DOI 10.3969/j.issn.2095-4107.2026.05.008

# 页岩气—水竞争吸附对甲烷渗透率动态演化的影响

刘婷婷[1,2]，俞凌杰[1,2]，李志明[1,2]，于青春[3]，杨振坤[1,2]，李楚雄[1,2]

（1. 中国石化油气成藏重点实验室，江苏 无锡 214126；2. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所，江苏 无锡 214126；3. 中国地质大学（北京）水资源与环境学院，北京 100083）

**摘 要**：选取柴达木盆地石炭系页岩为研究对象，利用改进的等温吸附装置，开展干燥条件下纯甲烷吸附实验及甲烷—水蒸气竞争吸附实验，提出一种利用气体动态吸附过程数据反演渗透率的方法。结果表明：相比于纯甲烷吸附实验，甲烷—水蒸气竞争吸附实验的水分子竞争吸附延缓甲烷吸附平衡进程，导致甲烷平衡吸附量降低 29.97%～53.70%；水蒸气竞争吸附对甲烷渗透率影响显著，渗透率呈“阶梯式”下降特征，第一阶段快速下降的主要原因是甲烷吸附层作用，第二阶段快速下降由水蒸气毛细凝聚效应主导。气—水竞争吸附平衡时，含水条件下的甲烷渗透率比干燥条件下的约低两个数量级。甲烷渗透率与黏土矿物质量分数呈负相关关系，黏土矿物质量分数越高，甲烷和水蒸气吸附相占据的孔隙空间越大，越容易堵塞流动喉道，甲烷渗透率越低。该结果为同类地质条件下的页岩气勘探、保存及高效开发提供指导。

**关 键 词**：页岩；竞争吸附；甲烷渗透率；水蒸气；动态演化；石炭系；柴达木盆地

**中图分类号**：TE122.1；P595 **文献标识码**：A **文章编号**：2095-4107(2026)05-0111-12

## 0 引言

页岩储层通常结构致密，发育大量微米/纳米级孔隙[1]，极低的渗透率与高突破压力严重制约气体运移[2]。随页岩气资源的开发，非常规天然气成为全球能源研究的热点[3-5]。多级水力压裂是实现页岩气经济开采的关键技术[6]，在压裂过程中注入大量压裂液，与地层原生水一起滞留在储层中[7]，对页岩气的吸附与运移行为产生复杂影响，相关研究多聚焦于页岩的孔隙结构特征[8-9]、流体运输特性[10]、甲烷吸附能力[11]和水蒸气吸附特性[12]等方面，研究页岩中甲烷的吸附和迁移特征对页岩气开采等具有重要意义。

渗透率常用于描述页岩中天然气生产和迁移的特征[13]，是决定开采效率的关键参数[14]。页岩的基质渗透率一般通过模拟地层条件进行测定，常用的实验方法包括稳态法[15]、脉冲衰减法[16]、破碎岩样法[17]和径向流体流动瞬态技术[18]。人们建立多种气体运移模型：Beskok A 等[19]修正考虑稀薄气体效应的输运方程；Michel G G 等[20]引入真实气体效应，分析孔径分布对实际流体表观渗透率的影响；考虑气体吸附、地层水、滑动流动和自由分子流动等机制，曹成等[21]提出基于毛细管模型的单组分渗透率模型；通过耦合达西流动与菲克扩散[22]，Wu K 等[23]建立考虑孔隙形状、有效应力、真实气体效应等迁移机制的模型；考虑单层和多层吸附、应力依赖、非达西流动和表面扩散机制，Wang J 等[24]提出纳米毛细管和纳米孔中的实际气体传输模型。气体运移可以简化为以压力或密度为变量的扩散型方程进行描述[17]。页岩气开采过程中伴随气体的解吸、吸附及水的作用，有必要研究气—水动态吸附过程中的渗透率演化。

多数研究在稳定状态下或基于整体过程计算页岩气渗透率，对动态吸附过程中气体渗透率的演化规律认识不清。柴达木盆地石炭系分布广泛、层序齐全、厚度大，具备生烃能力且存在油气运移过程[8]。以柴达木盆地石炭系页岩样品为研究对象，利用改进的等温吸附装置，采用破碎岩样法测试渗透率，开展干燥页岩的纯甲烷吸附实验及甲烷—水蒸气竞争吸附实验，构建基于动态吸附数据的渗透率计算方法，分析页岩中甲烷的吸附动力学特征，揭示甲烷吸附过程中渗透率的动态演化规律，为页岩气储层的精确评价与高效开发提供支持。

**收稿日期**：2025-12-30；**编辑**：蔡田田

**基金项目**：目家自然科学基金企业创新发展联合基金项目（U24B6001）；国家自然科学基金项目（42377061）；国家自然科学基金项目（41272387）

**作者简介**：刘婷婷（1995—），女，博士后，主要从事页岩油气储层特征评价及气体吸附—渗流实验与理论方面的研究。

**通信作者**：于青春，E-mail：yuqch@cugb.edu.cn

# 1　实验样品和方法

## 1.1　实验样品

页岩样品采自柴达木盆地东部石灰沟地区 ZK1-1 井，选取不同深度(509.82、576.88、596.45 m)的岩心，分别编号为 S1、S2 和 S3。将部分岩心加工成块状岩样，用于孔隙结构测试；其余岩心粉碎至 200 目的页岩颗粒，用于矿物成分、有机地球化学分析及后续吸附实验。将粉碎后的样品充分混匀，保证物理化学性质及孔隙结构均一性。

页岩样品矿物组成复杂，不同的矿物质对气体吸附能力的影响程度不同[25]，使用 D/max-rB X 射线衍射仪，采用 X 射线衍射(XRD)方法分析页岩样品的矿物组成。总有机碳(TOC)质量分数是评价烃源岩潜力的核心参数[26]，采用 Leco SC-144DR 碳硫分析仪测定。页岩的微观孔隙结构影响储气能力和气体迁移[27]。为全面表征多尺度孔隙结构，采用高压压汞法、低压氮气吸附法和低压二氧化碳吸附法，分别测定大孔(≥50 nm)、介孔(2～50 nm)和微孔(≤2 nm)的孔径分布[28]。

XRD 分析表明，页岩样品矿物组成以黏土矿物和石英为主。黏土矿物质量分数为 24.9%～54.3%，石英质量分数在 37.7%～48.8%之间；黏土矿物中伊/蒙混层占比最高，为 46%～64%；页岩样品 TOC 质量分数为 0.24%～2.46%(见表 1)。研究区页岩样品的孔径分布见图 1。由图 1 可知，孔隙孔径主要集中在 2～100 nm 之间，以中孔为主。样品 S1、S2、S3 的孔隙度分别为 8.12%、8.75%、6.53%，骨架密度分别为 2.72、2.71 和 2.69 g/cm$^3$(见表 1)。矿物组分和孔隙结构测试方法和测试结果参考文献[29-30]。

**表 1　研究区页岩样品 TOC 质量分数和矿物成分**

**Table 1 TOC content and mineral composition of shale samples in the study area**

| 样品 | 孔隙度/% | 骨架密度/(g·cm$^{-3}$) | w(TOC)/% | 矿物质量分数/% | | | | | | | 黏土矿物占比/% | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 石英 | 方解石 | 斜长石 | 黄铁矿 | 钾长石 | 菱铁矿 | 黏土矿物 | 伊/蒙混层 | 伊利石 | 高岭石 | 绿泥石 |
| S1 | 8.12 | 2.72 | 2.46 | 38.8 | — | 1.8 | 2.8 | 1.0 | 1.3 | 54.3 | 51 | 11 | 25 | 13 |
| S2 | 8.75 | 2.71 | 0.24 | 37.7 | 1.0 | 0.7 | — | 0.5 | 16.3 | 43.8 | 46 | 27 | 15 | 12 |
| S3 | 6.53 | 2.69 | 0.38 | 48.8 | 26.2 | — | — | 0.1 | — | 24.9 | 64 | 10 | — | 26 |

