Relationship between  $n_{0T}$  and clay content

0.88. 这是因为  $V_{max}$  对应吸附达到饱和时的吸附相体积. 从图 5 中还可以看出,  $-\Delta S$  与  $E_{ave}$  的相关性极强 ( $r = 0.97$ ). 图 10 显示  $-\Delta S$  越大,  $E_{ave}$  越大.



图9  $V_{\max}$  与  $n_0$  的关系Fig.9 Relationship between  $V_{\max}$  and  $n_0$ 图10  $-\Delta S$  与  $E_{\text{ave}}$  的关系Fig.10 Relationship between  $-\Delta S$  and  $E_{\text{ave}}$ 

$-\Delta S$  是甲烷分子自由能损失的度量。 $-\Delta S$  越大,甲烷分子的自由能损失越大。对于自由态的甲烷分子,其运动范围是三维空间。发生吸附后,甲烷分子的运动范围受限于二维表面,导致其自由能降低(刘志祥和冯增朝, 2012; Ren *et al.*, 2019)。而  $E_{\text{ave}}$  表征页岩的平均吸附能,  $E_{\text{ave}}$  越大,吸附态甲烷分子-页岩的相互作用越强,分子运动受到的限制越大,对应的自由能损失也就越大(Gasparik *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2016)。因此,  $-\Delta S$  与  $E_{\text{ave}}$  呈极强的正相关。

## 5 结论

(1) 针对我国页岩气藏埋藏深、压力大的特点,基于 Gibbs 方程,发展了一个相对简单且具有明确物理意义的高压吸附模型,即修正的 Unilan 模型,并利用高压吸附实验数据验证了该模型。

(2) 相对于 Ono-Kondo、Dual-site Langmuir 和 Supercritical Dubinin-Astakhov 模型,修正的 Unilan 模型具有拟合参数少和精度高的特点,推荐采用修正的 Unilan 模型来描述中深层-深层页岩气吸附。

(3) 在不同尺度的孔隙中,甲烷分子的吸附机理不同,导致吸附达到饱和时的吸附相体积介于微孔体积和总孔体积之间。

(4) 除了有机质,黏土矿物对甲烷吸附也有贡献。吸附熵变的负值与吸附能均值的相关性强,吸附态甲烷分子-页岩的相互作用越强,分子运动受到的限制越大,对应的自由能损失也越大。

## References

- Chen, G.H., Lu, S.F., Liu, K.Y., et al., 2020. Occurrence State and Micro Mechanisms of Shale Gas on Pore Walls. *Earth Science*, 45(5): 1782–1790 (in Chinese with English abstract).
- Chen, L., Zuo, L., Jiang, Z. X., et al., 2019. Mechanisms of Shale Gas Adsorption: Evidence from Thermodynamics and Kinetics Study of Methane Adsorption on Shale. *Chemical Engineering Journal*, 361(C): 559–570. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.185>
- Do, D., Do, H., 2003. Adsorption of Supercritical Fluids in Non-Porous and Porous Carbons: Analysis of Adsorbed Phase Volume and Density. *Carbon*, 41(9): 1777–1791. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00152-0)
- Dubinin, M. M., Astakhov, V. A., 1971. Development of the Concepts of Volume Filling of Micropores in the Adsorption of Gases and Vapors by Microporous Adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 20(1): 3–7. <https://doi.org/10.1007/BF00849307>
- Gao, Z. Y., Xiong, S. L., 2021. Methane Adsorption Capacity Reduction Process of Water-Bearing Shale Samples and Its Influencing Factors: One Example of Silurian Longmaxi Formation Shale from the Southern Sichuan Basin in China. *Journal of Earth Science*, 32(4): 946–959. <https://doi.org/10.1007/s12583-020-1120-5>
- Gasparik, M., Bertier, P., Gensterblum, Y., et al., 2014. Geological Controls on the Methane Storage Capacity in Organic-Rich Shales. *International Journal of Coal Geology*, 123: 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.06.010>
- Guo, T.L., 2021. Progress and Research Direction of Deep Shale Gas Exploration and Development. *Reservoir Evaluation and Development*, 11(1): 1–6 (in Chinese with English abstract).

