

中图分类号：TE19

单位代码：10425

学 号：B16090181



中國石油大學

博士学位论文

China University of Petroleum Doctoral Dissertation

基于分子模拟的致密油微观充注行为研究

Molecular Insight into the Tight Oil Charging Behavior

学科专业： 材料科学与工程

研究方向： 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名： 张英男

指导教师： 郭文跃 教授

二〇二一年五月

Molecular Insight into the Tight Oil Charging Behavior

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

Candidate: Zhang Yingnan

Supervisor: Prof. Guo Wenyue

School of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘 要

作为非常规油气的主要类型之一，致密油因其丰富的储量以及大面积连续分布的优势特征而备受关注，已成为继页岩气之后的“热点领域”与“亮点类型”。然而，致密储层中广泛发育纳米级孔喉，导致储层的孔隙度和渗透率急剧降低，严重限制了致密油的充注。明确致密油的充注行为，对于揭示致密油成藏特征、评价致密油成藏下限和提高采收率具有重要的指导意义。受限于实验研究技术，目前无法对纳米尺度下的致密油充注进行直接观测，同时流体与岩石矿物间的相互作用也无法精确表征，难以揭示致密油的微观充注机理，并且储层复杂非均质性条件（孔径尺寸、矿物类型、流体成分）对致密油充注的影响也仍未可知。近年来，分子模拟方法为探索微观体系提供了有力手段，其在研究纳米尺度动力学、结构和相互作用等方面展现出了巨大的技术优势。因此，本论文采用分子动力学模拟方法，研究致密油的微观充注行为，基于致密储层的空间特征、介质特征和流体特征，揭示地质非均质因素对致密油充注行为的影响，明确致密油微观充注特征及机理。本论文的具体研究成果如下：

(1) 孔径尺寸对致密油充注行为的影响研究。选取不同尺寸（3/4/6/8/10/15 nm）孔喉，系统研究了致密油充注的微观过程，明确3 nm为致密油充注的临界下限。通过分析致密油的充注受力，揭示了充注过程中的阻力机制，其中以毛细管压力和油-孔相互作用为主要原因。进一步，通过系统分析充注时的毛细管压力特征，明确了毛细管压力和油-孔相互作用在不同孔径下的贡献度，揭示了孔径尺寸效应的影响机制，即孔径大于10 nm时充注阻力主要由毛细管压力提供，而小于10 nm时则由毛细管压力与油-孔喉相互作用共同控制，并且油-孔相互作用的贡献将随孔径尺寸的减小而显著增大。

(2) 揭示了矿物类型对致密油充注行为的影响机制。选取石英、方解石、高岭石（001）和高岭石（00-1）为代表性矿物，开展致密油充注行为研究。不同体系的充注特征和充注阻力存在差别，其中石英和方解石体系具有4个充注阶段，两种高岭石体系则具有3个，充注阻力排序为高岭石（001）>高岭石（00-1）>方解石>石英。通过分析各体系的能量特性、吸附特征和毛细管压力，揭示了致密油充注行为的差异成因机理，并结合宏观储层特性和微观模拟结果，预测了致密油的优势成藏区域。此外，根据充注力学平衡关系，提出了一种基于分子模拟的致密油充注孔喉下限理论评价方法，进一步降低了充注孔喉下限的范围，证明了致密油成藏的可能性。

(3) 明确了伴生气条件对致密油充注行为的影响。研究表明, 甲烷伴生气显著影响了充注特征, 甲烷含量越高, 体系充注阻力越小, 但充注速率显著变慢。甲烷加入后降低了油-气内聚能和油-气与孔喉间的相互作用能, 并且当甲烷摩尔分数从0增大至0.6时, 油-气-水间的界面张力也会逐渐降低, 有利于减弱充注时的毛细管压力。但当甲烷摩尔分数增至0.8后, 油-气-水界面张力会大幅增加。综合模拟结果分析, 理想甲烷含量区间为摩尔分数0.4~0.6。在此基础上, 研究了重烃气(乙烷、丙烷)对充注的影响, 发现乙烷和丙烷并未对充注阻力产生明显影响, 但能够显著提高充注速率, 并进一步降低油-气-水界面张力, 因此在气体中添加重烃气将有助于改善和促进充注效果。

关键词: 分子动力学模拟, 致密油, 充注, 孔喉, 非均质性

Molecular Insight into the Tight Oil Charging Behavior

Zhang Yingnan (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Guo Wenyue

Abstract

Tight oil is one of the important unconventional petroleum resources due to its high abundance as well as the wide spreading characteristic of accumulation. It has become a hot research subject following shale gas. However, the extensive development of nano-pore throats results in both porosity and permeability at ultra-low levels in tight reservoirs, which poses barriers for tight oil charging. Uncovering the charging behavior of tight oils in nano-pore throats and generating theoretical insights are indispensable to the subsequent tight oil exploitation, evaluating its accumulation threshold, and promoting oil recovery. Nonetheless, due to the limitations of the current experimental techniques, it is difficult to directly observe the tight oil charging at nanoscale, and the interaction between fluid and rock minerals cannot be accurately characterized. In addition, the effect of these complex heterogeneity conditions of reservoirs (oil composition, lithology, pore size distribution, etc.) on tight oil movability is still not completely clear. Recently, molecular simulation has been demonstrated to be a powerful tool to explore the microscopic system, exhibiting the great potentials in studying dynamic, structural and energetic properties at nanoscale. Therefore, molecular dynamics (MD) simulation has been employed in this thesis to investigate the microscopic charging behavior of tight oil. Based on the spatial characteristics, media characteristics and fluid characteristics of tight oil reservoirs, the influence of geological heterogeneity on the tight oil charging behavior was revealed, and the microscopic charging characteristics and mechanism of tight oil were clarified. The main contents of research conducted in this thesis are summarized as follows.

(1) Influence of pore size on tight oil charging behavior. The pore throats of different sizes (3/4/6/8/10/15 nm) were selected to systematically study the dynamic process of tight oil charging, and 3 nm was defined as the threshold of tight oil charging. By analyzing the tight oil charging force, the resistance mechanism during the charging process has been revealed, among which capillary action (Jamin effect) and oil-pore-throat interaction are the main reasons. Furthermore, based on the capillary pressure during charging, the contribution of capillary

action and oil-pore throat interaction in different sizes of pore throats have all been clarified, and the influence mechanism of pore throat size effect is revealed. That is, when the pore throat size is larger than 10 nm, the charging resistance is mainly exerted by capillary action. In contrast, when the pore throat size is smaller than 10 nm, it is controlled by capillary action and oil-pore throat interaction, and the contribution of oil-pore throat interaction will increase with the decreased sized of pore throat.

(2) The mechanism of pore throat mineral compositions affecting tight oil charging behavior has been unveiled. Quartz, calcite, kaolinite (0 0 1) and kaolinite (0 0 -1) are selected as represented minerals in the study of charging behavior of tight oil. The charging characteristics and charging resistance of different systems are different. Among them, the quartz and calcite systems have four migration processes, while the two kaolinite systems have only three. The charging resistance follows the order of $F_{\text{kaolinite (0 0 1)}} > F_{\text{kaolinite (0 0 -1)}} > F_{\text{calcite}} > F_{\text{quartz}}$. By analyzing the interaction energy, adsorption characteristics and capillary action of each system, the differential formation mechanism of tight oil charging behavior has been uncovered. Combining the reservoir characteristics and molecular simulation results, the dominant tight oil accumulation area is predicted. In addition, according to the equilibrium relationship of charging mechanics, a molecular simulation-based theoretical evaluation method for the tight oil charging pore throat threshold has been proposed, which further reduces the range of pore throat threshold, and proves the possibility of tight oil accumulation.

(3) The influence of associated gas conditions on tight oil charging behavior is clarified. Methane associated gas significantly affects the charging characteristics of tight oil. Studies have found that the higher the methane content, the lower the charging resistance of the system, in spite of the gradually decreased charging rate. The addition of methane reduces the oil-gas cohesive energy and the interaction between oil-gas and pore throats. When the methane mole fraction increases from 0 to 0.6, the oil-gas-water interfacial tension will also gradually decrease, contributing to the weakened capillary action during charging. However, when the methane mole fraction increases to 0.8, the oil-gas-water interfacial tension will increase significantly. Comprehensive analysis of simulation results, the ideal methane content range should be a mole fraction of 0.4~0.6. On this basis, the effects of heavy hydrocarbon gas (ethane, propane) on charging was investigated. The study shows that ethane and propane are unable to affect the

charging resistance significantly. Instead, they could significantly increase the charging rate and further reduce the oil-gas-water interface tension, meaning that heavy hydrocarbon gas has better promotion effects on charging.

Key words: Molecular Dynamics Simulation, Tight Oil, Charging, Pore Throat, Heterogeneity

论文创新点摘要

本工作创新性地引入了分子动力学模拟方法，突破传统实验研究的局限性，实现了纳米尺度下的致密油充注行为研究，揭示了致密油微观充注特征及充注机理，为致密油的充注研究提供了新思路和新方法。

1. 阐明了孔径尺寸对致密油充注阻力的影响机制。对致密油充注纳米孔喉的微观过程及特征进行了深入分析，揭示了充注过程中的阻力机制。同时根据孔喉内的吸附水特征，修正了毛细管压力，揭示了毛细管压力和微观相互作用在不同孔径下的贡献，明确了孔径尺寸的临界特征。（详见论文第三章）

相关研究成果发表在 SCI 二区 Top 期刊 *Chemical Engineering Science* 上。

2. 研究了矿物类型对致密油充注行为的影响，提出了充注孔喉下限的理论评价方法。基于致密储层的矿物成分特征，系统分析了不同矿物类型影响致密油充注行为的微观机制。从分子视角预测了致密油的优势成藏区域，明确了致密油充注孔喉下限，该孔喉下限范围较已有的研究成果有了适当地降低，证明了致密油成藏的可能性，为致密油勘探提供了新的理论支撑。（详见论文第四章）

相关研究成果发表在 SCI 一区 Top 期刊 *Fuel* 上。

3. 揭示了油藏伴生气及其类型对致密油充注行为的影响机制。基于致密油藏流体特征，系统研究了伴生气含量（摩尔分数 0~0.8）及类型（甲烷、乙烷、丙烷）对致密油微观充注过程、特征及机理的影响，从致密油开发视角评价了优势含气量区间，提出了重烃气有利于促进和改善致密油充注效果的新观点。（详见论文第五章）

相关研究成果发表在 SCI 二区 Top 期刊 *Journal of Petroleum Science and Engineering* 上。

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 致密油简介.....	2
1.2.1 致密油定义.....	2
1.2.2 致密油勘探与发现.....	3
1.3 致密油特征.....	4
1.3.1 致密油烃源岩特征.....	4
1.3.2 致密油储层特征.....	5
1.3.3 致密油藏流体特征.....	9
1.3.4 致密油聚集与成藏特征.....	10
1.3.5 致密油藏温压特征.....	12
1.4 致密油充注行为研究.....	13
1.4.1 致密油充注行为评价.....	13
1.4.2 油气藏流体充注的定量表征.....	16
1.5 分子模拟在油气藏流体充注中的研究现状.....	18
1.6 本论文的研究意义、研究思路及研究内容.....	23
第二章 分子模拟方法及力场验证.....	26
2.1 分子模拟概述.....	26
2.2 分子动力学模拟基本原理.....	26
2.3 分子力场优选及验证.....	29
2.3.1 分子力场的研究现状.....	29
2.3.2 模型建立与模拟设置.....	30
2.3.3 密度验证.....	31
2.3.4 粘度验证.....	33
2.3.5 基于从头算分子动力学的力场验证.....	34
2.3.6 油-水-岩石体系的混合分子力场验证.....	36
2.4 本章小结.....	38
第三章 孔径尺寸对致密油充注行为的影响研究.....	40

3.1 引言	40
3.2 模型建立与模拟设置	41
3.2.1 致密油模拟体系构建及验证	41
3.2.2 孔喉及模拟体系构建	43
3.2.3 模拟设置	44
3.3 结果与讨论	47
3.3.1 致密油微观充注过程	47
3.3.2 孔径尺寸效应的影响机制	50
3.4 本章小结	58
第四章 矿物类型对致密油充注行为的影响研究	60
4.1 引言	60
4.2 模型建立与模拟方法	60
4.2.1 不同矿物类型孔喉的构建	60
4.2.2 模拟体系及模拟设置	62
4.3 结果与讨论	62
4.3.1 不同矿物类型下的致密油充注行为	62
4.3.2 矿物类型对致密油充注行为的影响机制	66
4.3.3 致密油充注孔喉下限理论评价	70
4.4 本章小结	74
第五章 伴生气对致密油充注行为的影响研究	76
5.1 引言	76
5.2 模型建立与模拟设置	76
5.2.1 模型构建	76
5.2.2 模拟设置	78
5.3 结果与讨论	78
5.3.1 甲烷对致密油充注行为的影响	78
5.3.2 甲烷影响致密油充注的微观机制	80
5.3.3 伴生气类型对致密油充注行为的影响	84
5.4 本章小结	87
结论与展望	89

参考文献.....	92
攻读博士学位期间取得的研究成果.....	110
致谢.....	113
作者简介.....	114

第一章 绪论

1.1 引言

石油作为重要的战略资源，关系到国民经济发展、社会进步和能源安全，发挥着不可替代的作用。进入 21 世纪后，我国国民经济发展更加迅速，对能源特别是石油资源的需求进一步增大。然而，面对不断上涨的石油消费量，我国石油产量的年均增长率仅在 2% 左右，石油对外依存度更在 2020 年达到 72.7%，连续 10 年超过 50% 的石油安全警戒线，依靠常规油气资源已难以解决我国石油供需的矛盾，亟需开辟新的油气资源领域。

近年来，得益于理论和技术的创新推动，非常规油气勘探开发不断获得重大发现，逐渐成为全球油气供应的重要组成部分^[1-5]。致密油作为非常规油气的主要类型之一，已成为继页岩气之后又一“热点领域”与“亮点类型”^[6-9]。中国致密油的分布广泛^[3]，具有较大的资源潜力，目前已陆续在鄂尔多斯、松辽、准噶尔和四川等盆地发现了丰富的致密油资源，初步研究表明我国致密油地质资源量超过 $200 \times 10^8 \text{ t}$ ，技术可采资源量约为 $(20 \sim 40) \times 10^8 \text{ t}$ ^[1,3,7,9-11]。因此，科学有效地勘探开发致密油对推动我国石油工业理论和技术水平的升级换代，促进我国能源结构调整，保障国家能源安全具有重要的现实意义^[5]。

与常规油藏相比，致密油赋存于地下极其致密的储层中。邹才能等人^[1,2,6,12]利用场发射扫描电镜和纳米 CT 等高分辨率测试分析技术，发现致密油主要赋存于 40~900 nm 的致密岩孔喉-孔隙中。这种赋存于纳米尺度下，利用纳米技术勘探开发的油气也被命名为“纳米油气”^[6,12]。现代科学研究表明，相比于常规尺度（微米-毫米级），处于纳米尺度下的物体具有截然不同的特性（如物-化性质，比表面积，能量等）^[13]，例如：将一块手掌大小的页岩（约 300 g）放入水中可连续密集冒气达数天之久，若干月后仍有气泡冒出，依靠传统地质理论显然是难以解释的。目前，对常规油气藏进行合理解释并指导其进行有效勘探开发的传统石油地质学理论知识已无法适用于致密油等非常规油气资源的勘探开发^[6,13]。目前，致密油的勘探开发面临诸多困难，对于致密油充注、成藏和赋存等深层次机理的研究仍处于探索阶段。其中，明确致密油的充注行为具有重要的地质学意义，例如：在理论上致密油能否充注进入储集层？什么条件下可以充注？充注特征是什么？充注机理是什么？对于这些问题，即致密油充注行为的回答，如果理论上致

密油无法充注或充注条件过于苛刻，则后续的所有探讨和研究都将失去意义。因此，致密油的充注行为是致密油能否有效勘探开发需要回答的一个关键科学问题。

近年来，有关致密油充注方面的研究受到越来越多的关注，但受限于致密储层中广泛发育的纳米级孔喉网络系统^[12,14-16]，依靠传统方法开展致密油充注行为研究尚存诸多困难。目前针对纳米尺度下致密油的充注行为以探索性的基础研究为主，所揭示的充注机理相对简单。因此，深入研究纳米尺度下的致密油充注行为，阐明其充注特征及机制，丰富相关理论知识，可为致密油的勘探开发提供理论指导。

1.2 致密油简介

1.2.1 致密油定义

致密油的概念最早出现于 20 世纪 40 年代，其用于描述含油的致密砂岩^[17,18]。目前，国内外研究机构和学者对于致密油的定义存在差异^[18,19,20]，部分国外机构和学者对致密油的定义如下：（1）美国能源信息署（EIA）认为致密油是利用水平钻井和多段水力压裂技术从页岩或低渗透储层中开采出的石油^[18,20]；（2）美国国家石油委员会（NPC）认为致密油蕴藏在极低渗透率的沉积岩层中，大多产自砂岩、粉砂岩和碳酸盐岩^[20]；（3）加拿大自然资源协会（NRC）将产自页岩的石油称为致密轻质油或致密页岩油，并认为致密油大多产自页岩层系中的砂岩、粉砂岩和碳酸盐岩夹层^[20]；（4）加拿大国家能源委员会（NEB）认为致密油不仅涵盖页岩油，也包含致密砂岩、粉砂岩和碳酸盐岩中的石油^[20]；（5）挪威国家石油公司（Statoil）认为致密油是产自相对低孔-渗储集层中的石油，储集层包括页岩或其他致密岩类^[10]；（6）Clarkson 等人^[18,21]认为致密油为轻质油，并将其分为 3 类：①页岩油（Shale oil），赋存于源岩内部的碎屑岩或碳酸盐岩夹层中，源岩即为储集层；②致密油（Tight oil），赋存于紧邻源岩的致密层中，油气经短距离运移，储集层主要包括致密砂岩、致密灰岩等；③环边油（Halo oil），以环带状分布于常规储层外围，与常规储层之间没有明显界限，存在大孔缝优先渗透通道（产层），岩性为碎屑岩或碳酸盐岩。

我国研究者也先后对致密油做出如下的定义：（1）林森虎等人^[20,22]认为致密油是以吸附或游离态赋存于富有机质且渗透率极低的暗色页岩、泥质粉砂岩和砂岩夹层系统中的自生自储、连续分布的石油聚集；（2）贾承造等人^[3,20]认为致密油是以吸附或游离态赋存于生油岩中，或与源岩互层、紧邻的致密砂岩、致密碳酸盐岩等储集岩中，未经大规模长距离运移的石油聚集；（3）邹才能等人^[1,20]认为致密油是与生油岩层系共生的、

在各类致密储集层聚集的石油,油气经过短距离运移,储集层岩性主要包括致密砂岩和致密灰岩等;(4)赵政璋和杜金虎^[20,23]认为致密油是夹在或紧邻优质生油层系的致密碎屑或者碳酸盐岩储层中,未经过大规模长距离运移而形成的石油聚集,其物性界限确定为地面空气渗透率小于 1 mD,地下覆压渗透率小于 0.1 mD 左右;(5)童晓光^[20,24]认为致密油为轻质油,分子量小,能够在低孔低渗条件下运移,含油储层主要是特低渗透率的粉砂岩;(6)姚涇利等人^[20,25]认为致密油是指覆压基质渗透率小于 0.2 mD 或空气渗透率小于 2 mD 的砂岩、碳酸盐岩等油层;(7)姜在兴等人^[20,26]认为致密油泛指蕴藏在低渗、低孔(通常孔隙度小于 10%,覆压基质渗透率小于 0.1 mD)储集层中的石油,储集岩类型包括页岩、粉砂岩、砂岩、灰岩、白云岩、火山岩等。另外,根据我国 2017 年发布的《致密油地质评价方法》,认为致密油是指储集在覆压基质渗透率小于或等于 $0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ (空气渗透率小于 $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$) 的致密砂岩、致密碳酸盐岩等储集层中的石油,或非稠油类流度小于或等于 0.1 mD/(mPa·s)的石油。尽管关于致密油的界定有所差别,但大都认为致密油是一种非常规石油资源。

1.2.2 致密油勘探与发现

致密油是目前全球非常规石油勘探开发的新亮点领域,具有重要的油气资源。据预测,全球致密油可采资源量可达 $473 \times 10^8 \text{ t}$,其中 85%的致密油资源集中在北美、亚太、中亚-俄罗斯和拉丁美洲四大地区^[10]。目前,全球致密油勘探开发最为成功的地区是北美,美国和加拿大的致密油产量大幅提升,已逆转了两国石油产量下降的趋势^[20]。目前,北美已经发现 19 个富含致密油的盆地,致密油主要赋存于泥盆纪-新近纪的地层中。其中,最为著名的致密油地层分别为威利斯顿盆地的 Bakken 组、德克萨斯州 Maverich 盆地的 Eagle Ford 组、阿尔伯塔盆地的 Cardium 组和加利福尼亚圣华金盆地的 Monterey 组,这些致密油地层均具有区域性和大面积分布的特点^[20]。在北美致密油资源的构成中,美国致密油产量占北美总产量的 91%,加拿大占 9%。2013 年美国致密油产量已达 $1.3 \times 10^8 \text{ t}$,约占美国石油总产量的 28%^[10]。

中国致密油的分布范围十分广泛,主要分布在鄂尔多斯盆地、松辽盆地、准噶尔盆地、四川盆地和吐哈盆地等(图 1-1),发育大面积分布的致密砂岩油或致密碳酸盐岩油,具有广阔的勘探前景^[3,27]。据预测,中国陆上主要盆地致密油分布面积可达 $50 \times 10^4 \text{ km}^2$,致密油地质资源量超过 $200 \times 10^8 \text{ t}$,技术可采资源量约为 $(20 \sim 40) \times 10^8 \text{ t}$ ^[1,3,7,9-11]。目前,已在鄂尔多斯盆地三叠纪延长组致密砂岩、准噶尔盆地二叠纪芦草沟组泥质云岩、松辽

盆地白垩纪青山口组-泉头组致密砂岩、四川盆地中-下侏罗纪致密灰岩、渤海湾盆地古近纪沙河街组致密砂岩、柴达木盆地新生界致密砂岩等含油气盆地，探明技术可采储量近 $3.7 \times 10^8 \text{ t}^{[10]}$ ，中国致密油正开展“甜点区”评价等关键技术攻关。随着关键技术的突破和工作力度的加大，致密油开发利用速度将进一步加快。

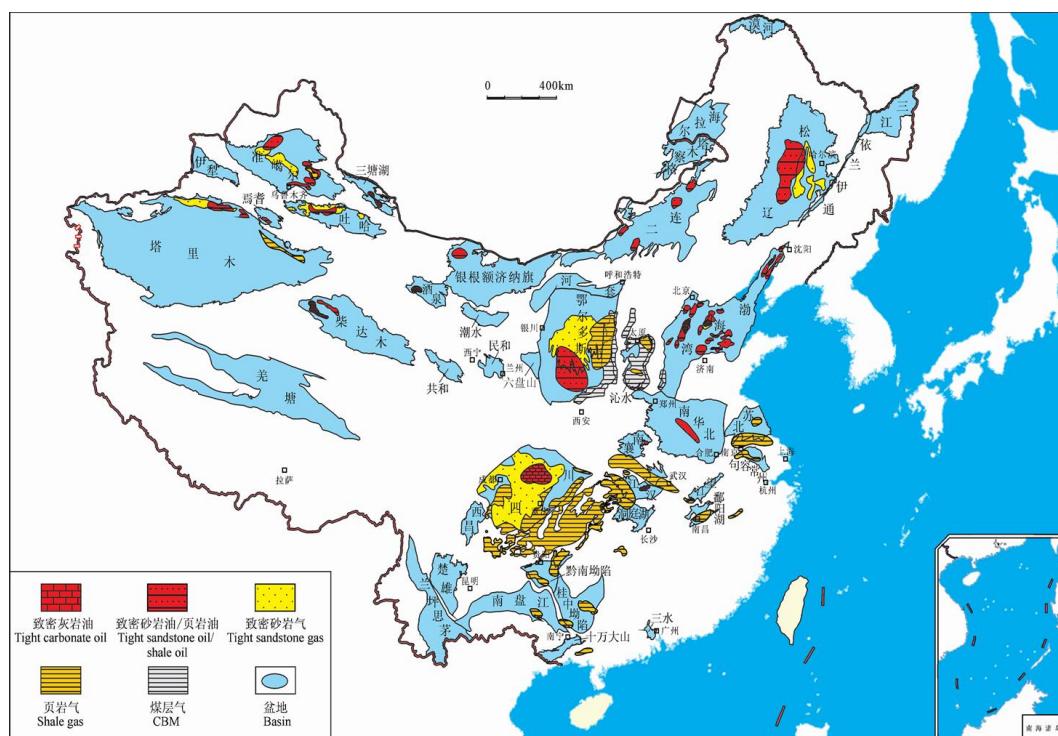


图 1-1 中国典型致密油分布和沉积盆地^[5]

Fig1-1 Typical tight oil distribution and sedimentary basins in China^[5]

1.3 致密油特征

研究证明，传统石油地质学理论已不再适用于研究致密油的充注。因此，为了阐明致密油的充注行为，揭示其充注特征以及充注机理，首先需要明确致密油藏的地质特征，包括：致密油的源-储特征、流体性质、温度-压力条件和成藏模式等。

1.3.1 致密油烃源岩特征

中国致密油主要为陆相沉积，油藏与陆相优质烃源岩共生^[10]。中、新生代是致密油烃源岩的主要发育期，并且断陷、拗陷和前陆盆地也均有分布，烃源岩的干酪根类型以 I、II 型为主，总有机碳（TOC）含量中或高，其中形成规模致密油藏的烃源岩 TOC 一般会大于 2%，热演化成熟度 R_o 为 0.9~1.3%^[10,19]。以中国鄂尔多斯盆地延长组致密油为例，晚三叠纪延长组沉积时期，盆地内形成了大型内陆淡水湖盆，生油母质在湖盆内富集，沉积了一套富有机质的暗色泥岩、页岩和油页岩^[8,25,28,29]。其中，延长组长 7 油层组