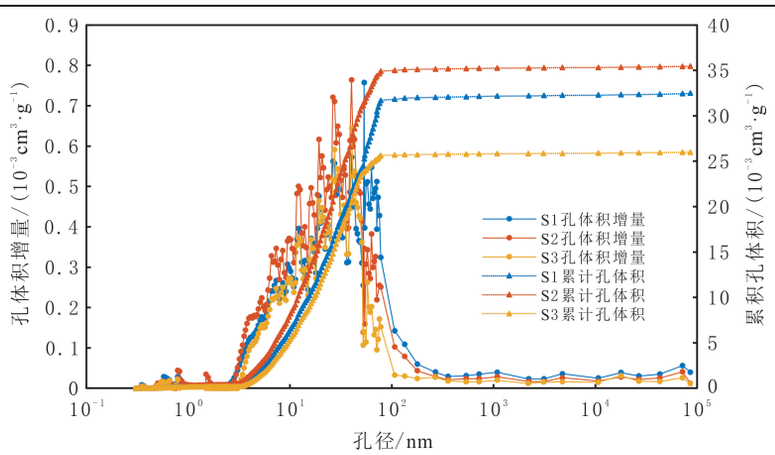



图 1　研究区页岩样品孔径分布

Fig. 1 Pore size distribution of shale samples in the study area

## 1.2　甲烷吸附实验

甲烷吸附实验在改进的等温吸附仪上进行，实验装置见图 2。其中 P 表示压力，T 表示温度，RH 表示相对湿度，V1-V6 表示阀门。该装置主要由气体注入/排放系统、吸附系统与数据采集系统三部分组成。气体注入/排放系统包括增压泵、高压气瓶、排气管线和真空泵；吸附系统置于恒温箱，由带压力传感器的参比室与样品室组成，样品室连接温度、湿度传感器；数据采集系统实时记录压力(精度为 0.001 MPa)、温度(精度为 0.01 ℃)及相对湿度(精度为 0.01%)。实验仪器允许测量的温度与压力分别为 0～60 ℃和

0～10 MPa。实验开始前，采用氦气膨胀法标定参比室与样品室的空白体积，分别为 66.042、46.712 $cm^3$。

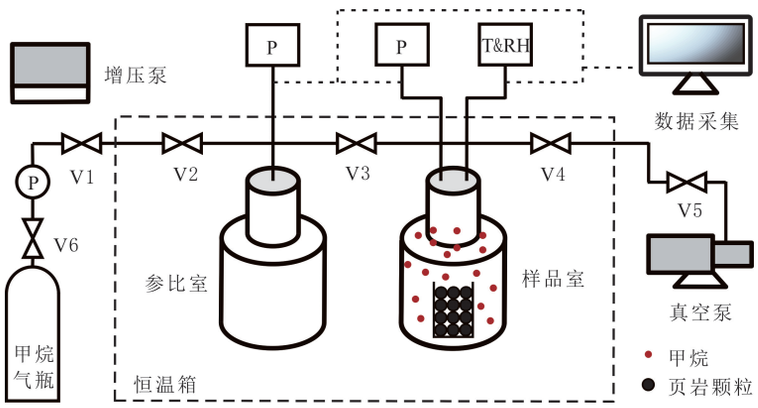



图 2　等温吸附实验装置

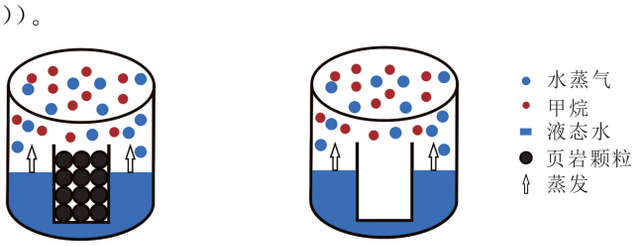
Fig. 2 Isothermal adsorption experimental setup

实验温度设定为 40 ℃，压力为 1～5 MPa，对应柴达木盆地石炭系埋深 500～600 m 的浅层温压范围[31]。实验步骤：使用高纯氦气吹扫管路排出杂质气体，开启恒温系统并将温度升至设定温度；待温度稳定后，将烘干的页岩样品（105 ℃烘干 12 h）置于样品室；对吸附系统进行抽真空，向参比室注入高纯甲烷（99.999%），打开数据采集装置，记录压力和温度数据；待压力稳定后，打开连通阀使得气体在压差驱动下进入样品室，关闭阀门并缩短记录间隔，当吸附系统压力保持稳定时，判定达到吸附平衡，结束实验。

采用体积法计算甲烷吸附量。根据质量守恒定律，甲烷吸附量等于初始注入参比室的初始甲烷量减去实验期间参比室和样品室内的游离甲烷量。单位质量页岩样品的甲烷吸附量 $m_{ad}$ 为甲烷吸附量与页岩样品质量的比值。

### 1.3　甲烷—水蒸气竞争吸附实验

甲烷—水蒸气竞争吸附实验装置、实验温度、压力条件与甲烷吸附实验的相同。使用液态水（去离子水）产生水蒸气，甲烷—水蒸气竞争吸附实验的样品室示意见图 3(a)。为计算水蒸发量，同步进行无样品的水蒸发参比实验（见图 3(b)）。




(a)甲烷—水蒸气竞争吸附实验　　(b) 水蒸发参比实验

图 3　甲烷—水蒸气竞争吸附实验及水蒸发参比实验的样品室示意

Fig. 3 Schematic diagram of the sample cells in the methane-water vapor competitive adsorption experiment and water evaporation reference experiment

实验步骤：将烘干的页岩样品置于干燥器备用；设定系统温度为 40 ℃并抽真空；向参比室注入目标压力的甲烷，预平衡时间约为 4 h；使用移液枪移取 6 mL 去离子水（40 ℃温度）并注入样品室底部，放入盛有干燥页岩样品的样品盒并密封；打开连通阀，注入甲烷后关闭。实时监测样品室的压力、温度和相对湿度，当 24 h 内相对湿度变化小于 1%时，视为吸附平衡，结束实验。迅速取出样品并进行称重，计算水吸附量。水蒸发参比实验使用等体积不锈钢块代替页岩样品。

考虑气体压力对水饱和蒸气压的影响，计算甲烷环境下的校正饱和蒸气压。基于气液平衡时化学势相等的原理，推导施加气体压力前后水饱和蒸气压的关系[30]：

$$RT\ln\frac{p_s'}{p_s}=V_m^l(p_s'-p_s+p), \tag{1}$$

式中：$R$ 为相对湿度；$T$ 为温度；$p_s$ 为水饱和蒸气压；$p_s'$ 为甲烷压力 $p$ 下的水饱和蒸气压；$V_m^l$ 为液相摩尔体积。

水饱和蒸气压 $p_s$ 的计算公式[32]为

$$\ln\frac{p_s}{p_c}=\frac{T_c}{T}(a_1\tau+a_2\tau^{1.5}+a_3\tau^3+a_4\tau^{3.5}+a_5\tau^4+a_6\tau^{7.5}),\tag{2}$$

式中：$p_c$ 为水临界压力，$p_c$=22.064 MPa；$T_c$ 为水临界温度，$T_c$=373.946 ℃；$\tau=1-T/T_c$；$a_1=-7.860$，$a_2=1.844$，$a_3=-11.787$，$a_4=22.681$，$a_5=-15.962$，$a_6=1.801$。

