

深层页岩干酪根热成熟度对CH₄/CO₂气体吸附机理影响机制研究

蒋葵霖*, 李文睿, 秦安俊波, 董源博, 罗力豪

重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆

收稿日期: 2025年4月29日; 录用日期: 2025年6月10日; 发布日期: 2025年6月23日

摘要

在全球能源转型背景下,页岩气高效开发与CO₂地质封存的协同优化需求迫切。干酪根作为页岩气吸附的核心载体,目前仍然缺乏不同干酪根热成熟度对CH₄/CO₂吸附行为影响的研究。通过分子动力学构建3类非均质干酪根纳米孔隙模型,结合蒙特卡洛方法模拟储层温压条件下气体的吸附行为,并对比较附数学模型的拟合效果。结果显示:① CH₄/CO₂气体在干酪根上的吸附量呈现III-A型 > II-C型 > I-A型的规律,归因于III型干酪根因孔隙结构复杂、范德华力强且极性基团丰富;② 温度升高会导致吸附量下降,符合放热吸附机制,而压力升高使吸附行为经历低压时指数增长、中压时缓慢增长和高压时趋于饱和;③ 模型对比表明,L-F模型因引入多层吸附及分子间作用修正项,拟合效果最佳。该研究揭示了干酪根热成熟度对气体吸附的调控机理,可为页岩气开采和CO₂封存技术的优化提供了理论支持。

关键词

页岩气, 干酪根, 分子模拟, 吸附机理, 数学模型

Adsorption Mechanisms and Mathematical Models of CH₄/CO₂ in Kerogen with Thermal Maturity

Kuilin Jiang*, Wenrui Li, Anjunbo Qin, Yuanbo Dong, Lihao Luo

School of Petroleum and Natural Gas Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Apr. 29th, 2025; accepted: Jun. 10th, 2025; published: Jun. 23rd, 2025

*通讯作者。

文章引用: 蒋葵霖, 李文睿, 秦安俊波, 董源博, 罗力豪. 深层页岩干酪根热成熟度对CH₄/CO₂气体吸附机理影响机制研究[J]. 石油天然气学报, 2025, 47(2): 228-239. DOI: 10.12677/jogt.2025.472027

Abstract

In the context of global energy transformation, there is an urgent need for collaborative optimization between efficient shale gas development and geological CO₂ sequestration. Kerogen, acting as the primary medium for shale gas adsorption, has seen limited research regarding how varying degrees of kerogen thermal maturity influence the adsorption behavior of CH₄/CO₂. By employing molecular dynamics simulations, three distinct heterogeneous kerogen nanopore models were developed. Using the Monte Carlo method, the gas adsorption behavior under reservoir temperature and pressure conditions was analyzed. Additionally, the fitting performance of various adsorption mathematical models was compared. The findings are summarized as follows: ① The adsorption capacity of CH₄/CO₂ on kerogen follows the order of Type III-A > Type II -C > Type I -A. This trend can be attributed to the intricate pore structure, strong van der Waals forces, and abundant polar groups characteristic of Type III kerogen; ② An increase in temperature results in reduced adsorption capacity, consistent with the exothermic nature of the adsorption process. Meanwhile, increasing pressure leads to exponential growth at low pressures, gradual growth at intermediate pressures, and saturation at high pressures; ③ Model comparisons reveal that the L-F model demonstrates superior fitting performance due to its incorporation of multi-layer adsorption and intermolecular interaction correction terms. This study elucidates the regulatory mechanism of kerogen thermal maturity on gas adsorption and offers theoretical guidance for enhancing shale gas extraction and CO₂ sequestration technologies.

Keywords

Shale Gas, Kerogen, Molecular Simulation, Adsorption Mechanisms, Mathematical Modeling

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在全球能源低碳转型的背景下,页岩气作为重要的清洁能源,如何实现页岩气高效开发与二氧化碳(CO₂)地质封存备受关注[1] [2]。与常规天然气富集方式不同,页岩气大多以吸附态形式赋存在储层中,吸附态占比达20%~85% [3] [4]。干酪根作为页岩有机质的主要成分[5],既是甲烷(CH₄)吸附的核心载体,又因为干酪根对CO₂的强吸附能力,为地质封存提供了关键条件[6] [7]。因此,亟需开展不同热成熟度干酪根对这两种气体吸附机理的研究。

当前页岩气吸附机理研究手段主要有三种,矿场测试[8]、室内评价[9]和分子模拟[10]。其中,以巨正则系综蒙特卡洛法(GCMC)和分子动力学(MD)为代表的分子模拟技术在纳米尺度上揭示气体吸附机理。例如:许晨曦团队[11]运用GCMC法,模拟了页岩气在干酪根、黏土矿物、石英三种矿物孔隙中的赋存状态,发现不同矿物吸附能力呈现干酪根 > 黏土矿物 > 石英的差异;李晶辉等[12]结合GCMC与MD方法,研究CH₄在II型干酪根中的微观吸附行为,证实孔径大小与CH₄超额吸附量呈正相关;方榕慧[13]通过分子模拟技术构建黏土矿物-干酪根复合分子模型,指出页岩气在干酪根、干酪根-伊利石复合体、伊利石狭缝孔中的吸附能力依次减弱,且均以物理吸附为主;陈佳乐[14]借助GCMC和MD模拟甲烷在粗糙壁面孔隙的吸附流动,发现孔隙表面粗糙度对吸附量影响显著;黄亮等人[15]针对深层页岩储层条件,探究伊利石纳米孔隙中CH₄吸附行为,发现深层储层纳米孔隙气体未达饱和状态,与中深层相

比, 过剩吸附气含量更低而游离气占比更高。尽管前人对页岩气吸附行为的研究取得了重要成果, 但尚未系统考察干酪根类型对 CH_4/CO_2 气体吸附行为的影响, 尤其是在高温高压的深层储层条件下, 深层不同干酪根类型页岩中 CH_4/CO_2 气体吸附的主导机制仍不明确。

基于此, 通过分子模拟与数学模型结合的方法, 系统探究了深层不同热成熟度干酪根对 CO_2/CH_4 气体的吸附机理。同时还比较了 Langmuir、Freundlich、Langmuir-Freundlich (L-F) 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 4 种吸附模型的拟合效果, 筛选出了能够准确描述不同热成熟度干酪根中 CO_2/CH_4 气体吸附特性的数学模型。研究成果可为页岩气开采和 CO_2 地质封存提供理论依据。