的平均 TOC 为 13.75%，烃源岩以 I、II₁ 型干酪根为主，R_o 为 0.85~1.15%，烃源岩已达到生油高峰阶段，绝大部分发生了强烈的生、排烃作用^[28,29]。此外，长 4+5、长 6、长 9 等油层组的 TOC 含量分别为 1.67%、2.18%和 5.30%，烃源岩干酪根以 II₁ 型为主，也具有一定的生烃能力^[25]。四川盆地川中地区侏罗纪致密油的烃源岩 TOC 含量为 1.28~1.43%，低于国内外的主要致密油盆地，其中大安寨组为湖相沉积，烃源岩干酪根以 II 型为主，R_o 为 0.8~1.5%，为中-好烃源岩，目前正处于生油高峰期，生油条件较好^[30,31]。相比于中国的陆相致密油，北美致密油以海相为主，烃源岩质量更好，分布面积大，平均 TOC 含量远高于中国。以北美威利斯顿盆地 Bakken 致密油为例，烃源岩的 TOC 含量为 10~14%，烃源岩干酪根以 II 型为主，生烃潜力大，R_o 为 0.6~0.9%，烃源岩至今仍处于生油高峰时期^[19]。可以发现，致密油之所以具有如此巨大的资源潜力，与优质烃源岩有密不可分的关系。表 1-1 总结了中国与北美典型致密油烃源岩的基本特征。

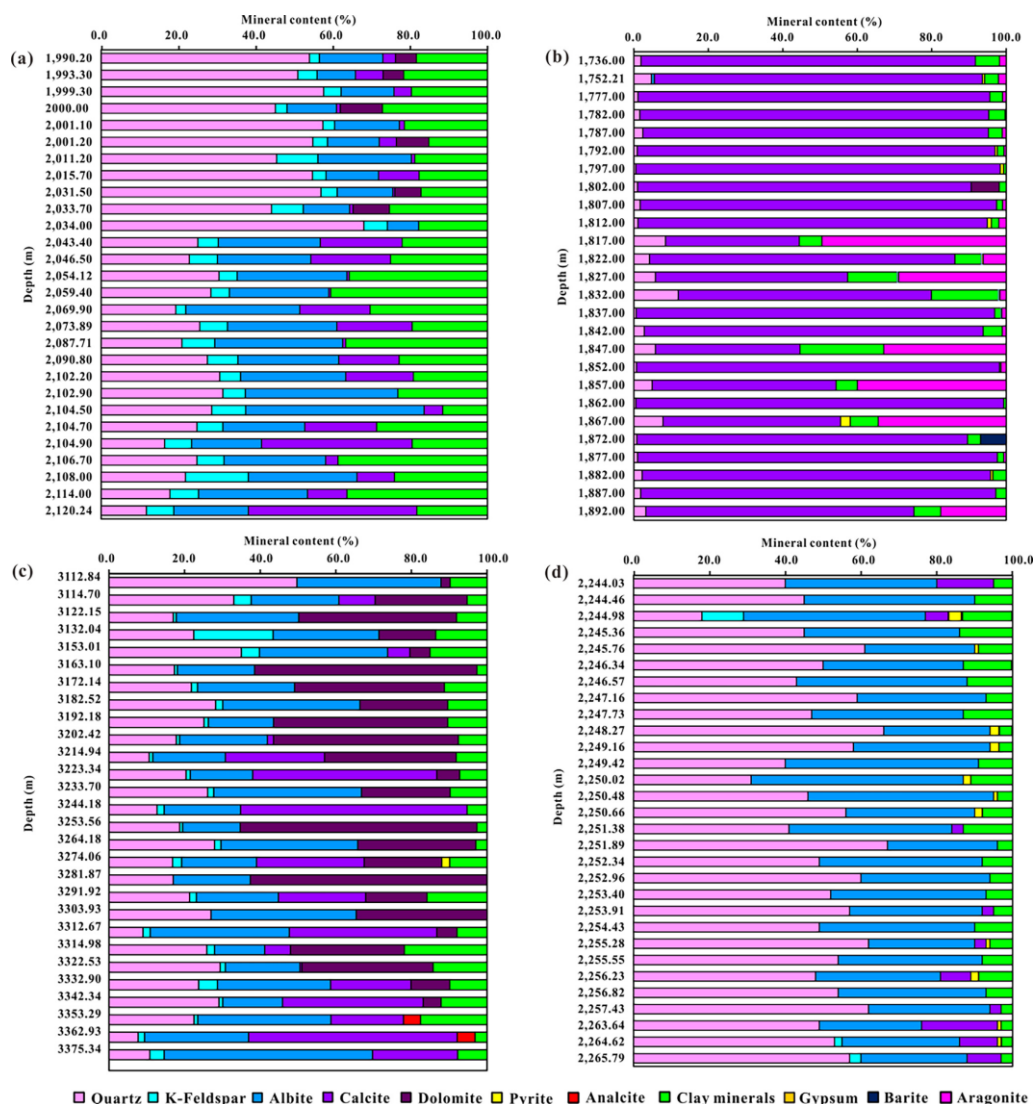
表 1-1 中国与北美典型致密油烃源岩对比^[8,10,19,25]

Table1-1 Comparison of typical tight oil source rocks in China and North America^[8,10,19,25]

盆地名称	鄂尔多斯	准噶尔	四川	渤海湾	松辽	威利斯顿	Maverick	
烃源岩	地质年代	三叠纪 延长组	二叠纪	侏罗纪	沙河街组	白垩纪	Bakken	Eagle Ford
	岩性	湖相泥岩	湖相 灰岩	湖相 泥岩	湖相 泥岩	湖相 泥岩	海相页岩	海相 泥灰岩
	厚度 (m)	10~100	10~35	100~150	100~300	80~450	2~18	20~60
	干酪根类型	I~II	I~II	I~II	I~II	I~II	I~II	I~II
	TOC (%)	1.67~13.75	3~4	1~2.4	1.5~3.5	0.9~3.8	10~14	3~7
	R _o (%)	0.7~1.2	0.6~1.5	0.5~1.6	0.5~2.0	0.5~2.0	0.6~1.0	0.5~2.0

1.3.2 致密油储层特征

致密储层矿物岩石学特征：X 射线衍射 (XRD) 和核磁共振 (NMR) 矿物学分析表明^[32-35]，致密储层含有多种类型的岩石矿物，包括石英、方解石、白云石、长石和黏土矿物等 (图 1-2)。

图 1-2 中国典型致密油储层的 X 射线衍射分析^[35]Fig1-2 X-ray diffraction analysis of typical tight oil reservoirs in China^[35]

各个致密油区块的储层岩石学特征存在一定的差异，以世界上典型的致密油藏为例：

(1) 北美威利斯顿盆地巴肯组致密油储层的岩矿类型主要包含石英、方解石、长石和黏土矿物，石英占比达到 47.5~64.95%，方解石 13.32~31.64%，长石 10.39~22.84%，黏土矿物 21.5%^[25,36]；(2) 中国鄂尔多斯盆地延长组致密油储层主要为陆相碎屑岩沉积，岩性以粉细砂岩为主，岩矿类型主要包含石英、长石、岩屑、填隙物和黏土矿物，石英的平均占比为 25.2~47.5%（最高可达 60~71%），长石平均占比 18.2~42.2%，岩屑平均占比 4.7~27.3%，黏土矿物平均占比 17.4%，储层填隙物占比 5.5~39.6%（填隙物主要为高岭石、伊利石、绿泥石、碳酸盐等）^[8,25,37-40]；(3) 中国松辽盆地泉头组致密油储层岩性主要为细砂岩，岩矿类型包含石英、长石和岩屑，石英占比为 32.1~62.4%（平均 42.9%），长石占比为 10.3~42.8%（平均 26%），岩屑占比 12.4~47.6%（平均 31.1%）^[16,41]；(4)

中国准噶尔盆地芦草沟组致密油储层的岩石组分复杂，同一岩石中包括陆源碎屑、碳酸盐、火山碎屑和有机质，岩矿类型主要包含石英(20.18~21.09%)、长石(30.88~31.29%)、方解石(10.01~10.64%)、白云石(23.64~26.66%)和黏土矿物(11.67~12.38%)，黄铁矿和沸石类矿物占比平均在 1%以下^[33,42]。综合来看致密储层的岩石矿物成分众多，其中石英的含量占比相对最为突出，其它如方解石、长石和黏土矿物等则含量各异，因此开展致密油的充注研究时需要系统考虑岩石矿物类型的影响。

致密储层孔喉特征：储层孔喉特征是评判油藏储集和输运能力的重要指标。近年来，随着致密油等非常规油气勘探开发的不断深入，对于致密储层微观孔喉结构的认识也不断加深，大量研究发现致密储层中广泛发育纳米级孔喉系统^[12,14-16,35]。相比于常规油藏，致密油藏的渗透率小于 $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ，孔隙度小于 10%，但传统的渗透率和孔隙度参数已经不能准确反映致密岩石的储集和输运能力。已有研究表明，纳米级孔喉的尺寸大小和分布特征才是决定致密油充注、运移、聚集和成藏的关键^[1,6,8,12,14,15]。

Nelson^[14]系统总结了致密砂岩和页岩的孔喉直径分布，研究发现大部分致密砂岩和页岩的孔喉直径在 100 nm 以下（图 1-3），最小尺寸甚至可达 10 nm 以下。2011 年，邹才能等人^[12]利用场发射扫描电镜和纳米 CT 等一系列高分辨率测试分析技术，在中国致密砂岩、致密灰岩和页岩等储层中发现了广泛发育的纳米级孔喉（图 1-4），并首次在纳米孔喉内观察到赋存的石油，也进而提出了“纳米油气”这一概念。

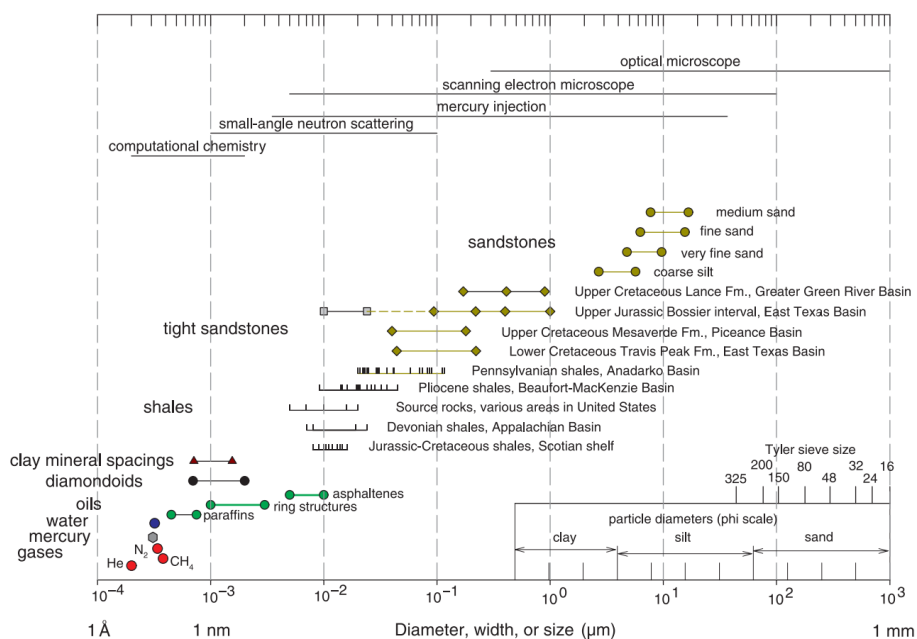


图 1-3 致密砂岩和页岩储层的孔喉直径分布图^[14]

Fig-1-3 Distribution of pore throat diameters for tight sandstone and shale reservoirs^[14]

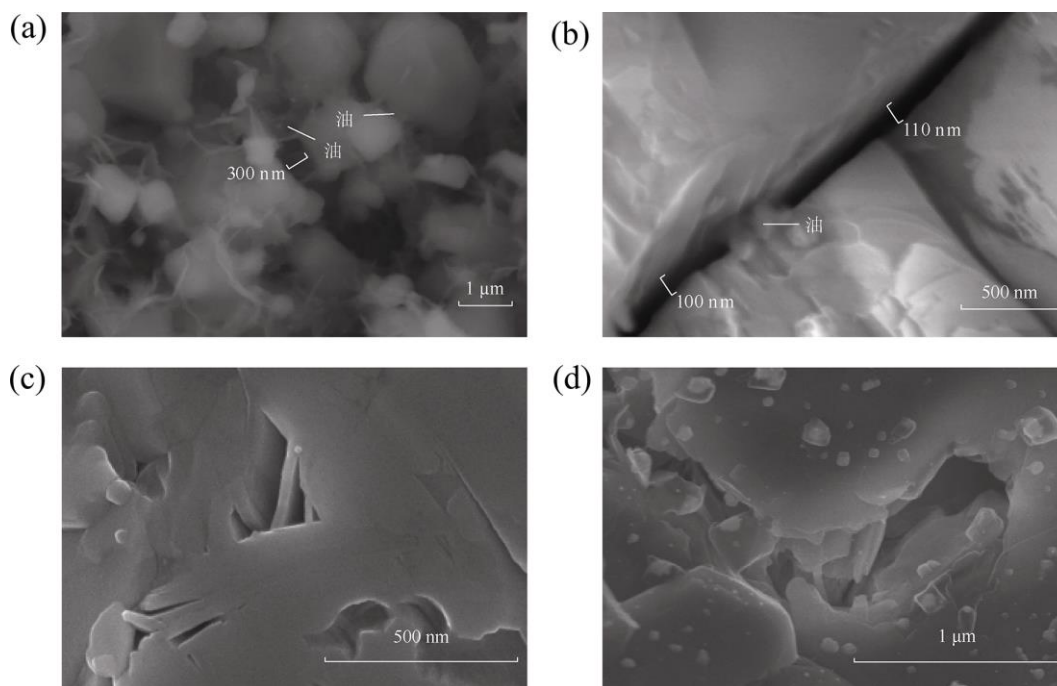


图 1-4 中国致密储层纳米级孔喉微观照片: (a) 鄂尔多斯盆地宁 57 井上三叠纪延长组致密砂岩纳米孔喉中含油; (b) 四川盆地公 22 井侏罗纪致密砂岩纳米缝内含油; (c) 四川盆地合川 1 井上三叠纪须家河组致密砂岩黏土晶间孔, 孔喉直径 25~200 nm; (d) 鄂尔多斯盆地苏 315 井上古生界下石盒子组 8 段致密砂岩石英粒间孔, 孔喉直径 50~250 nm^[6]

Fig1-4 Typical micrographs of nano-pore throats in tight reservoirs in China: (a) Oil found in nano-pore throats within tight sandstone, Yanchang Formation, upper Triassic Series in Well Ning-57 of Ordos Basin; (b) Oil found in nano-fractures within Jurassic tight sandstone in Well Gong-22 of Sichuan Basin; (c) Intercrystal pores within clay of tight sandstone, Xujiahe Formation, upper Triassic Series in Well Hechuan-1 of Sichuan Basin, pore throat diameter between 25~200 nm; (d) Intergranular pores within quartz of tight sandstone, Member-8, Xiashihezi Formation, upper Palaeozoic Group in Well Su-315 of Ordos Basin, pore throat diameter between 50~250 nm^[6]

对于不同盆地、不同区块的致密储层, 由于它们的地质条件各不相同, 其孔喉特征也存在一定的差异。Clarkson 等人^[32]利用超小角度中子散射/小角度中子散射 (USANS/SANS)、气体吸附和压汞方法对北美主要页岩储层的孔隙进行了系统的表征, 发现巴雷特页岩的最小孔隙半径可达 5 nm。朱如凯等人^[43]对中国致密储层微观结构进行研究, 发现陆相泥页岩孔喉主体介于 30~200 nm 之间, 致密砂岩纳米级孔喉大小介于 70~400 nm 之间, 致密灰岩纳米孔喉大小介于 50~500 nm 之间。杨华等人^[8]对鄂尔多斯盆地延长组致密油储层的纳米级孔喉分布进行了统计, 发现储层中值孔喉直径介于 20~300 nm, 主要分布于 50~200 nm。图 1-5 展示了全球典型致密储层的孔喉直径分布特征。综上所述, 致密储层的孔喉尺寸特征存在较强的非均质性, 纳米孔喉尺寸分布跨度大, 最小可达几纳米, 高则至亚微米级, 孔喉尺寸差异必然对致密油的充注产生影响,

因此需要系统考察不同纳米孔喉尺寸下的致密油充注行为。

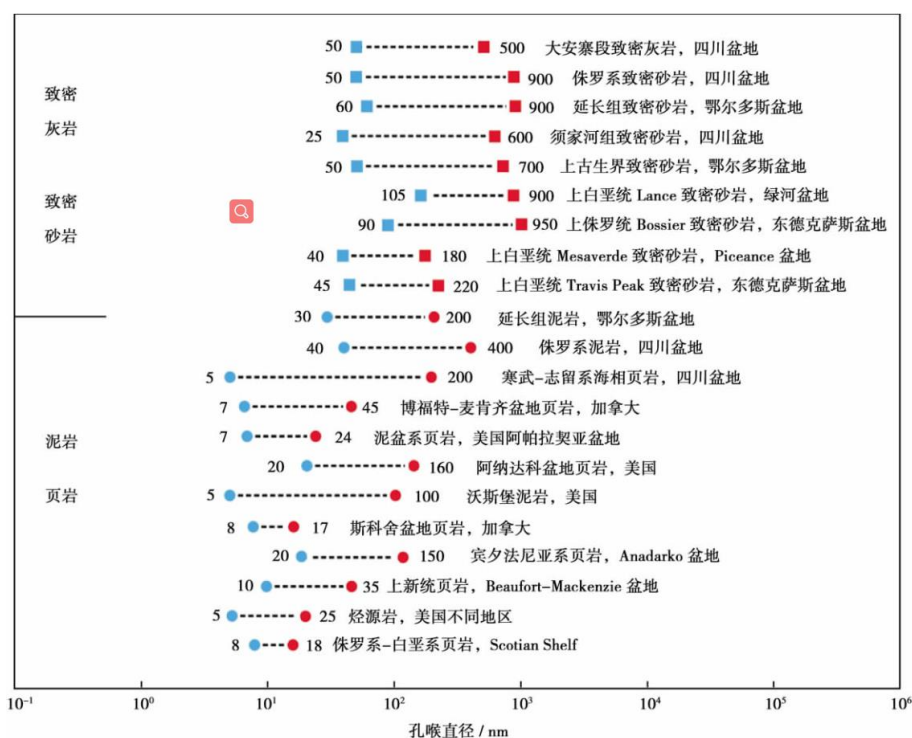


图 1-5 全球典型非常规油气储层孔喉直径分布^[1]

Fig1-5 Pore throat diameters of global unconventional reservoirs^[1]

1.3.3 致密油藏流体特征

致密油的原油性质通常较好，地面原油密度在 0.85 g/cm^3 左右，部分原油密度甚至可达 0.75 g/cm^3 以下^[19]，油质轻，其主要原因与致密油的高热演化程度有关，根据干酪根热降解理论^[44]，高温条件下，固体有机质、重质原油逐渐发生裂解，烃类由不稳定的高分子结构向小分子结构转化，形成更轻质的液态烃。中国鄂尔多斯盆地延长组长段 7 致密油在地表条件下的原油密度一般为 $0.83\sim 0.88 \text{ g/cm}^3$ ，地层条件下的原油密度约为 $0.70\sim 0.76 \text{ g/cm}^3$ ，粘度平均在 $1.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 左右，具有低密度、低粘度、低含硫、低凝固点和流动性较好的特点^[8,25]。鄂尔多斯盆地延长组长 6 段致密油的地面原油密度为 $0.83\sim 0.85 \text{ g/cm}^3$ ，粘度 $1\sim 55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ^[19]。四川盆地川中侏罗纪致密油的地面密度为 $0.80\sim 0.89 \text{ g/cm}^3$ ，粘度为 $5.0\sim 28.8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ^[45]。准噶尔盆地吉木萨尔凹陷芦苇沟组致密油的密度为 $0.87\sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ ，粘度（ 50°C ）为 $20.25\sim 552 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，芦苇沟组致密油的非烃物质占比较高（ $14.62\sim 30.82\%$ ），轻质原油成藏后可能发生了稠化作用，导致其原油密度、粘度偏高^[46-48]。三塘湖盆地二叠纪条湖组致密油的密度为 $0.89\sim 0.91 \text{ g/cm}^3$ ，地层原油粘度为 $56.7\sim 105 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，含蜡量为 $19\sim 29\%$ ，属于中质、高粘、高蜡原油^[49]。美国威利斯顿盆地 Bakken 致密油的是典型的轻质油，原油地面密度为 $0.81\sim 0.83 \text{ g/cm}^3$ ，相对密度为 $40^\circ\sim 44^\circ$

API^[19,50]。加拿大阿尔伯塔省的蒙特尼致密油为轻质油,其相对密度(15 °C)为 37.96°API,粘度为 9.6 mPa·s^[51]。此外,邹才能等人^[1,19]和 Wu 等人^[35]总结了中国与北美典型致密油的基本特征,如表 1-2 中所示。

表 1-2 中国与北美致密油密度统计^[1,19,35]
Table1-2 Density statistics of tight oil in China and North America^[1,19,35]

盆地	层系	原油密度 (g/cm ³)
鄂尔多斯	三叠纪延长组长 7 段	0.80~0.86
准噶尔	二叠纪芦草沟组	0.87~0.92
四川	侏罗纪大安寨组	0.60~0.87
渤海湾	古近纪沙河街组	0.67~0.88
松辽	白垩纪青山口组	0.78~0.87
柴达木	干柴沟组	0.85~0.88
吐哈	侏罗纪	0.75~0.85
三塘湖	二叠纪条湖组	0.85~0.91
威利斯顿	泥盆纪 Bakken 组	0.78~0.82
Maverick	白垩纪 Eagle Ford 组	0.82~0.87

除致密油自身以外,致密储层流体还包含地层水^[48,52]和天然气(或石油伴生气)^[53]。地层水通常具有一定程度的矿化度,水型包括 CaCl₂、NaCl 等。天然气成分中甲烷的含量最高(通常在 90%以上),其次为乙烷、丙烷、丁烷等重烃气,也可能存在二氧化碳、氮气等非烃类气体。流体自身的性质也可能在很大程度上影响其充注,因此开展致密油充注研究时,需要系统考虑流体的成分及组成特征。

1.3.4 致密油聚集与成藏特征

相比于常规油藏的构造优势部位聚集、成藏,致密油藏源储共生,圈闭界限不明显,且致密油大面积连续分布(图 1-6)。邹才能等人认为^[10],致密油的聚集机理为“近源阻流聚集”或“近源成藏”,区域盖层或储层致密化导致油气运移受阻,难以进入更远的圈闭。烃类的成藏包括初次运移和聚集两个过程,初次运移受源储压差、孔喉结构等控制,聚集主要受长期供烃指向、优势运移孔喉系统、规模储集空间等时空匹配控制^[10]。研究表明,致密油的聚集过程突破了以往人们对常规油气成藏过程的认识。

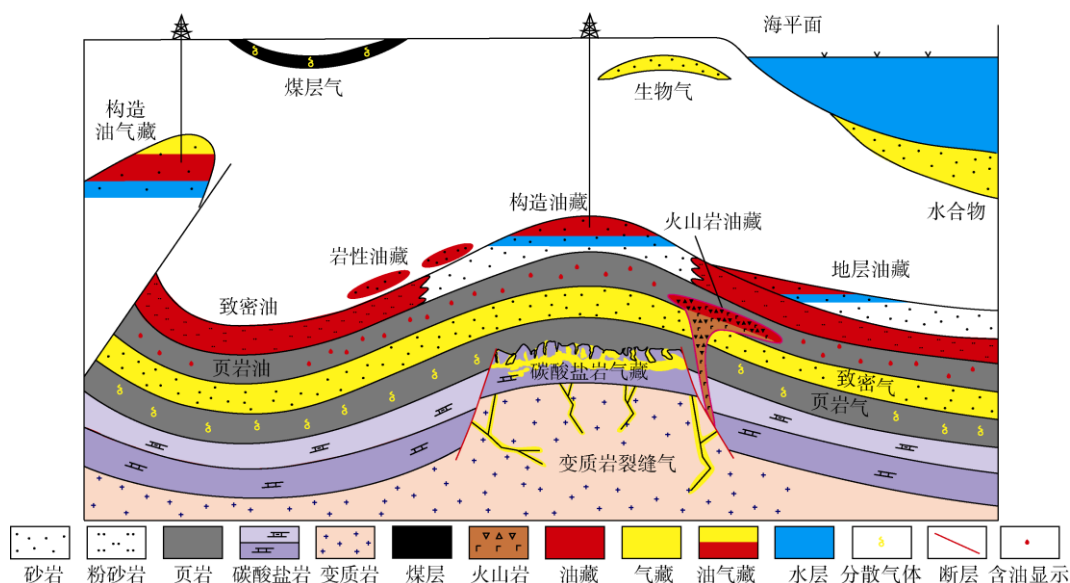


图 1-6 常规与非常规油气聚集类型分布^[6]

Fig1-6 Distribution of conventional and unconventional hydrocarbon accumulation types^[6]

目前，大量研究认为致密油储集体中广泛发育的纳米级孔喉系统决定了致密油呈连续或准连续的分布特征，纳米孔喉是影响油气充注、运移、聚集和成藏的关键因素^[1,6,8,12,14,15]。储集空间大小的序列分布能够决定烃类资源的充注-聚集机制（图 1-7）^[6]：毫米级（孔喉直径 $>1\text{ mm}$ ）及更大尺度的孔喉系统中，流体能够自由流动，形成“管流”，服从静水力学规律；微米级（孔喉直径 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ mm}$ ）孔喉系统中，毛细管压力限制流体的自由流动，形成“渗流”，流体流动服从达西定律；而在纳米级（孔喉直径 $<1\text{ }\mu\text{m}$ ）孔喉系统中，流体与周围介质间存在强大的界面作用和分子间作用力^[6,54]，导致流体在一般情况下无法自由流动，形成“滞留”。