根据式(1-2)，得到不同甲烷压力下的水饱和蒸气压。水蒸气分压 $p_w$ 的计算公式为

$$p_w=p_s'R_h,\tag{3}$$

式中：$R_h$ 为实时监测的相对湿度。

已知温度和水蒸气分压的情况下，根据气体状态方程可以获得水蒸气自由量($w_f$)。随时间 $t$ 累积的参比实验水蒸发量 $w_{er}$ 和 $w_f$ 的积分形式为

$$w_{er}=\int_0^t v_{er}\mathrm{d}t,\tag{4}$$

$$w_f=\int_0^t v_f\mathrm{d}t,\tag{5}$$

式(4-5)中：$v_{er}$ 为参比实验的水蒸发速率；$v_f$ 为水蒸气自由量的增加速率。

蒸发速率是相对湿度的函数[33]。根据参比实验数据，拟合甲烷—水蒸气竞争吸附实验的水蒸发速率 $v_e$ 与 $R_h$ 的经验关系式(见表 2)，计算竞争吸附实验的水蒸发量。

**表 2　甲烷压力下液态水蒸发速率与相对湿度函数关系**

**Table 2 Functional relationship between liquid water evaporation rate and relative humidity at methane pressure**

| 甲烷压力/MPa | 分段点 | 拟合方程 | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| 1 | $R_h$=0.372 5 | $v_e=\begin{cases}7.3586e^{-20.2102R_h}, 0<R_h\leqslant 0.372\ 5;\\ 0.3329e^{-8.2771R_h}, 0.372\ 5<R_h<1.000\ 0\end{cases}$ | 0.999 1 |
| 3 | $R_h$=0.365 4 | $v_e=\begin{cases}5.6991e^{-19.3198R_h}, 0<R_h\leqslant 0.365\ 4;\\ 0.4225e^{-10.4030R_h}, 0.365\ 4<R_h<1.000\ 0\end{cases}$ | 0.998 8 |
| 5 | $R_h$=0.350 0 | $v_e=\begin{cases}4.9426e^{-20.3657R_h}, 0<R_h\leqslant 0.350\ 0;\\ 0.3819e^{-11.4296R_h}, 0.350\ 0<R_h<1.000\ 0\end{cases}$ | 0.998 7 |

甲烷—水蒸气竞争吸附实验的甲烷吸附量($m_a$)计算方法与甲烷吸附实验的相同，其中甲烷分压采用道尔顿分压定律计算 $H_2O/CH_4$ 混合物中的甲烷分压[34]。

## 2　甲烷渗透率计算

假设页岩颗粒为均质球体，气体在多孔介质中迁移可由扩散型方程描述。在页岩颗粒中取一个单元体，单元体的长、宽、高分别为 $\Delta x$、$\Delta y$、$\Delta z$。在 $\Delta t$ 时间内，单元体的物质的量变化可表示为

$$-\rho(v_{x+\Delta x}-v_x)A\Delta t=[\varphi(\rho_{t+\Delta t}-\rho_t)+(1-\varphi)(q_{t+\Delta t}-q_t)]A\Delta x,\tag{6}$$

式中：$\rho$ 为气体密度；$v_x$、$v_{x+\Delta x}$ 分别为流体流过单元体前、后的速度；$A$ 为单元体的截面面积；$\varphi$ 为孔隙度；$\rho_t$、$\rho_{t+\Delta t}$ 分别为流体在 $\Delta t$ 前、后的密度；$q_t$、$q_{t+\Delta t}$ 分别为流体在 $\Delta t$ 前、后单位体积样品骨架上的吸附量。

将式(6)用微分形式描述，结合达西定律可得

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\rho\frac{K}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x}\right)=\varphi\frac{\partial\rho}{\partial t}+(1-\varphi)\frac{\partial q}{\partial t},\tag{7}$$

式中：$K$ 为页岩渗透率；$\mu$ 为流体黏度；$x$ 为运移距离。

将式(7)转换为球坐标形式：

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\rho K}{\mu}\frac{\partial p}{\partial r}\right)=\varphi\frac{\partial\rho}{\partial t}+(1-\varphi)\frac{\partial q}{\partial t},\tag{8}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\rho K}{\mu}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial p}{\partial r}\right)=\left[\varphi\frac{\partial \rho}{\partial p}+(1-\varphi)\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}p}\frac{\partial q}{\partial \rho}\right]\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}, \tag{9}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t}=\frac{K}{\frac{\mu \mathrm{d}\rho}{\rho \mathrm{d}p}\left[\varphi+(1-\varphi)\frac{\partial q}{\partial \rho}\right]}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial p}{\partial r}\right), \tag{10}$$

$$k=\frac{K}{\frac{\mu \mathrm{d}\rho}{\rho \mathrm{d}p}\left[\varphi+(1-\varphi)\frac{\partial q}{\partial \rho}\right]}=\frac{K}{\mu c_{\mathrm{g}}[\varphi+(1-\varphi)k_{\mathrm{a}}]}, \tag{11}$$

式(8-11)中:$r$ 为气体分子在球形颗粒内部沿半径方向的迁移距离;$k$ 为表观传输系数;$c_{\mathrm{g}}$ 为气体等温压缩系数;$k_{\mathrm{a}}$ 为吸附质密度对气体密度的导数。

实验过程中的气体密度持续变化,将整个吸附过程划分为若干个微小时间步长 $\Delta t_i$ 进行计算。若每个时间步长内的气体密度变化远小于气体密度总变化($\frac{\Delta \rho_i}{\Delta \rho}<0.02\%$,$\Delta \rho_i$ 为第 $i$ 个时间步长的气体密度变化,$\Delta \rho$ 为整个实验过程的气体密度变化),则表观传输系数可视为时间步长 $\Delta t_i$ 中的常数,且密度变化近似线性。考虑时间步长 $\Delta t_i$,对于 $\tau\in[0,\Delta t_i]$,式(10)可变换为

$$\frac{\partial p}{\partial \tau}=\frac{k}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial p}{\partial r}\right), \tag{12}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau}=\frac{k}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial \rho}{\partial r}\right)。 \tag{13}$$

边界条件和初始条件分别为

$$\left.\frac{\partial \rho}{\partial r}\right|_{r=0,\tau\geqslant 0}=0, \tag{14}$$

$$\left.\rho\right|_{r=a,\tau\geqslant 0}=b\tau+\rho_0, \tag{15}$$

$$\left.\rho\right|_{0\leqslant r<a,\tau=0}=0, \tag{16}$$

式(15-16)中:$a$ 为页岩颗粒半径;$b$ 为直线斜率;$\rho_0$ 为 $\Delta t_i$ 内的初始气体密度。

根据文献[35],得到 $\Delta t_i$ 内页岩颗粒中气体密度与时间的关系为

$$\rho=-\frac{2k}{ra}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\exp(-\pi^2kn^2\tau/a^2)\pi n\sin\frac{\pi nr}{a}\int_0^{\tau}\exp(\pi^2kn^2\tau/a^2)\varphi(\tau)\mathrm{d}\tau, \tag{17}$$

$$\varphi(\tau)=b\tau+\rho_0, \tag{18}$$

式(17-18)中:$\varphi(\tau)$为球形样品颗粒表面的流体密度。

从颗粒中心到颗粒表面进行积分,任一时刻进入页岩颗粒的气体量 $M_t$ 可以表示为

$$M_t=4\pi\int_0^a\rho r^2\mathrm{d}r。 \tag{19}$$

根据式(17-19),得到 $\Delta t_i$ 内进入样品颗粒的气体量 $M_{\Delta t_i}$ 为

$$M_{\Delta t_i}=\frac{4\pi a^3b}{3}\left(\Delta t_i-\frac{a^2}{15k}\right)+\frac{8a^5b}{\pi^3k}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}\mathrm{e}^{-\frac{\pi^2kn^2\Delta t_i}{a^2}}-\frac{8a^3\rho_0}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\left(\mathrm{e}^{-\frac{\pi^2kn^2\Delta t_i}{a^2}}-1\right)。 \tag{20}$$