2. 干酪根纳米孔隙模型构建

干酪根是页岩储层有机质的主要组分, 有着不溶于水和常规有机溶剂的特性[16], 其孔隙结构、分子构型和表面电荷分布受沉积环境及成岩演化路径显著影响[17]。这些结构差异会影响吸附行为, 因此需要揭示干酪根类型对 CH_4/CO_2 吸附机理。本研究参考 Ungerer 等[18]提出的结构单元, 选取 I 型 ($\text{C}_{251}\text{H}_{385}\text{O}_{13}\text{N}_7\text{S}_3$)、II-C 型 ($\text{C}_{242}\text{H}_{219}\text{O}_{13}\text{N}_5\text{S}_2$) 及 III 型 ($\text{C}_{233}\text{H}_{204}\text{O}_{27}\text{N}_4$) 三种典型干酪根作为研究对象, 其分子结构及元素组成如图 1 所示, 其中原子着色: 碳 - 灰、氢 - 白、氧 - 红、氮 - 蓝、硫 - 黄, 表 1 是不同类型干酪根的结构参数。

模型构建采用 MD 方法, 将 11 个干酪根分子封装于 $3.8 \text{ nm} \times 3.8 \text{ nm} \times 3.8 \text{ nm}$ 的周期性边界盒子中。为获得稳定结构, 实施分阶段退火优化: 首先在 NVT 系综下进行分子动力学模拟, 温度由 1000K 梯度降至 293 K, 压力从 110 MPa 逐步调整至 10 MPa, 共完成 5 次循环, 每阶段模拟时长为 1 ns; 随后通过几何优化和能量最小化等手段实现结构弛豫。优化后的 I-A 型、II-C 型及 III-A 型干酪根密度分别为 0.98 g/cm^3 、 1.15 g/cm^3 和 1.18 g/cm^3 。均落在文献报道[19] [20]的干酪根密度范围($0.9\sim 1.3 \text{ g/cm}^3$)内。3 种干酪根最终模型如图所示。其中灰色区域为骨架, 蓝色区域包围着的则表示有效孔隙体积。

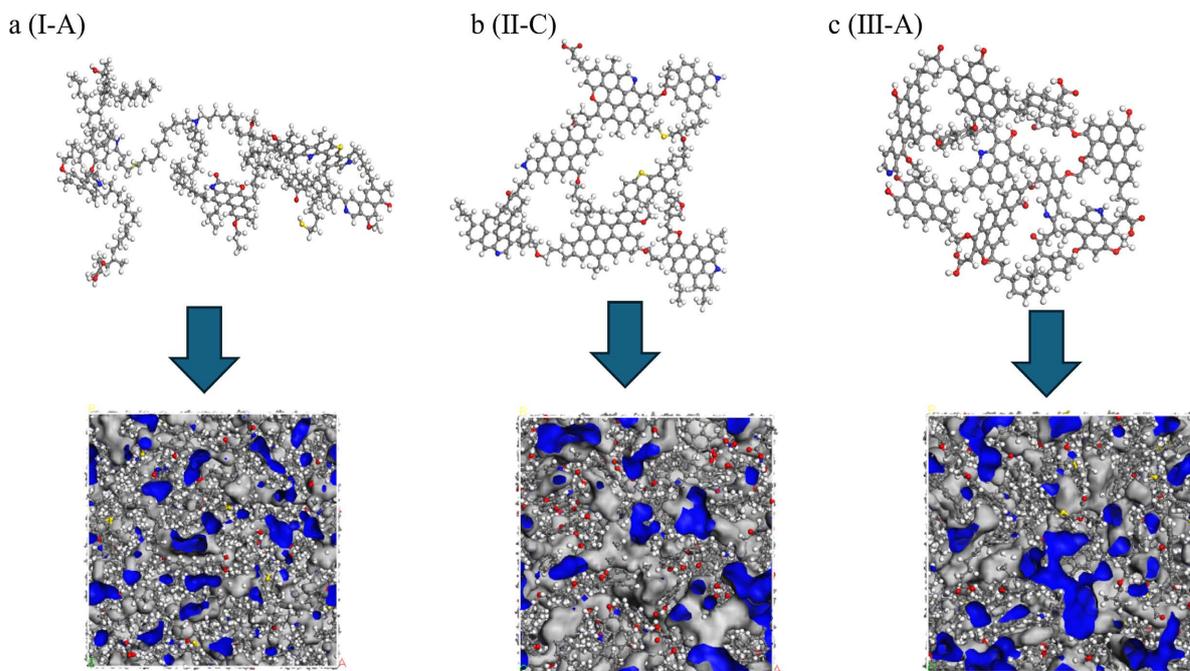


Figure 1. Molecular structural units of kerogen from different organic matter types
图 1. 不同有机质类型干酪根分子结构单元

Table 1. Molecular structural parameters of kerogen**表 1.** 干酪根分子结构参数表

指标名称	I 型干酪根	II-C 型干酪根	III 型干酪根
H/C 原子比	1.53	0.905	0.886
O/C 原子比	0.052	0.054	0.116
N/C 原子比	0.028	0.021	0.017
S/C 原子比	0.012	0.008	0
芳香碳(%)	29	58.7	57
C-O 中氧原子数(每 100C)	4.0	3.7	0
-COOH 中氧原子数(每 100C)	0.8	0.83	2.4
吡咯(mol% of N)	72	60	50
吡啶(mol % of N)	14	40	50
四价(mol % of N)	14	0	0