石油成藏是石油驱替储层中的地层水，从而使储层中含油饱和度逐渐增加的过程^[18]。然而，在不同孔喉直径的储集空间中，致密油充注、运移、聚集和成藏所需的动力条件不同。在毫米-微米级孔喉系统中，浮力是油气充注的主要动力；而对于致密储集层中的纳米级孔喉系统，吼道处的毛细管压力极高，油水难以凭借自然浮力发生重力分异，仅靠浮力作用无法满足致密油大规模充注、运移、聚集的动力需求。近年来已有研究发现，致密油的充注、聚集、成藏受到超压驱动，流体的充注和运移动力主要依靠源-储之间的剩余压力差^[55,56]。超压的形成与多种因素有关，包括生烃增压^[57,58]、构造挤压^[59]、压实不均衡^[60]等。其中，生烃增压是促进致密油强充注、运移的主要动力^[55,58,61,62]。烃源岩在生、排烃过程中，由于干酪根体积减小，原先由干酪根支撑的有效压应力会转移至孔隙流体上，若流体不能及时排出则必将产生异常高压^[55]，已有研究表明生烃增压产生的

超压可以达到 14.8~54 MPa^[58]。由于烃源岩与临界储集层之间存在极高的压力差，因此生烃增压对致密油的充注起到了重要作用^[25]。

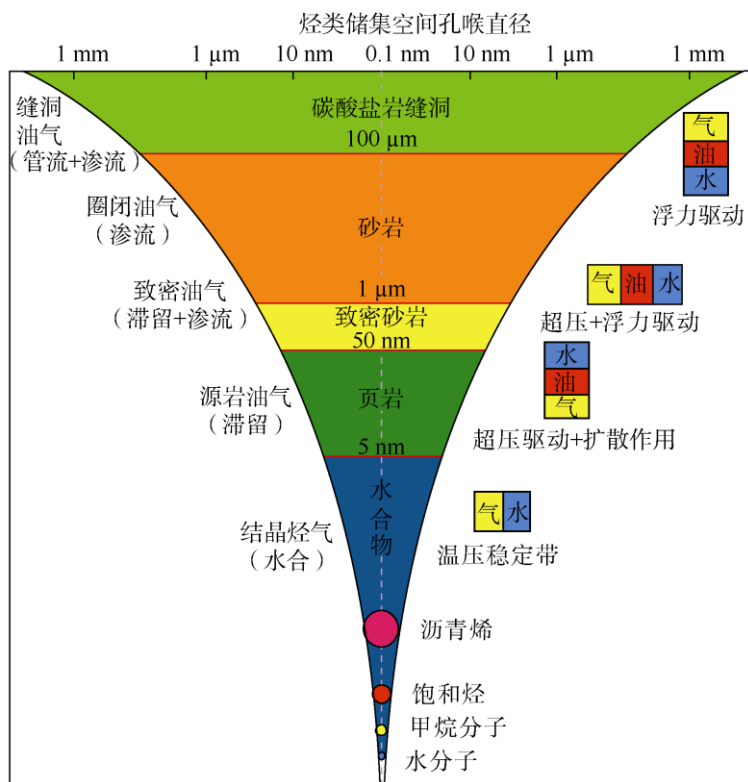


图 1-7 油气聚集孔喉结构模式^[1,6]

Fig1-7 Pore throat structure mode of petroleum accumulation^[1,6]

1.3.5 致密油藏温压特征

地层温度-地层压力系统作为盆地流体动力场的耦合，直接控制着含油气盆地内烃类的生成、演化、充注、运移、聚集以及赋存状态^[63]。根据已有的勘探开发资料来看，含油气盆地的地温-地压系统较为复杂，不同类型的含油气盆地，甚至同一盆地内不同构造区域的地温梯度和压力系数均存在较大的差异，但总体上具有埋藏深度越大，地层温度和地层压力越高的特点。中国含油气盆地的地温梯度通常分布在 2~4 °C/hm^[1,6,19,63]，例如：鄂尔多斯盆地的平均地温梯度为 2.6~3.1 °C/hm，四川盆地的平均地温梯度为 1.93~2.44 °C/hm，渤海湾盆地的平均地温梯度则达到 2.92~3.63 °C/hm。中国含油气盆地的压力系数差异相对较大，通常分布在 0.5~2.0 之间^[63]，致密油层既有超压，也有负压，这与中国大地构造经历了强烈的晚期构造运动有关^[19]。与我国变化较大的压力系数相比，国外盆地的构造稳定，致密油层以超压为主，压力系数分布在 1.35~1.8^[1,6,19]。基于各个盆地油藏的温度梯度、压力系数以及埋藏深度，可以换算出油藏的温度、压力条件，目前致密油藏的埋藏深度主要分布在 2000~5000 m 之间^[19]。因此，针对不同的致密油藏，

在考察致密油充注行为时应适当考虑对应油藏的温度、压力条件。表 1-3 总结了中国与北美典型致密油盆地的压力系数特征。

表 1-3 中国与北美致密储层压力系数^[1,6,8,19,25,35]

Table1-3 Pressure coefficients of tight reservoirs in China and North America^[1,6,8,19,25,35]

盆地	层系	压力系数
鄂尔多斯	三叠纪延长组	0.64~1.24
准噶尔	二叠纪芦草沟组	1.20~1.30
四川	侏罗纪大安寨组	1.20~1.72
渤海湾	古近纪沙河街组	1.20~1.80
松辽	白垩纪青山口组	1.20~1.58
柴达木	干柴沟组	0.95~1.40
吐哈	侏罗纪	0.70~0.90
三塘湖	二叠纪条湖组	1.00~1.20
威利斯顿	泥盆纪 Bakken 组	1.35~1.58
Maverick	白垩纪 Eagle Ford 组	1.35~1.80

1.4 致密油充注行为研究

目前，致密储层中含有丰富的石油资源已经是工业界和学术界的共识，但对于致密油在进入储集层时的充注行为仍广受质疑，也是该领域目前最为薄弱的研究环节。明确致密油的充注行为具有重要的地质学意义，例如：理论上致密油能否充注广布纳米级孔喉系统的储集层？什么条件下致密油可以发生充注？充注特征是什么？充注机理又是什么？这些问题的回答即是对致密油充注行为的阐释。

1.4.1 致密油充注行为评价

目前，对于致密油的充注行为评价，主要集中在观测统计^[15,16]，充注物理模拟实验^[48,52,64-67]和经验推导^[61,62]三个方面。观测统计主要利用一系列高分辨率或先进的分析测试技术，统计、分析和预测致密储集层的临界物性以及致密油的充注特征，例如：崔景伟等人^[68]利用一系列实验技术（薄片、氯仿沥青抽提、场发射扫描电镜、微米 CT、压汞、氮气吸附以及 X 射线衍射），对鄂尔多斯盆地延长组长 7 段致密砂岩特征（含油性、孔喉、孔径分布、矿物组成）进行分析，认为其致密油含油下限可能为平均孔径 15 nm

和孔隙度 2%。公言杰等人^[69]以四川盆地公山庙油田侏罗系沙溪庙组致密油为例, 利用能谱仪判定孔喉中含油性或残留烃, 同时结合环境扫描电镜测定出研究区的致密油聚集孔喉下限为 44 nm。随后, 公言杰等人^[70,71]继续利用该技术方法, 观察表征松辽盆地和四川盆地致密油的微观赋存特征, 发现致密油以油膜和油滴的形式赋存于微-纳孔隙中, 且含油性和油膜厚度受控于储集层的孔喉尺寸, 研究证实了致密油藏的纳米级储集空间具有充注、运移和赋存原油的能力。Xi 等人^[15]和操应长等人^[16]利用定量颗粒荧光(QGF)分析与高压压汞相结合的方法, 研究松辽盆地白垩纪泉头组致密油的充注孔喉下限, 评价致密油的充注、运移。其中, 定量颗粒荧光^[72,73]分析能够准确识别油气充注, 将 QGF 指数分析确定的含油样品与不含油样品的孔喉大小分布曲线对比, 即可获得致密储层发生原油充注的孔喉下限, 研究认为致密油充注孔喉半径下限为 250~300 nm。吴康军等人^[74]利用恒速压汞和纳米 CT 扫描技术分析鄂尔多斯盆地长 7 段致密砂岩储层的物性及微观孔喉特征, 结合驱替模拟实验和最小流动孔喉半径法, 确定致密油成藏期的充注孔喉下限为 14 nm, 研究表明致密油成藏物性下限对于判断油气是否充注储层至关重要。邓亚仁等人^[75]利用场发射扫描电镜和 CT 方法定量研究鄂尔多斯盆地长 8 段致密砂岩储层的孔隙-孔喉特征, 结合力学法、录井分析法和有效孔喉法分析了致密储层充注孔喉下限, 发现源-储界面处的充注孔喉下限为 15.77 nm, 储层内部的充注孔喉下限为 24 nm, 研究认为充注下限是致密油成藏研究的基础。另外, 也有研究通过核磁共振技术测定储层岩石的 T_2 弛豫时间谱来反映流体的饱和度^[76-80], 进而预测和评价流体的可动性, 例如: 杨平等^[77]利用核磁共振及离心实验, 评价鄂尔多斯盆地长庆超低渗砂岩储层中的可动流体, 研究认为长庆超低渗储层的有效孔喉半径下限为 70 nm, 岩心中的可动流体百分数为 41.03~68.47%, 表明长庆超低渗储层具有一定的开发潜力。

充注物理模拟主要基于岩心驱替实验^[48,52,64-67], 考察不同地质条件下的致密油充注规律, 进而评价致密油的充注行为和成藏特征。例如: 刘震等人^[64]以多组鄂尔多斯盆地西峰油田长 8 组低孔-渗砂岩样品为例, 利用双轴承压充注实验, 模拟研究了地层条件下原油充注的临界条件, 测定了不同样品在不同维压和轴压下的临界注入压力, 建立了原油充注物性-临界注入压力成藏解释图版, 研究发现储层含油性受物性和临界注入压力的影响。公言杰等人^[52]选取四川盆地川中侏罗纪致密油储层岩心样品, 开展了致密油微观充注物理模拟实验, 并基于核磁共振对储层束缚水等流体饱和度与储层润湿性进行分析, 研究发现致密油运聚过程中储层润湿性的改变抵消了高束缚水饱和度对含油性的抑制作用, 促进了致密油运聚, 也是致密油成藏含油饱和度提高的重要原因。郑民等人^[65]

利用准噶尔盆地致密岩心样品开展原油充注物理模拟实验，研究原油在致密储集层中的充注、运移和流动规律及其影响因素，分析致密油成藏的下限条件，研究发现致密油充注具有驱动压力梯度与临界压力梯度，控制致密油成藏下限的地质要素主要是孔隙度、渗透率、原油粘度以及源储间的压力梯度。查明等人^[66]利用准噶尔盆地吉木萨尔凹陷芦草沟组甜点段岩石样品开展了真实砂岩微观模型的油驱水实验，结合薄片分析、CT 等图像技术，对不同驱替压力下致密油的充注特征及影响因素进行研究，发现高/低驱替压力下的致密油充注行为存在显著区别，并且致密油充注主要受控于局部毛细管压力，而外部驱替压力则为致密油的充注提供必要的动力。Zhang 等人^[67]利用物理模拟实验（图 1-8）研究鄂尔多斯盆地延长组致密油的充注与运移特征，通过表观渗透率（ K_a ）、最小运移压力梯度（MMPG）和末端油饱和度（ S_{ot} ）来定量描述致密油的充注和运移行为，研究发现致密油的聚集规模取决于岩石渗透率和致密油粘度，因此结合运移动力可估算致密油的聚集规模。

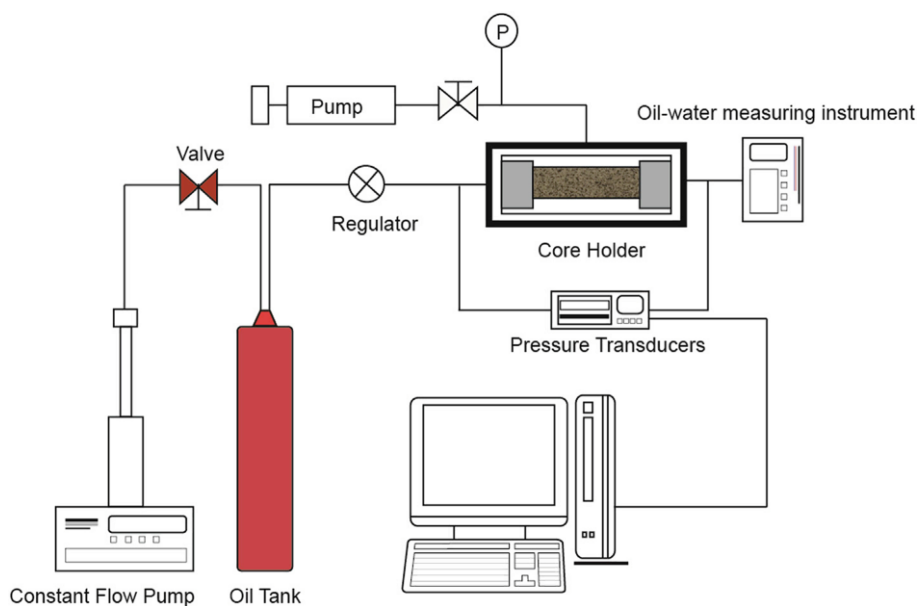


图 1-8 致密油充注、运移模拟实验示意图^[67]

Fig1-8 Scheme of tight oil charging and migration simulation experiment^[67]

经验计算方法则是通过建立较为理想的理论模型，预测致密油的物性下限^[61,62,81]、孔-渗特征^[82]和毛细管压力^[83]等。例如：张洪等人^[61,62]基于充注动力与阻力关系，从成藏受力角度探索致密油充注下限，依据充注动力（生烃增压）建立孔喉下限预测模型，使用该模型应预测鄂尔多斯盆地延长组、四川盆地中下侏罗统、美国威利斯顿盆地 Bakken 组在源-储界面附近的充注孔喉下限分别为 15.74 nm、29.06 nm 和 14.22 nm。王伟明等人^[81]基于水膜厚度理论，采用实验分析与理论计算相结合的方法，研究并确定了辽河油

田大民屯凹陷致密油储层的物性下限, 该研究根据力学平衡关系(地层压力、分离压力、毛细管压力), 建立了水膜厚度与孔喉半径的关系, 进而可求取致密油充注的临界孔喉半径。白玉斌等人^[82]根据浮力和毛细管阻力相等时的力学平衡法, 辅以岩心驱替实验(石油充注物理模拟)、致密油藏物性分析以及高压压汞实验等方法, 确定鄂尔多斯盆地延长组长 7 致密油储集层的临界渗透率约为 $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 对应孔隙度上限约为 12%。Piri 和 Blunt^[83]根据亥姆霍兹自由能平衡和 Mayer-Stowe Princen (MSP) 方法推导出了具有任意润湿性非圆形毛细管中的多相驱替表达式, 并考察了不同驱替相和毛细管形状对临界毛细管压力的影响, 研究发现几何稳定性和热力学稳定性对毛细管压力的影响不同, 其中后者是控制临界毛细管压力的关键。

目前, 针对致密油的充注行为评价, 优先考虑的是借用各类观测统计方法或物理模拟实验。根据各类研究结果综合来看, 当条件(动力条件、物性条件等)符合时, 致密油能够充注进入储集层, 进而运移、聚集和成藏。然而, 由于致密储层更小的孔喉结构和更强的流-固相互作用, 目前的充注评价方法在致密储层中应用的有效性尚存疑问, 比如: 观测统计方法可能在一定程度上脱离了动态地质实际, 因为致密储层实际上处于高温高压^[84]的动态环境下, 然而许多观测仪器只能在低温-高真空的静态条件下工作, 这显然失真了。并且当孔喉尺寸小到一定程度时, 核磁共振的物理意义也有可能改变: 物理模拟实验反映的是岩心中流体流动的统计平均^[56], 体现的是孔隙结构、岩石矿物成分及流体性质等综合因素带来的宏观结果, 而纳米尺度下致密油的充注特征极难捕获, 几乎无法刻画原油在致密储层中充注的微观过程和机理。另外, 不同于体相环境, 纳米尺度下流体的特征尺度和分子平均自由程接近, 流体将表现出强烈的尺度效应, 主导流体充注的作用力发生改变, 分子排列和临界性质也随之改变, 体相中可忽略的界面效应和相互作用在纳米尺度下凸显出来, 这导致致密油藏和常规油藏中流体的充注行为存在显著差别。因此, 直接从宏观结果中揭示纳米尺度下的流体充注细节是不现实的。

1.4.2 油气藏流体充注的定量表征

另一方面, 对于致密油充注行为的定量表征则是一个难度更大的问题。由于致密储层中广泛发育纳米级孔喉-孔隙系统, 其固-液作用十分复杂, 一些在宏观尺度中可以忽略的因素, 在微-纳尺度下逐渐占据主导地位, 从而导致很多特殊的微-纳尺度流动现象。目前针对微-纳米尺度下油气藏流体充注行为的研究主要包括孔隙尺度流动模拟研究和微尺度流动实验研究两个方面。

孔隙尺度上的流动模拟方法主要包括两种：（1）直接模拟法：基于数字岩心，利用计算流体力学方法（例如：有限差分法、有限元法、有限体积法、Volume of Fluid 方法和格子 Boltzmann 方法）模拟计算孔隙介质内流体的流动^[85-87]；（2）孔隙网络模拟法：在数字岩心的基础上，利用几何形状（圆形、方形、三角形）将介质内复杂的孔隙空间转化为简单网络，进而对单相或多相流体的流动进行模拟^[88-90]。然而，由于致密介质复杂的孔喉-孔隙结构特征，传统的直接模拟法（有限差分法、有限元法、有限体积法、VOF 法）在模拟过程中需要精细划分网格，从而导致模拟计算量极大，并且这些模拟的理论基础是基于 Navier-Stokes 方程，用来描述纳米尺度孔隙介质内流体的流动时需要更进一步考虑复杂的边界条件，拓展性较差；相比传统的计算流体力学方法，格子 Boltzmann 方法是一种典型的微观模拟方法，可用于模拟多孔介质内微细管道中流体的流动^[85,91-94]，同时该方法具有较好的数值稳定性、计算效率高和不受连续性假设限制等优点，已有学者尝试将该方法应用于致密页岩气的流动研究^[93,94]，但目前还鲜有在致密油中应用的探讨。对于孔隙网络模拟法，其计算速度快，气体、液体的流动均适用，因此在孔隙尺度流动模拟方面的应用较广，但该方法对于孔喉内的流动是基于泊肃叶方程计算而来的，没有考虑纳米尺度效应对流动的影响，因此该方法在非常规油气藏中的应用很少。Piri 和 Blunt^[95,96]基于 Berea 砂岩提出了一种三维网络模型，用于模拟孔隙尺度上多相流体的流动，且模型可以实现各类润湿性条件和不同的吼道截面形状，研究发现该模型能够计算任意驱替序列下的相对渗透率、饱和度路径和毛细管压力。另外，也有研究开始将孔隙尺度上的流动模拟方法拓展到纳米级别，例如：Mehmani 等人^[97]将砂岩孔隙网络模型中孔隙和孔喉半径均匀减小至 10%得到了致密页岩的初始结构模型，然后将其中的部分孔隙缩小到纳米尺度，进而对页岩气的流动规律进行了研究。随后，其又提出了考虑粒间孔隙和微孔的页岩孔隙网络模型构建方法，并利用传统的准静态模型计算了气-水两相的毛细管压力曲线和相渗曲线^[98]。Huang 等人^[99]也在此基础上考虑了气体的吸附和岩石表面润湿性的变化，对该模型进行了改进，从而建立了页岩的气-水两相的流动模拟方法。总体来看，由于致密油藏在流体性质和储层特征上的复杂性，目前的孔隙尺度流动模拟方法还难以在各方面都逼近地质实际，这类方法应用于纳米尺度的致密油充注研究尚不成熟。

在微尺度流动实验研究方面：Gruener 等人^[100]采用平均半径为 3.5 nm 和 5 nm 的两种亲水二氧化硅纳米多孔三维网络模型来研究水的毛细上升现象，研究结果表明在亲水性二氧化硅纳米孔隙网络中的水毛细管上升过程符合传统的 Lucas-Washburn 法则。随

后, Gruener 等人^[101]利用中子成像技术观察水在纳米多孔维克玻璃中的自发渗吸行为,结果表明孔隙纵横比对自发渗吸行为至关重要。王斐等人^[102]发现在直径 $2\ \mu\text{m}$ 的熔融硅管内,水的流动偏离经典的泊肃叶方程,而且其流动特征受壁面润湿性的影响很大。Wu 等人^[103]通过微流控芯片实验对 $100\ \text{nm}$ 深的矩形单通道内单相水和气-水两相流体的流动进行了研究,发现水的流动服从泊肃叶方程,而且观察到了环空流和层状流两种流动型态。Javadpour 等人^[104]利用原子力显微镜 (AFM) 测量了页岩有机质表面水的滑移长度。Mosavat 和 Torabi^[105]采用高分辨率激光雕刻技术制造了可视化的玻璃微孔隙模型 (图 1-9),开展了一系列驱替实验,定量化分析了水驱和碳酸水驱 (CWI) 微观驱替机制,研究发现 CWI 可以将孔道润湿性从油湿性改变为水湿性,能够有效提高采收率。综合来看,目前直接采用实验方法研究纳米级孔隙尺度上的流体充注行为和充注机理面临着诸多挑战,比如:流体对象多数是单相流体,少有研究是针对多相流体,孔隙介质对象难以实现致密储集层中的实际矿物组成,并且实验研究也无法揭示流体-固体间微观相互作用力对充注的影响。鉴于此,迫切需要引入新的技术方法来开展致密油充注行为的研究。

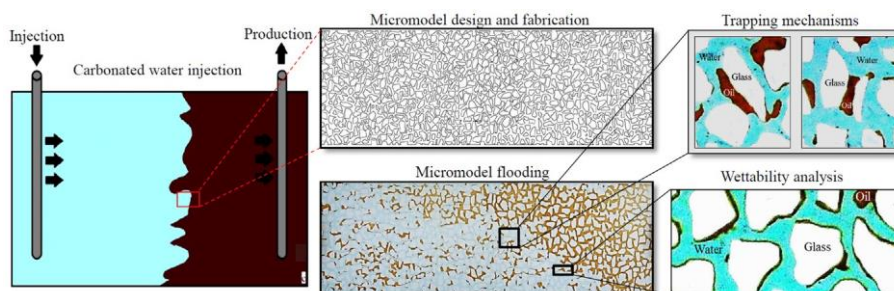


图 1-9 基于高分辨率激光雕刻的玻璃微孔隙模型^[105]

Fig1-9 Glass micropore model based on high resolution laser engraving^[105]

1.5 分子模拟在油气藏流体充注中的研究现状

近年来,伴随着计算机软硬件技术的不断进步,利用计算机进行模拟计算得到了迅速发展。其中,分子模拟方法为探索微观体系提供了有力手段,已成为除实验外的又一重要研究方法。该方法能够细致刻画研究对象的物理性质、微观结构、运动特征和相互作用^[106, 107],在纳米尺度下展现出了巨大的技术优势,特别是对于流体流动行为和机理方面的研究。例如 Radha 等人^[108]利用石墨烯片层结构作为二维材料,并在此基础上构建出纳米级的孔隙结构,研究发现水在该纳米孔道中的流动速度高达 $1\ \text{m/s}$ 。随后,他们利用分子动力学方法构建相应的模拟体系,揭示水的流动机理,发现纳米级受限空间

内水分子的有序度增强，且与孔径尺寸间存在依赖性，同时微观相互作用对水的有序度也具有重要贡献。

站在地质学角度来看，目前分子模拟方法已在油气藏流体充注的相关研究中得到初步应用。Chen 等人^[109]采用多体耗散粒子动力学（MDPD）模拟方法，研究了水充注纳米级毛细管驱替油的过程（图 1-10），系统分析了启动力（starting force）对水/毛细管和水/油界面性质的依赖性，研究发现若增强水-油间相互作用，则水无法驱替掉附着于孔壁上的油，导致驱油效率降低；为了使毛细管内的残余油量减少，增强孔壁的亲水性以及减小外界驱动力将是有益的。

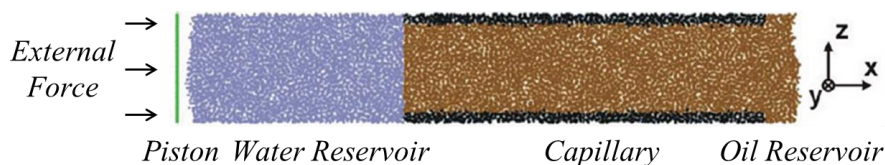


图 1-10 水充注纳米级毛细管驱替原油^[109]

Fig1-10 Water charging nanoscale capillary to displace oil^[109]

Le 等人^[110]采用分子动力学模拟方法，研究了丙烷在石英纳米孔道内的运移行为，考察了孔道尺寸、温度和压力对丙烷扩散性的影响，研究发现：丙烷扩散系数随温度和孔径的增大而增大，随压力的增大而减小，符合预期；孔道内较高的丙烷密度和温度促进了孔道中心丙烷分子与表面吸附丙烷分子之间的交换。随后，Le 等人^[111]继续研究了正丁烷/二氧化碳混合体系在石英纳米孔道内的扩散行为，发现二氧化碳优先吸附于石英表面的羟基基团附近，降低了正丁烷的吸附能力，从而提高了正丁烷的流动性。

Zhan 等人^[112]采用分子动力学模拟方法研究了 3 种黏土矿物（高岭石、蒙脱石、伊利石）纳米孔道内水的流动行为，研究发现孔壁上的第一层吸附水无法流动，而第二吸附层中的水分子能够以较小速度在第一吸附层上滑移，进而产生压力驱动的泊肃叶流。工作结合 Navier-Stokes 方程，基于水的密度和粘度获得了可靠的边界条件，对于精确预测黏土纳米孔道中的水流量起到了重要作用。

Wang 等人^[113]采用分子动力学模拟方法研究了水充注石英纳米孔道，驱替其中原油的微观过程（图 1-11）。研究发现带电负性原子（氮和氧）沥青质和极性油组分比轻烃组分更易吸附在石英纳米孔道上。另外，沥青质和极性油组分倾向于聚集在两相流体界面处，阻碍驱替过程。进一步地，Wang 等人^[114]研究了石英纳米孔中的压力诱导驱替机制，发现表面润湿性和压力对流体驱替能力至关重要，即降低流体间界面张力有利于提

