基于分子模拟的深层海相页岩气吸附特征研究

梁洪彬¹, 张烈辉¹, 赵玉龙¹, 杨莉², 胡浩然³, 陈学忠²

1) 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川成都 610500;

2) 四川长宁天然气开发有限责任公司, 四川成都 610501; 3) 中国石油西南油气田公司页岩气研究院, 四川成都 610501

摘要: 明确原位条件下页岩气吸附规律对深层海相页岩气藏开发具有重要意义。由于深层的温度和压力远高于实验评价范围, 为了解页岩气高压段吸附特征, 采用分子模拟技术构建符合真实海相页岩样品吸附规律的干酪根模型, 在原位条件下开展甲烷高温高压吸附模拟, 揭示考虑原生水影响下的甲烷高温高压吸附特征, 并构建相应的可靠等温吸附模型。结果表明: 干酪根模型的构建必须充分考虑干酪根分子数量的影响, 否则会产生较大误差; 页岩气吸附量受温度影响的变化较平稳, 受压力影响变化较显著; 水在含有极性官能团的干酪根内会显著降低甲烷吸附量, 高压条件下影响更加明显。研究成果可为深层海相页岩气藏吸附气评价提供理论参考。

关键词: 气藏开发; 深层页岩气藏; 页岩气; 吸附模型; 高温高压; 含水饱和度; 分子模拟

中图分类号: TE319

文献标志码: A

doi: 10.3724/SP.J.1249.2021.06598

Gas adsorption characteristics in deep marine shale gas reservoirs based on molecular simulation

LIANG Hongbin¹, ZHANG Liehui¹, ZHAO Yulong¹, YANG Li²,
HU Haoran³, and CHEN Xuezhong²

1) State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan Province, P. R. China

2) Sichuan Changning Natural Gas Development Co. Ltd., Chengdu 610501, Sichuan Province, P. R. China

3) Shale Gas Research Institute, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu 610501, Sichuan Province, P. R. China

Abstract: It is of great significance to clarify the adsorption law of shale gas under in-situ conditions for the development of deep marine shale gas reservoirs. However, temperature and pressure in deep reservoirs are far higher than those in the range of normal experiments, so the adsorption characteristics of shale gas in the high-pressure section have not been revealed. In this paper, we construct a kerogen model which conforms to the adsorption law of real marine shale samples by using molecular simulation technology, and simulate the methane adsorption at high temperature and high pressure (HTHP) under in-situ conditions. The adsorption characteristics of methane at HTHP under the influence of primary water are comprehensively revealed, and a corresponding reliable isothermal adsorption model is established. The results show that the influence of kerogen molecular number must be

Received: 2021-07-19; **Accepted:** 2021-09-22; **Online (CNKI):** 2021-09-30

Foundation: National Natural Science Foundation of China (52074235); Science and Technology Cooperation Project of the CNPC-SWPU Innovation Alliance (2020CX020202); Overseas Expertise Introduction Center for Discipline Innovation ("111" Project) (D18016)

Corresponding author: Research fellow ZHAO Yulong. E-mail: 373104686@qq.com

Citation: LIANG Hongbin, ZHANG Liehui, ZHAO Yulong, et al. Gas adsorption characteristics in deep marine shale gas reservoirs based on molecular simulation [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2021, 38(6): 598-604. (in Chinese)

fully considered in the construction of kerogen model, otherwise large errors will occur. The shale gas adsorption capacity is stable under the influence of temperature and changes more significantly with the pressure. In kerogen with polar functional group water can significantly reduce methane adsorption, especially under high pressure. The research results can provide a theoretical basis for the adsorption gas evaluation for deep marine shale gas reservoirs.