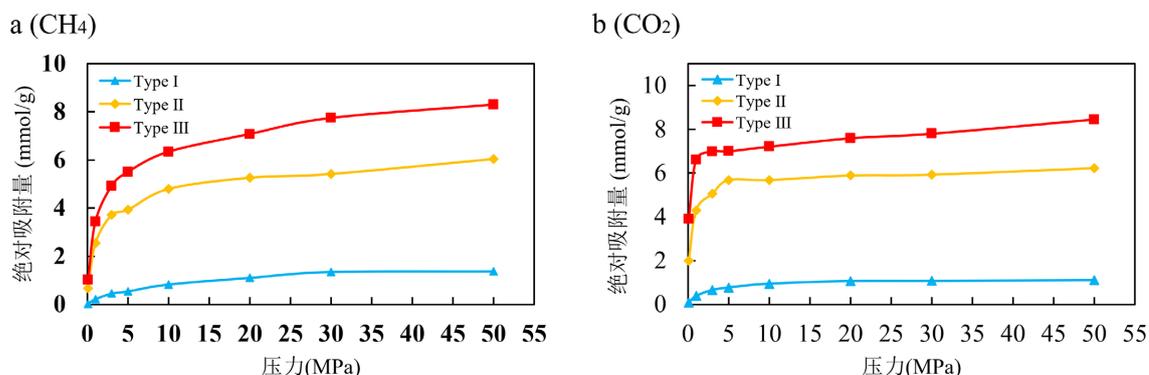
3. 结果与讨论

GCMC 法可以较为准确地重现多孔碳材料中气体的吸附行为[21], 故本研究基于 GCMC 的分子模拟方法, 模拟了深层页岩储层条件下 CH_4 和 CO_2 的单组分气体在有机质干酪根中的吸附行为。在模拟过程中, vdW 相互作用和静电相互作用分别采用 Atom 和 Ewald 求和方法, 模型体系采用周期性边界条件。每个数据点的前 500 万步为吸附平衡阶段, 后 1000 万步作为平衡后的吸附量数据统计样本, 选用 PCFF 力场进行模拟。在模拟中, 使用逸度来代替压力模拟 CH_4 和 CO_2 的吸附, 逸度是通过逸度系数计算得到的, 而逸度系数则是由 Peng-Robinson 方程计算得出的。

为准确反映地下原位条件, 模拟体系设置了覆盖温度为 300~450 K、压力为 0.1~50 MPa 的储层温压范围。基于上述已经建立的干酪根结构, 采用 PCFF 力场描述干酪根与气体分子间的相互作用。

3.1. 干酪根类型

如图 2~5 展示了 CH_4/CO_2 在不同干酪根上的吸附等温线, 当温度和压力相同时, CH_4/CO_2 气体吸附量在三种干酪根上的绝对吸附量呈现出 III 型 > II 型 > I 型的规律, 这一结果与前人研究一致[22] [23]。以 300 K、50 MPa 为例, I、II、III 型干酪根对 CH_4 的绝对吸附量分别为 1.38、6.04、8.30 mmol/g, CO_2 吸附量则为 1.11、6.23、8.45 mmol/g。通过仔细分析吸附等温线, 发现 CO_2 在低压区(<5 MPa)的吸附量显著高于 CH_4 , 且随压力升高呈指数增长, 其等温线斜率较 CH_4 高出 40%。这表明 CO_2 分子在低压环境下能更快占据干酪根纳米孔隙中的高能吸附位点, 这可归因于 CO_2 有较高的极化率和四极矩[24] [25]。

**Figure 2.** Adsorption isotherms of CH_4/CO_2 on different kerogen types at 300 K**图 2.** 300 K 下, CH_4/CO_2 在不同干酪根上的吸附等温线