高疏水孔道中的驱替效率，而提高流体粘度则有利于亲水孔道的驱替效率。

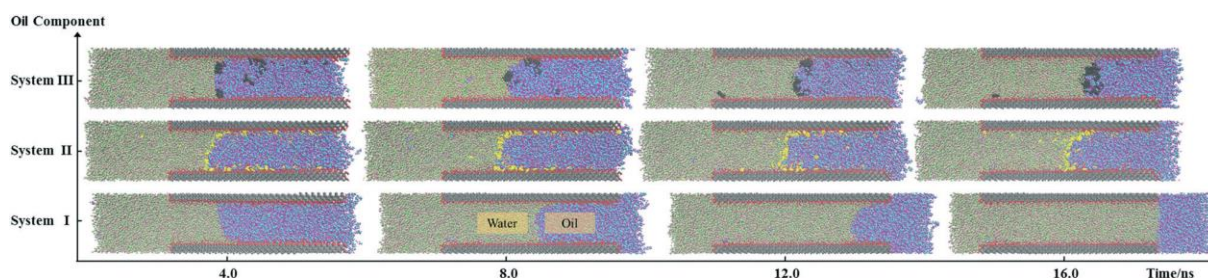


图 1-11 水充注石英纳米孔驱替不同类型油组分^[113]

Fig1-11 Water charging quartz nano-pore to displace different types of oil components^[113]

Wang 等人^[115-117]采用非平衡分子动力学 (NEMD) 模拟方法, 先后研究了原油在无机纳米孔道 (石英、方解石) 和有机纳米孔道 (石墨烯) 内的流动行为, 研究发现原油在不同类型纳米孔道中的流动速度差别很大, 无机孔道内速度分布呈抛物线状, 有机孔道内的速度成水平直线分布, 研究认为造成该现象的主要原因是流固相互作用力和固体表面摩擦系数的不同。

Zhang 等人^[118]采用分子动力学模拟方法, 研究了原油在 4 种黏土矿物 (叶腊石、蒙脱石、伊利石、高岭石) 纳米孔道内的流动行为 (图 1-12), 考察了黏土矿物与流体 (水、油、盐离子) 间的相互作用, 揭示表面基团、层电荷和盐离子类型对页岩油流动和黏土矿物表面润湿性的影响。研究发现: (1) 随着层电荷的增加, 蒙脱石表面亲水性逐渐增强; 叶腊石表面呈完全油湿, 且与是否存在盐离子无关; (2) 盐离子存在时, 高岭石表面呈完全亲水性状态, 而无盐情况下其部分会表现出亲油性。

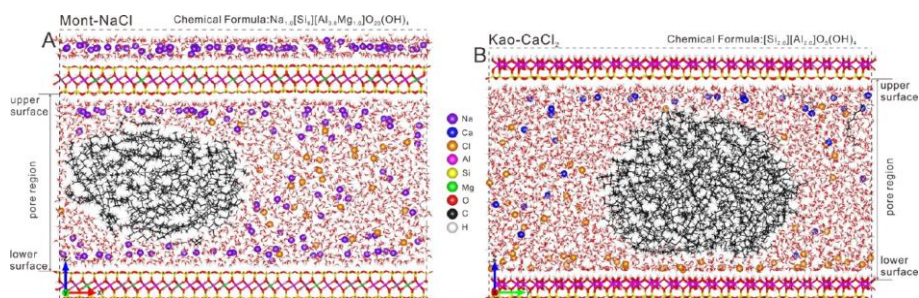


图 1-12 页岩油在黏土矿物纳米孔道中的流动^[118]

Fig1-12 Shale oil flow in clay mineral nanopores^[118]

随后, Zhang 等人^[119]模拟研究了特定压力梯度条件下多组分原油在蒙脱石纳米孔道中的流动特征, 发现原油的流动速度随孔道内含水量的增加而显著增大, 覆盖在黏土表面上的盐水极大削弱了油-岩间相互作用。并且与非极性组分相比, 极性组分 (尤其是有机酸) 的流动速度更低。

Yan 等人^[120]采用拉伸分子动力学（SMD）模拟方法，研究了原油驱替石英纳米孔道中水的过程，并考察了 CTAB 表面活性剂对原油驱替效果的影响，揭示了表面活性剂在分子水平上提高采收率的微观机理。研究发现：（1）平衡状态下孔道内部的原油存在分层吸附结构；（2）对油相施加外部驱动力时，油相中央部分会首先移动，驱动力的增大将会抵消油与孔壁间的相互作用。

Falk 等人^[121]和 Obliger 等人^[122]利用 HRMC（Hybrid Reverse Monte Carlo）方法，构建了具有纳米多孔结构的干酪根分子模型，该模型的孔尺寸、密度、化学成分、形态学混乱度等特征符合真实干酪根特征。随后他们采用蒙特卡洛模拟与分子动力学模拟相结合的方法研究了烃类物质在该模型中的流动，证明了达西定律在纳米多孔基质内不再适用，并提出了适用于描述烷烃在纳米多孔介质中流动行为的新理论框架。

Wang 等人^[123]采用分子动力学模拟方法，利用蒙脱石代表富黏土页岩，研究了页岩油在富黏土页岩纳米孔隙中的扩散-流动行为，考虑温度、孔隙尺寸大小对页岩油扩散能力的影响，揭示了页岩油的微观扩散机制。研究表明，随着孔径的不断增大，页岩油的扩散系数增加了数个数量级，并且短链烷烃的扩散能力更强。

Sedghi 等人^[124]构建了不同截面形状（正方形、圆柱形、三角形）和不同润湿性的纳米孔道，采用粗粒度分子动力学模拟方法研究了油充注纳米孔道，得到了不同截面形状对应孔道的临界毛细管压力，并与 MSP 方法计算得到的毛细管压力值进行对比，发现二者的数值吻合，证明了分子模拟方法的准确性。随后，Sedghi 等人^[125]采用全原子分子动力学模拟方法研究了原油充注方解石纳米孔道（图 1-13），考察了原油成分和水矿化度对充注的影响，得到了不同条件下的临界毛细管压力，并将模拟所得毛细管压力与 MSP 方法计算所得结果进行对比，发现分子模拟所得结果高于 MSP 计算结果，其原因在于孔道内的吸附水对孔道有效尺寸和油-水界面张力产生了影响。

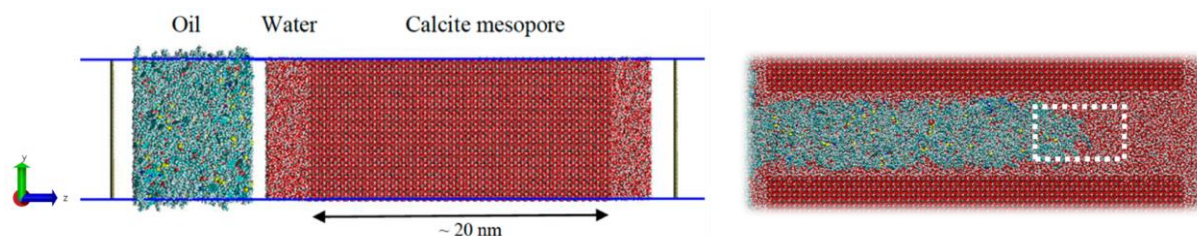


图 1-13 原油充注方解石纳米孔^[125]

Fig1-13 Oil charging calcite nano-pore^[125]

de Almeida 等人^[126]研究了原油充注圆柱形石英纳米孔道（直径 4 nm）驱替水的过程（图 1-14），发现：（1）油驱替水时，油相流动需要 600 atm 的临界压力，并且孔道表

面存在的吸附水阻碍了油相与孔道表面的直接接触；（2）当孔道表面不存在吸附水时，油相流动需要高达 5000 atm 的压力；（3）当孔道表面存在吸附水时，在 10 atm 的压力下可以观察到油相的渗流趋势。因此，油相的充注受到孔道表面吸附水的极大影响，吸附水的存在能够降低油相充注时的驱动压力。随后，de Almeida 等人^[127]继续研究了孔道表面亲水性（羟基化密度）和流体成分（纯水、盐水、多组分油）对充注的影响。研究发现，当油进入孔道后，吸附水层或盐水层继续保留在孔道的表面上，改变了油与表面间的相互作用，导致界面张力和流体粘度的变化。盐水中离子的存在使吸附水层变厚，阻碍油渗透到小尺寸的纳米孔道中（半径 1 nm）。

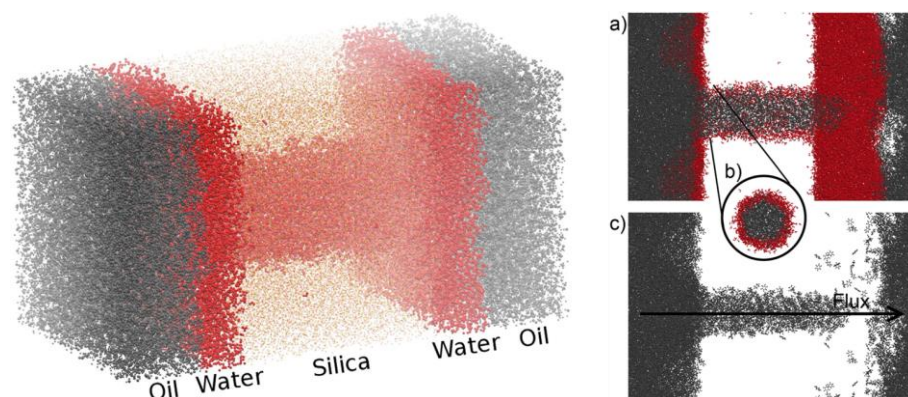


图 1-14 原油在石英纳米孔中充注、驱替^[126]

Fig1-14 Oil charging and displacement in quartz nano-pore^[126]

Yan 等人^[128]采用拉伸分子动力学（SMD）模拟方法，研究了原油通过石英纳米孔喉时的受力情况和能量特征，并且考察了加入 CO₂ 对原油通过纳米孔喉时的影响。研究发现：（1）CO₂ 能够溶胀原油，降低原油的粘度；（2）CO₂ 能够减低油-水界面张力，从而减弱原油通过纳米孔喉时因贾敏效应（Jamin effect）产生的流动阻力；（3）CO₂ 在油与孔壁之间产生一种类似于“气垫”的作用，减弱了孔壁对原油流动时的摩擦阻力。

Yang 等人^[129]采用分子动力学模拟方法，研究了辛烷和水在有机（石墨烯）和无机（石英）纳米孔道内的渗吸行为，并考察了孔道尺寸对渗吸的影响。研究发现辛烷和水在有机纳米孔内的渗吸速率高于经典渗吸模型的预测，这与渗吸实验观察到的现象一致；另外，辛烷在有机和无机纳米孔道内的吸附相密度和平均相对密度均高于水，这可能是导致油快速渗吸进入纳米孔道内的原因。

Nazari 等人^[130]通过实验与分子动力学模拟相结合的方法，研究了纳米孔道中界面粘度对流体流动速度减缓的作用，研究发现流体流动较慢的原因在于孔道壁面附近所形成的薄液体层（即界面层），其粘度远大于体相流体。

已有的研究表明,分子模拟方法已在中油气藏流体的充注和流动研究中得到了初步应用,可从微观层次细致刻画流体的动态过程,揭示复杂的流-固相互作用。但目前尚未揭示致密油藏纳米孔喉系统中的流体充注特征和充注机理,无法评价致密油的充注行为,其主要原因在于:(1)原油充注是驱替储层中的地层水,从而使储层中含油饱和度逐渐增加的过程^[18],但许多现有的模拟研究只是针对储层中单相流体的流动来开展研究的^[110,112,115-117,121-123,129,130],对于多相流动的研究相对较少,然而根据单相流体的流动特征和规律是不足以评价充注行为的,并且真实储层环境中不仅存在原油和地层水,还可能含有一定程度的天然气和石油伴生气(甲烷、乙烷、丙烷等)^[131,132];(2)研究表明,致密油藏纳米孔喉系统中的流体充注受到了超压驱动,但现有的模拟研究中鲜有能正确反映超压驱动模式的模型,通常会对所需驱动的流体直接施加一个恒定大小或恒定速度的力^[112-118,124,125],进而考察流体的流动特征,然而这违背了真实储层条件下的驱动模式,相对合理的驱动模式应是动力逐渐克服阻力并最终达到动态平衡的过程;(3)原油是组成复杂的化合物^[133,134],轻质致密油主要包含饱和烃、芳烃、非烃等成分,相对重质的致密油还含有胶质和沥青质成分,然而现有的大多数模拟研究都没有充分考虑致密油的组成特征,通常以单一或某几种组分替代整体^[109,114-118,120-123,126,128,129],即“类油型”(oil-like)流体,这不足以体现致密油的性质;(4)致密储层的非均质性很强,矿物类型多样,包括石英、方解石和黏土矿物等,然而现有的模拟研究工作大都只是考虑了油气藏流体在某一种矿物内(绝大多数为石英)的充注行为,尚无矿物类型对致密油流动影响的系统研究和对比探讨。此外,致密储层的孔喉尺寸分布特征也具有多变性,目前也缺少孔径尺寸对致密油充注行为的影响研究。总体来说,致密油的微观充注模拟还面临诸多问题,有待开展系统研究。

1.6 本论文的研究意义、研究思路及研究内容

作为重要的非常规油气资源之一,致密油因其较高的资源丰度和大面积连续聚集-成藏的地质优势,在近年来受到广泛关注。可以说,致密油的勘探开发对解决常规油气资源短缺具有重要意义。然而致密储层中广泛发育纳米级孔喉,导致储层的孔隙度和渗透率急剧降低,严重限制了致密油的充注,给致密油的勘探开发带来了极大的挑战。因此,了解纳米孔喉网络系统中的致密油充注行为是至关重要的,其有助于为致密油勘探开发提供理论指导,准确评估致密油充注孔喉下限并提高采收率。然而,由于实验很难观测到充注的动态过程、细节构型和微观相互作用,很大程度上制约了致密油充注行为

研究。与实验研究相辅相成，分子模拟方法是研究复杂纳米体系中动力学、结构特征和能量特性的有力工具，其近年来的完善发展有望在致密油充注研究领域做出巨大贡献。综上所述，明确致密油的微观充注行为，丰富致密油地质理论知识及模拟方法，可为致密油勘探开发提供理论支撑。同时，充分发挥分子模拟技术优势，分析致密油充注特征，为揭示致密油充注机理提供了有效途径和有力手段。

因此，针对目前致密油充注研究较为薄弱，纳米尺度下充注特征及机理尚不明确的现状，本论文利用分子模拟方法开展致密油充注行为研究。具体研究思路如下：首先，为了保证模拟结果的准确性，基于致密油藏地质特征选取相应研究对象（致密油组分、温压条件、典型矿物等），考察和验证分子力场；在此基础上，根据地质非均质性特征，构建相应的致密油和岩石矿物模型，开展充注行为研究，明确致密油充注特征及机理，揭示孔径尺寸、矿物类型和伴生气条件影响致密油充注的微观机制，并从分子视角评价致密油的成藏及开发特征；研究工作将为致密油勘探开发提供科学依据和理论指导。本论文的研究内容框架如图 1-15 所示：

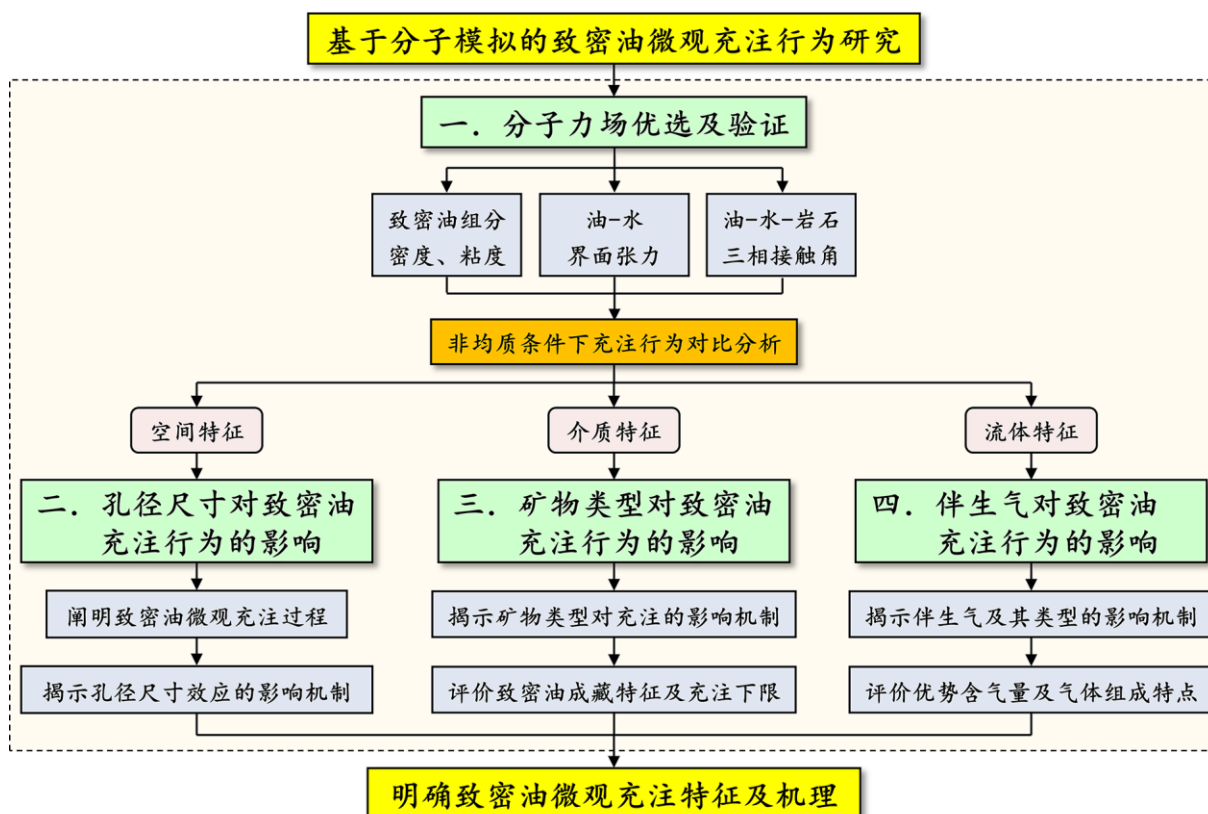


图 1-15 本论文的研究框架图

Fig1-15 Technical route of this work

首先，为了保证模拟结果的准确性，选取典型致密油组分及常用的分子力场，考察

组分物性特性，优选出适用于致密油模拟的分子力场，并进一步采用从头算分子动力学模拟方法，考察典型致密油分子的成键特征，验证优选力场的可靠性；此外，基于界面张力和三相接触角特征，考察油/水/矿物多相共存时，不同种类分子力场结合使用时的准确性（第二章）。

随后，基于致密油藏非均质性特征，依次开展不同地质条件下的充注行为研究。构建致密油体系模型和石英纳米孔喉模型，采用拉伸分子动力学模拟方法实现超压驱动模式，研究孔径尺寸对致密油充注行为的影响。分析致密油充注过程及充注特征，阐明其微观充注机理，揭示孔径尺寸效应对致密油充注的影响机制（第三章）；根据致密储层矿物岩石学特征，构建不同矿物类型的纳米孔喉体系，采用拉伸分子动力学模拟方法分别研究致密油充注砂岩型（石英）、碳酸盐岩型（方解石）、亲水型黏土和亲油型黏土（高岭石）体系，明确不同体系的充注特征差异，揭示差异现象的成因机理。在此基础上，将盆地超压与充注阻力相结合，提出致密油充注孔喉下限理论评价方法，明确孔喉下限范围，为致密油藏勘探提供新启示（第四章）；基于致密油流体地球化学特征，构建具有不同甲烷伴生气含量（摩尔分数 0~0.8）的模拟体系，分析气体含量对充注过程、特征和体系性质的影响，明确有利于致密油充注的含气量区间。进一步，考察伴生气类型对致密油充注的影响，对比分析甲烷、乙烷和丙烷的充注过程及特征，揭示气体类型影响充注的微观机制（第五章）。

第二章 分子模拟方法及力场验证

2.1 分子模拟概述

分子模拟是利用计算机来模拟原子层面上的分子结构与行为，进而对分子体系各种物理、化学性质进行研究的方法，被视为“计算显微镜”。根据获得体系构型的方法不同，经典分子模拟可分为两类方法，即蒙特卡洛（Monte Carlo, MC）模拟和分子动力学（Molecular dynamics, MD）模拟^[135]。1953年，Metropolis等人^[136]利用MC方法首次对液体进行了模拟。1957年，Alder和Wainwright^[137]首次采用MD方法研究了气体和液体的状态方程。1964年，Rahman^[138]首次采用基于Lennard-Jones势的MD方法研究了液态氩的密度和自扩散系数。MC模拟基于随机抽样，被研究体系的构型通过一定几率的分布取样得到，体系所需的性质则通过系综平均获得，但由于模拟中粒子的位移并不是其真正的运动过程，因此该方法无法用于传输类型的模拟。MD模拟则与真实的实验更为相似，不仅能获得粒子的运动细节，还能对其进行各种观察，该方法从计算分子间作用力着手，求解粒子的牛顿或哈密顿运动方程，获得各个粒子随时间的运动轨迹，进而根据统计力学原理对所有粒子的轨迹进行时间平均，即可求出体系的性质（如密度、粘度、能量等）以及组成粒子的空间分布等微观结构。目前，分子动力学模拟是相对更切合实际、更符合真实状态的计算方法，其在物理、化学和材料科学等领域的研究中显现出巨大的发展和应用前景。

2.2 分子动力学模拟基本原理

分子动力学模拟的原理是假定粒子的运动可以用经典力学来处理。具体地说，MD模拟通过对牛顿运动方程进行积分求解，得到体系在一段时间内的连续构型变化。首先，体系中原子*i*所受的力 \vec{F}_i 可用势能梯度 U 表示，如式：

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U = -\left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z_i}\right) U \quad (2-1)$$

因此，给定原子*i*初速度 \vec{v}_i^0 和位置 \vec{r}_i^0 ，求解牛顿运动方程，即可得到体系中任意时刻*t*原子的加速度 \vec{a}_i 、速度 \vec{v}_i 和位置 \vec{r}_i ，最终获得体系中各个原子随时间变化的轨迹，进而求解体系的相关性质。

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad (2-2)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \frac{d}{dt} \vec{v}_i = \vec{a}_i \quad (2-3)$$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i^0 + \vec{a}_i t \quad (2-4)$$

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^0 + \vec{v}_i^0 t + \frac{1}{2} \vec{a}_i t^2 \quad (2-5)$$

分子力场：根据上述介绍可知，开展 MD 模拟的基础是得到不同体系的势能函数，而用于描述体系中各原子间相互作用力的势能函数，即称为分子力场^[139]。一般来说，分子力场可以看作各类型势能的总和，其数学表达式为：

$$U = U_b + U_\theta + U_\varphi + U_{nb} + U_{elc} + U_\chi \quad (2-6)$$

式中， U_b 、 U_θ 、 U_φ 、 U_{nb} 、 U_{elc} 、 U_χ 分别代表键伸缩势能、键角弯曲势能、二面角扭转势能、范德华非键结势能、库伦静电势能和离平面振动势能。对于更复杂的力场会包含其他更多的势能函数项。目前，研究人员已经开发了多种分子力场，主要包括：AMBER^[140]、CHARMM^[141]、COMPASS^[142]、CVFF^[143]、OPLS^[144]、PCFF^[145]、GROMACS^[146,147]、TraPPE^[148]等，不同分子力场的势能函数有所不同，致使它们具有不同的特点和适用范围。对于有机分子体系，常用的分子力场有 OPLS、CHARMM、COMPASS、CVFF、PCFF 等。然而对于致密油藏来说，目前尚缺少对于各分子力场适用性和准确性的系统考察，为了开展致密油的充注行为研究，首要工作是选择的合适的分子力场。

积分方法：MD 模拟通过求解体系中粒子的运动方程来获取各粒子的运动轨迹，实际上就是采用有限差分法来对二阶常微分方程进行积分。常用的算法有 Verlet 算法^[149]、“蛙跳”(leapfrog)算法^[150]、Velocity-Verlet 算法^[151]、Gear 预测-校正算法^[152]、Beeman^[153]算法和 Rahman^[138]等，不同的积分方法具有不同的效率和准确度。其中，由于 Velocity-Verlet 算法可以同时给出位置、速度和加速度，不牺牲精度，并且计算量适中，目前其应用较为广泛。

系综方法：系综是给定宏观状态下微观状态样本的集合，MD 模拟中常用到的系综有微正则 (NVE) 系综、正则 (NVT) 系综、等温等压 (NPT) 系综和等压等焓 (NPH) 系综等。Anderson^[154]于 1980 年提出了等温、等压、等温和等压三种新系综的 MD 模拟方法。另外，研究人员还开发了一些适用于 MD 模拟的新系综方法，如巨正则 (μ VT) 系综^[155]，用于相平衡计算的 Gibbs-Duhem 系综^[156]和 Gibbs 系综^[157]。由于不同体系所

需的模拟环境存在差异，实际模拟过程中需要根据模拟条件选择适用于体系的系综方法。

控温方法：模拟过程中，通常需要使温度达到预设的期望值。而体系的有效温度是由动能决定的：

$$K = \frac{\sum_{i=1}^N m_i |v_i|^2}{2} = \frac{fk_B T}{2} \quad (2-7)$$

式中， f 是体系自由度， k_B 是玻尔兹曼常数， v_i 是原子 i 的速度。

控制温度的常用方法主要有：速度标定法^[158]，Andersen 热浴^[154]，Berendsen 热浴^[159]，Gaussian 热浴^[160]，Nosé-Hoover 热浴^[161]。其中，Berendsen 热浴也称为恒温槽方法，其假设模拟体系与一个恒温槽相连，二者可通过热交换使模拟体系达到恒温；Nosé-Hoover 热浴是通过改变体系的哈密顿量来实现控温，其原理是在哈密顿量中加入一个假象项来代表一个恒温源。

控压方法：MD 模拟通常要求体系的压力保持不变，而体积可随温度的变化而改变，即进行等压模拟。常见方法有：Anderson 方法^[154]，其通过改变体系的拉格朗日量（Lagrangian）实现控压；Berendsen 方法^[159]，其基本思路与其控温方法类似，如下：

$$\mu = \left[\frac{1 + \Delta t (P - P_0) \gamma}{\Gamma} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2-8)$$