Key words: gas reservoir development; deep shale gas reservoir; shale gas; adsorption model; high temperature and high pressure; water saturation; molecular simulation

中国页岩气储量丰富,位居世界前列,特别是深层页岩气更是未来中国页岩气开发的重要接替领域^[1-2]。大力开发页岩气资源对于保障我国能源安全,助力“碳达峰、碳中和”目标的实现具有重要意义。尽管针对3 500 m以浅的中浅层页岩气藏开发技术已成熟,但深度超过3 500 m深层页岩气藏开发尚处于起步阶段,目前仍未能实现规模性商业化开发^[3-4]。受限于现有的实验测试条件,许多深地条件下的作用机理尚未清楚,页岩气吸附作用便是其中之一。

吸附气作为页岩气重要的赋存方式之一,同时也是维持页岩气井长期生产的重要保障,通常不可忽略^[5]。目前,页岩气吸附能力的评价手段已十分成熟,主要有矿场测试法、室内评价法和分子模拟法。其中,矿场测试法包括现场解吸法和测井解释法;室内评价法包括容积法、重量法和核磁共振法^[6-8]。然而,由于深层地层压力系数多介于1.8~2.2^[1],矿场测试法和室内评价法的测试压力通常不高于40 MPa,使得这两类方法难以有效实施。分子模拟法是近年来被成功应用于页岩气领域研究的新方法,常用的模拟方法有巨正则系综蒙特卡罗(grand canonical Monte Carlo, GCMC)方法和分子动力学(molecular dynamics, MD)方法。例如,卢双舫等^[9]基于GCMC方法模拟了甲烷和二氧化碳在伊利石狭缝内的吸附,认为范德华力普遍存在气固分子之间,当含有极性气体分子时还存在库仑力。ZHOU等^[10]采用GCMC方法开展了干酪根狭缝内甲烷、乙烷和丙烷三元烷烃气体的吸附行为和注二氧化碳提高页岩气藏采收机理的研究。ONAWOLE等^[11]利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)和MD方法研究了甲烷在二氧化硅-高岭石表面上的吸附行为,揭示了甲烷吸附为物理吸附,且甲烷与高岭石间的吸附强于与二氧化硅间的吸附。YU等^[12]通过GCMC方法和MD方法研究了干酪根上的吸附和由吸附引起的收缩机理,指出了体积应力与吸附量之间呈线性相关。ZHANG等^[13]利用GCMC方法研究了甲烷、二氧化碳和水分别在沸石

和干酪根上的吸附特征,明确了尽管两种吸附剂均不利于水的吸附,但当含水量高时仍可抑制甲烷和二氧化碳的吸附。虽然利用分子模拟技术已开展了大量有关页岩气吸附行为的研究并取得丰富的成果,但缺少与实际储层特征相结合的分析,多采用理想的狭缝模型或通用的3类干酪根分子模型^[14]进行研究,导致难以保证模拟结果的可靠性及实用性。本研究基于四川盆地龙马溪组海相页岩气藏干酪根的实验评价结果和原地条件,采用分子模拟技术深入开展深层海相页岩气高温高压吸附规律研究。

1 模型构建与模拟方法

1.1 模型建立

干酪根通常分为I型、II型和III型3种类型,四川盆地龙马溪组泥页岩为I型和II型干酪根,以II型为主^[15]。目前,大部分学者以UNGERER等^[14]提出的3类干酪根分子结构作为通用结构进行干酪根模型的构建以及吸附研究。其中,通用II型干酪根分子结构($C_{252}H_{294}O_{24}N_6S_3$)是基于Duvernay页岩构建的。罗丹序^[16]针对四川省宜宾市下志留统龙马溪组页岩样品重新构建了II型干酪根分子结构($C_{205}H_{158}O_{19}N_4S_4$)。与通用II型干酪根分子结构对比,二者之间存在较大的差异。这是由于各页岩气藏间的成藏环境不同,导致储层间的物性差异较大,若仍基于通用II型干酪根分子模型来研究四川盆地海相页岩气藏吸附机理显然是不合理的。本研究选用罗丹序^[16]提出的II型干酪根分子结构开展四川盆地海相页岩气藏相关吸附机理研究。

干酪根模型由若干个干酪根分子组成,如果忽略了模型内部干酪根分子数的影响,会导致采用相同干酪根分子却构建出差异较大的干酪根模型。如隋宏光^[17]和赵天逸^[18]采用相同的II型干酪根分子构建干酪根模型时,仅由于干酪根分子数不同,导致相同条件下两组干酪根的甲烷吸附曲线形态和吸附能力差异明显。罗丹序^[16]虽然对龙马溪组页岩开展干酪根模型构建、吸附模拟和等温吸附实验研

究,提出了利用实验进行干酪根模型校验,但模拟结果与实验结果之间存在较大偏差.因此,现阶段干酪根模型构建过程还有待完善.