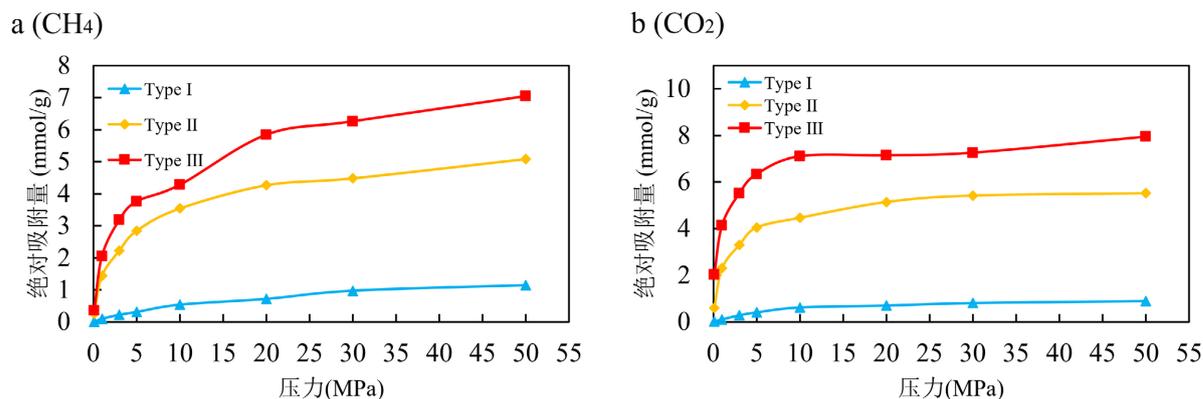


Figure 3. Adsorption isotherms of CH₄/CO₂ on different kerogen types at 350 K

图 3. 350 K 下, CH₄/CO₂ 在不同干酪根上的吸附等温线

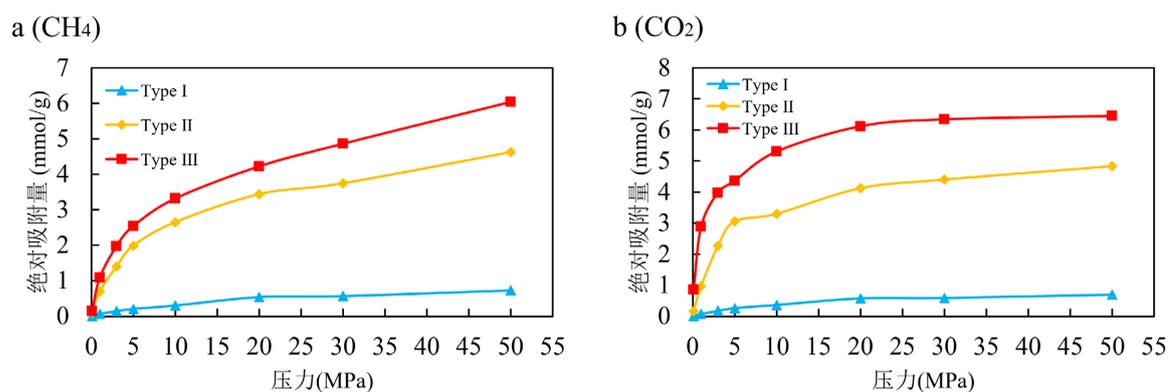


Figure 4. Adsorption isotherms of CH₄/CO₂ on different kerogen types at 400 K

图 4. 400 K 下, CH₄/CO₂ 在不同干酪根上的吸附等温线

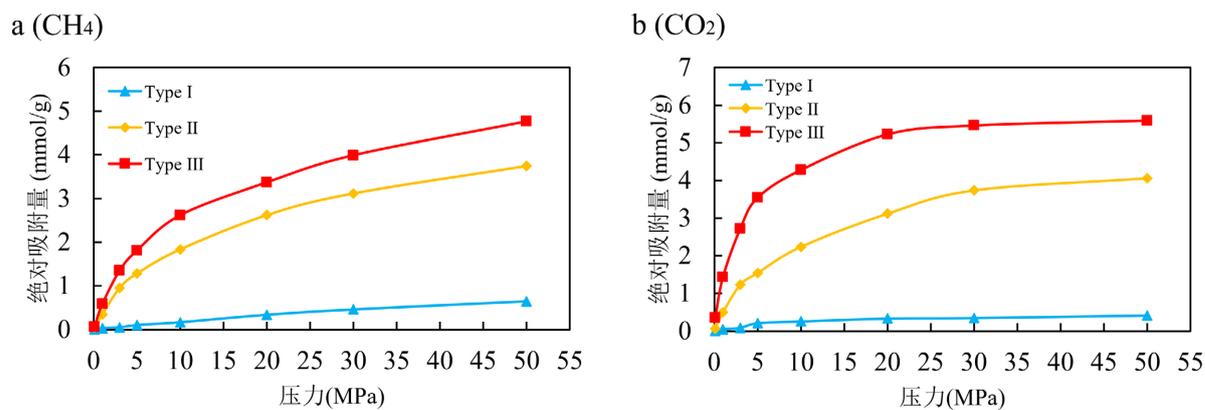


Figure 5. Adsorption isotherms of CH₄/CO₂ on different kerogen types at 450 K

图 5. 450 K 下, CH₄/CO₂ 在不同干酪根上的吸附等温线

干酪根的热成熟程度对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附起着至关重要的作用。在各种类型的干酪根中, III 型干酪根的吸附能力最为突出, 这主要归因于 III 型干酪根独特的物理化学特性。与 I 型和 II-C 型干酪根相比, III 型具有更复杂的孔隙结构和更大的孔径(如图 6 所示), 为气体分子提供了丰富的结合位点; 此外, III 型干酪根中的分子排列更致密, 这减小了干酪根分子的间距, 同时还增强了范德华力, 有利于 CH₄ 和 CO₂

分子的吸附。从化学组成上来分析, III型干酪根有较低的 H/C 原子比, 这反映了其结构更加稳定, 而较高的 O/C 原子比表明 III型干酪根存在丰富的含氧官能团, 如羧基和羰基, 可以与极性 CO₂ 分子进行氢键或偶极-偶极相互作用。III型干酪根含有较高比例的含氮吡啶官能团, 进一步加强了与 CO₂ 的相互作用。相比之下, I型干酪根的孔隙结构更简单, 分子堆积更松散, 导致范德华力较弱。它的高 H/C 原子比和低 O/C 原子比导致其极性降低, 使得气体的吸附效果较差。II-C型干酪根在孔隙复杂性和化学极性方面优于 I型, 但仍逊于 III型。

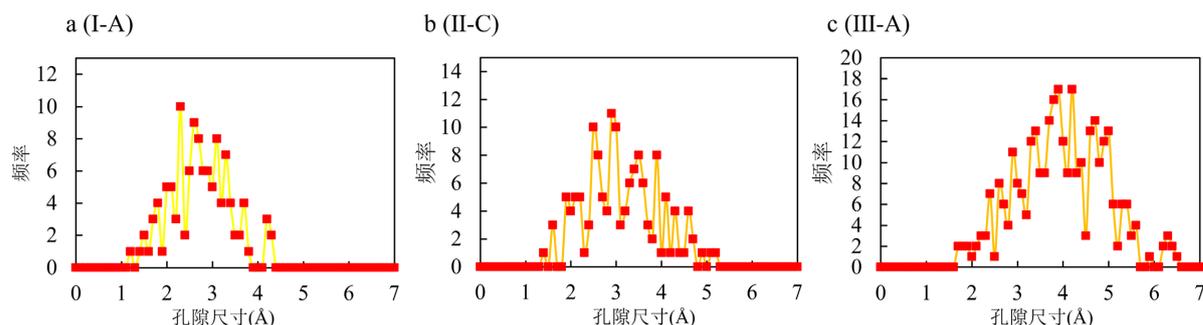


Figure 6. Pore size distribution of kerogen

图 6. 干酪根的孔径分布

此外, 表 2 给出了当温度为 300 K 和 450 K, 压力为 0.1~50 MPa 时, CH₄ 与 CO₂ 在 I 型干酪根中的绝对吸附量。经过仔细对比分析, 在 I-A 型干酪根中观察到了独特的吸附反转现象: 即当压力低于 10 MPa 时, CO₂ 的绝对吸附量略高于 CH₄, 而当压力超过 30 MPa 后, CH₄ 吸附量反而超过了 CO₂。这种因依赖压力而引起的吸附反转现象可归因于两种气体在 I-A 干酪根上的吸附机制发生了转变—即低压区以表面吸附为主导, CO₂ 凭借其高极性优先占据干酪根表面的极性位点[26] (羧基、羰基等); 而在高压区微孔填充效应占据主导优势, CH₄ 因较小的动力学直径使其更容易进入微孔隙, 从而实现了更高吸附量。图 7 展示了当温度为 300 K 时, CH₄/CO₂ 在不同干酪根类型上的吸附等温线, II-C 和 III-A 型干酪根在所有的压力区间均表现为 CO₂ 的吸附量始终大于 CH₄, 这与 I-A 型干酪根上的吸附等温线形成鲜明的对比, 这可归因于 II-C 和 III-A 干酪根的孔隙比 I-A 型更加复杂, 且孔隙的体积比 I-A 型大, 从而导致微孔填充效应不如 I-A 型明显。

Table 2. Absolute adsorption capacity of CH₄ and CO₂ in Type I kerogen

表 2. CH₄ 和 CO₂ 在 I 型干酪根的绝对吸附量

温度 参数	300 K		450 K	
	CH ₄ 吸附量(mmol/g)	CO ₂ 吸附量(mmol/g)	CH ₄ 吸附量(mmol/g)	CO ₂ 吸附量(mmol/g)
0.1 MPa	0.028	0.092	0.003	0.004
1 MPa	0.225	0.392	0.028	0.045
3 MPa	0.454	0.664	0.047	0.083
5 MPa	0.547	0.777	0.101	0.207
10 MPa	0.834	0.947	0.166	0.253
20 MPa	1.110	1.066	0.339	0.332
30 MPa	1.354	1.074	0.462	0.347
50 MPa	1.381	1.107	0.648	0.417