- He, Z. L., Li, S. J., Nie, H. K., et al., 2018. The Shale Gas “Sweet Window”: “The Cracked and Unbroken” State of Shale and Its Depth Range. *Marine and Petroleum Geology*, 101: 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.11.033>
- Li, M., Zhou, L., Wu, Q., et al., 2002. Progress in Predicting the Equilibria of Multi-Component Gas/Solid Adsorption. *Progress in Chemistry*, 14(2): 93–97 (in Chinese with English abstract).
- Li, T. F., Tian, H., Xiao, X. M., et al., 2017. Geochemical Characterization and Methane Adsorption Capacity of Overmature Organic-Rich Lower Cambrian Shales in Northeast Guizhou Region, Southwest China. *Marine and Petroleum Geology*, (86): 858–873. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.06.043>
- Li, X.F., Pu, Y.C., Sun, C.Y., et al., 2014. Recognition of Adsorption/Desorption Theory in Coalbed Methane Reservoir and Shale Gas Reservoir. *Acta Petrolei Sinica*, 35(6): 1113–1129 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y., Guo, F. Y., Hu, J., et al., 2016. Entropy Prediction for H<sub>2</sub> Adsorption in Metal-Organic Frameworks. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(34): 23998–24005. <https://doi.org/10.1039/c6cp04645b>
- Liu, Z.X., Feng, Z.C., 2012. Theoretical Study on Adsorption Heat of Methane in Coal. *Journal of China Coal Society*, 37(4): 647–653 (in Chinese with English abstract).
- Ono, S., Kondo, S., 1960. Molecular Theory of Surface Tension in Liquids. Springer, Berlin, 134–280.
- Polanyi, M., 1963. The Potential Theory of Adsorption. *Science*, 141(3585): 1010–1013. <https://doi.org/10.1126/science.141.3585.1010>
- Purewal, J., Liu, D. A., Sudik, A., et al., 2012. Improved Hydrogen Storage and Thermal Conductivity in High-Density MOF-5 Composites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(38): 20199–20212. <https://doi.org/10.1021/jp305524f>
- Ren, W. X., Guo, J. C., Zeng, F. H., et al., 2019. Modeling of High-Pressure Methane Adsorption on Wet Shales. *Energy & Fuels*, 33(8): 7043–7051. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01024>
- Ren, W. X., Li, G. S., Tian, S. C., et al., 2017a. Adsorption and Surface Diffusion of Supercritical Methane in Shale. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(12): 3446–3455. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04432>
- Ren, W. X., Tian, S. C., Li, G. S., et al., 2017b. Modeling of Mixed-Gas Adsorption on Shale Using HPC-SAFT-MPTA. *Fuel*, 210: 535–544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.012>
- Rexer, T. F. T., Benham, M. J., Aplin, A. C., et al., 2013. Methane Adsorption on Shale under Simulated Geological Temperature and Pressure Conditions. *Energy & Fuels*, 27(6): 3099–3109. <https://doi.org/10.1021/ef400381v>
- Sakurovs, R., Day, S., Weir, S., et al., 2007. Application of a Modified Dubinin-Radushkevich Equation to Adsorption of Gases by Coals under Supercritical Conditions. *Energy & Fuels*, 21(2): 992–997. <https://doi.org/10.1021/ef0600614>
- Shen, W. J., Li, X. Z., Ma, T. R., et al., 2021. High-Pressure Methane Adsorption Behavior on Deep Shales: Experiments and Modeling. *Physics of Fluids*, 33(6): 063103. <https://doi.org/10.1063/5.0054486>
- Shethna, H. K., Bhatia, S. K., 1994. Interpretation of Adsorption Isotherms at Above-Critical Temperatures Using a Modified Micropore Filling Model. *Langmuir*, 10(3): 870–876. <https://doi.org/10.1021/la00015a043>
- Soave, G. S., 1999. An Effective Modification of the Benedict-Webb-Rubin Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 164(2): 157–172. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00252-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00252-6)
- Stadie, N. P., Murialdo, M., Ahn, C. C., et al., 2013. Anomalous Isosteric Enthalpy of Adsorption of Methane on Zeolite-Templated Carbon. *Journal of the American Chemical Society*, 135(3): 990–993. <https://doi.org/10.1021/ja311415m>
- Tang, X., Ripepi, N., Stadie, N. P., et al., 2016. A Dual-Site Langmuir Equation for Accurate Estimation of High Pressure Deep Shale Gas Resources. *Fuel*, 185: 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.088>
- Tian, S.C., Wang, T.Y., Li, G.S., et al., 2017. Molecular Simulation of Methane Adsorption Behavior in Different Shale Kerogen Types. *Natural Gas Industry*, 37(12): 18–25 (in Chinese with English abstract).
- Wang, P.W., Chen, Z.H., Jin, Z.J., et al., 2019. Optimizing Parameter “Total Organic Carbon Content” for Shale Oil and Gas Resource Assessment: Taking West Canada Sedimentary Basin Devonian Duvernay Shale as an Example. *Earth Science*, 44(2): 504–512 (in Chinese with English abstract).
- Xiong, W., Zuo, L., Luo, L. T., et al., 2016. Methane Adsorption on Shale under High Temperature and High Pressure of Reservoir Condition: Experiments and Supercritical Adsorption Modeling. *Adsorption Science &*