式中， γ 是可调参数， P_0 是所控制的压力，每一次的模拟迭代中，粒子坐标 x 、 y 、 z 均用 μ 相乘得到新的坐标，即可实现对压力的控制；Parrinello-Rahman 方法^[162,163]，该方法是对 Anderson 控压方法的一种扩展，其允许模拟体系的形状与体积同时发生变化，以达到与外压的平衡。

周期性边界条件：由于受到计算机硬件性能的限制，模拟中通常只能设置一定数量的分子来代表实际的宏观体系，因此导致一个问题：使用如此微小的体系来模拟宏观物质的性质显然是不合理的，体系存在不可忽略的边界效应。为了解决这一问题，构建出一个准无穷大的体系，引入了周期性边界条件^[136]。其原理在于模拟体系实际上是由元胞在各个方向上重复叠合而成，但在模拟中只需保留元胞。当一个分子离开中心元胞时，将相应的有一个相同的分子从相反的方向进入元胞，从而保证体系的粒子数目不变。

长程力和截断半径：当体系粒子间存在长程相互作用时，需要考虑对长程作用进行适当处理，常见方法有 Atom-Based、Group-Based、Ewald 以及 Cell-Multipole 等。在处理粒子间的相互作用时，通常采用“最小影像”约定，即一个粒子只与它所在元胞内的

其他粒子或其最邻近影像粒子发生相互作用。实际上,这一约定是通过满足位能截断半径 r_c 小于元胞边长 L 的一半来实现的,通常要求 L 的数值选取的足够大,以避免有限尺寸效应。

2.3 分子力场优选及验证

2.3.1 分子力场的研究现状

相关研究表明,分子动力学模拟方法能够细致刻画研究对象的物化性质^[133,134,164-168]。例如:Uddin 等人^[133,134]构建了数十种含有单组分和混合组分的烷烃体系模型,模拟计算了各体系的密度和粘度,发现模拟结果与实验值吻合良好,研究表明分子模拟可作为一种预测油藏流体物性的有力工具;Wang 和 Hou^[164]模拟了 71 种有机分子的密度,发现模拟结果与实验值的平均误差为 4.43%,表明分子动力学模拟可以准确预测物质的性质;Loya 等人^[165]模拟了正二十烷的粘度,发现模拟结果与实验数据吻合良好;Remesal 等人^[166]模拟计算了多种有机分子与水之间的界面张力,发现各体系的模拟值与实验值吻合良好;王森等人^[167]模拟计算了正庚烷的密度,发现模拟结果与实验数据的平均误差仅为 0.1694%;Ungerer 等人^[168]模拟计算了多种干酪根模型的密度,发现均与实验数据良好吻合。上述研究均证实分子动力学模拟在准确性、经济性和时效性上的优势,这也为致密油充注行为的研究奠定了技术基础。但另一方面,开展上述分子动力学模拟工作时,需要事先对模拟对象附加相应的分子力场,并且分子力场可以说是决定分子动力学模拟结果准确与否的关键,然而现有研究中采用了不同种类的分子力场(OPLS^[133,134,167]; COMPASS^[165]; CVFF^[166]; PCFF^[168]),不同分子力场的势能函数形式和力场参数必然存在区别。并且现有研究与致密油藏的实际条件相比,其温度、压力条件较低(283~333 K, 10 MPa^[133]; 293~373K, 14.5~21.16MPa^[134]; 185~373 K^[164]; 303~323 K, 0.1 MPa^[165]; 295.15 K, 0.1 MPa^[166]; 343~373 K, 18~30 MPa^[167]; 300 K, 0.1 MPa^[168])。目前,何种分子力场更适用于致密油的模拟研究尚缺乏相关的验证。

因此,本章节中,将以典型致密油组分为研究对象,基于分子动力学模拟方法考察不同分子力场在模拟组分物性特征时的准确性,优选出适用于致密油模拟的分子力场。随后,利用从头算分子动力学模拟方法,从量子化学层次考察力场的分子内成键特征,验证分子力场的可靠性。最后,针对油-水-岩石共存的情况,考察不同种类分子力场混合使用时的准确性。

2.3.2 模型建立与模拟设置

根据 1.3.3 节中的总结可知,致密油的流体性质较好,呈现低密度、低粘度的特征,且短链、分子量小的烃类物质在其组成成分中占据主导^[36,50]。根据先前研究中的报道^[125-127,169],挑选出四种典型的致密油组分,分别为正辛烷(正烷烃)、3-甲基庚烷(支链烷烃),甲基环己烷(环烷烃)和甲苯(芳香烃),作为本章节的研究对象,考察它们的物性特征。正如 2.2 节所描述的那样,分子动力学模拟的准确性取决于分子力场,不同分子力场的势能函数和力场参数有所不同,因此需要根据所研究的问题选择合适的分子力场。目前,对于有机分子体系,常见的分子力场有:OPLS 力场^[144]、CVFF 力场^[143]、COMPASS 力场^[142]和 PCFF 力场^[145]。本论文中,选取上述 4 种典型分子力场,对其准确性、可靠性进行考察,优选出适用于致密油藏温压条件下的分子力场。

首先,利用 Materials Studio (MS) 软件^[170]分别建立正辛烷、3-甲基庚烷、甲基环己烷和甲苯的分子结构。然后,利用软件中的 Amorphous Cell Construction 模块分别构建 4 种典型组分的模拟盒子(图 2-1),每种组分的模拟盒子尺寸均为 $5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$ (XYZ)。对每种组分的模型分别设置 OPLS、CVFF、COMPASS 和 PCFF 力场所对应的力场及电荷参数。模拟的可视化结果利用 VMD 软件^[171]实现,并渲染生成所需的界面构型图。

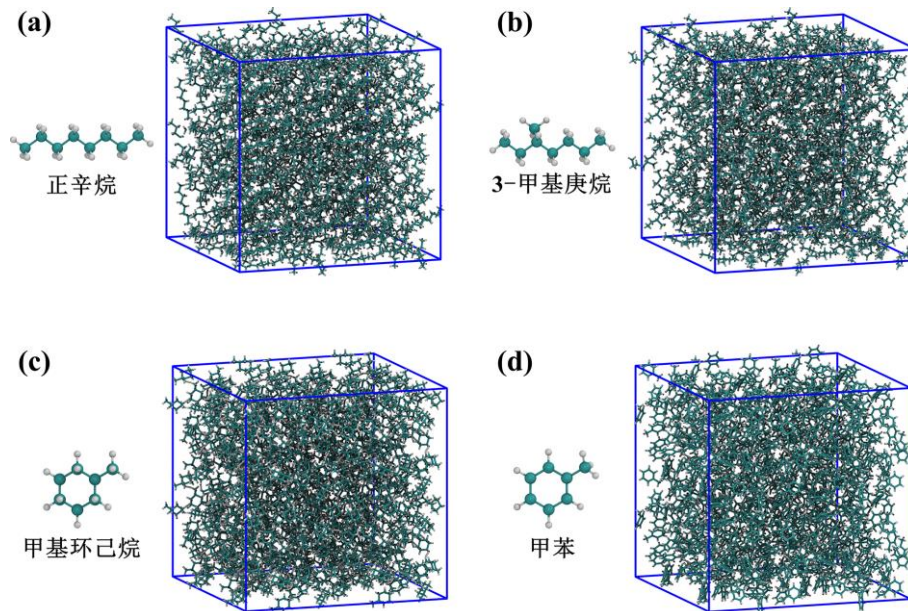


图 2-1 模拟体系: (a) 正辛烷、(b) 3-甲基庚烷、(c) 甲基环己烷、(d) 甲苯
 Fig2-1 Simulation systems: (a) N-octane; (b) 3-methylheptane; (c) Methylcyclohexane; (d) Toluene

所有的分子动力学模拟均使用 LAMMPS 软件^[172]执行。采用最速下降法(Steepest descent)优化初始构型,使体系的能量最小化。模拟时的温度和压力根据致密油藏的实

际条件进行设置，盆地温压场资料表明^[35,63]：致密油藏的地层温度分布在 313~393 K，主体温度在 353 K 左右，地层压力分布在 10~50 MPa，主体压力在 20~30 MPa。模拟时间步长为 1 fs，模拟盒子采用三维周期性边界条件，截断半径为 1.2 nm，长程静电力使用 PPPM (particle-particle particle-mesh) 方法计算。

2.3.3 密度验证

首先，考察 4 种致密油组分的密度特征，采用 AP1700 物质物性平台^[173]中提供的物性数据与模拟结果进行对比，用于验证各个分子力场的精度。AP1700 包含超过 2000 种物质的物性参数，其选取了超过 100 万个数据与美国国家标准与技术研究院 (National Institute of Standards and Technology, NIST) ^[174]发布的数据进行对比测试，其数据几乎完全吻合。作者对比了 AP1700 平台与 NIST 所发布的正辛烷和甲苯的密度及粘度数据，发现二者在不同温度、压力条件的数据完全一致，但因 NIST 未发布 3-甲基庚烷和甲基环己烷的物性数据，故本论文选择 AP1700 数据库作为 4 种致密油组分物性验证的标准。密度验证在 NPT 系综下进行 3 ns 的分子动力学模拟，前 2 ns 用于弛豫体系，后 1 ns 用于统计数据。采用 LAMMPS 软件中的空间分层方法 (ave/chunk) 计算密度，模拟盒子中每间隔 0.5 Å 为一层，每 2 ps 输出一次计算结果，统计模拟最后 1 ns 的密度平均值。

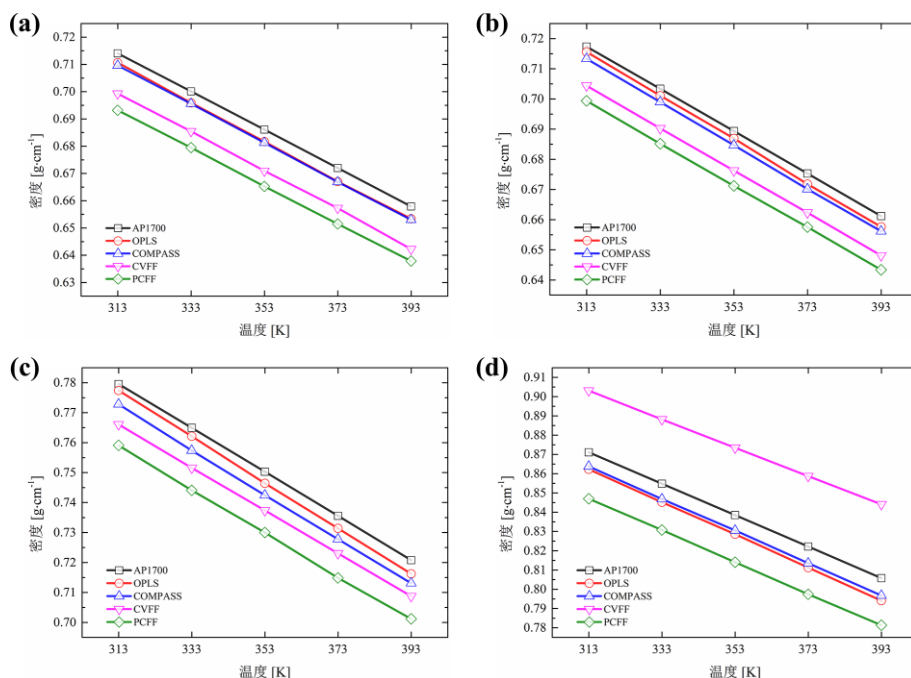


图 2-2 恒压-变温条件下的密度特征：(a) 正辛烷、(b) 3-甲基庚烷、(c) 甲基环己烷、(d) 甲苯
 Fig2-2 Density characteristics under constant pressure and varying temperature conditions: (a) N-octane; (b) 3-methylheptane; (c) Methylcyclohexane; (d) Toluene

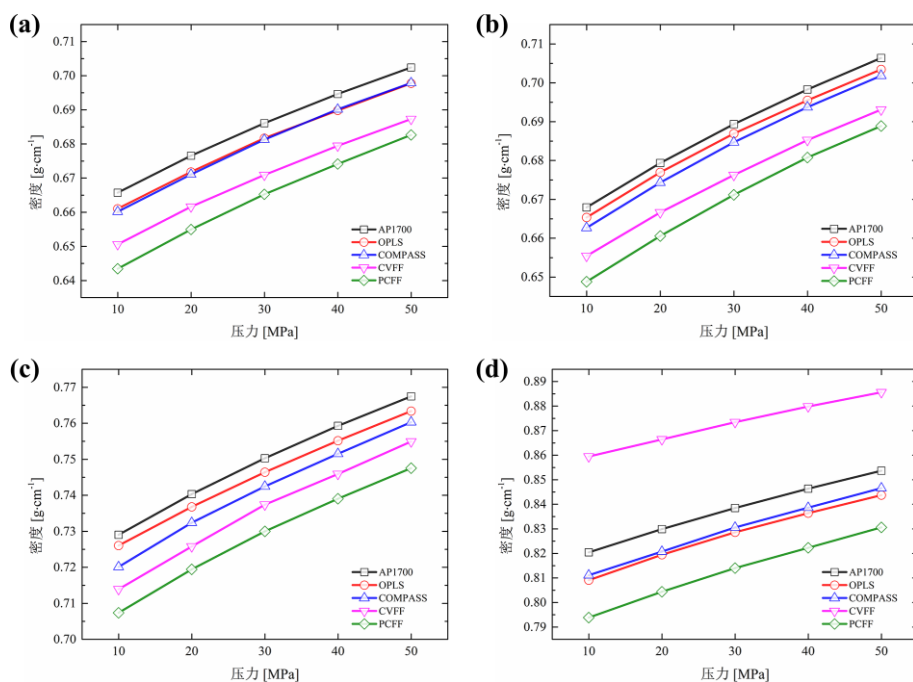


图 2-3 恒温-变压条件下的密度特征: (a) 正辛烷、(b) 3-甲基庚烷、(c) 甲基环己烷、(d) 甲苯
 Fig2-3 Density characteristics under constant temperature and varying pressure conditions: (a) N-octane; (b) 3-methylheptane; (c) Methylcyclohexane; (d) Toluene

基于致密油藏的温度和压力条件, 论文对于致密油组分的密度特征进行两种模式的考察, 分别在不同温度 (313、333、353、373、393 K) 和恒定压力 (30 MPa) 以及不同压力 (10、20、30、40、50 MPa) 和恒定温度 (353 K) 的条件下开展模拟。首先, 恒定压力和变化温度条件下, 分子动力学模拟后的密度结果如图 2-2 所示。从图 2-2 中可以看出, 不同分子力场下的密度结果均与 AP1700 物性数据呈现相同的变化趋势, 即密度随温度的升高而降低。进一步观察模拟结果可以发现, 对于 4 种致密油组分, OPLS 和 COMPASS 力场的计算结果与 AP1700 数据十分接近, 而 CVFF 和 PCFF 力场的计算结果则存在一定的偏差。恒压变温条件下, 基于模拟结果统计了 4 种组分在 4 种分子力场下的平均误差, OPLS 力场的平均误差为 0.688%, COMPASS 力场为 0.836%, CVFF 力场为 2.497%, PCFF 力场为 2.810%。

恒定温度和变化压力条件下的密度模拟结果如图 2-3 所示, 不同分子力场下的密度结果也均与 AP1700 物性变化趋势相同, 密度随压力的升高而增大。变压条件与变温条件下的密度模拟结果相似, OPLS 和 COMPASS 力场对 4 种致密油组分的模拟结果更为准确。恒温变压条件下, 统计了 4 种组分在 4 种分子力场下的平均计算误差, OPLS 力场的平均误差为 0.701%, COMPASS 力场为 0.862%, CVFF 力场为 2.530%, PCFF 力场为 2.858%。不同温度和压力条件下的密度计算结果表明, OPLS 力场与 AP1700 物性数

据间的平均误差最小，该力场能够更为准确的反映模拟对象的密度特征。但从误差值来看，COMPASS 力场与 OPLS 力场间的差异很小，因此仍需进一步优选。

2.3.4 粘度验证

进一步，考察不同分子力场下致密油组分的粘度特征。利用 LAMMPS 软件中的 Müller-Plathe 反向非平衡分子动力学方法进行粘度计算^[175]，该方法的原理是动量在模拟盒子的两个不同层中的原子之间交换，从而在体系中产生剪切速度，根据剪切速度曲线（图 2-4）获得体系中粒子的动量，基于线性拟合求解剪切速度曲线的斜率，进而计算体系的剪切粘度。本文中，沿 Z 轴方向对模拟体系施加动量交换，进行 6 ns 的分子动力学模拟，前 4 ns 用于体系驰豫，后 2 ns 用于统计计算体系的剪切速度和粘度。由于非平衡分子动力学模拟基于 NVT 系综开展，其无法直接控制体系的压力，为了保持稳定的流体状态，在构建模型时预先将各致密油组分体系的密度设置为（313、333、353、373、393 K）-30 MPa 条件下对应的密度，因此粘度验证部分只考察温度变化对原油组分粘度特征的影响，粘度验证标准仍然采用 AP1700 物质物性平台提供的数据。

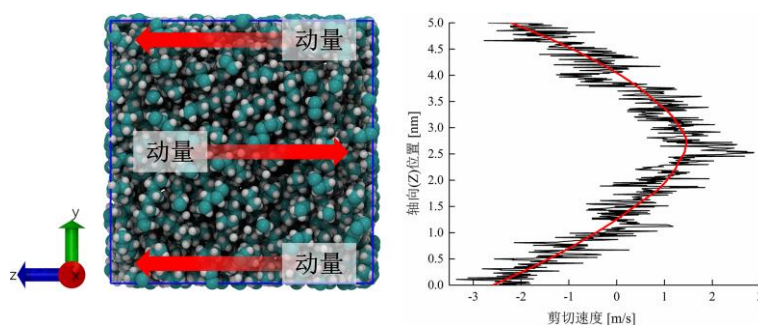


图 2-4 Müller-Plathe 反向非平衡分子动力学方法计算粘度示意

Fig2-4 Müller-Plathe non-equilibrium molecular dynamics method for calculating viscosity

分子动力学模拟的粘度结果如图 2-5 所示。相比于密度模拟，粘度模拟是在非平衡态下进行的，因此模拟结果存在一定的波动，但粘度总体上仍有随温度升高而下降的趋势。通过对比各个分子力场下的模拟结果可以发现，OPLS 力场的计算结果与 AP1700 物性数据最为接近，其余 3 种分子力场则存在较大的偏差。根据模拟结果统计了 4 种组分在 4 种分子力场下的平均误差，OPLS 力场为 9.93%，COMPASS 力场为 44.37%，CVFF 力场为 53.83%，PCFF 力场为 40.60%。粘度计算结果表明，OPLS 力场可以较为准确地反映模拟对象的粘度特征。

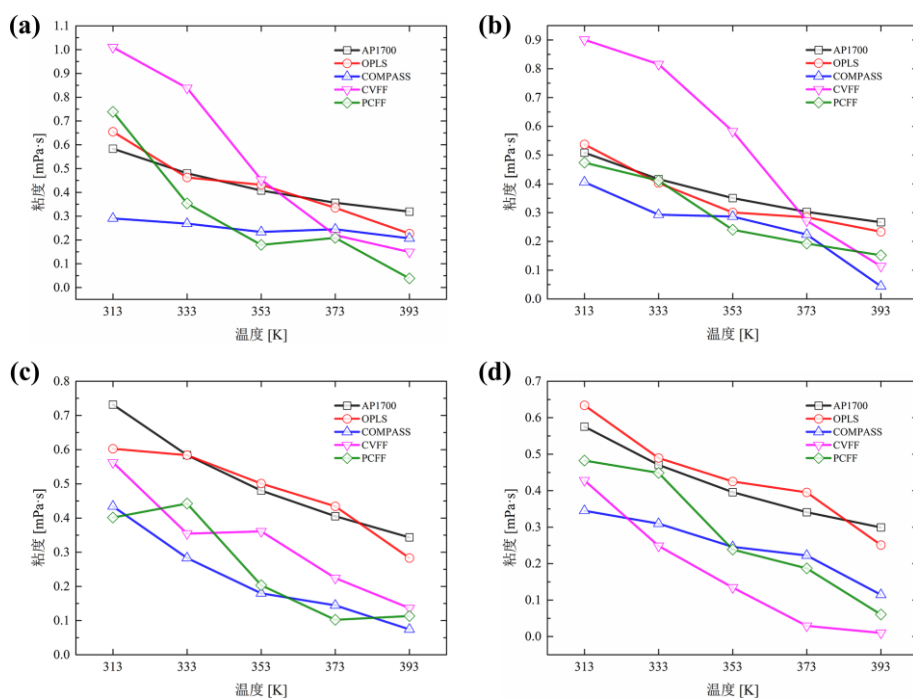


图 2-5 粘度特征: (a) 正辛烷、(b) 3-甲基庚烷、(c) 甲基环己烷、(d) 甲苯
Fig2-5 Viscosity characteristics: (a) N-octane; (b) 3-methylheptane; (c) Methylcyclohexane; (d) Toluene

通过密度和粘度两个典型物性参数的对比,可以看出 OPLS 力场的模拟结果与参考数据间的平均误差最小、吻合度最高,其不仅适用于平衡态的密度模拟,也较为适用于非平衡态的粘度模拟,并且对不同类型的致密油分子均表现出良好的适用性。基于此,OPLS 力场可以被认为是最准确反映致密油物性的分子力场。

2.3.5 基于从头算分子动力学的力场验证

根据分子力场的势能表达式,分子力场由分子间相互作用和分子内相互作用两大部分构成。分子间相互作用取决于范德华相互作用(原子间距)和静电相互作用(原子电荷),其通常是基于拟合大量实验结果而获得的,可以较为准确地被势函数表达;而分子内相互作用的精确描述同样是决定力场准确性的关键,其包括原子间的键伸缩势能(键长)、键弯曲势能(键角)和二面角扭转势能(二面角)。根据 2.3.3 和 2.3.4 节中的模拟结果,OPLS 力场在计算典型致密油组分的密度和粘度时表现理想,可能表明 OPLS 力场在模拟中所表达的分子内作用对应最优的键长、键角及二面角特征,但是对于该力场分子内相互作用表达的准确性仍需从更深层次进行验证,即从更准确的电子层次开展研究。本论文中,采用了从头算分子动力学(AIMD)模拟对 OPLS 力场分子内成键特征的准确性进行了验证。

在传统分子动力学模拟中，需要预先给模拟体系中所有原子附加力场参数，而从头算分子动力学模拟^[176]方法将密度泛函理论和分子动力学相结合，从电子系统动力学出发计算原子间相互作用势和电子系统总能量，基于电子波函数正交化产生的“虚拟力”求解原子和电子的运动方程。AIMD 方法无需预先附加力场参数，可以方便地进行分子动力学模拟，并获得准确的分子内成键信息。

本文中，利用 Materials Studio 软件中的 Dmol³ 模块进行从头算分子动力学模拟。由于直链烷烃、支链烷烃和环烷烃均属于饱和烃，其 OPLS 力场的参数是一致的，因此本论文选择正辛烷作为饱和烃的代表进行研究，同时考察了为芳香烃的甲苯。由于 AIMD 模拟的技术限制，其无法像传统 MD 模拟一样设置大量分子，此处的 AIMD 研究对象设置为 20 个分子，模拟的时间步长为 1 fs，为了更加全面地考察分子内成键特征对温度的敏感性，将模拟温度设置在 273~773 K。在 NVT 系综下进行 100 ps 的 AIMD 模拟，统计平均最后 10 ps 内正辛烷和甲苯分子内碳原子间的成键参数，并与设置 OPLS 力场进行分子动力学模拟所得出的成键参数结果进行对比。

正辛烷分子内碳原子间的成键特征如图 2-6 所示，可以发现 AIMD 和 MD 模拟所得的键长、键角和二面角均没有随温度变化而产生明显的改变，表明分子成键特征与温度条件并不敏感，其成键特征在超高温条件下仍较为稳定。进一步对比 MD 和 AIMD 的模拟结果发现，MD 模拟下的键长和键角特征与 AIMD 模拟所得的结果很接近，吻合度较高；但二者的二面角特征存在一定的偏差，其主要原因在于：AIMD 模拟时的对象个数较 MD 模拟更少，分子的直链结构相对保持较好，而 MD 模拟体系包含了数百个正辛烷分子，模拟过程中分子间存在更多的碰撞和缠绕，导致二面角的平均值有所降低。

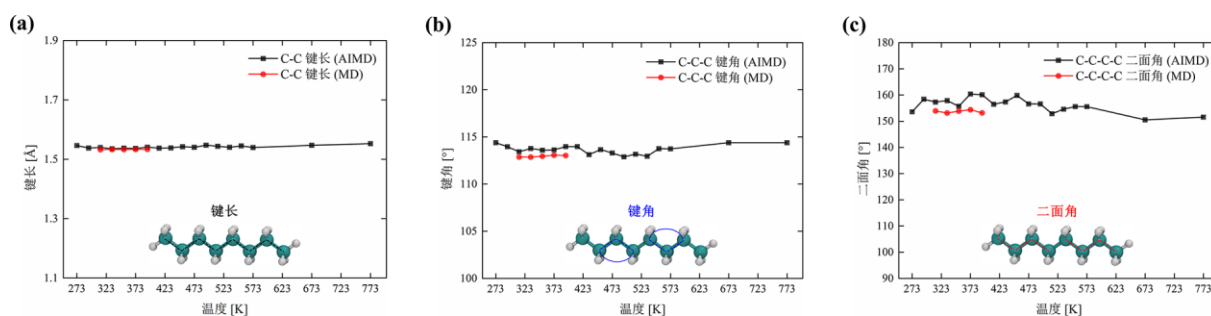


图 2-6 正辛烷分子内碳原子间的成键特征：(a) 键长；(b) 键角；(c) 二面角

Fig2-6 Bonding characteristics between carbon atoms in n-octane molecule: (a) Bond length; (b) Bond angle; (c) Dihedral angle

甲苯分子内碳原子间的成键特征见图 2-7 所示。与正辛烷分子的成键特征类似，甲苯在 AIMD 和 MD 模拟后所得的键长、键角和二面角特征也没有随温度变化产生明显

改变，并且两种模拟所得的成键特征极为接近。由图 2-7 (c) 可见，甲苯分子的二面角特征并未像正辛烷分子那样在两种模拟下产生一定的偏差，这是由于甲苯分子中的苯环结构刚性较强，相邻碳原子间只存在小幅振动，不会产生较大的扭转。