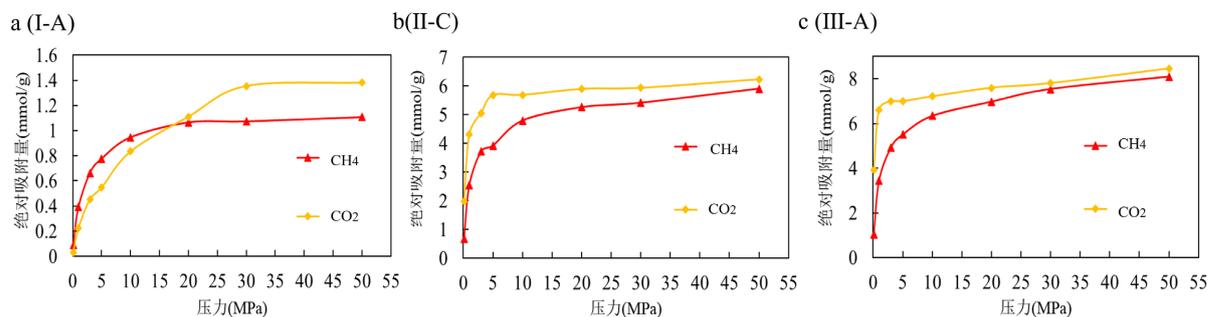


Figure 7. Adsorption comparison of CH₄/CO₂ on three kerogen types at 300K
图 7. 300 K 下, CH₄/CO₂ 在三类干酪根上的吸附对比

3.2. 温度与压力

如图 8~10 为 CH₄/CO₂ 的吸附等温线, 结果表明: 当压力不变时, CH₄ 和 CO₂ 的绝对吸附量随温度升高而下降, 这符合 Langmuir 吸附模型的放热特性; 当温度固定时, 气体在低压区 (<5 MPa) 的吸附量随压力上升呈近似线性增长, 而高压区 (>30 MPa) 等温线趋于饱和, 这与微孔填充理论中吸附位点逐渐被填满的物理过程一致。

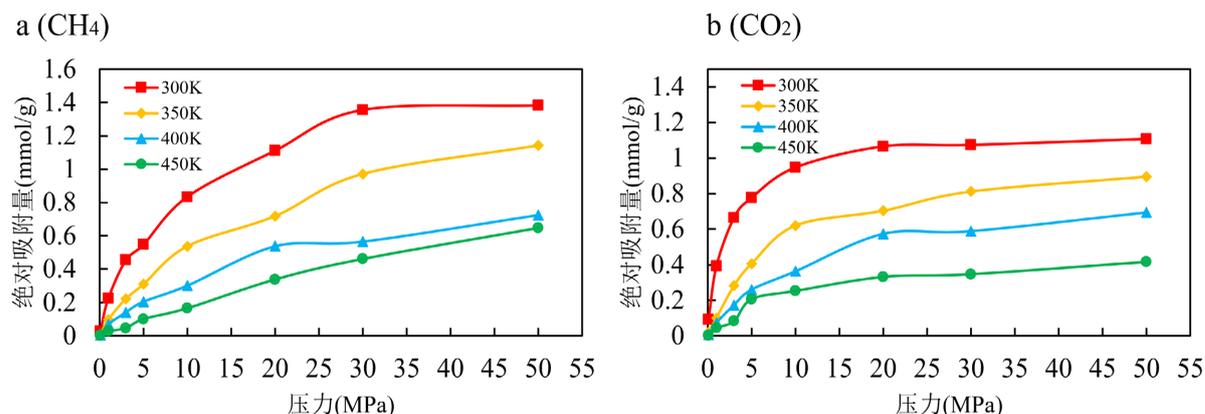


Figure 8. Absolute adsorption capacity of CH₄/CO₂ in Type I kerogen
图 8. CH₄/CO₂ 在 I 型干酪根的吸附等温线

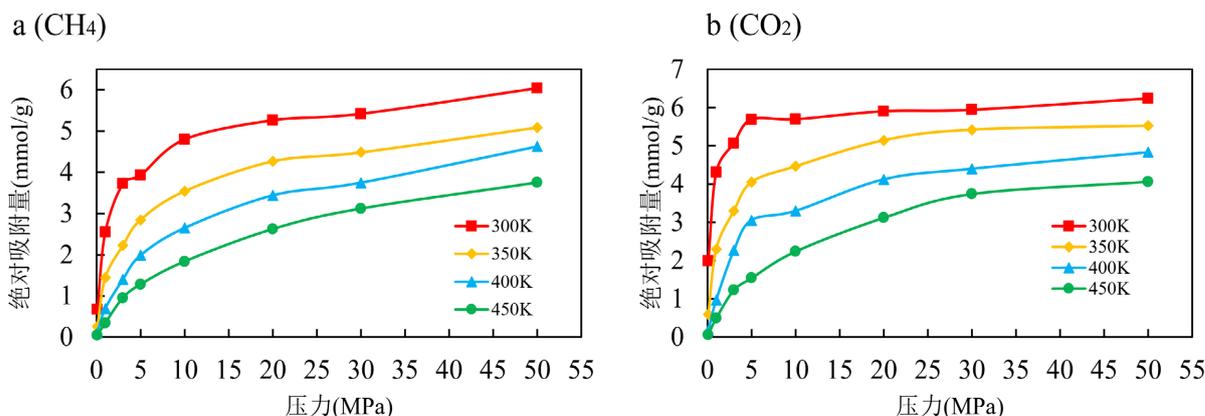


Figure 9. Absolute adsorption capacity of CH₄/CO₂ in Type II kerogen
图 9. CH₄/CO₂ 在 II 型干酪根的吸附等温线