- Technology*, 34(2/3): 193–211. <https://doi.org/10.1177/0263617415623425>
- Yang, F., Ning, Z. F., Zhang, R., et al., 2015. Investigations on the Methane Sorption Capacity of Marine Shales from Sichuan Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, 146: 104–117. doi: 10.1016/j.coal.2015.05.009
- Yang, F., Xie, C. J., Xu, S., et al., 2017. Supercritical Methane Sorption on Organic-Rich Shales over a Wide Temperature Range. *Energy & Fuels*, 31(12): 13427–13438. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02628>
- Ye, Z. H., Chen, D., Pan, Z. J., et al., 2016. An Improved Langmuir Model for Evaluating Methane Adsorption Capacity in Shale under Various Pressures and Temperatures. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31: 658–680. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.03.070>
- Yu, W., Sepehrmoori, K., Patzek, T. W., 2016. Modeling Gas Adsorption in Marcellus Shale with Langmuir and Bet Isotherms. *SPE Journal*, 21(2): 589–600. <https://doi.org/10.2118/170801-PA>
- Zhou, S.W., Wang, H.Y., Xue, H.Q., et al., 2017. Discussion on the Supercritical Adsorption Mechanism of Shale Gas Based on Ono-Kondo Lattice Model. *Earth Science*, 42(8): 1421–1430 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, S. W., Xue, H. Q., Ning, Y., et al., 2018. Experimental Study of Supercritical Methane Adsorption in Longmaxi Shale: Insights into the Density of Adsorbed Methane. *Fuel*, 211: 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.065>
- Zhou, Z., Jiang, Z. X., Li, S. Z., et al., 2021. Biostratigraphic Characteristics of Black Graptolite Shale in Wufeng Formation and Longmaxi Formation in Jianshi Area of West Hubei. *Earth Science*, 46(2): 432–443 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, W. T., 2011. Basic Physical Chemistry. Tsinghua University Press, Beijing, 163 (in Chinese).
- Zou, C. N., Dong, D. Z., Wang Y. M., et al., 2015. Shale Gas in China: Characteristics, Challenges and Prospects (I). *Petroleum Exploration and Development*, 42(6): 689–701 (in Chinese with English abstract).
- Zou, C.N., Zhao, Q., Cong, L.Z., et al., 2021. Development Progress, Potential and Prospect of Shale Gas in China. *Natural Gas Industry*, 41(1): 1–14 (in Chinese with English abstract).
- Zuo, L., Jiang, T. X., Wang, H. T., 2020. Calculating the Absolute Adsorption of High-Pressure Methane on Shale by a New Method. *Adsorption Science & Technology*, 38(1/2): 46–59. <https://doi.org/10.1177/0263617420902658>

### 附中文参考文献

- 陈国辉, 卢双舫, 刘可禹, 等, 2020. 页岩气在孔隙表面的赋存状态及其微观作用机理. *地球科学*, 45(5): 1782–1790.
- 郭彤楼, 2021. 深层页岩气勘探开发进展与攻关方向. *油气藏评价与开发*, 11(1): 1–6.
- 李明, 周理, 吴琴, 等, 2002. 多组分气体吸附平衡理论研究进展. *化学进展*, 14(2): 93–97.
- 李相方, 蒲云超, 孙长宇, 等, 2014. 煤层气与页岩气吸附/解吸的理论再认识. *石油学报*, 35(6): 1113–1129.
- 刘志祥, 冯增朝, 2012. 煤体对瓦斯吸附热的理论研究. *煤炭学报*, 37(4): 647–653.
- 田守增, 王天宇, 李根生, 等, 2017. 页岩不同类型干酪根内甲烷吸附行为的分子模拟. *天然气工业*, 37(12): 18–25.
- 王鹏威, 谌卓恒, 金之钧, 等, 2019. 页岩油气资源评价参数之“总有机碳含量”的优选: 以西加盆地泥盆系 Duvernay 页岩为例. *地球科学*, 44(2): 504–512.
- 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等, 2017. 基于 Ono-Kondo 格子模型的页岩气超临界吸附机理探讨. *地球科学*, 42(8): 1421–1430.
- 周志, 姜振学, 李世臻, 等, 2021. 鄂西建始地区五峰-龙马溪组黑色页岩生物地层特征. *地球科学*, 46(2): 432–443.
- 朱文涛, 2011. 基础物理化学. 北京: 清华大学出版社, 163.
- 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等, 2015. 中国页岩气特征、挑战及前景(一). *石油勘探与开发*, 42(6): 689–701.
- 邹才能, 赵群, 丛连铸, 等, 2021. 中国页岩气开发进展、潜力及前景. *天然气工业*, 41(1): 1–14.