为深入研究干酪根分子数如何影响干酪根模型的吸附能力,采用 Biovia 公司的 Materials Studio

(MS)软件构建了 5 组含有不同干酪根分子数量的干酪根模型,并综合运用几何优化、能量优化和模拟退火等优化手段完成了各干酪根模型的优化,从而确保每个模型的结构达到最稳定,能量达到全局最小.优化后的 5 组干酪根模型如图 1.

图 1 优化后的干酪根模型结构

Fig. 1 The structures of optimized kerogen models

1.2 模拟设置

利用 MS 软件 Sorption 模块下的 Fix pressure 功能开展干酪根对甲烷的等温吸附模拟.模拟过程中采用 Dreiding 力场、静电相互作用力和范德瓦尔斯力分别为 Ewald 求和方法及基于 Atom 求和方法,每个测压点均采用前 1×10^6 步进行吸附平衡,后 1×10^7 步作为平衡后吸附量数据的统计样本.基于深层页岩气藏储层特征,本次实验分别模拟了 60、80、100 和 120 °C 共 4 组等温吸附曲线,每组等温吸附曲线由 12 组测压点组成,其中,低压区的压力梯度为 4 MPa,高压区为 15 MPa.针对模拟后获得的绝对吸附量,采用式(1)将其转换为过剩吸附量^[16].

$$V_{\text{ex}} = V_{\text{ab}} - \rho_g V_p / (Mm) \quad (1)$$

其中, V_{ex} 为过剩吸附量,单位: mmol/g; V_{ab} 为绝对吸附量,单位: mmol/g; ρ_g 为自由气密度, g/cm³; V_p 为孔隙体积,单位: cm³; M 为自由气的摩尔质量,单位: g/mol; m 为干酪根质量,单位: g.

2 结果与分析

2.1 干酪根模型优选

以文献[16]中等温吸附实验曲线的压力点为参考,利用 GCMC 方法分别在 60 °C 下,压力点为 1、2、4、8、11、15 和 19 MPa 时,开展 5 组干酪根模型的等温吸附模拟,将模拟得到的绝对吸附量转化为过剩吸附量后,通过与文献[16]实验数据对比(图 2)可知:干酪根分子数对甲烷吸附量有显著影响,当载入量为 11 个时,吸附量的模拟结果与

实测结果最接近,其他载入量下的模拟结果与实测结果相差较大。当干酪根分子的载入量为12个时,干酪根模型吸附量低于11个时的吸附量,除此以外,其他情况下干酪根模型的吸附量均是随着载入的干酪根分子数量的增加而增加。因此,现有的干酪根模型构建过程中忽略干酪根分子数量的影响是不合理的,必须结合真实页岩样品吸附规律对干酪根分子数量进行论证,只有当模拟吸附规律与实测吸附规律相近时,才能确保所建干酪根模型的可靠性。本研究优选出的干酪根模型为图1(c)。

图2 不同干酪根模型的甲烷吸附量与实验值对比

Fig. 2 Comparison of methane adsorption capacity with experimental values for different kerogen models

2.2 影响因素分析

2.2.1 温度

利用优选出的干酪根模型开展甲烷高温高压等温吸附模拟,如图3。其中, S_w 为含水饱和度,单位:%。结果表明:当压力相同时,甲烷绝对吸附量随着温度的增加而降低,但降低幅度仅在低压段存在一定的变化,高压段几乎恒定。这是由于高压段下,干酪根内的吸附空位几乎饱和,此时升高温度可增大甲烷分子动能,促使吸附的甲烷分子从干酪根较弱的吸附位点逃脱;而低压段因存在大量的

图3 不同温度下干酪根的甲烷等温吸附曲线 ($S_w = 0$)

Fig. 3 Methane isothermal adsorption curves for kerogen at different temperatures ($S_w = 0$)

吸附空位,导致吸附的甲烷分子受壁面引力较大,逃逸难度增大,因此,表现出上述特征。

2.2.2 压力

由图3可知,相同温度下,甲烷绝对吸附量随着压力的增大而增加,增幅逐渐减小。这是由于压力越大,孔道内游离气越多,能够为壁面吸附空间提供充足的甲烷分子,促使更多的甲烷吸附,但因吸附空间有限,当吸附气达到一定数量时,甲烷的增加幅度将由大变小。