利用 MATLAB 求解表观传输系数,代入式(11),计算页岩渗透率公式为

$$K=k\mu c_{\mathrm{g}}[\varphi+(1-\varphi)k_{\mathrm{a}}]。 \tag{21}$$

利用式(21)可以逐段计算整个吸附过程中页岩渗透率随时间的变化序列,分别用 $K_{\mathrm{md}}$ 和 $K_{\mathrm{m}}$ 表示甲烷吸附实验和甲烷—水蒸气竞争吸附实验中的甲烷渗透率。

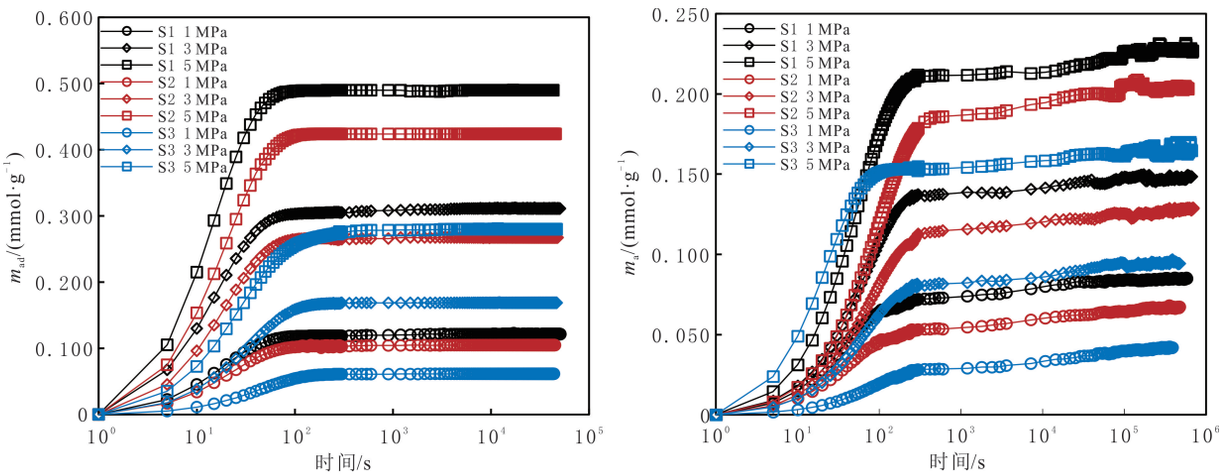
在甲烷渗透率计算过程中,假设页岩颗粒为均质球体,建立渗透率与关键物性参数之间的解析关系式。将实际非均质页岩的动态渗流响应视为“等效均质体”响应,反演等效的动态渗透率。利用动态渗流数据反演关键物性参数的方法,适用于页岩颗粒尺度样品的实验数据反演。

# 3　实验结果与分析

## 3.1　甲烷动态吸附特征

### 3.1.1　甲烷吸附动力学

干燥条件下，甲烷吸附实验的甲烷吸附量随时间的变化见图 4(a)。吸附过程呈典型的非线性特征：初期阶段(约 100 s 内)的甲烷吸附速率最快，随后显著减缓，最终趋于平衡。甲烷吸附量与吸附速率随注入压力的增大而增加。




(a)甲烷吸附实验　　(b)甲烷—水蒸气竞争吸附实验

图 4　甲烷吸附实验和甲烷—水蒸气竞争吸附实验甲烷吸附量随时间的变化

Fig. 4 Change in methane adsorption amount over time during methane adsorption experiments and methane-water vapor competitive adsorption experiments

在甲烷—水蒸气竞争吸附实验中，初期阶段(约 300 s 内)的甲烷吸附速率较快，之后增长缓慢直至吸附平衡，吸附量随压力的增大而增加(见图 4(b))。甲烷—水蒸气竞争吸附实验的水蒸气吸附量 $w_a$ 随时间的变化见图 5。初期阶段的水蒸气吸附量增长缓慢，在 100～1 000 s之间迅速增加，随后趋于平衡。甲烷压力增大抑制水分蒸发，高甲烷压力下的水蒸气吸附量降低。高甲烷压力使得甲烷吸附的竞争力增强，甲烷占据更多的吸附位；水分子吸附位减少，可能发生多层吸附和毛细凝聚，孔隙堵塞更加明显。实验结束后，通过称重法校验的水蒸气平衡吸附量与计算结果偏差小于 5%，验证计算方法的可靠性。3 个样品在不同条件下的平衡吸附量见表 3，样品 S1 的甲烷吸附能力最强，样品 S3 的最弱。样品 S1 的黏土矿物和有机质质量分数较高(见表 1)，可在页岩基质中提供额外的吸附位[12]。

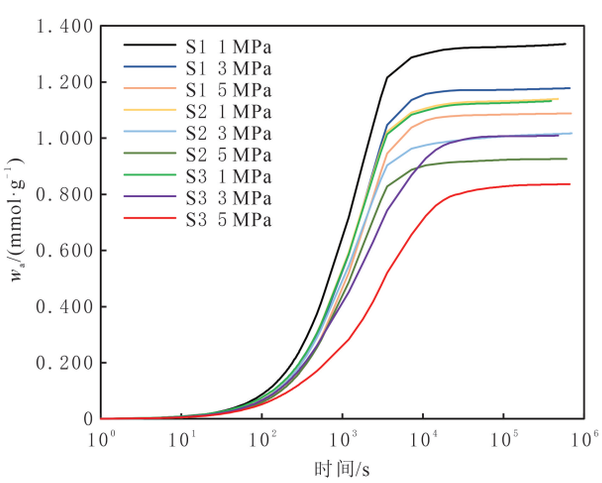



图 5　甲烷—水蒸气竞争吸附实验水蒸气吸附量随时间的变化

Fig. 5 Change in water vapor adsorption amount over time during methane-water vapor competitive adsorption experiments

### 3.1.2　水分对甲烷吸附的影响

含水条件下，甲烷的平衡吸附量显著低于干燥条件下的，水蒸气吸附量是甲烷吸附量的 4.4～27.6 倍(见表 3)，表明水分子的强烈竞争使得水分子优先占据孔隙表面的吸附位。含氧官能团为甲烷和水分子竞争的主要吸附位，容易与水形成氢键，与甲烷的相互作用主要是范德华力，氢键作用强于范德华力，当二者共存时，水蒸气抢占吸附位[37]。随甲烷—水蒸气竞争吸附实验的进行，孔隙表面吸附水膜增厚并发生

毛细凝聚，进一步堵塞孔隙（发生“水锁”效应）。甲烷—水蒸气竞争吸附与“水锁”效应的共同作用，导致含水条件下的甲烷吸附能力下降 29.97%～53.70%。样品 S1 在 1、3、5 MPa 压力下的甲烷吸附能力分别下降 29.97%、52.31%、53.70%；样品 S2 在 3 个压力下的甲烷吸附能力分别下降 36.19%、51.75%、51.99%；样品 S3 在 3 个压力下的甲烷吸附能力分别下降 31.84%、44.10%、40.99%。甲烷压力越高，甲烷吸附量损失越大。这是由于在甲烷—水蒸气竞争吸附实验中，水蒸气和甲烷同时吸附，随甲烷压力的增大，甲烷具有竞争优势而占据更多吸附位，水分子因吸附位减少而发生多层吸附和毛细凝聚，从而堵塞孔隙通道，使得甲烷难以吸附在较小的孔隙中，甲烷吸附量损失明显。