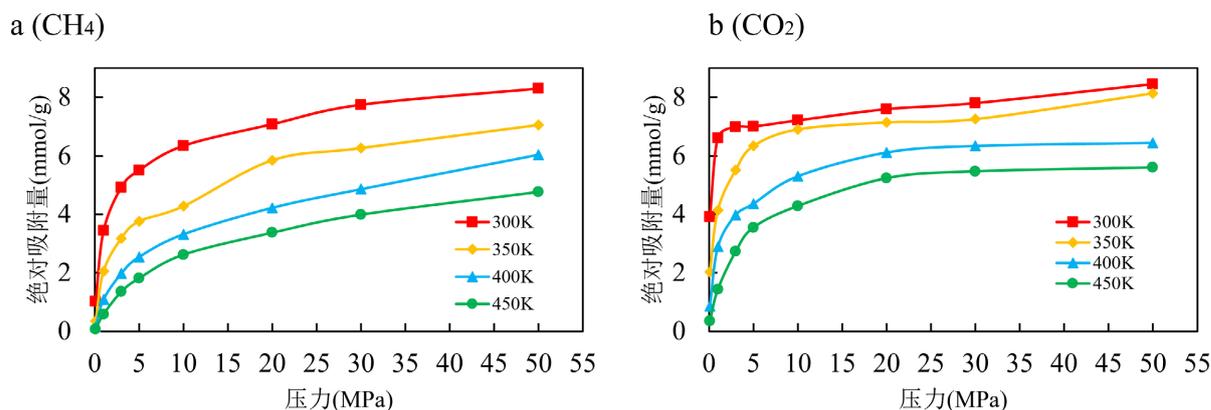


Figure 10. Absolute adsorption capacity of CH₄/CO₂ in Type III kerogen

图 10. CH₄/CO₂ 在 III 型干酪根的吸附等温线

在相同压力下, 气体的绝对吸附量随着温度的上升呈现出递减趋势, 这一现象可通过以下两个方面来阐释其机理。① 热力学平衡机理: 气体的吸附行为是一个自发过程, 受吉布斯自由能变($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)所调控。而吸附过程中, 系统释放热量($\Delta H < 0$), 同时由于气体分子由自由态转变为固定态导致了熵减($\Delta S < 0$)。如果环境温度升高, 那么 $T\Delta S$ 项的绝对值就会显著增大, 该正值项就会抵消 ΔG 的负向程度。当温度达到临界值时, ΔG 可能转化为正值, 致使吸附过程会失去热力学驱动力。② 分子动力学机制: 基于气体分子运动理论, 温度升高必然使气体分子的平均动能增长。当气体分子动能超过表面吸附势能的阈值时, 气体分子自动脱离吸附位点的概率就会增大。有关研究表明[27][28], 随着温度升高, 分子脱附速率呈指数级增长, 导致了吸附-脱附的动态平衡向着脱附方向转移。

当温度不变时, CH₄/CO₂ 的绝对吸附量随压力变化呈现三阶段演化特征。① 低压区(快速吸附阶段): 此时由于干酪根表面吸附活性位点丰富, 压力升高导致了气体分子浓度增加, 同时气体分子通过范德华力迅速占据了干酪根的有效吸附位点, 表现出吸附量随压力上升呈指数级增长。该阶段吸附势能较高, 分子迁移阻力小, 吸附过程以位点快速填充为主。② 中压区(缓慢增长阶段): 当干酪根表面覆盖率超过临界值(30%~50%)之后, 剩余有效位点呈空间离散分布, 气体分子还需克服已吸附分子的空间位阻, 从而导致了吸附速率随着压力的增加而逐渐放缓。此阶段表现为等温线斜率逐渐降低, 符合 Langmuir 模型中位点饱和规律。③ 高压区(平衡阶段): 随着干酪根表面覆盖率接近单层吸附极限(85%以上), 此时吸附位点趋于饱和。尽管高压环境增加了气体密度, 但干酪根表面吸附容量达到阈值, 脱附速率与吸附速率逐渐平衡, 绝对吸附量不再明显增加, 使得整个体系进入了动态平衡状态, 等温线表现为平缓的趋势。

3.3. 吸附数学模型遴选

根据气体吸附理论, 同时结合 CH₄ 与 CO₂ 在干酪根上的吸附规律, 本研究特选用 4 个数学模型, 分别是单分子层吸附的 Langmuir 模型、单分子层非均匀吸附的 Freundlich 模型、Langmuir 的修正模型 Langmuir-Freundlich (L-F)模型以及微孔填充理论的 Dubinin-Radushkevich (D-R)模型进行数据拟合分析。

1) 单分子层吸附 Langmuir 模型

$$V_{ab} = V_0 \frac{b_1 P}{1 + b_1 P} \quad (1)$$

2) 非均匀吸附 Freundlich 模型

$$V_{ab} = FP^n \quad (2)$$

3) Langmuir 的修正模型 L-F 模型

$$V_{ab} = V_0 \frac{b_1 P^n}{1 + b_1 P^n} \quad (3)$$

4) 微孔填充理 D-R 模型

$$V_{ab} = V_0 \exp \left\{ - \left[D \ln \frac{P_0}{P} \right]^2 \right\} \quad (4)$$

式中: V_0 为空隙最大吸附量, mmol/g; P 为压力, 单位: MPa; P_0 为饱和蒸汽压, MPa; b_1 、 F 、 D 和 n 均为待定系数。

以 350 K 的温度条件为例, 采用分子模拟的方法, 得到了 CH_4/CO_2 在不同干酪根模型中的吸附数据。在前面讨论的四种数学模型的基础上, 本研究利用最小二乘法对这些数学模型进行非线性拟合。拟合结果如图 11~13 所示。不同模型的拟合性能存在显著差异。可以看出, LF 模型的拟合曲线与吸附数据的拟合程度最高。通过计算各模型的确定系数(R^2)和均方根误差(RMSE), 详细结果如表 3 所示。结果表明, 与其他模型相比, LF 模型的 R^2 值提高了 12%~35%, 而 RMSE 降低了 30%~50%。这表明 LF 模型在表征 CH_4/CO_2 的吸附行为具有普遍的优越性。从模型的理论角度来看, LF 模型结合了多层吸附机理和分子间力校正项, 能够更精确地表征有机质孔隙内气体吸附过程。研究建议, 使用 LF 模型来描述 CH_4 或 CO_2 等单组分气体在干酪根表面的吸附特性。