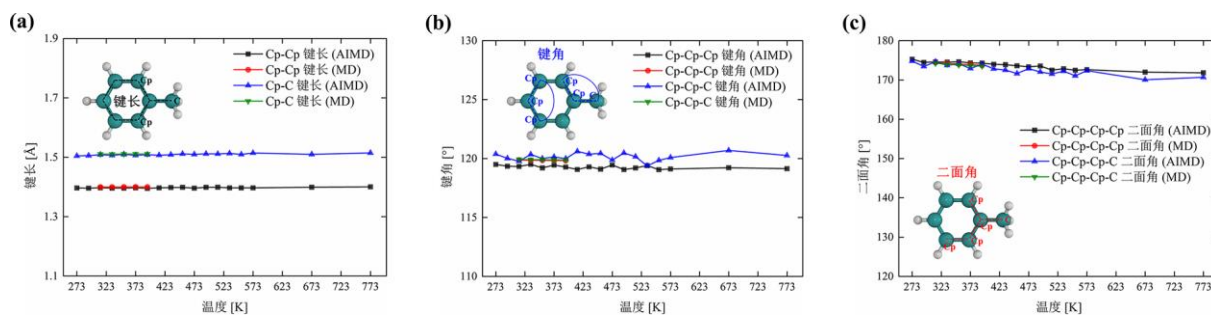


图 2-7 甲苯分子内碳原子间的成键特征：(a) 键长；(b) 键角；(c) 二面角

Fig2-7 Bonding characteristics between carbon atoms in toluene molecule: (a) Bond length; (b) Bond angle; (c) Dihedral angle

研究表明：在当前的致密油藏条件下，AIMD 与 MD 模拟所得的成键特征没有随温度变化而产生明显改变，说明分子内的成键性质对温度条件并不敏感；两种模拟所得的成键特征吻合相对较好，证实了 OPLS 力场在分子动力学模拟中具有较高的可靠性。

2.3.6 油-水-岩石体系的混合分子力场验证

致密油藏中不仅存在致密油，还存在水和纳米级孔喉系统所构成的受限空间，致密油在充注过程中必然与水和矿物基质间存在相互作用。水和岩石矿物的分子力场与 OPLS 力场间存在差别，尽管模拟中利用混合法则可以计算不同种类分子力场间的 L-J 势能，但其模拟结果的可靠性仍需验证。基于此，本论文将结合液-液相（油-水）及液-固相（油-水-矿物表面），考察不同体系的界面张力和三相接触角，验证不同种类分子力场联合使用时的准确性。

油-水界面张力计算：采用正辛烷作为典型油组分，依然对其设置 OPLS 力场的参数。水的力场模型种类较多，包含 SPC、SPCE、TIP3P、TIP4P 和 TIP5P^[177,178]，本论文采用最常用的 SPC 模型设置水的力场参数。将正辛烷和水放置在尺寸为 $4 \times 4 \times 10.6 \text{ nm}^3$ (XYZ) 的矩形模拟盒子中（图 2-8）。在 353 K 和 30 MPa 的条件下，采用 NP_nAT 系综^[169]进行 4 ns 的分子动力学模拟以弛豫体系，NP_nAT 为等压-等温-等内界面区域系综 (isobaric-isothermal-isointerface area ensemble)，其本质仍为 NPT 系综，等内界面区域表示在油相两侧设置相同大小的水相以形成界面。体系弛豫后，采用 NVT 系综进行 4 ns 的分子动力学模拟以采集计算结果。由于正辛烷和水的两侧界面平行于 X-Y 平面并

垂直于 Z 轴，因此油-水界面张力可按以下公式计算^[179]：

$$\sigma = -\frac{1}{2} \left(\frac{P_x + P_y}{2} - P_z \right) L_z \quad (2-9)$$

式中 P_a ($a = X, Y, Z$) 为压强沿各个方向的分量， L_z 为模拟盒子在 Z 轴上的长度。模拟统计出正辛烷与水之间的界面张力为 $45.6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，与实验结果 ($\approx 47 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) 较为吻合^[180]。模拟结果表明，油-水分子力场联合使用时依然保证了模拟结果的准确性。

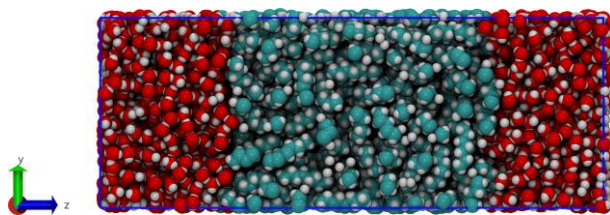


图 2-8 分子动力学模拟计算正辛烷与水之间的界面张力示意

Fig2-8 Snapshot of MD simulation to determine the IFT between n-octane and water

三相接触角计算：继续在体系中加入固体基质，考察油-水-矿物三相共存时接触角，进一步验证分子力场混合使用的准确性。基于 X 射线衍射和核磁共振矿物岩石学分析结果^[34,35]，致密储层通常由不同比例的无机矿物组成，例如石英、方解石和黏土矿物。其中，石英是占比最高的成分（典型致密油藏中石英的比例平均为 40~45%，最高可达 70%以上）^[8,25,36,39-41]，常被用来代表致密油藏的岩石矿物表面。

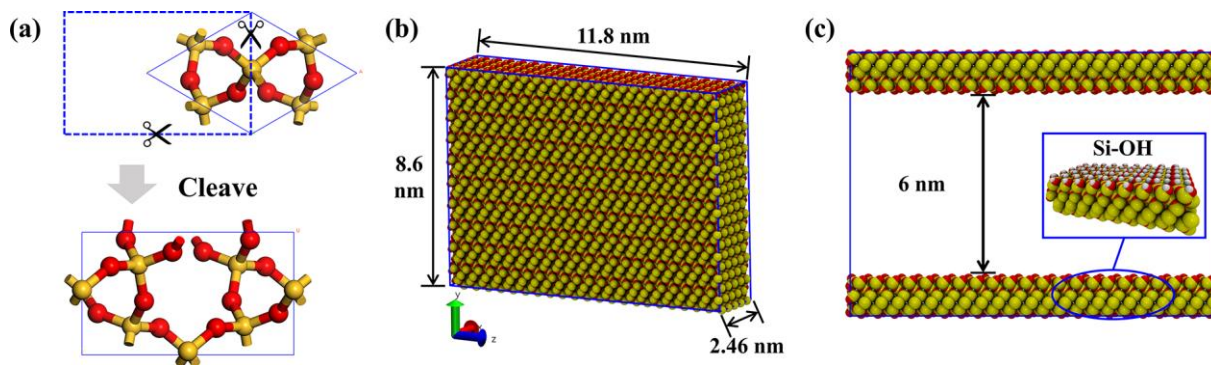


图 2-9 石英纳米孔道构建过程：(a) 晶胞裁切；(b) 晶胞扩展；(c) 修饰孔道表面

Fig2-9 The construction of quartz nano-pore: (a) Cleave cell; (b) Extend cell; (c) Surface modification

首先，构建了石英纳米孔道，其步骤为：从 Material Studio 软件数据库中导入石英的初始晶胞，由于初始晶胞为斜方，因此沿着两个垂直方向切割初始晶格以获得正交晶胞(图 2-9(a))；利用软件的 Supercell 模块扩展正交晶胞，可以得到尺寸为 $2.46 \times 8.6 \times 11.8 \text{ nm}^3$ (XYZ) 的石英超晶胞 (图 2-9 (b))；根据孔喉所需直径，沿 Y 轴方向删除超晶胞

内部的原子，而剩余的上下两层石英孔壁则会露出石英（001）的晶面，为了真实地反映断裂晶面的化学性质，采用羟基化石英表面（图 2-9（c）），表面的羟基化密度约为 7.64 nm^{-2} ，符合计算晶体化学中的相关结果（ $5.9\sim 18.8 \text{ nm}^{-2}$ ）^[181]。

构建石英纳米孔道后，将正辛烷放置在孔道内，孔道左侧填充水。其中，石英纳米孔喉采用 CLAYFF 力场，该力场已成功应用于石英-流体体系的模拟研究^[182,183]。利用毛细管上升法^[184]测定三相接触角，在 NVT 系综和 353 K 条件下进行 3 ns 的分子动力学模拟，模拟时水会逐渐渗析进入孔道（图 2-10）。利用 VMD 软件的 QuickSurf 功能识别油-水界面，界面识别示意如图 2-10 所示。三相接触角是油-水-矿物表面三相交汇处沿油水界面的切线，经测量统计后发现三相接触角分布在 $45\sim 55^\circ$ ，与实验值（ 49.9° ）^[185]较为相符。模拟结果证实了多相混合分子力场联合使用时的可靠性。

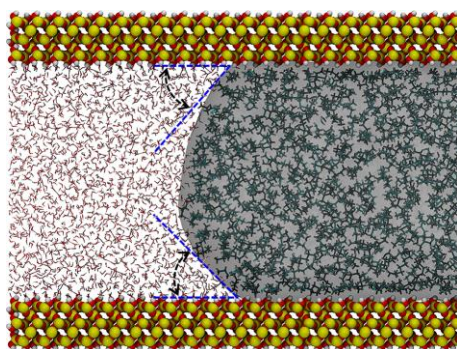


图 2-10 油-水界面和三相接触角计算

Fig2-10 Oil-water interface and three-phase contact angle calculation

2.4 本章小结

本章节中，介绍了分子动力学模拟的基本原理，考察并验证了模拟所需的分子力场。首先，选取了 4 种典型致密油组分（正辛烷、3-甲基庚烷、甲基环己烷、甲苯）并分别构建分子模拟体系。其次，选取 4 种常用于有机分子体系的分子力场（OPLS、CVFF、COMPASS、PCFF），采用分子动力学（MD）模拟方法计算了 4 种致密油组分在不同分子力场设置下的物性特征。模拟结果表明：采用 OPLS 力场模拟所得的密度和粘度结果与 AP1700 参考数据最为接近，且该力场对于不同类型的致密油分子均表现出较好的适用性，因此 OPLS 力场可以被优选为最适宜在致密油藏条件下进行模拟的分子力场。

随后，采用从头算分子动力学（AIMD）模拟与分子动力学模拟相结合的方法，研究了正辛烷和甲苯分子内碳原子间的成键特征（键长、键角及二面角），并考察了温度对两种分子成键特征的影响，验证 OPLS 力场的可靠性。对比 AIMD 和 MD 模拟结果发

现：致密油分子的成键特征对温度并不敏感；OPLS 力场设置下，MD 模拟的对应的成键特征与 AIMD 模拟结果吻合较好，证实了 OPLS 力场的可靠性。

最后，基于实际油藏条件下的多相共存现象，将油-水以及油-水-矿物结合，考察不同种类分子力场在联合使用时的准确性。模拟结果表明，油-水界面张力和油-水-矿物三相接触角均与实验结果吻合良好，证实了 OPLS 力场在与 SPC 和 CLAYFF 力场联用时依然能够准确描述研究对象的性质。

第三章 孔径尺寸对致密油充注行为的影响研究

3.1 引言

上一章节中，对模拟所需的分子力场进行了验证，保证了后续模拟结果的可靠性。本章节将主要研究致密油充注孔喉的尺寸效应。根据地质勘探经验，致密油的充注过程突破了以往人们的认识。大量研究认为，致密油藏中广泛发育的纳米级孔喉系统决定了致密油呈现当前的连续或准连续分布特征，可以说纳米孔喉是影响致密油充注的关键因素^[1,6,8,12,14,15]。储集空间大小的序列分布能够决定烃类资源的充注-聚集机制。在毫米级（孔喉直径大于 1 mm）及以上的孔喉系统中，流体能够自由流动，形成“管流”，服从静水力学规律；在微米级（孔喉直径分布在 1 μm ~ 1 mm）的孔喉系统中，毛细管压力开始限制流体的自由流动，形成“渗流”，流体流动服从达西定律，重力在该体系内的作用开始减弱；而对于纳米级（孔喉直径小于 1 μm ）的孔喉系统，流体流动受到密闭空间的强烈限制，且流体与周围介质间存在强大的界面作用与分子间相互作用力^[6,54]，导致流体的流动极其困难。受纳米孔喉网络系统的影响，传统实验研究面临诸多困难，致密油微观充注机理也尚未揭示清楚，限制了致密油的勘探开发进程。

因此，研究致密油的微观充注行为需要从两方面入手：（1）细致刻画致密油充注纳米孔喉的微观过程和动力学特征；（2）系统揭示致密油充注纳米孔喉的微观机制。目前的分子动力学模拟为分析复杂相互作用和揭示微观特性提供了便捷和直观的方法，但在分子和原子水平上，借助 MD 模拟开展相关致密油充注的研究较少，且已有的研究也存在一些缺陷，例如：致密油的充注受到显著的超压驱动，但已有的大多数模拟研究通常只会对所需驱动的流体施加一个恒定大小或恒定速度的力^[112-118,124,125]，进而考察流体流动特征，这显然有违真实的驱动模式；致密油是组成复杂的化合物（包含饱和烃、芳烃、非烃等成分），然而现有的大多数模拟研究都很少考虑致密油的成分特征，通常以单一或某几种组分来替代整体^[109,114-118,120-123,126,128,129]，这远不足以体现致密油的性质。本章节中，针对现有实验及模拟研究存在的问题，设计了一种近似真实的致密油模拟体系模型，采用拉伸分子动力学模拟方法实现致密油的超压驱动模式，研究致密油充注孔喉，阐明充注的微观动力学过程，揭示充注过程中的阻力机制，并系统分析纳米孔喉尺寸效应对致密油充注的影响机制。

3.2 模型建立与模拟设置

3.2.1 致密油模拟体系构建及验证

致密油通常为轻质油，其地面条件(293 K, 0.1 MPa)下的密度大多分布在 0.80~0.90 g/cm³。致密油成分表征结果表明（图 3-1），其饱和烃含量极高（46.45~94.38%），芳香烃和极性组分的占比分别为 4.36~21.34%和 1.26~30.82%，而沥青质的含量极低（大多小于 3%）其通常与非烃物质结合出现^[46,47,186]。因此，本论文基于典型致密油的 SARA(S: 饱和烃, A: 芳香烃, R: 非烃/胶质, A: 沥青质) 组分特征^[46,47,186]，建立了一种更接近于实际情况的致密油分子体系模型，该模型包含饱和烃，芳香烃和非烃三类组分，其质量占比约为 65%:15%:20%，由于沥青质的含量极低（通常小于 3%），该组分在本章节的工作中被忽略。所构建的致密油模拟体系包含 12 种组分，均选取于现有文献^[125,187]。为了简单起见，根据不同组分的类型，使用代号来表示每种致密油组分（S 代表饱和烃，A 代表芳香烃，N 代表非烃），各组分的分子结构如图 3-2 所示。具体参数，例如组分代号、分子数目和质量占比等如表 3-1 所示。

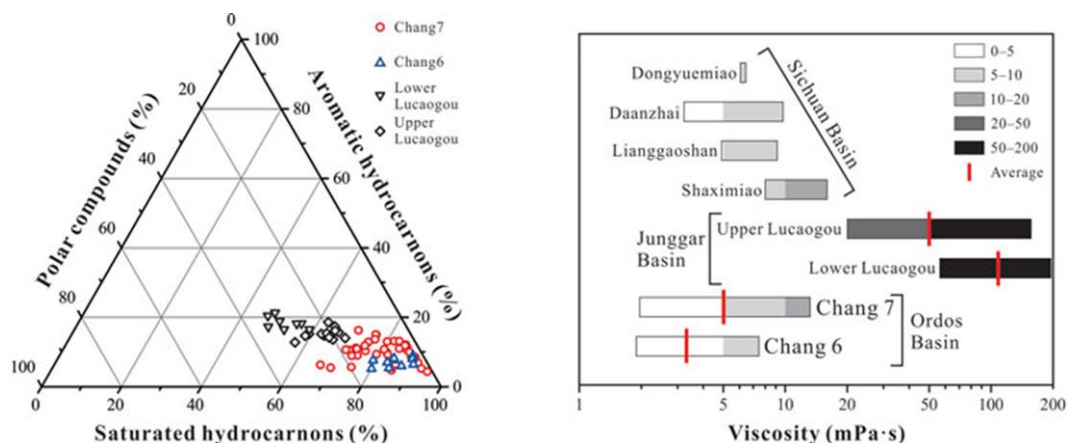


图 3-1 典型致密油的性质^[186]

Fig3-1 Properties of typical tight oil^[186]

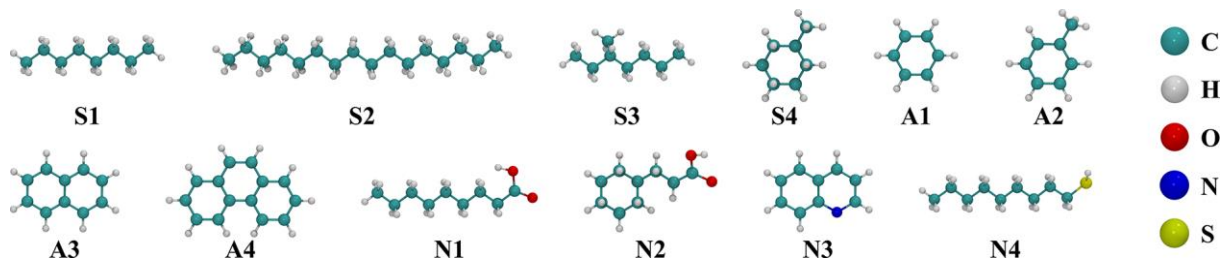


图 3-2 致密油组分的分子结构及代号

Fig3-2 Molecular structure and code of tight oil components

表 3-1 致密油组分及相关参数
Table3-1 Tight oil components and relevant parameters

组分	代号	分子式	分子数目	分子量 (MW)	总分子量	质量占比 (%)
正辛烷	S1	C ₈ H ₁₈	150	114	17100	16.21%
正十六烷	S2	C ₁₆ H ₃₄	76	226	17176	16.28%
3-甲基庚烷	S3	C ₈ H ₁₈	150	114	17100	16.21%
甲基环己烷	S4	C ₇ H ₁₄	174	98	17052	16.17%
苯	A1	C ₆ H ₆	50	78	3900	3.70%
甲苯	A2	C ₇ H ₈	42	92	3864	3.66%
萘	A3	C ₁₀ H ₈	30	128	3840	3.64%
菲	A4	C ₁₄ H ₁₀	22	178	3916	3.71%
壬酸	N1	C ₉ H ₁₈ O ₂	34	158	5372	5.09%
环烷酸	N2	C ₉ H ₁₆ O ₂	34	156	5304	5.03%
喹啉	N3	C ₉ H ₇ N	42	129	5418	5.14%
壬硫醇	N4	C ₉ H ₂₀ S	34	160	5440	5.16%

注 1: 分子数目仅对应于 6 nm 体系

此外, 对该致密油体系进行了分子动力学模拟, 以验证其合理性。将致密油组分被放置在尺寸为 $8.1 \times 8.1 \times 8.1 \text{ nm}^3$ (XYZ) 的正方形模拟盒子中 (图 3-3)。采用 NPT 系综, 在 298 K 和 0.1 MPa (地面条件) 的条件下, 进行了 10 ns 的分子动力学模拟。使用 LAMMPS 软件的空间分层法 (ave/chunk) 计算该体系的密度, 模拟盒子中每间隔 0.5 \AA 为一层, 每 2 ps 输出一次计算结果, 统计计算最后 1 ns 内的平均密度。模拟结果显示, 该致密油体系的密度为 0.84 g/cm^3 , 与典型致密油的实验数据 ($0.80 \sim 0.90 \text{ g/cm}^3$) 吻合良好。

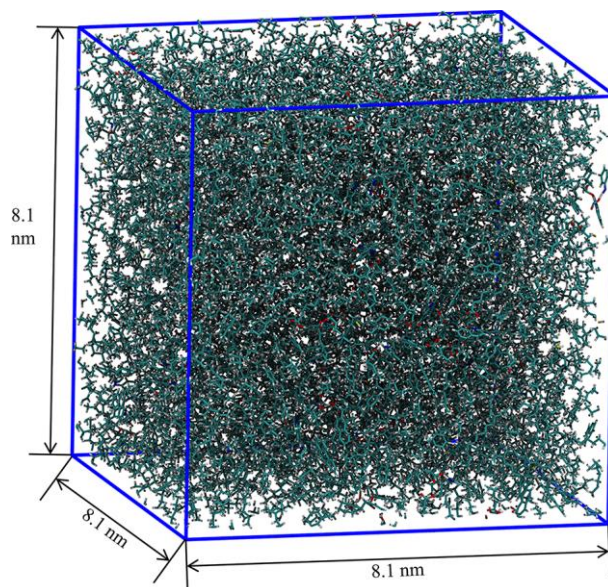


图 3-3 用于密度计算的致密油模拟体系盒子
Fig3-3 Tight oil system box for density simulation

3.2.2 孔喉及模拟体系构建

由于储层中的孔喉结构具有高度不规则性和复杂几何形状（如图 3-4 右侧所示），目前的模拟技术很难构筑真实的孔喉结构。因此，基于孔喉的定义，即岩石或土体中孔隙间相互连接的狭窄通道，本文在模拟中采用岩石片层构建一种简单化的孔喉结构（如图 3-4 左侧所示），实现孔隙空间到狭窄孔喉的孔径缩小效果，用以模拟致密油的充注。

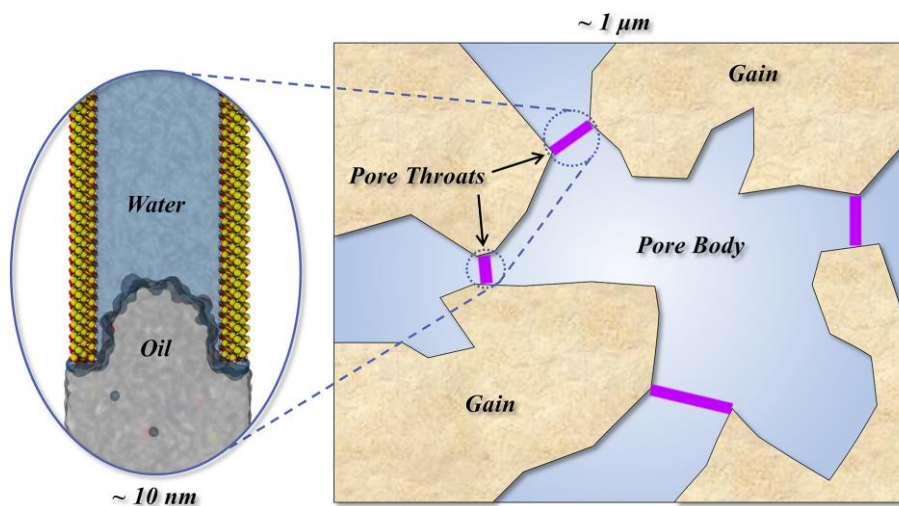


图 3-4 孔喉结构示意图
Fig3-4 Schematic diagram of pore throat structure

基于致密油藏矿物成分特征，选取石英构建纳米孔喉结构，其构建过程已在 2.3.6 节中展示，此处不再赘述。首先构建了孔喉直径为 6 nm 的体系，孔喉构建完成后，在其内部填充水，并将致密油放置于孔喉和水的左侧，孔喉结构的左右两侧即可认为是孔隙

空间（周期性边界条件延展）。为了使流体能够充注纳米孔喉，在体系的左右两侧分别放置氦薄片作为活塞，模拟中氦薄片设置为刚体，以保证施加外力后其不会产生形变。另外，为了避免周期性边界条件对模拟产生影响，分别在活塞左右两侧预留一定的真空区域（左侧 2 nm，右侧 13.5 nm）。模拟体系的初始构型如图 3-5（a）所示，模拟盒子尺寸为 $2.46 \times 8.6 \times 45 \text{ nm}^3$ （XYZ）。

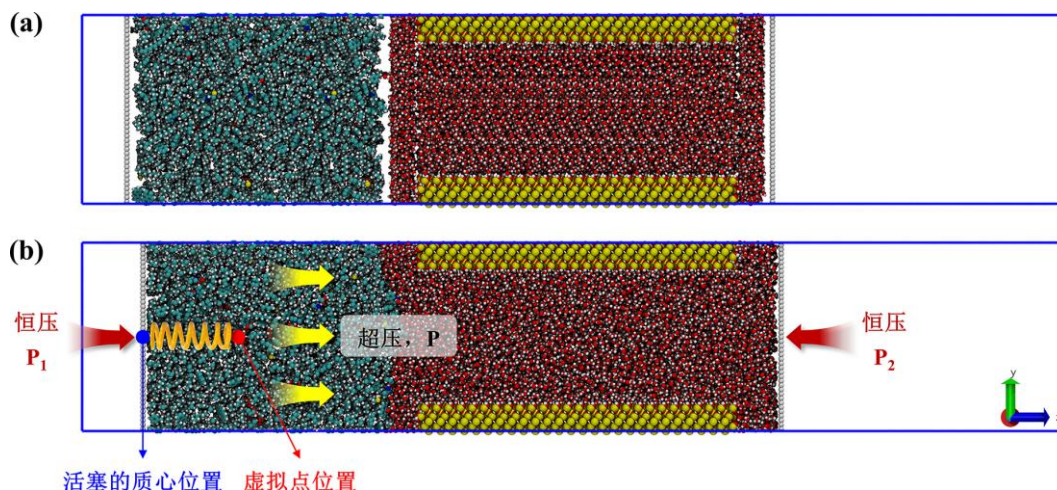


图 3-5 （a）模拟体系初始模型；（b）模拟体系平衡分子动力学构型及拉伸分子动力学模拟示意；原子颜色：碳，蓝绿色；氢，白色；氧，红色；氮，蓝色；硫，黄色；硅，明黄色

Fig3-5 (a) Snapshots of the initial system configuration; (b) Simulation configuration of equilibrium molecular dynamics (EMD) and the steered molecular dynamics (SMD) simulation; Atom color codes: C, cyan; H, white; O, red; N, blue; S, yellow; Si, bright yellow