**表 3　不同条件下 3 个样品平衡吸附量**

**Table 3 Equilibrium adsorption amounts of the 3 samples under different conditions**

| 压力/MPa | 样品 S1 | | | 样品 S2 | | | 样品 S3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $m_{ad}$/(mmol·g$^{-1}$) | $m_a$/(mmol·g$^{-1}$) | $w_a$/(mmol·g$^{-1}$) | $m_{ad}$/(mmol·g$^{-1}$) | $m_a$/(mmol·g$^{-1}$) | $w_a$/(mmol·g$^{-1}$) | $m_{ad}$/(mmol·g$^{-1}$) | $m_a$/(mmol·g$^{-1}$) | $w_a$/(mmol·g$^{-1}$) |
| 1 | 0.121 6 | 0.085 2 | 1.293 1 | 0.105 0 | 0.067 0 | 1.163 0 | 0.061 5 | 0.041 9 | 1.156 3 |
| 3 | 0.311 1 | 0.148 4 | 1.152 1 | 0.267 1 | 0.128 9 | 1.049 8 | 0.168 8 | 0.094 3 | 1.010 8 |
| 5 | 0.489 6 | 0.226 7 | 1.067 7 | 0.423 7 | 0.203 4 | 0.900 5 | 0.279 8 | 0.165 1 | 0.850 0 |

水蒸气竞争吸附显著影响甲烷的吸附动力学特征。以样品 S1 在 1 MPa 压力下的吸附过程为例，对比甲烷吸附实验和甲烷—水蒸气竞争吸附实验的甲烷吸附量随时间的变化曲线（见图 6）。由图 6 可知，含水条件下任一时刻的甲烷吸附量低于干燥条件下的，两种实验的甲烷吸附量差异变化的周期与含水饱和度变化周期吻合。这表明水蒸气竞争吸附不仅降低甲烷吸附量，还延长达到吸附平衡的时间。

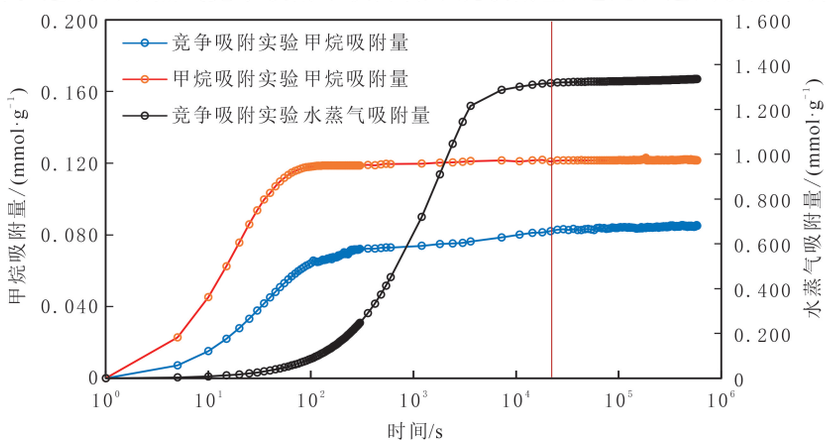



图 6　水分对甲烷吸附过程的影响

Fig. 6 Effect of moisture on methane adsorption process

采用吸附速率评估甲烷在页岩中吸附的快慢。气体动态吸附模型[36]为

$$\frac{m_t}{m_\infty}=\frac{\lambda dt}{1+dt}, \tag{22}$$

式中：$m_t$、$m_\infty$分别为甲烷在 $t$ 时刻和平衡时刻的吸附量；$\lambda$ 为比例因数；$d$ 为动态吸附系数。

根据式(22)，计算甲烷吸附速率 $v$ 为

$$v=\frac{\lambda d m_\infty}{(1+dt)^2}。 \tag{23}$$

以样品 S1 在 1 MPa 压力下的吸附过程为例，对比甲烷吸附实验和甲烷—水蒸气竞争吸附实验的吸附速率随时间变化曲线（见图 7）。由图 7 可知，甲烷吸附速率不断减小，且逐渐趋于稳定。当甲烷吸附速率等于解吸速率时，达到实验动态平衡，甲烷吸附速率不为零。在压力驱动下，甲烷快速运移至孔隙表面并发生吸附。在吸附的初始阶段，孔隙内外压差大，气体运移速度快，孔隙表面可选择吸附位多，甲烷吸附速率较快。随吸附的进行，孔隙内外压差减小，气体运移减慢，大量吸附位被占据，空余吸附位减少，甲烷

吸附速率减慢。干燥条件下，初始吸附速率高且衰减快；含水条件下，初始吸附速率较低但衰减缓慢。这是由于水分子优先占据吸附位，延缓甲烷分子的吸附进程。甲烷—水蒸气竞争吸附实验初期，甲烷分子和水分子快速吸附占据吸附位，使得后续气体分子可选择的吸附位减少；实验中后期，吸附水膜逐渐增厚，可能堵塞孔隙，阻碍甲烷扩散至更多吸附位的通道。

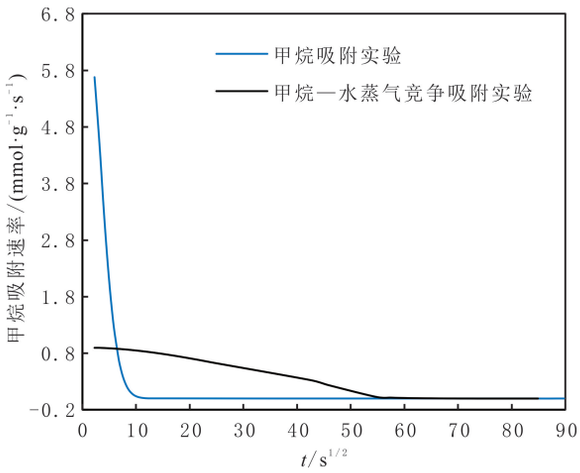



图 7　甲烷吸附实验及竞争吸附实验甲烷吸附速率随时间的变化

Fig. 7 Change in methane adsorption rates over time in methane adsorption experiments and competitive adsorption experiments

### 3.2　甲烷渗透率演化特征

#### 3.2.1　甲烷渗透率变化

假设气体密度/压力变化很小，计算气体密度变化小于 0.02%时的甲烷($t$>100 s)和水蒸气($t$≥10 s)渗透率。甲烷吸附实验的甲烷渗透率随时间变化见图 8。由图 8 可知，甲烷渗透率随时间持续下降，初期下降迅速，后期渐趋平稳。甲烷渗透率的快速下降阶段与甲烷吸附量的快速增长阶段(见图 4(a))对应，表明吸附作用是导致甲烷渗透率下降的主要原因。如果实验流体在实验样品中发生吸附，则渗透率测定须考虑吸附效应。甲烷压力越高，渗透率越低，除吸附层增厚的影响，还应考虑气体在微纳米孔隙中流动时发生的滑脱效应。在气体滑脱效应的影响下，气体压力越高，气体渗透率越低[21]。吸附层增厚和滑脱效应是渗透率降低的主要原因。