2.2.3 含水饱和度

真实页岩储层通常会含有一定原生水^[19]。基于1.2节中模拟设置,在开展甲烷等温吸附模拟前,首先确定原地条件下干酪根内饱和水时的水分子数量,在此基础上,开展不同含水饱和度下甲烷高温高压吸附模拟,模拟结果如图4。由此可知,对于含有极性官能团的干酪根,水的存在会明显降低甲烷吸附量,并且水的影响随着压力的增加而增大,因此,深层页岩气吸附更应充分考虑原生水的影响,在开展等温吸附实验室时不能仅依据 GB/T 35210.1—2017《页岩甲烷等温吸附测定方法 第1部分:容积法》^[20]进行干燥岩样的吸附测试,否则会严重高估页岩吸附气量。

图4 不同含水饱和度下干酪根的甲烷等温吸附曲线 (120 °C)

Fig. 4 Methane isothermal adsorption curves for kerogen at different water saturation (120 °C)

2.3 甲烷吸附特征描述

为准确描述原地条件下甲烷吸附特征,本研究分别选取了代表单层吸附的 Langmuir 模型、多层吸附的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型、孔吸附的 Dubinin-Radushkevich (DR) 以及 Langmuir 模型修正模型 Langmuir-Freundlich (LF) 模型对绝对吸附量进行拟合。各模型的表达式如下:

① Langmuir 模型

$$V_{ab} = V_o \frac{b_1 p}{1 + b_1 p} \quad (2)$$

② LF 模型

$$V_{ab} = V_o \frac{b_1 p^n}{1 + b_1 p^n} \quad (3)$$

③ BET 模型

$$V_{ab} = V_o \frac{Cp[1 - (n+1)p^n + np^{n+1}]}{(1-p)[1 + (C-1)p - Cp^{n+1}]} \quad (4)$$

④ DR 模型

$$V_{ab} = V_o \exp \left[-k_o \left(RT \ln \frac{p_o}{p} \right)^2 \right] \quad (5)$$

其中, V_o 为孔隙最大吸附量, 单位: mmol/g; b_1 、 n 、 C 和 k_o 为系数; p 为压强, 单位: MPa; p_o 为饱和蒸汽压, 单位: MPa。

通过分别对图 3 中的 60 °C 和 120 °C 等温吸附曲线拟合, 结果如图 5 和图 6, 由此可知: Langmuir 模型的预测偏差最大, BET 模型在较低温度 (60 °C) 下的预测偏差较大, DR 的预测偏差主要出现在高温条件 (120 °C) 下, 而 LF 模型在不同温度下的预测偏差均较小, 因此, 可采用 LF 模型来描述页岩气高温高压吸附行为。

图 5 60 °C 甲烷等温吸附曲线拟合

Fig. 5 Fitting results of methane isothermal adsorption curves at 60 °C

由于页岩储层存在一定的原生水, 由 2.2.3 节可知水会降低甲烷吸附量, 因此, 以不考虑水的状态为基准, 对考虑水的等温吸附点进行归一化处理, 可得

图 6 120 °C 甲烷等温吸附曲线拟合

Fig. 6 Fitting results of methane isothermal adsorption curves at 120 °C

$$V_{ab}^* = \frac{V_{ab}^{S_w}}{V_{ab}^{S_w=0}} \quad (6)$$

其中, V_{ab}^* 为归一化绝对吸附量, 单位为 1; $V_{ab}^{S_w}$ 为某一含水饱和度下的绝对吸附量, 单位: mmol/g; $V_{ab}^{S_w=0}$ 为含水饱和度为 0 时的绝对吸附量, 单位: mmol/g。

归一化绝对吸附量与含水饱和度间的关系如图 7, 并采用式 (7) 进行拟合。

图 7 归一化甲烷绝对吸附量与含水饱和度间的关系

Fig. 7 Relation of normalized methane absolute adsorption capacity and water saturation

$$V_{ab}^* = \exp(c_p S_w) \quad (7)$$

$$c_p = d_1 \ln p + d_2 \quad (8)$$

其中, d_1 和 d_2 为系数。绘制 c_p 与压力关系图, 如图 8。

由式 (3)、式 (6)、式 (7) 和式 (8) 可得不同含水饱和度下甲烷绝对吸附量模型为

$$V_{ab}^{S_w} = V_o \frac{b_1 p^n}{1 + b_1 p^n} \exp[(d_1 \ln p + d_2) S_w] \quad (9)$$