3.2.3 模拟设置

初始模型构建完成后，对不同介质分别设置分子力场，致密油组分采用 OPLS 力场，水分子采用 SPC 模型，石英孔喉采用 CLAYFF 力场，力场参数如表 3-2 所示。所有分子动力学模拟均采用 LAMMPS 软件执行，使用 VMD 软件生成模拟的动态轨迹和构型截图。首先，采用最速下降法进行体系的能量最小化，优化初始模型。根据致密储层的实际条件，将模拟温度设置为 353 K，压力为 20 MPa（模拟中，在左右两侧活塞上设置大小相同但方向相反的恒力 P_1 和 P_2 ，以控制流体压力，其示意如图 3-5（b）所示）。随后，在 NVT 系综下（Nosé-Hoover 热浴）进行 4 ns 的平衡分子动力学（Equilibrium molecular dynamics）模拟，EMD 模拟后的最终构型如图 3-5（b）所示。模拟中采用三维周期性边界条件，截断半径为 1.2 nm，步长为 1 fs。采用伦纳德-琼斯势（Lennard-Jones 12-6）描述非键相互作用，采用库仑势描述静电相互作用，不同原子之间的 L-J 势能采用混合法则计算，采用 PPPM 算法计算长程静电力。非键相互作用表达式如下：

$$V_{non-bonded} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3-1)$$

式中 ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 是井深和碰撞直径， r_{ij} 为原子 i 和 j 间的距离， q_i 是原子 i 的电荷， $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 为真空的介电常数。

表 3-2 致密油组分及石英的力场参数

Table3-2 Force field parameters for tight oil components and quartz

原子类型	ϵ (Kcal/mol)	δ (Å)	q (e)
C (饱和烃, CH ₃ -)	0.0660	3.5000	-0.1800
C (饱和烃, -CH ₂ -)	0.0660	3.5000	-0.1200
C (饱和烃, -CH-)	0.0660	3.5000	-0.0600
H (饱和烃, C-H)	0.0300	2.5000	0.0600
C (芳香烃, =C-H)	0.0700	3.5500	-0.1150
C (芳香烃, =C-)	0.0700	3.5500	0.0000
H (芳香烃, C-H)	0.0300	2.4200	0.1150
C (石油酸, COOH)	0.1050	3.7500	0.5200
O (石油酸 -C=O)	0.2100	2.9600	-0.4400
O (石油酸, O-H)	0.1700	3.0000	-0.5300
H (石油酸, O-H)	0.0000	0.0000	0.4500
N (喹啉)	0.1700	3.2500	-0.6940
C (喹啉, C1)	0.0700	3.5500	0.4250
C (喹啉, C2)	0.0700	3.5500	-0.3590
C (喹啉, C3)	0.0700	3.5500	-0.0080
C (喹啉, C4)	0.0700	3.5500	-0.1970
C (喹啉, C5)	0.0700	3.5500	-0.1120
C (喹啉, C6)	0.0700	3.5500	-0.0700
C (喹啉, C7)	0.0700	3.5500	-0.3070
C (喹啉, C8)	0.0700	3.5500	-0.5630
C (喹啉, C9)	0.0700	3.5500	-0.0510
H (喹啉, H1)	0.0300	2.4200	0.0280

表 3-2 致密油组分及石英的力场参数 (续)
Table3-2 Force field parameters for tight oil components and quartz (continued)

原子类型	ϵ (Kcal/mol)	δ (Å)	q (e)
H (喹啉, H2)	0.0300	2.4200	0.1460
H (喹啉, H3)	0.0300	2.4200	0.1190
H (喹啉, H4)	0.0300	2.4200	0.1330
H (喹啉, H5)	0.0300	2.4200	0.1130
H (喹啉, H6)	0.0300	2.4200	0.1140
H (喹啉, H7)	0.0300	2.4200	0.1570
S (硫醇, S-H)	0.2500	3.5500	-0.3350
H (硫醇, S-H)	0.0000	0.0000	0.1550
C (硫醇, C-S)	0.0660	3.5000	0.0600
O (水)	0.1554	3.1655	-0.8200
H (水)	0.0000	0.0000	0.4100
Si (石英)	1.8405×10^{-6}	3.3020	2.1000
O (石英, -O-)	0.1554	3.1655	-1.0500
O (石英, O-H)	0.1554	3.1655	-0.9500
H (石英, O-H)	0	0	0.4250

近年来的研究表明,致密油的充注受到了显著的超压驱动^[25,188]。为了模拟致密油充注所需的地质超压模式(即驱动力从零逐渐增加并最终达到相对平衡的状态),采用拉伸分子动力学(Steered molecular dynamics)模拟方法,该方法的原理是产生一个从零开始增大的弹簧力。模拟中沿 Z 轴正方向将弹簧力施加到左侧活塞的质心上,使其在恒定压力($P_1 + P$)的基础上产生超压,拉伸分子动力学模拟示意如图 3-5 (b) 所示。拉伸分子动力学模拟的弹簧力表达式如下:

$$F = K(Z_0 + Vt) - Z_{com} \quad (3-2)$$

式中 F 是弹簧力, K 是弹簧劲度系数,其在模拟中设置为 $0.001 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$, Z_0 是左侧活塞在 Z 轴方向上的初始位置, V 是虚拟点沿 Z 轴正方向的恒定移动速度,其在模拟中为 $0.001 \text{ nm} \cdot \text{ps}^{-1}$, t 是模拟时间, Z_{COM} 是左侧活塞质心沿 Z 轴正方向的实时位置。对模拟体系执行 10 ns 的拉伸分子动力学模拟。

3.3 结果与讨论

3.3.1 致密油微观充注过程

为了阐明致密油的充注特征，需要系统分析其微观充注过程。受力是反映致密油充注行为的关键因素，首先提取了活塞上弹簧力随着模拟时间的演化。其次，统计了进入孔喉的碳原子数目随模拟时间的演化，碳原子数目的变化能够在一定程度上体现致密油的充注速率，即碳原子数目的增幅越大，油相的充注速率相对越快，两条曲线如图 3-6 (e) 中所示。为了追踪进入孔喉的碳原子，定义孔喉入口区域为 Z 轴正方向的 15.2 nm 处，统计穿越这一位置的碳原子数目，即当碳原子穿越入口时其总数目加 1，而返回入口以外时将从总数目中减 1，致密油分子的旋转或波动不会导致碳原子数目被重复计数。另外，为了更准确地描述充注过程，提取了活塞质心位置和虚拟点位置随模拟时间的演化，并计算了两位置间的距离差，如图 3-6 (f) 所示。

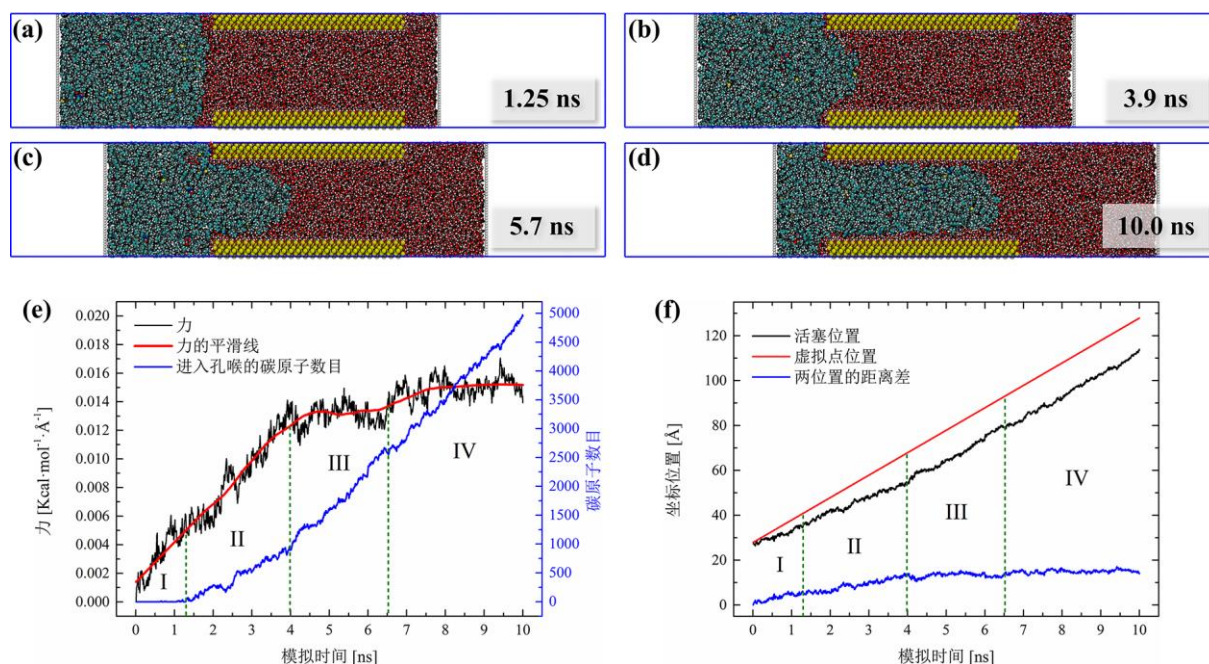


图 3-6 致密油充注纳米孔喉的动态过程：(a) 1.25 ns；(b) 3.9 ns；(c) 5.7 ns；(d) 10.0 ns；(e) 弹簧力和进入孔喉的碳原子数目随模拟时间的演化；(f) 虚拟点和活塞质心位置的变化趋势
 Fig3-6 Dynamic process of tight oil charging nano-pore throat: (a) 1.25 ns; (b) 3.9 ns; (c) 5.7 ns; (d) 10.0 ns; (e) Changes in the spring force and number of carbon atoms entering the pore throat as a function of simulation time; (f) The variation trends of the reference point position and COM position of the piston

由于外力施加后体系处于非平衡状态，受力存在一定的波动，因此将弹簧力进行平滑拟合（如图 3-6 (e) 中红线）。根据特征曲线的演化可以区分致密油的充注过程，充注过程被划分为四个阶段，如图 3-6 (e-f) 所示：阶段 I（临近阶段），致密油从初始位置

逐渐运移到孔喉左侧的入口区域（图 3-6（a）），这一阶段弹簧力迅速增大，但油相的移动很慢。同时左侧活塞与虚拟点之间的距离有所增加，表明油相在运移中需要克服一定的阻力。阶段 II 是致密油的充注阶段，油相开始注入孔喉并逐渐在孔喉入口区域形成弯液面（图 3-6（b）），弹簧力和进入孔喉的碳原子数持续增加，并最终达到转折点。此阶段中虚拟点以恒定速度运动，而活塞与虚拟点之间的距离逐渐增大，表明油相在注入孔喉时受到了明显的阻碍。随后，油相充注达到阶段 III（弛豫阶段 I），此阶段弹簧力随着模拟的进行几乎保持在一个稳定状态，进入孔喉的碳原子数呈近似线性增加的趋势，活塞与虚拟点之间的距离差也相对保持稳定，表明驱动力和阻力基本平衡，油相在孔喉内达到稳定的流动状态。此后阶段 IV 的弹簧力突然有所增大，但在短时间内再次达到了稳定状态（弛豫阶段 II），碳原子数目虽然继续增加，但增幅趋势较第三阶段有略微减弱，表明该阶段内的致密油充注又受到了一定的阻碍，但驱动力增大后又抵消了增长的阻力。

进一步，研究了孔径尺寸效应的影响，模拟了致密油充注孔喉直径为 3 nm、4 nm、8 nm、10 nm 和 15 nm 的体系，不同体系内的油相参数、初始模型和分子动力学模拟构型如表 3-3 和图 3-7 所示。

表 3-3 4/8/10/15 nm 模拟体系中致密油组分的分子数目

Table3-3 Number of molecules of tight oil component in 4/8/10/15 nm simulation system

组分	代号	分子式	分子数目				
			3 nm	4 nm	8 nm	10 nm	15 nm
正辛烷	S1	C ₈ H ₁₈	100	114	186	224	312
正十六烷	S2	C ₁₆ H ₃₄	50	58	94	112	156
3-甲基庚烷	S3	C ₈ H ₁₈	100	114	186	224	312
甲基环己烷	S4	C ₇ H ₁₄	116	132	216	260	364
苯	A1	C ₆ H ₆	34	38	62	72	104
甲苯	A2	C ₇ H ₈	28	32	52	64	88
萘	A3	C ₁₀ H ₈	20	24	36	44	64
菲	A4	C ₁₄ H ₁₀	14	16	28	32	44
壬酸	N1	C ₉ H ₁₈ O ₂	22	26	42	48	68
环烷酸	N2	C ₉ H ₁₆ O ₂	22	26	42	48	68

表 3-3 4/8/10/15 nm 模拟体系中的致密油分子数 (续)

Table3-3 Number of tight oil molecules in 4/8/10/15 nm simulation system (continued)

组分	代号	分子式	分子数目				
			3 nm	4 nm	8 nm	10 nm	15 nm
喹啉	N3	C ₉ H ₇ N	28	32	52	60	84
壬硫醇	N4	C ₉ H ₂₀ S	22	26	42	48	68

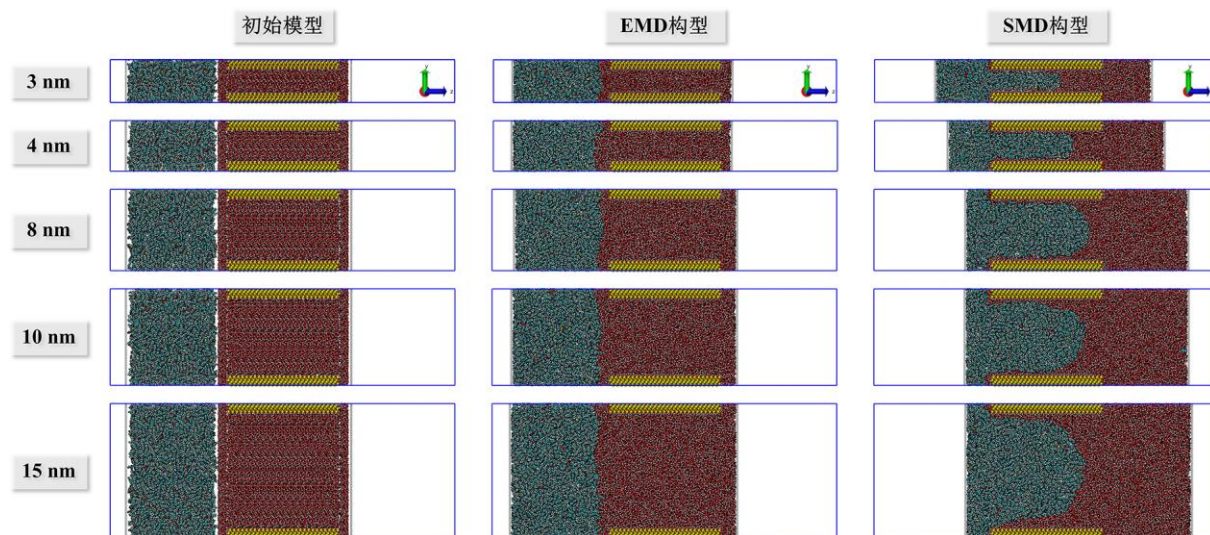


图 3-7 3/4/8/10/15 nm 模拟体系的初始模型，EMD 构型和 SMD 构型

Fig3-7 Initial model, EMD configuration and SMD configuration of 3/4/8/10/15 nm simulation system

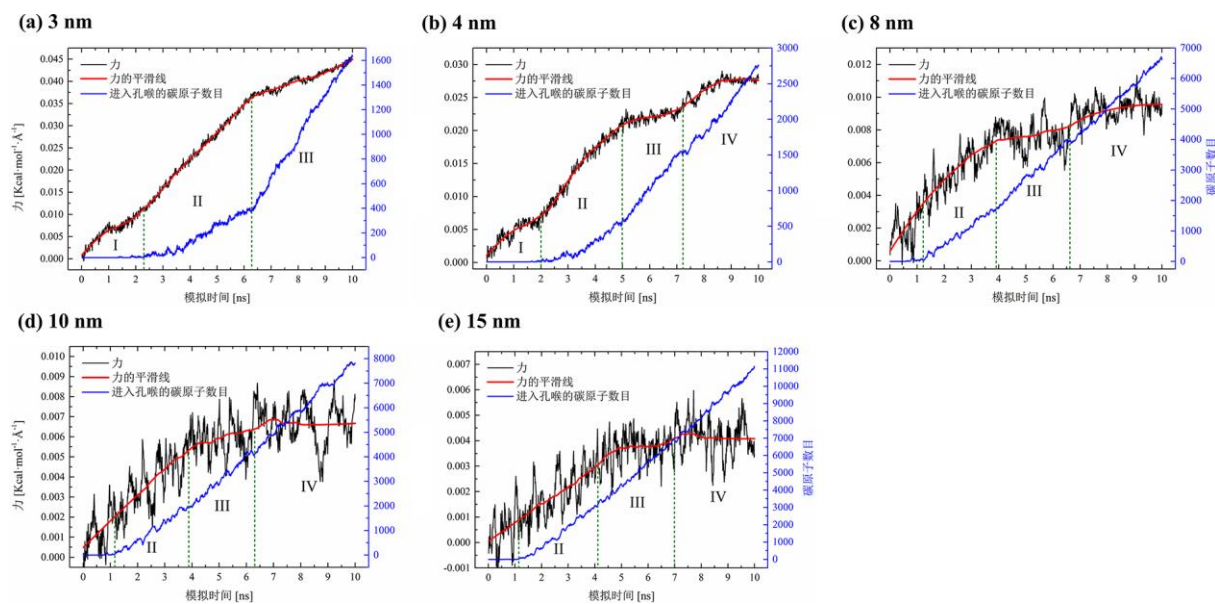


图 3-8 3/4/8/10/15 nm 体系中弹簧力随着模拟时间的演化

Fig3-8 Spring force as a function of simulation time with 3/4/8/10/15 nm systems

致密油充注不同尺寸孔喉体系的受力特征如图 3-8 所示,可以发现除 3 nm 体系外,其余体系中的充注过程和弹簧力演化趋势与 6 nm 体系是相似的,即受力先增大后达到相对平衡的状态。阶段 IV 对应的致密油充注受力逐渐减小,也符合随孔喉直径增大的预期。当油相处于最终的稳定流动阶段时(阶段 IV),此时的弹簧力即为致密油充注孔喉的临界阻力。而对于 3 nm 体系,在相同模拟时间内其弹簧力没有达到平衡状态,表明该体系需要极高的驱动力才能平衡其充注阻力,因此 3 nm 孔喉体系很难形成有效充注。

3.3.2 孔径尺寸效应的影响机制

根据 3.3.1 节中的分析,致密油在充注过程中时存在一个明显的特征,即油相在充注过程中的每个阶段都受到了明显的阻碍。为了揭示致密油充注的微观机理,对流体-固体间相互作用和微观界面效应的影响提供合理见解是至关重要的。

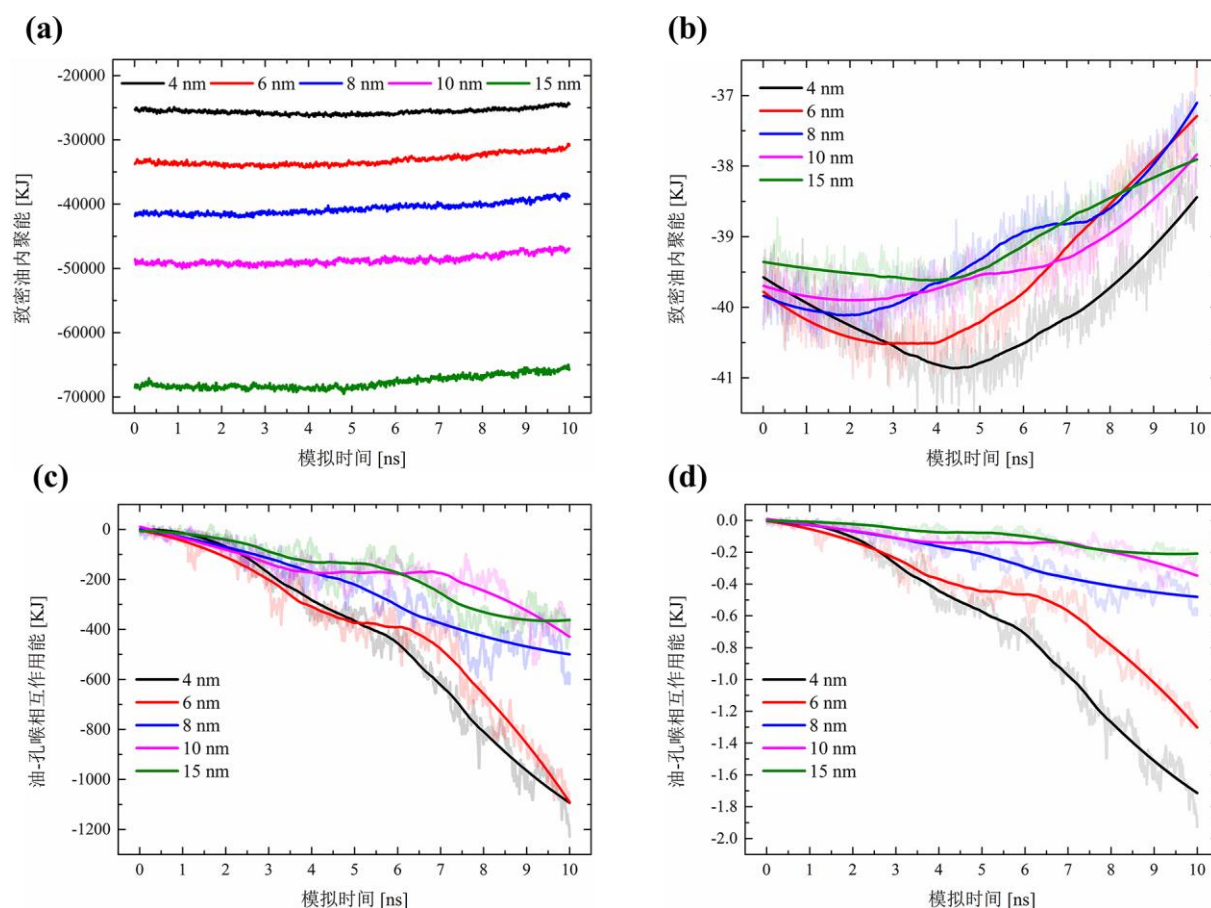


图 3-9 致密油在充注过程中的内聚能演化: (a) 总能量, KJ; (b) 平均能量, KJ; 油-孔喉相互作用能: (c) 总能量, KJ; (d) 平均能量, KJ

Fig3-9 Cohesive energy of tight oil during the charging process, E_{oil} : (a) Total energy, KJ; (b) Average energy, KJ; Interaction energy between tight oil and pore throat, $E_{oil-pore\ throat}$: (c) Total energy, KJ; (d) Average energy, KJ

分别计算了油相自身的内聚能 (E_{oil}) 和油-孔喉相互作用能 ($E_{oil-pore\ throat}$), 如图 3-9 所示。由于 3 nm 体系未能达到受力平衡状态, 因此后续不对该体系进行相关的统计。相互作用能为负值时表示能量在负方向上增加, 意味着相互作用能增强。首先, 对于致密油内聚能, 其演化趋势在总能量上并不明显 (图 3-9 (a)), 因此将各体系的总能量除以其对应的油相分子数目, 以获得不同体系的致密油内聚能平均能量 (图 3-9 (b))。可以发现, 致密油的内聚能演化与充注过程间存在一定的联系: 阶段 I 中, 由于左侧活塞的超压作用, 油相被轻微压缩产生了形变, 导致所有体系的内聚能在此过程中有所增加, 油相内聚作用所产生的抗压缩力阻碍了其自身的充注。阶段 II 时, 油相逐渐进入孔喉, 由于强大的压力导致油相被剧烈压缩, 各体系的油相内聚能进一步增加。随后, 各体系的内聚能达到一个峰值点, 表明油相达到最大形变状态。观察图 3-9 (b) 可以发现, 孔喉尺寸越小, 油相内聚能的变化幅度越大, 说明油相内聚作用在小尺寸孔喉中贡献的阻力相对更高。在阶段 III 和 IV 中, 各体系的油相内聚能逐渐减弱, 并最终都小于了体系的初始内聚能, 这表明油相充注孔喉时的内聚作用不是产生的阻力的主要因素。综上所述, 当油相临近或开始注入孔喉时, 内聚能的变化会提供一定的阻力, 但当油相在纳米孔喉内稳定流动时, 内聚作用不会对充注阻力产生明显影响。

其次, 油相与孔喉间的相互作用也会影响充注行为, 也分别统计了油-孔喉相互作用的总能量和平均能量。由图 3-9 (d) 可以看出, 由于各体系阶段 I 时几乎没有油分子进入孔喉, 因此该阶段的油-孔喉相互作用非常弱 (近乎于零); 阶段 II 至阶段 IV 中, 油相大量进入孔喉, 孔壁对油相的吸引逐渐增强, 油-孔喉相互作用增强。另外, 为了更好地表征油相与孔喉间的关系, 计算了 6 nm 孔喉体系中每种致密油组分的密度分布 (图 3-10 (a))。基于密度分布可以看出, 非烃类组分在接近孔喉表面的两侧具有明显的聚集行为。进一步提取了非烃组分在孔喉内部的分布构型图 (图 3-10 (b)), 可以发现个别的非烃分子甚至吸附在了孔喉表面上。由于吸附作用, 非烃组分的极性基团附着于孔喉表面, 而它们的饱和链或环结构会与其它饱和烃和芳香烃间存在相互作用^[189], 这将减缓油相的充注并增大充注阻力。因此, 非烃组分与孔喉表面间的强相互作用和吸附是油相充注产生第二次弛豫过程 (阶段 IV) 的一个重要原因。