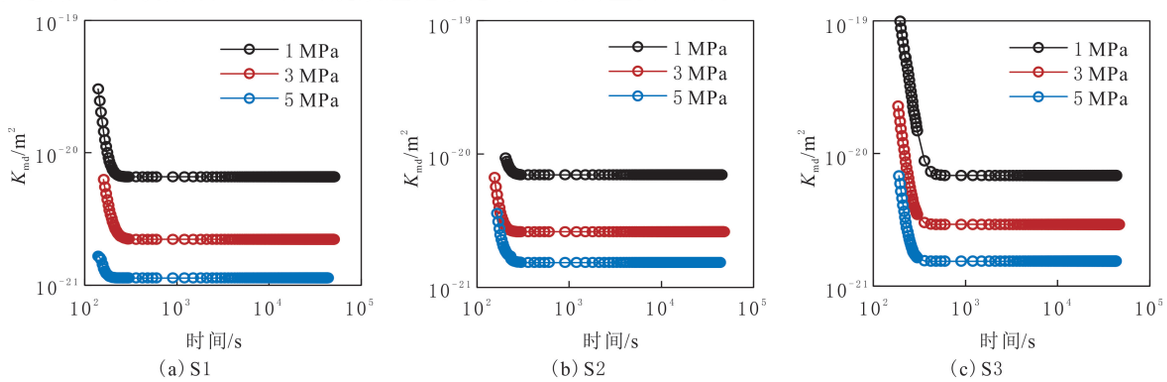



图 8　甲烷吸附实验甲烷渗透率随时间的变化

Fig. 8 Changes in methane permeability over time in methane adsorption experiments

甲烷—水蒸气竞争吸附实验的甲烷渗透率随时间的变化见图 9。由图 9 可知，甲烷渗透率变化呈“阶

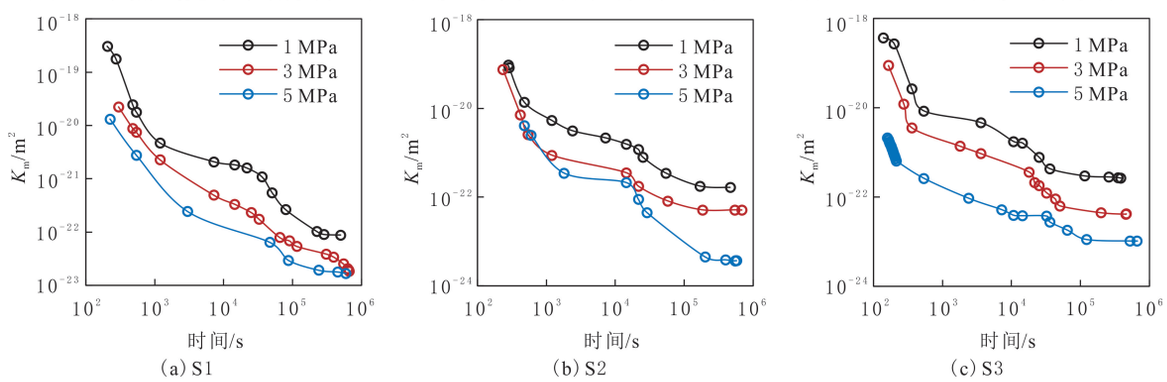



图 9　甲烷—水蒸气竞争吸附实验甲烷渗透率随时间的变化

Fig. 9 Changes in methane permeability over time during methane-water vapor competitive adsorption experiments

梯式”下降：实验初期，渗透率快速下降，主要由甲烷与水蒸气的快速吸附引起，吸附分子占据渗流通道，水蒸气阻碍甲烷分子的运移；随后渗透率下降速率减缓，甲烷吸附接近平衡，渗透率下降主要由水蒸气吸附引起；实验后期，随相对湿度升高引发毛细凝聚，增厚的水膜堵塞纳米孔喉[37]，导致渗透率快速下降。根据分离压力理论，可以计算发生毛细凝聚的临界孔径[29]。根据实验后期趋于实验平衡阶段的相对湿度，计算样品 S1 在 1、3、5 MPa 压力下发生毛细凝聚的临界孔径分别为 7.41、4.01、3.22 nm；样品 S2 在 3 个压力下发生毛细凝聚的临界孔径分别为 7.38、3.96、2.98 nm；样品 S3 在 3 个压力下发生毛细凝聚的临界孔径分别为 7.36、4.26、3.14 nm。

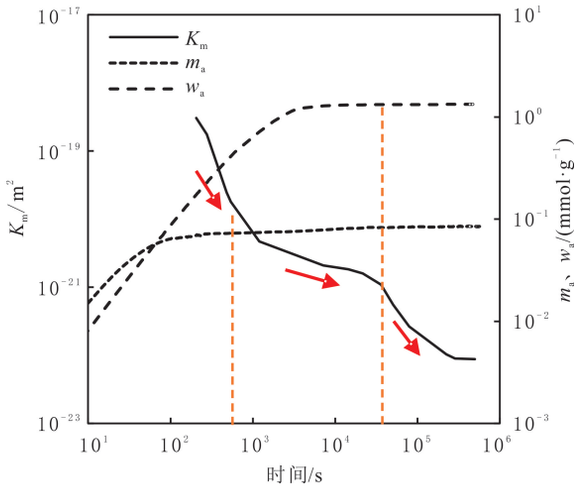



图 10　甲烷—水蒸气竞争吸附实验甲烷渗透率、甲烷和水蒸气吸附量随时间变化

Fig. 10 Correlation between methane permeability and methane and water vapor adsorption during competitive adsorption experiments

3.2.2　水分对甲烷渗透率的影响

对比甲烷吸附实验及甲烷—水蒸气竞争吸附实验的甲烷渗透率，水分对甲烷渗透率演化的影响显著。以样品 S1 在 1 MPa 压力下的吸附过程为例，干燥条件下的甲烷渗透率呈初期阶段快速下降、含水条件下的呈两阶段“阶梯式”下降特征（见图 10）。第一阶段的渗透率快速下降对应甲烷快速吸附阶段；第二阶段的渗透率快速下降与毛细凝聚相关，含水饱和度达到临界值[30]。甲烷—水蒸气竞争吸附演化模式及其对渗透率的影响见图 11。

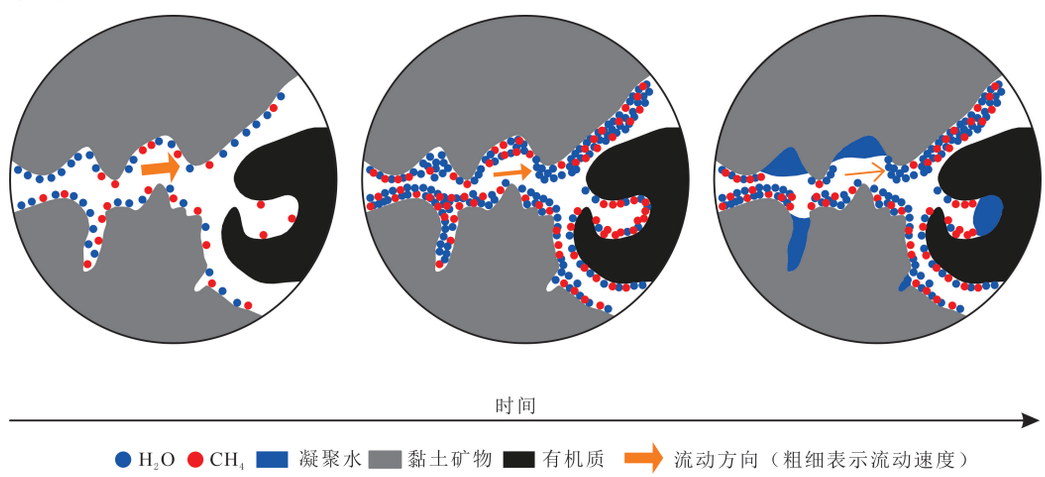



图 11　甲烷—水蒸气竞争吸附演化模式及其对渗透率的影响

Fig. 11 Evolutionary model of methane-water vapor competitive adsorption and its impact on permeability