利用式 (9) 预测干酪根模型含水饱和度分别为

图8 系数 c_p 与压力间的关系Fig. 8 Relation of coefficient c_p and pressure

10%和40%时的甲烷绝对吸附量,并与分子模拟计算结果进行对比,如图9。由图9可见,新吸附模型的计算结果与分子模拟计算结果十分接近,绝对误差分别为2.29%和2.51%。因此,本研究提出的考虑原生水影响下的甲烷高温高压吸附模型是可靠的。

图9 新吸附模型与分子模拟计算结果对比

Fig. 9 Comparison results of the new adsorption model and molecular simulation

3 结 论

1) 构建了符合真实海相页岩样品吸附规律的干酪根模型,开展深层海相页岩气藏原地条件下甲烷吸附规律研究,研究的温度、压力、含水饱和度范围远高于现阶段实验测试条件。

2) 页岩气吸附量随着温度的增加而减小,随着压力的增大而增加。等压时,温度越高,气体分子动能越大,越易逃离吸附区;等温时,压力越高,孔道内游离气分子越多,越有利于气体吸附,但当有限的吸附空间内逐渐趋于饱和时,吸附速度

将降低。

3) 水会显著降低含有极性官能团的干酪根对甲烷的吸附,高压条件下影响更加明显。深层海相页岩基质中存在一定量的原生水,因此,在开展等温吸附实验时,仅对干燥样品进行评价将会严重高估页岩气吸附量。

4) 建立了考虑原生水影响下的甲烷高温高压等温吸附模型,且计算结果与分子模拟计算结果十分接近,确保了新模型的可靠性,为深层海相页岩气吸附特征数学描述提供了有效保障。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074235); 中国石油-西南石油大学创新联合体科技合作资助项目(2020CX020202); 深层海相页岩气高效开发学科创新引智基地(“111基地”)资助项目(D18016)

作者简介: 梁洪彬(1991—), 西南石油大学博士研究生。研究方向: 非常规油气藏渗流理论及数值模拟研究。

E-mail: liang_hongbin@qq.com

引文: 梁洪彬, 张烈辉, 赵玉龙, 等. 基于分子模拟的深层海相页岩气吸附特征研究[J]. 深圳大学学报理工版, 2021, 38(6): 598-604.

参考文献 / References:

- [1] 何 晓, 李武广, 党录瑞, 等. 深层页岩气开发关键技术难点与攻关方向[J]. 天然气工业, 2021, 41(1): 118-124.
HE Xiao, LI Wuguang, DANG Lurui, et al. Key technological challenges and research directions of deep shale gas development [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(1): 118-124. (in Chinese)
- [2] 陈更生, 吴建发, 刘 勇, 等. 川南地区百亿立方米页岩气产能建设地质工程一体化关键技术[J]. 天然气工业, 2021, 41(1): 72-82.
CHEN Gengsheng, WU Jianfa, LIU Yong, et al. Geology-engineering integration key technologies for ten billion cubic meters of shale gas productivity construction in the Southern Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(1): 72-82. (in Chinese)
- [3] 张烈辉, 何 晓, 李小刚, 等. 四川盆地页岩气勘探开发进展、挑战及对策[J]. 天然气工业, 2021, 41(8): 143-152.
ZHANG Liehui, HE Xiao, LI Xiaogang, et al. Shale gas exploration and development in the Sichuan Basin: progress, challenge and countermeasures [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(8): 143-152. (in Chinese)
- [4] 邹才能, 赵 群, 丛连铸, 等. 中国页岩气开发进展、潜力及前景[J]. 天然气工业, 2021, 41(1): 1-14.
ZOU Caineng, ZHAO Qun, CONG Lianzhu, et al. Develop-