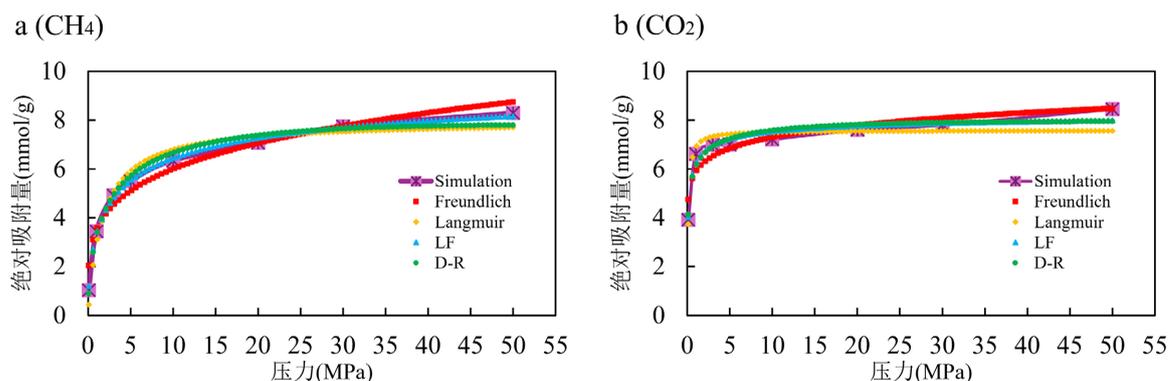


Figure 11. Comparison of adsorption model fitting for CH_4/CO_2 in Type I kerogen

图 11. I型干酪根 CH_4/CO_2 吸附模型拟合对比

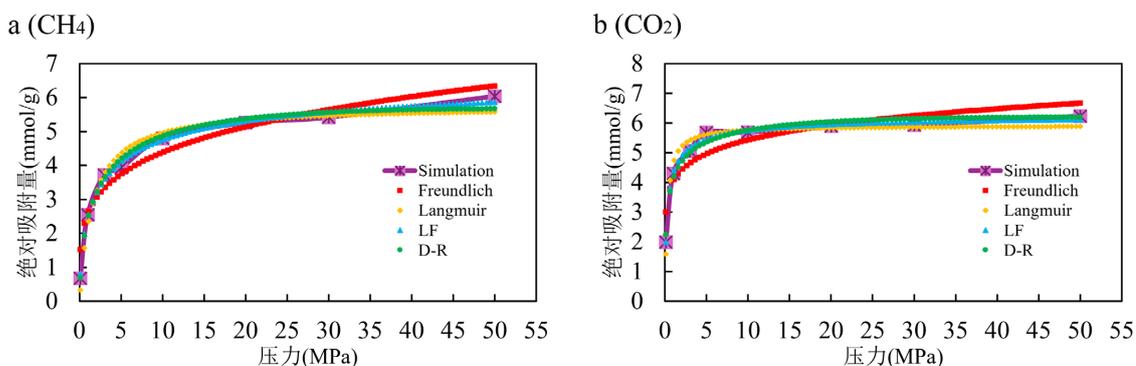


Figure 12. Comparison of adsorption model fitting for CH_4/CO_2 in Type II kerogen

图 12. II型干酪根 CH_4/CO_2 吸附模型拟合对比

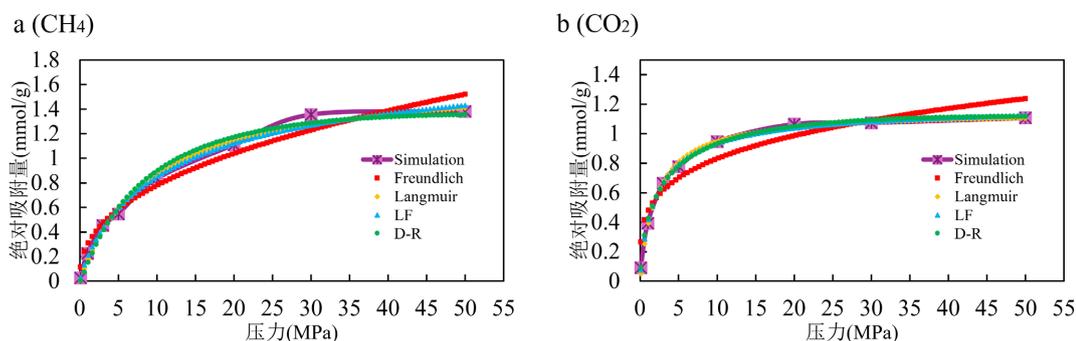


Figure 13. Comparison of adsorption model fitting for CH₄/CO₂ in Type III kerogen

图 13. III型干酪根 CH₄/CO₂ 吸附模型拟合对比

Table 3. Fitting results of different adsorption models

表 3. 不同吸附模型拟合情况

干酪根类型	模型	CH ₄ -R ²	CH ₄ -RMSE	CO ₂ -R ²	CO ₂ -RMSE
I型	Langmuir	0.9910	0.0454	0.9959	0.0220
	Freundlich	0.9684	0.0849	0.9132	0.1009
	LF	0.9927	0.0408	0.9982	0.0143
	D-R	0.9857	0.0570	0.9978	0.0158
II型	Langmuir	0.9694	0.2873	0.9593	0.2629
	Freundlich	0.9427	0.3933	0.8422	0.5180
	LF	0.9935	0.1324	0.9932	0.1077
	D-R	0.9878	0.1815	0.9793	0.1877
III型	Langmuir	0.9635	0.4305	0.8954	0.4093
	Freundlich	0.9590	0.4561	0.8763	0.4451
	LF	0.9969	0.1258	0.9540	0.2716
	D-R	0.9866	0.2607	0.9368	0.3181

4. 结论

本研究通过分子动力学构建了 3 类不同成熟度的干酪根纳米孔隙模型，结合巨正则系综蒙特卡洛方法模拟了 CO₂/CH₄ 气体在储层温压条件下的吸附行为，基于 CO₂/CH₄ 气体吸附模拟结果，对现有的 4 种吸附模型的适应性进行了分析。

1) 干酪根类型对 CO₂/CH₄ 气体吸附能力的影响显著，CO₂/CH₄ 气体在不同热成熟度干酪根的吸附量呈现出 III型 > II型 > I型的规律。由于 III型干酪孔隙结构更为复杂，范德华作用力更强，且含有丰富的极性基团，其对 CO₂/CH₄ 气体的吸附量显著高于 II-C 型和 I型干酪根。

2) 温度与压力影响着吸附行为。压力不变时，CH₄/CO₂ 吸附量随温度升高而减少，符合 Langmuir 模型的放热吸附机制；而温度不变时，气体吸附量随着压力的增加呈现三阶段特征：低压时指数增长，中压阶段增速放缓，高压下趋于饱和平衡。