含水条件下，实验达到平衡时的甲烷渗透率比干燥条件下的约低两个数量级（见表 4）。两种实验达到平衡时的甲烷渗透率随甲烷压力增大而减小。含水条件下，样品 S2 在 5 MPa 压力下的甲烷渗透率较低，主要原因是样品 S2 的小孔和中孔占比较高（见图 1），发生毛细凝聚的孔隙占比较高，对气体运移的抑制作用更明显。干燥条件下，3 个样品的甲烷渗透率由大到小为 S3、S2、S1；含水条件下（除 5 MPa 个别点外）的规律类似。样品 S1 黏土质量分数最高，样品 S3 的最低（见表 1）。这表明甲烷渗透率与黏土矿物质量分数呈负相关关系，黏土质量分数越高，更大的比表面积和更多的吸附位使得更多的孔隙体积被吸附相占据，导致有效渗流通道数量减少，渗透率降低。甲烷与水蒸气的吸附量与总有机碳（TOC）质量分数呈正相关关系，甲烷渗透率与 TOC 质量分数表现一定的负相关关系。有机质具有疏水性，但有机质颗粒

(如干酪根)发育的大量纳米级孔隙为甲烷和水蒸气提供更大的吸附空间,水分子可以吸附在有机质孔表面的含氧官能团上。这些分散在无机基质中的有机质吸附分子降低孔隙网络的连通性,对气体渗流产生抑制作用。

**表 4　两种实验达到平衡时的甲烷渗透率**

**Table 4 The methane permeability when the two experiments reach equilibrium**

| 样品 | 压力/MPa | $K_{med}/10^{-21}$ m$^2$ | $K_{me}/10^{-22}$ m$^2$ |
|---|---|---|---|
| S1 | 1 | 6.573 5 | 0.882 9 |
| | 3 | 2.219 5 | 0.293 8 |
| | 5 | 1.133 2 | 0.167 9 |
| S2 | 1 | 6.975 4 | 1.646 3 |
| | 3 | 2.615 7 | 0.398 0 |
| | 5 | 1.541 0 | 0.043 2 |
| S3 | 1 | 7.196 9 | 2.630 8 |
| | 3 | 3.069 3 | 0.495 5 |
| | 5 | 1.615 3 | 0.146 5 |

注:$K_{med}$为甲烷吸附实验达到平衡时的甲烷渗透率;$K_{me}$为甲烷—水蒸气竞争吸附实验达到平衡时的甲烷渗透率。

## 4　结论

(1)选取柴达木盆地石炭系页岩为研究对象,开展干燥条件下的甲烷吸附实验及甲烷—水蒸气竞争吸附实验,提出一种利用气体动态吸附过程中数据反演渗透率的方法,分析页岩甲烷吸附动力学特征及甲烷渗透率演化规律。

(2)甲烷在页岩中的吸附呈先快后慢的动力学特征,平衡吸附量随压力增大而增加。在甲烷—水蒸气竞争吸附实验过程中,水分子优先占据吸附位并形成吸附水膜,使得甲烷平衡吸附量降低 29.97%～53.70%,显著延缓吸附平衡进程。吸附平衡时的水蒸气吸附量是甲烷吸附量的 4.4～27.6 倍。

(3)甲烷渗透率在吸附过程中持续衰减,吸附作用导致渗透率下降。水蒸气显著改变甲烷渗透率的演化模式,含水条件下的甲烷渗透率呈“阶梯式”下降:第一阶段由甲烷吸附主导,第二阶段由毛细凝聚(“水锁”效应)作用控制。

(4)相较于干燥条件,含水条件下的甲烷渗透率降低约两个数量级,地层水对气体渗流具有显著抑制作用。甲烷渗透率与黏土矿物和总有机碳质量分数呈负相关关系,吸附分子占据孔隙而降低有效渗流通道。

## 参考文献(References):


[1] 李帅智,刘成林,刘文平,等.川南龙马溪组页岩储层微观孔隙结构及其对吸附能力的影响[J].特种油气藏,2025,32(2):22-32.
Li Shuaizhi, Liu Chenglin, Liu Wenping, et al. Microporous structure of the Longmaxi Formation shale reservoirs in Southern Sichuan Basin and its effect on adsorption capacity[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2025,32(2):22-32.

[2] Zhang W, Wang Q. Permeability anisotropy and gas slippage of shales from the Sichuan Basin in South China[J]. International Journal of Coal Geology, 2018,194:22-32.

[3] 郑马嘉,吴洪波,赵萌,等.四川盆地筇竹寺组与龙马溪组页岩气地质条件及富集模式[J].东北石油大学学报,2025,49(5): 45-60.
Zheng Majia, Wu Hongbo, Zhao Meng, et al. Comparative study on geological conditions and models of shale gas enrichment in Qiongzhusi Formation and Longmaxi Formation in Sichuan Basin[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2025,49(5):45-60.

[4] 郭旭升,胡宗全,李双建,等.深层—超深层天然气勘探研究进展与展望[J].石油科学通报,2023,8(4):461-474.
Guo Xusheng, Hu Zongquan, Li Shuangjian, et al. Progress and prospect of natural gas exploration and research in deep and ultra-deep strata[J]. Petroleum Science Bulletin, 2023,8(4):461-474.

[5] 向克满,史洪亮,王幸蒙,等.川南地区深层页岩气储层特征及含气性主控因素[J].东北石油大学学报,2023,47(3):44-55.

Xiang Keman, Shi Hongliang, Wang Xingmeng, et al. Reservoir characteristics and main controlling factors of gas content of deep shale gas in Southern Sichuan Basin[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2023,47(3):44-55.

[6] 薛明宇,程远方,闫传梁,等.页岩气藏水平井多级水力压裂方法优选[J].大庆石油地质与开发,2020,39(6):152-159.
Xue Mingyu, Cheng Yuanfang, Yan Chuanliang, et al. Optimization of multistage hydraulic fracturing method of horizontal wells in shale gas reservoirs[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2020,39(6):152-159.

[7] Macey G, Breech R, Chernaik M, et al. Air concentrations of volatile compounds near oil and gas production: a community-based exploratory study[J]. Environmental Health, 2014,13:82.

[8] 曾涛,方媛,南亚林,等.延长组和龙马溪组典型页岩孔隙结构特征研究[J].工程地质学报,2024,32(4):1176-1185.
Zeng Tao, Fang Yuan, Nan Yalin, et al. Study on pore structure characteristics of the typical shale of Yanchang Formation and Longmaxi Formation[J]. Journal of Engineering Geology, 2024,32(4):1176-1185.

[9] 吴泽宇,孙梦迪,蒋恕,等.鄂西地区深层页岩气储层岩相孔隙结构特征差异及其控制因素:以 YT1 和 YT3 井五峰—龙马溪组页岩为例[J].东北石油大学学报,2023,47(1):15-29.
Wu Zeyu, Sun Mengdi, Jiang Shu, et al. Characteristics and controlling factors of pore structure in different lithofacies of deep shale gas reservoirs: a case study of Wufeng-Longmaxi Formation shales from wells YT1 and YT3 in Western Hubei[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2023,47(1):15-29.

[10] 王程伟,李蕾,苏玉亮,等.页岩气低速渗流特征分析及影响因素研究[J].特种油气藏,2020,27(1):136-141.
Wang Chengwei, Li Lei, Su Yuliang, et al. Low-velocity shale gas seepage analysis and influencing factors[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2020,27(1):136-141.

[11] 俞凌杰,刘可禹,范明,等.页岩孔隙中气—水赋存特征研究:以川东南地区下志留统龙马溪组为例[J].石油实验地质,2021,43(6):1089-1096.
Yu Lingjie, Liu Keyu, Fan Ming, et al. Co-occurring characteristics of pore gas and water in shales: a case study of the Lower Silurian Longmaxi Formation in the Southeastern Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021,43(6):1089-1096.