- ment progress, potential and prospect of shale gas in China [J]. *Natural Gas Industry*, 2021, 41(1): 1-14. (in Chinese)
- [5] 侯腾飞, 张士诚, 马新仿, 等. 涪陵页岩气X井裂缝网络参数对产能的影响[J]. *深圳大学学报理工版*, 2016, 33(4): 409-417.
HOU Tengfei, ZHANG Shicheng, MA Xinfang, et al. Influence of fracture network parameters on productivity of shale gas well X in Fuling block [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2016, 33(4): 409-417. (in Chinese)
- [6] 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.
LIANG Hongbin, ZHANG Liehui, CHEN Man, et al. A new method for rapid evaluation of shale gas content [J]. *Journal of Southwest Petroleum University Science and Technology Edition*, 2020, 42(2): 110-117. (in Chinese)
- [7] YAO Yanbin, LIU Jun, LIU Dameng, et al. A new application of NMR in characterization of multiphase methane and adsorption capacity of shale [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 201: 76-85.
- [8] ZHOU Guangzhao, HU Zhiming, GU Zhaobin, et al. Low-field NMR investigation of the dynamic adsorption-desorption process of shale gas [J]. *Energy and Fuels*, 2021, 35, 4762-4774.
- [9] 卢双舫, 沈博健, 许晨曦, 等. 利用GCMC分子模拟技术研究页岩气的吸附行为和机理[J]. *地球科学*, 43(5): 1783-1791.
LU Shuangfang, SHEN Bojian, XU Chenxi, et al. Study on adsorption behavior and mechanism of shale gas by using GCMC molecular simulation [J]. *Earth Science*, 2018, 43(5): 1783-1791. (in Chinese)
- [10] ZHOU Juan, JIN Zhehui, LUO Kai. Insights into recovery of multi-component shale gas by CO₂ injection: a molecular perspective [J]. *Fuel*, 2020, 267: 117247.
- [11] ONAWOLE A T, NASSER M S, HUSSEIN I A, et al. Theoretical studies of methane adsorption on Silica-Kaolinite interface for shale reservoir application [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 546: 149164.
- [12] YU Xinran, CHEN Zhangxin, WU Keliu, et al. Determination of CH₄, C₂H₆ and CO₂ adsorption in shale kerogens coupling sorption-induced swelling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 127690.
- [13] ZHANG Kaiyi, JIANG Hao, QIN Guan. Utilization of zeolite as a potential multi-functional proppant for CO₂ enhanced shale gas recovery and CO₂ sequestration: a molecular simulation study of the impact of water on adsorption in zeolite and organic matter [J]. *Fuel*, 2021, 292: 120312.
- [14] UNGERER P, COLLELL J, YIANNOURAKOU M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: influence of organic type and maturity [J]. *Energy and Fuels*, 2015, 29(1): 91-105.
- [15] 张烈辉, 郭晶晶, 唐洪明. 页岩气藏开发基础[M]. 北京: 石油工业出版社, 2014.
ZHANG Liehui, GUO Jingjing, TANG Hongming. *Fundamentals of shale gas development* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2014. (in Chinese)
- [16] 罗丹序. 龙马溪组页岩气层干酪根吸附甲烷性能的分子模拟[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
LUO Danxu. *Molecular simulation of methane adsorption performance of kerogen extracted from shale in Longmaxi Formation* [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017. (in Chinese)
- [17] 隋宏光. 基于分子模拟的页岩气藏吸附规律研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
SUI Hongguang. *Molecular simulation studies of shale gas adsorption behavior in reservoir* [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016. (in Chinese)
- [18] 赵天逸. 页岩气赋存方式及渗流规律研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
ZHAO Tianyi. *Study on storage and microscale seepage mechanism of shale gas* [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2018. (in Chinese)
- [19] 李靖, 陈掌星, 李相方, 等. 页岩及黏土纳米孔隙中液态水分布量化研究[J]. *中国科学: 技术科学*, 2018, 48(11): 1219-1233.
LI Jing, CHEN Zhangxing, LI Xiangfang, et al. A quantitative research of water distribution characteristics inside shale and clay nanopores [J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2018, 48(11): 1219-1233. (in Chinese)
- [20] GB/T 35210.1—2017. 页岩甲烷等温吸附测定方法 第1部分: 容积法[S].
GB/T 35210.1—2017. *Determination methods of methane isothermal adsorption in shale-part 1: capacity method* [S]. (in Chinese)

【中文责编: 晨 兮; 英文责编: 天 澜】