3) 通过数学模型对比，LF 模型对三类干酪根吸附数据的拟合效果最佳，较其他模型 R² 提高 12%~35%，RMSE 降低 40%~60%。其优势源于引入多层吸附机制及分子间作用力修正项，能准确描述气体在有机质孔隙中的吸附过程。

基金项目

重庆科技大学大学生科技创新训练计划市级项目(S2024115001026)。

参考文献

- [1] 包一翔, 李井峰, 郭强, 等. 二氧化碳用于地质资源开发及同步封存技术综述[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(6): 84-95.
- [2] 侯梅芳, 潘松圻, 刘翰林. 世界能源转型大势与中国油气可持续发展战略[J]. 天然气工业, 2021, 41(12): 9-16.
- [3] 郭旭升, 腾格尔, 魏祥峰, 等. 四川盆地深层海相页岩气赋存机理与勘探潜力[J]. 石油学报, 2022, 43(4): 453-468.
- [4] 王科, 李海涛, 李留杰, 等. 3种常用页岩气井经验递减方法——以四川盆地威远区块为例[J]. 天然气地球科学, 2019, 30(7): 946-954.
- [5] 蓝宝锋, 杨瑞东, 戴金星, 等. 四川盆地盆外缘安场向斜富有机质页岩储层精细刻画及水平井靶窗优选[J]. 天然气地球科学, 2024, 35(12): 2184-2195.
- [6] 杨滔, 曾联波, 聂海宽, 等. 湘中坳陷海陆过渡相页岩吸附能力及控制因素[J]. 岩性油气藏, 2019, 31(2): 105-114.
- [7] 包琦, 叶航, 刘琦, 等. 不同地质体中 CO₂ 封存研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(3): 87-96.
- [8] Fu, Y., Zhang, R., Jiang, Y., Fan, X. and Gu, Y. (2023) Experimental Studies on Pore Structure and the Gas Content Evolution Mechanisms of Shale Gas Reservoirs at Different Burial Depths in the Longmaxi Formation, Southern Sichuan Basin. *Applied Sciences*, **13**, Article 13194. <https://doi.org/10.3390/app132413194>
- [9] Liu, A., Liu, S., Zhang, K. and Xia, K. (2025) Competitive Sorption of CH₄ and CO₂ on Coals: Implications for Carbon Geo-Storage. *Separation and Purification Technology*, **354**, Article ID: 129399. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129399>
- [10] Chang, C., Zhang, J., Hu, H., Zhang, D. and Zhao, Y. (2022) Molecular Simulation of Adsorption in Deep Marine Shale Gas Reservoirs. *Energies*, **15**, Article 944. <https://doi.org/10.3390/en15030944>
- [11] 许晨曦, 薛海涛, 李波宏, 等. 页岩气在矿物孔隙中的微观吸附机理差异性研究[J]. 特种油气藏, 2020, 27(4): 79-84.
- [12] 李晶辉, 韩鑫, 黄思婧, 等. 页岩干酪根吸附规律的分子模拟研究[J]. 油气藏评价与开发, 2022, 12(3): 455-461.
- [13] 方镨慧, 刘晓强, 张聪, 等. 温度压力耦合作用下的页岩气吸附分子模拟——以鄂西地区下寒武统为例[J]. 天然气地球科学, 2022, 33(1): 138-152.
- [14] 陈佳乐, 马妮萍, 国建华, 等. 页岩气在粗糙纳米孔中吸附和运输的分子模拟[J]. 原子与分子物理学报, 2024, 41(5): 67-74.
- [15] 黄亮, 陈秋桔, 吴建发, 等. 深层页岩伊利石中甲烷吸附特征分子模拟[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(9): 3522-3531.
- [16] 冉敬, 杜谷, 潘忠习. 衰减全反射-傅里叶红外光谱法快速测试干酪根样品[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 113-117.
- [17] 朱光有, 艾依飞, 李婷婷, 等. 非常规同位素在石油地质学中的应用与油气地球化学新进展[J]. 石油学报, 2024, 45(4): 718-754.
- [18] Ungerer, P., Collell, J. and Yiannourakou, M. (2014) Molecular Modeling of the Volumetric and Thermodynamic Properties of Kerogen: Influence of Organic Type and Maturity. *Energy & Fuels*, **29**, 91-105. <https://doi.org/10.1021/ef502154k>
- [19] Helgeson, C.H., Richard, L., McKenzie, F.W., et al. (2009) A Chemical and Thermodynamic Model of Oil Generation in Hydrocarbon Source Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 594-695. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.004>
- [20] Vandenbroucke, M. and Largeau, C. (2007) Kerogen Origin, Evolution and Structure. *Organic Geochemistry*, **38**, 719-833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>
- [21] 姚晨牧, 冯丽, 安亚雄, 等. 碳材料的分子模型及模拟方法在吸附中应用的研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2021, 46(S1): 1-9.
- [22] 熊健, 林海宇, 李原杰, 等. 富有机质页岩中不同矿物的解吸规律[J]. 石油学报, 2022, 43(7): 989-997.
- [23] 田守嶒, 王天宇, 李根生, 等. 页岩不同类型干酪根内甲烷吸附行为的分子模拟[J]. 天然气工业, 2017, 37(12): 18-25.
- [24] 黄亮, 宁正福, 王庆, 等. 湿度对 CH₄/CO₂ 在干酪根中吸附的影响: 分子模拟研究[J]. 石油科学通报, 2017, 2(3): 422-430.
- [25] Yu, S., Bo, J. and Fengjuan, L. (2019) Competitive Adsorption of CO₂/N₂/CH₄ onto Coal Vitrinite Macromolecular: Effects of Electrostatic Interactions and Oxygen Functionalities. *Fuel*, **235**, 23-38. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.087>

-
- [26] 朱阳升, 宋学行, 郭印同, 等. 四川盆地龙马溪组页岩的 CH₄ 和 CO₂ 气体高压吸附特征及控制因素[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(10): 1942-1952.
- [27] Yan, J.P., Zhang, T.W., Li, Y.F., *et al.* (2013) Effect of the Organic Matter Characteristics on Methane Adsorption in Shale. *Journal of China Coal Society*, **38**, 805-811.
- [28] Zhang, T., Ellis, G.S., Ruppel, S.C., Milliken, K. and Yang, R. (2012) Effect of Organic-Matter Type and Thermal Maturity on Methane Adsorption in Shale-Gas Systems. *Organic Geochemistry*, **47**, 120-131.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.03.012>