[12] 张砚,惠栋,张鉴,等.四川盆地海相页岩水蒸气吸附特征及其主控因素:以川南地区下志留统龙马溪组页岩为例[J].石油与天然气地质,2022,43(6):1431-1444.
Zhang Yan, Hui Dong, Zhang Jian, et al. Characteristics and main controlling factors of water vapor adsorption in marine shale: a case study of the Lower Silurian Longmaxi shales in Southern Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2022,43(6):1431-1444.

[13] Akilu S, Padmanabhan E, Sun Z. A review of transport mechanisms and models for unconventional tight shale gas reservoir systems [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021,175:121125.

[14] Zhang J, Zhang N, Sun X, et al. Pore-scale investigation on methane hydrate formation and plugging under gas-water flow conditions in a micromodel[J]. Fuel, 2023,333:129785.

[15] 杨术刚.页岩中水、氯化钠溶液和液体二氧化碳渗流对比研究[D].北京:中国地质大学(北京),2021:1-109.
Yang Shugang. Comparative investigation on flow characteristics of water, NaCl solution and liquid $CO_2$ in shale[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2021:1-109.

[16] Jones S C. A technique for faster pulse-decay permeability measurements in tight rocks[J]. SPE Formation Evaluation, 1997,12(1):19-25.

[17] 王蜜蕾.利用甲烷吸附动态过程数据计算含水页岩渗透率的方法[D].北京:中国地质大学(北京),2019:1-102.
Wang Milei. The method of permeability calculation for moisturized shale using the dynamic process data of methane adsorption[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2019:1-102.

[18] Feng R, Liu J, He Y, et al. Fast permeability measurements of tight and sorptive gas reservoirs using a radial-flow transient technique[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020,84:103673.

[19] Beskok A, Karniadakis G E. Report: a model for flows in channels, pipes, and ducts at micro and nano scales[J]. Microscale Thermophysical Engineering, 1999,3(1):43-77.

[20] Michel G G, Sigal R F, Civan F, et al. Parametric investigation of shale gas production considering nano-scale pore size distribution, formation factor, and non-Darcy flow mechanisms[C]. Denver, Colorado, USA: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2011:SPE-147438-MS.

[21] 曹成,李天太,刘刚,等.考虑吸附、滑脱和自由分子流动效应的页岩基质渗透率计算模型[J].西安石油大学学报(自然科学版),2015,30(5):48-53.
Cao Cheng, Li Tiantai, Liu Gang, et al. Calculation model of shale matrix permeability considering adsorption, slippage and free molecular flow effects[J]. Journal of Xi'an Shiyou University(Natural Science Edition), 2015,30(5):48-53.

[22] Ertekin T, King G R, Schwerer F C. Dynamic gas slippage: a unique dual-mechanism approach to the flow of gas in tight formations [J]. SPE Form Eval, 1986,1(1):43-52.

[23] Wu K, Chen Z, Li X, et al. Flow behavior of gas confined in nanoporous shale at high pressure: real gas effect[J]. Fuel, 2017,205: 173-183.

[24] Wang J, Liu H, Wang L, et al. Apparent permeability for gas transport in nanopores of organic shale reservoirs including multiple effects[J]. International Journal of Coal Geology, 2015,152:50-62.

[25] 吉利明,邱军利,夏燕青,等.常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性[J].石油学报,2012,33(2):249-256.
Ji Liming, Qiu Junli, Xia Yanqing, et al. Micro-pore characteristics and methane adsorption properties of common clay minerals by electron microscope scanning[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012,33(2):249-256.

[26] 王鹏威,谌卓恒,金之钧,等.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[J].地球科学,2019,44(2):504-512.
Wang Pengwei, Chen Zhuoheng, Jin Zhijun, et al. Optimizing parameter "total organic carbon content" for shale oil and gas resource assessment: taking West Canada Sedimentary Basin Devonian Duvernay shale as an example[J]. Earth Science, 2019,44(2): 504-512.

[27] 朱欣民.基于双重孔隙分布特性的页岩多场耦合渗流模型研究[D].徐州:中国矿业大学,2021:1-79.
Zhu Xinmin. Study on multi-field coupling seepage model of shale based on dual pore distribution characteristics[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021:1-79.

[28] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry, 1982,50(11):2201-2218.

[29] Liu T, Yu Q. Experimental investigation into the permeability of water vapor in shales[J]. Journal of Hydrology, 2022, 609:127697.

[30] Liu T, Yu Q. Permeability evolution of methane and water vapor when simultaneously transporting in shale[J]. Journal of Hydrology, 2023,616:128799.

[31] 李鹤永,刘震,党玉琪,等.柴达木盆地西部地区地温—地压系统演化及其与油气成藏的关系[J].地质科学,2006,41(4):564-577.
Li Heyong, Liu Zhen, Dang Yuqi, et al. Evolution of geotemperature-pressure systems and its relation to distribution of oil-gas accumulation in the Western Qaidam Basin[J]. Chinese Journal of Geology, 2006,41(4):564-577.

[32] Wagner W, Pruss A. International equations for the saturation properties of ordinary water substance[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1993,22(3):783-787.

[33] Wang X K, Zhou Y, Li L, et al. Modelling the natural evaporation of the concentrated seawater after desalinized[J]. Applied Mechanics and Materials, 2015,713/714/715:2989-2992.

[34] Zhou L, Zhou Y, Li M, et al. Experimental and modeling study of the adsorption of supercritical methane on a high surface activated carbon[J]. Langmuir, 2000,16(14):5955-5959.

[35] Crank J. The mathematics of diffusion[M]. Oxford: Clarendon Press, 1975:1-414.

[36] Liu T, Yu Q. Experimental investigation on the dynamics of water vapor desorption-migration-adsorption in shale saturated with methane of various pressures[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2025,249:127270.

[37] Li J, Li X, Wang X, et al. Water distribution characteristic and effect on methane adsorption capacity in shale clay[J]. International Journal of Coal Geology, 2016,159:135-154.

**The effect of gas-water competitive adsorption on the dynamic evolution of methane permeability in shale**/ 2026,50(5):111-122

Liu Tingting[1,2], Yu Lingjie[1,2], Li Zhiming[1,2], Yu Qingchun[3], Yang Zhenkun[1,2], Li Chuxiong[1,2]

(1. *Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu* 214126, *China*; 2. *Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu* 214126, *China*; 3. *School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing*, 100083, *China*)

**Abstract**: To elucidate the dynamic evolution of methane permeability under gas-water competitive adsorption in shale, pure methane adsorption experiments under dry conditions and methane-water vapor competitive adsorption experiments were conducted using an improved isothermal adsorption apparatus on Carboniferous shale samples from the Qaidam Basin. A method was proposed to inversely derive permeability from gas dynamic adsorption process data. The results indicate that, compared to pure methane adsorption experiments, the competitive adsorption experiments of water molecules in a methane-water vapor coexistence system delays the methane adsorption equilibrium process, resulting in a 29.97%–53.70% reduction in the equilibrium methane adsorption capacity. Competitive adsorption of water vapor significantly impacts methane permeability, exhibiting a "stepwise" decline pattern. The initial rapid decrease primarily stems from methane adsorption layer effects, while the subsequent steep drop is dominated by water vapor capillary condensation. Methane permeability under water-bearing conditions was approximately two orders of magnitude lower than under dry conditions upon reaching gas-water competitive adsorption equilibrium. Methane permeability is negatively correlated with clay mineral content. The higher the clay content, the greater the pore space occupied by adsorbed methane and water vapor, making it easier for flow channels to become blocked and resulting in lower permeability. These findings provide guidance for shale gas exploration, preservation, and efficient development under similar geological conditions.

**Key words**: shale; competitive adsorption; methane permeability; water vapor; dynamic evolution; Carboniferous; Qaidam Basin