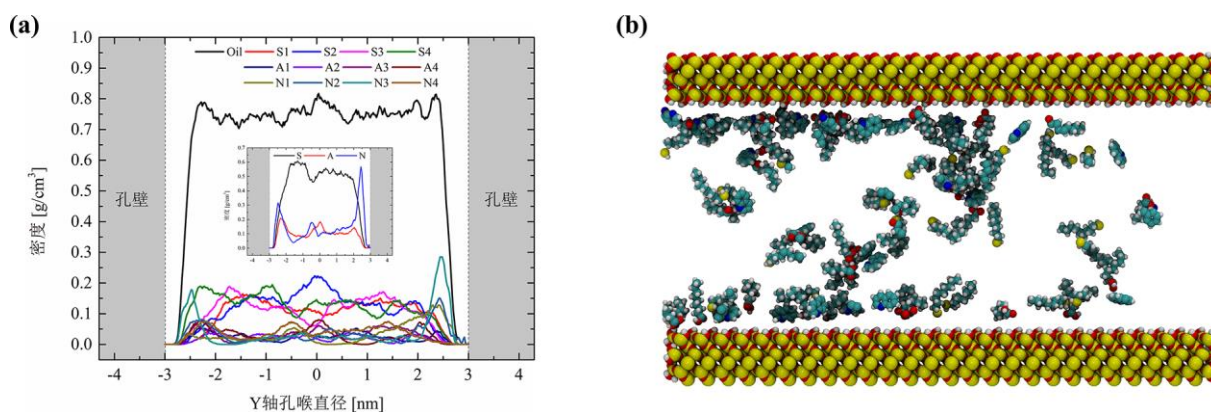


图 3-10 (a) 6 nm 孔喉体系内致密油组分的密度分布特征; (b) 6 nm 孔喉体系中的非烃组分 (N1, N2, N3, N4) 分布构型

Fig3-10 (a) Density distribution of each tight oil component in 6 nm pore throat system; (b) Distribution of non-hydrocarbon components (N1, N2, N3, N4) in 6 nm pore throat system

最后, 当油相从较为宽阔的区域注入狭窄孔喉时, 油相前端收缩的液滴直径将会产生额外的压力差, 这是由于两相不互溶流体在孔喉内形成弯液面分界线, 而分界线上两侧流体压力不对等, 这即为贾敏效应 (Jamin effect) [190,191], 该效应对油相充注起到了重要作用。由于体系中的孔喉表面为亲水性, 表面覆盖有水膜, 此时的三相接触角为零, 因此贾敏效应可以用以下方程表示:

$$\Delta P = 2\sigma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (3-3)$$

式中 ΔP 为油相进入孔喉时的压力差, σ 为油-水界面张力, R_1 和 R_2 分别为油相在孔喉外侧和内侧的半径, 贾敏效应的示意图如图3-11所示。模拟中, 孔喉外侧的油相近似于体相, R_1 可以被认为是无穷大的, 其远大于 R_2 。因此, ΔP 将为负值, 压力差朝向油相充注的相反方向, 其表现为阻碍充注的毛细管压力。

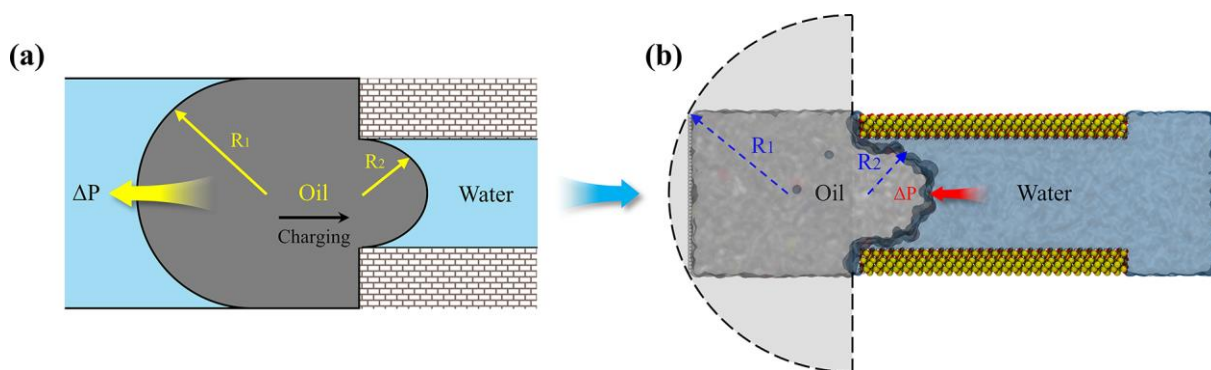


图 3-11 贾敏效应: (a) 示意图[191]; (b) 模拟中的等效原理图

Fig3-11 Jamin effect: (a) The schematic diagram[191]; (b) Equivalent schematic in the simulation

基于上述分析可知, 致密油在充注过程中主要受到孔壁相互作用力和毛细管压力的

影响，但两种阻碍作用对充注阻力的贡献尚未揭示，并且充注阻力与孔喉尺寸间存在敏感性，不同尺寸孔喉中两种阻碍作用又是如何变化的也需阐明。因此，首先对各个体系稳定流动阶段（阶段 IV）的弹簧力进行统计平均，并将弹簧力（Kcal·mol⁻¹·Å⁻¹）换算为压力（MPa），得到各体系的临界充注阻力。弹簧力-压力转化公式如下：

$$P = \frac{F \times N \times 4.184 \times 10^{13}}{S \times N_A} \quad (3-4)$$

式中 F 是弹簧力（Kcal·mol⁻¹·Å⁻¹）， N 是活塞（氦薄片）中的原子数目， S 是活塞的面积（m²）， N_A 是阿伏加德罗常数，各体系充注阻力的压力换算结果如表 3-4 所示。

表 3-4 临界充注阻力换算
Table3-4 Conversion of threshold charging resistance

孔喉尺寸 (nm)	平均弹簧力 (Kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻¹)	活塞原子数目	活塞面积 (m ²)	临界充注阻力 (MPa)
4	0.02769	396	1408×10 ⁻²⁰	54.13
6	0.01499	516	1848×10 ⁻²⁰	29.09
8	0.00932	636	2288×10 ⁻²⁰	17.99
10	0.00670	756	2728×10 ⁻²⁰	12.91
15	0.00416	1056	3828×10 ⁻²⁰	7.98

首先，对于毛细管压力，其可以通过经典 Young-Laplace 方程（杨氏方程）计算得到，杨氏方程的表达式如下：

$$P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (3-5)$$

式中， P 为毛细管压力， σ 为油-水界面张力， θ 为三相接触角， r 为毛细管半径。通过分子动力学模拟方法分别计算了油-水界面张力和三相接触角（图 3-12）。界面张力计算：将油相和水相放置在尺寸为 4.5×8.4×17.2 nm³（XYZ）的矩形模拟盒子中，在 353 K 和 20 MPa 的条件下，采用 NP_nAT 系综进行 6 ns 的模拟以弛豫体系，随后采用 NVT 系综进行 6 ns 的模拟以采集数据。三相接触角计算：将油相和水相放置于石英表面上，模拟盒子尺寸为 2.46×20.0×16.2 nm³（XYZ），采用 NVT 系综在 353 K 条件下进行 4 ns 的模拟，通过 VMD 的 QuickSurf 功能确定油-水界面，并在模拟最后 1 ns 内每隔 0.1 ns 测量一次接触角，统计接触的平均值；另外，为了维持体系压力，在水相顶部预先放置一块刚性活塞并施加垂直于表面的大小为 20 MPa 的恒定压力。

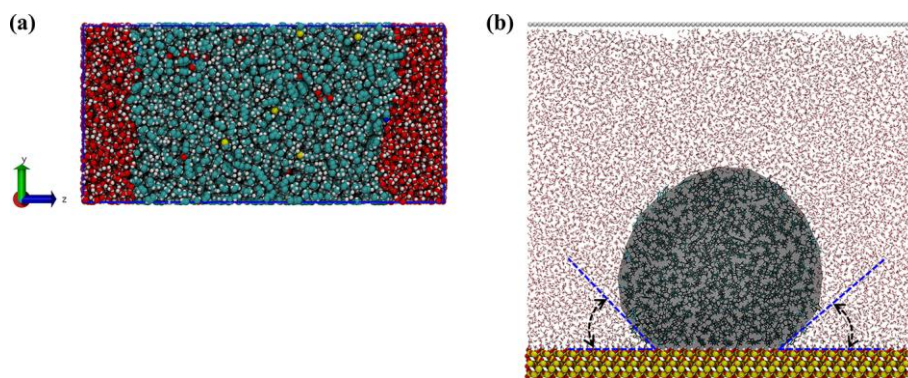


图 3-12 (a) 油-水界面张力计算示意; (b) 三相接触角计算示意

Fig3-12 (a) Schematic of oil-water interfacial tension calculation; (b) Schematic of contact angle calculation

油-水界面张力和三相接触角的模拟计算结果分别为 $33.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 43° ，将界面张力、接触角和孔喉半径数据代入杨氏方程，计算得到不同孔喉尺寸对应的毛细管压力。随后，将分子动力学模拟所得的压力结果与杨氏方程计算结果对比，如图 3-13 中的黑线与红线所示。

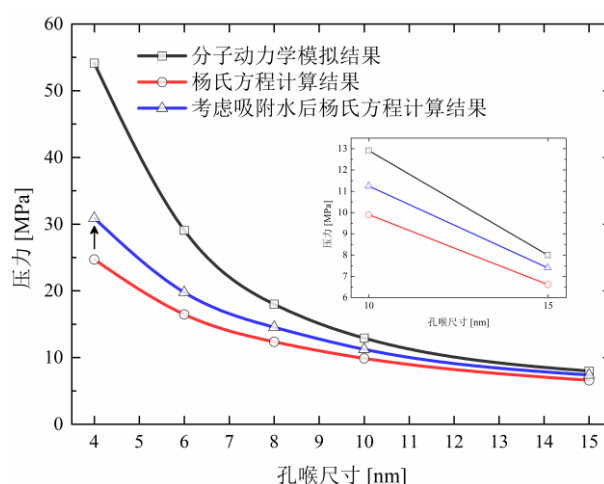


图 3-13 不同计算方法下所得压力与孔喉直径间的关系

Fig3-13 The pressure vs. pore throat diameter obtained through different calculation methods

观察图 3-13 可以发现，杨氏方程计算的毛细管压力与分子动力学模拟所得结果的变化趋势是一致的，但二者间存在较大差异，模拟结果远大于杨氏方程计算结果，并且孔喉尺寸越小，二者间的偏差越大。众所周知，杨氏方程并没有考虑吸附等作用的影响，纳米尺度下如果忽略这些作用，必然会导致毛细管压力计算结果出现偏差。根据杨氏方程的表达式，本文将从纳米孔喉尺寸、油-水界面张力和三相接触角方面揭示产生这种偏差的原因，并修正杨氏方程计算结果。

首先，羟基化石英表面是具有亲水性的，这将导致各个体系的孔喉壁面上存在有残

余吸附水。因此当吸附水占据了部分孔喉空间时，孔喉的有效直径将有所减少。统计了油相注入不同尺寸体系后的吸附水密度分布特征，其计算过程如下：沿 Y 轴每隔 0.05 nm 计算一次水的密度，为了得到相对稳定的密度分布，将统计区间设置为孔喉的前半部分（即孔喉的 16~21 nm 范围），并在模拟的最后 2 ns 内进行统计平均。水密度分布计算示意如图 3-14 (a) 所示，各体系的水密度分布特征如图 3-14 (b) 所示。

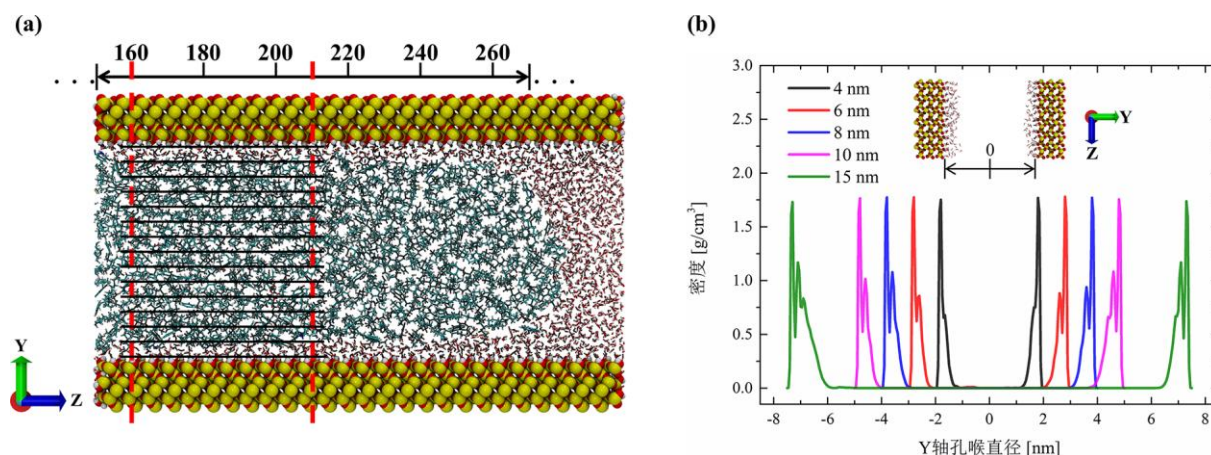


图 3-14 (a) 吸附水密度分布计算示意；(b) 水在不同体系内的沿 Y 轴的密度分布
 Fig3-14 (a) Schematic diagram of calculation of the density distribution of adsorbed water; (b) The density distribution of water along the Y axis in different systems

结合各体系的动态构型图（图 3-6，图 3-7）和水密度分布图（图 3-14 (b)）观察可以发现，孔喉中的吸附水确实减小了孔喉直径。根据杨氏方程，孔喉直径的缩减将导致毛细管压力增大。因此，如果将吸附水厚度对孔喉直径的影响考虑到杨氏方程的计算中，其结果应当更加接近于分子动力学模拟的充注阻力结果。

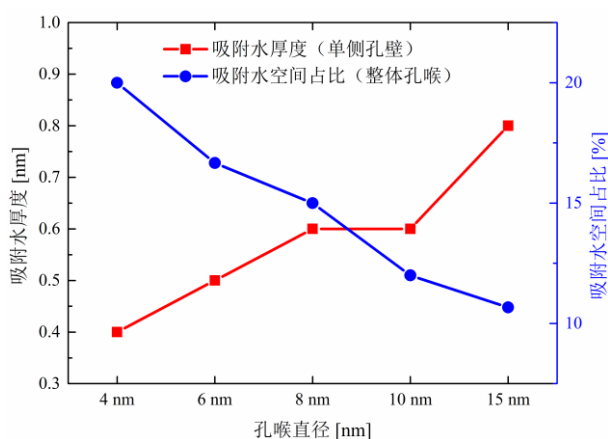


图 3-15 吸附水与孔喉尺寸间的关系
 Fig3-15 The relationship between adsorbed water and the pore throat size

随后，统计了各个体系的吸附水厚度（图 3-15 中的红色线），以及吸附水占据孔喉

空间的比例（图 3-15 中的蓝色线）。吸附水厚度基于水密度分布曲线获得，当水的密度低于其体相密度（ 0.98 g/cm^3 ）的 0.5 倍时^[192]，则认为当前是油-水界面的分隔区域。由图 3-15 可以看出，随着孔喉尺寸的增大，吸附水占据孔喉空间的比例逐渐减小，即吸附水对孔喉有效直径的影响减弱。这从侧面解释了为何在更小尺寸的孔喉体系（如 4 nm）中，杨氏方程计算结果与模拟结果之间的差异更大。但另一方面，吸附水的厚度随孔喉尺寸增加呈现增大的趋势。根据吸附水的密度分布（图 3-14 (b)）特征可知，4 nm 孔隙体系内仅存在单层吸附水，而其余孔喉体系则存在双层吸附水。对于 4 nm 的体系来说，为了保证油相在注入孔喉时具有足够的形变空间，除了吸附十分稳定的第一层吸附水外，其余的水则几乎全部被驱替掉了。而在相对大尺寸的孔喉（6-15 nm）体系中，油相具有足够的形变空间，即使第二层吸附水与石英表面间的相互作用较弱，也不会被完整驱替掉。另外，大尺寸孔喉中的体相水与第二层吸附水之间也存在一定的相互作用，从而影响了第二层吸附水的吸附稳定性，其扩散能力有所增强，这也导致了水层相对有所增厚。

基于上述分析，将各个孔喉体系的有效直径重新代入杨式方程中进行计算，修正了毛细管压力计算结果。重新计算所得的结果如图 3-13 的蓝色曲线和表 3-5 中所示。明显地，重新计算的毛细管压力更加接近于分子动力学模拟的充注阻力，特别是对于 10 nm 和 15 nm 体系。然而，对于更小尺寸的孔喉体系，修正后的结果仍然与模拟结果存在较大差异。

表 3-5 修正毛细管压力
Table3-5 Correction of capillary pressure calculation

孔喉尺寸 (nm)	分子动力学模拟 临界充注阻力 (MPa)	杨氏方程计算毛细管 压力 (MPa)	杨氏方程计算毛细管压力 基于吸附水厚度修正 (MPa)
4	54.13	24.71	30.89
6	29.09	16.47	19.77
8	17.99	12.36	14.54
10	12.91	9.88	11.23
15	7.98	6.59	7.38

进一步，考虑了油-水界面张力的影响。先前，Sedghi 等人^[125]研究了方解石纳米孔道内的油-水界面张力情况，发现方解石表面的吸附水分子具有强烈的有序度，而这在一定呈上削弱了油-水间的相互作用，导致油-水界面所有张力增加。本文的模拟中，石英

表面上也存在吸附水层。因此，计算了各个体系的吸附水分子有序度，其计算原理如下：统计水分子中两个氢原子之间和氧原子的质心，将两个质心组合起来形成一个向量，并将该向量投影到孔喉壁面对应的平面上（X-Z 面），计算向量和平面间的夹角，计算示意如图 3-16（a）中所示，为了得到相对稳定的结果，将统计区间设置为孔喉的前半部分，并在模拟的最后 2 ns 内进行统计平均。

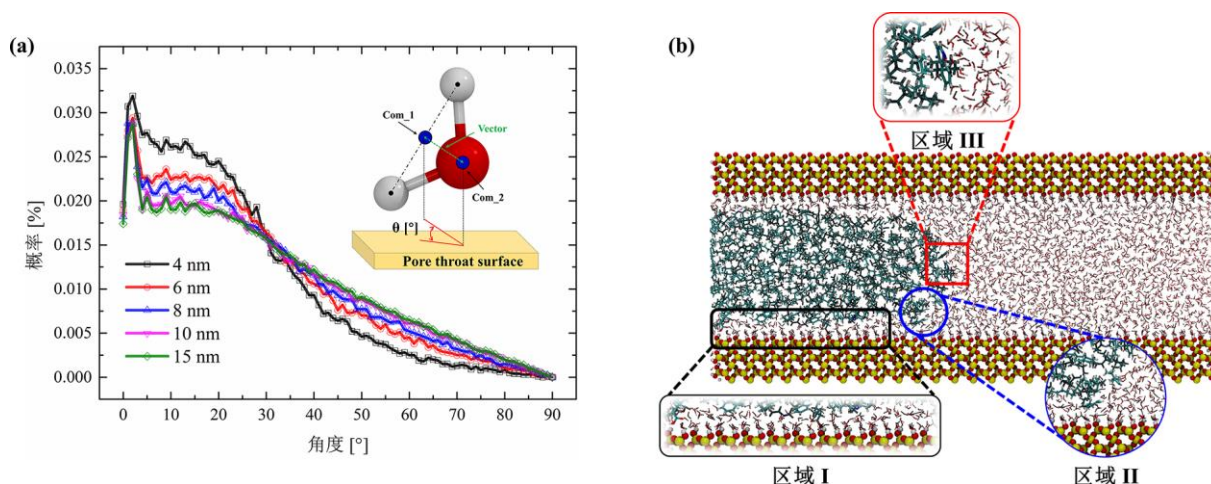


图 3-16 (a) 水分子与孔喉壁面间夹角的分布概率；(b) 纳米孔喉内的油-水界面特征
 Fig3-16 (a) The distribution probability of the angle between the water molecules and the pore throat surface; (b) Characteristics of oil-water interface in nano-pore throat

由图 3-16（a）可以看出，石英表面的吸附水分子分布具有较强有序度（水分子夹角大多分布在 0~30°），这一情况在 4 nm 体系中尤为明显。另外，吸附水分子的有序度随孔喉尺寸的减小而增大。对于油相和吸附水之间的界面张力，可以根据界面张力的定义来分析，即当两种不同的相（如气-液、液-液、气-固和液-固）相互接触时，界面上的分子会出现力的不平衡，这种多余的能量即为界面自由能。界面张力会受到界面自由能的影响，界面自由能越高，界面张力越大。如图 3-16（b）所示，孔喉体系内的油-水界面大致存在 3 个区域：吸附水-油界面（区域 I）、弯液面下端区域（区域 II）和弯液面顶端区域（区域 III）。对于区域 I，孔喉壁面上的吸附水分子有序度较强，并且这些吸附水分子具有类似固体的特性，这将极大地增强油水间的界面自由能，导致界面张力增大。区域 II 中，由于水在孔喉壁面上具有多层吸附特征，因此被吸附的水将通过强氢键作用诱导相邻的体相水。与区域 I 相比，这一区域内的水分子有序度将有所降低，油-水界面张力的增幅也会减小。由于吸附水仅对其周围相邻的水产生影响，因此随着孔径的增大，区域 III 中的水分子近似于体相水的状态，其油-水界面张力近似于体相油-水界面张力。总体而言，吸附水增强了油-水间的界面自由能，导致油-水界面张力增大，这与 de

Almeida 等人^[126]的研究结果是一致的；并且吸附水的有序度越强，油-水间的界面张力增幅就越大。如果将增大的油-水界面张力引入杨氏方程中，其计算的毛细管压力将会进一步接近分子动力学模拟的充注阻力。此外，油-水界面张力对小尺寸孔喉（4/6 nm）的结果影响很大，这对于小尺寸孔喉的计算偏差将会得到更大程度的补偿。

最后，对于三相接触角来说，由于各个体系中均存在吸附水，油相与孔喉壁面间的接触不足，并没有形成本质上的三相接触，因此接触角在当前体系内并不会对毛细管压力产生实质影响。

因此，对于小尺寸孔喉体系（4/6 nm），若经过孔喉半径和油-水界面张力修正，其毛细管压力可以达到充注阻力占比的 60%以上，而大尺寸体系甚至能够达到 90%及以上，但这也表明毛细管压力的影响程度随孔喉直径的减小而减小。根据前文的分析，剩余的充注阻力则会主要由孔壁与油相间的相互作用提供，油-孔喉相互作用取决于两相间的非键相互作用，而非键相互作用与原子间的距离和截断半径的设置相关。因此，小尺寸孔喉体系内的油-孔喉相互作用显然会更高，大尺寸孔喉体系由于孔壁的间距较远，其对油相的作用明显减弱，这也符合从能量角度得到的结果（图 3-9（c-d））。

综上所述，致密油充注阻力受孔径尺寸效应的控制显著。当孔径尺寸在 10 nm 以上时，充注阻力绝大部分由毛细管压力贡献，在提供准确孔喉半径和油-水界面张力的前提下，杨氏方程依然可以较为准确地预测这一纳米尺度下的充注阻力。而对于孔径尺寸在 10 nm 以下的体系，单纯修正杨氏方程不能完全满足对充注阻力的预测，油-孔喉相互作用无法被忽略。因此，对于不同尺度的纳米孔喉体系，在进一步的勘探开发中可依据其阻力机制设计相应的策略。

3.4 本章小结

本章利用分子动力学模拟方法，研究了孔径尺寸对致密油充注行为的影响。建立了更接近于真实情况的致密油分子体系模型并验证了其合理性。采用拉伸分子动力学模拟方法，研究了致密油充注 3/4/6/8/10/15 nm 孔喉体系的微观过程，通过系统分析充注时受力特征，将充注过程划分为四个阶段，并阐明了充注过程中的阻力机制，模拟结果表明，油-孔相互作用和毛细管压力是阻碍致密油充注的关键。进一步地，揭示了孔径尺寸效应的影响机制。孔径在 3 nm 和 10 nm 时体现出较为明显的临界特性：当孔径小于等于 3 nm 时，驱动力无法平衡充注阻力，致密油难以达到稳定充注状态；当孔径大于 10 nm 时，致密油充注阻力主要由毛细管压力提供，小于 10 nm 时则由毛细管压力与油-孔

相互作用力协同提供，并且油-孔相互作用的贡献度会随孔径尺寸的减小而显著增大。另外，对于毛细管压力，在修正孔喉半径和油-水界面张力的条件下，经典杨氏方程可以在 10 nm 以上的孔喉中较为准确地预测毛细管压力。这一部分的研究目的在于深入理解纳米尺度下的流体充注行为，以期对致密油勘探开发提供一定的见解。

第四章 矿物类型对致密油充注行为的影响研究

4.1 引言

上一章节中，讨论分析了致密油充注的孔径尺寸效应。然而实际致密油藏中，储集层的复杂性不仅局限于广泛发育的纳米级孔喉网络系统，矿物成分差异所引起的非均质性特征也为致密油的充注带来了不确定性。岩石矿物学分析表明，除了砂岩类型外，致密储集层中还含有碳酸盐岩和各类黏土矿物等成分。

研究表明，储集层矿物成分对油气藏流体的吸附特性、润湿行为等产生了影响。Xiong 等人^[193]采用分子动力学模拟方法研究了甲烷在石英、黏土矿物(蒙脱石、伊利石、高岭石)和有机孔隙内的吸附，得出吸附强度为有机孔隙>黏土矿物>石英的顺序。Chang 等人^[194]利用分子动力模拟研究了油-水在石英、方解石、石膏和石墨烯表面上的润湿性，发现矿物的固有润湿性遵循石膏>方解石>石英>石墨烯的顺序。Mohammed 等人^[195]采用分子动力模拟方法研究了水在石英、方解石和伊利石表面的润湿性，发现亲水性顺序为石英>方解石>伊利石。Zhang 等人^[196]模拟研究了正辛烷在石英、黏土矿物和石墨烯孔隙内的扩散，发现油相的扩散性在石墨烯、石英和黏土矿物中依次降低。此外，Li 等人^[197]利用石英晶体微天平研究了原油在石英、方解石和高岭石表面上的脱附，结果表明，油组分与矿物间的亲和力存在方解石>高岭石>石英的顺序。先期工作大多是在静态环境下开展致密油藏评价研究，而非均质矿物条件下的致密油充注研究却鲜有报道。因此，进一步探究矿物类型对致密油充注行为的影响，对于致密油勘探评价和后续开发具有指导意义。

本章节中，采用分子动力学模拟方法，研究致密油充注不同矿物类型（石英、方解石、高岭石（001）、高岭石（00-1））的纳米孔喉。考察矿物类型对致密油充注过程和充注特征的影响，揭示矿物非均质性对致密油充注行为产生差异的微观机理，并为致密油成藏提供分子尺度上的见解。最后，将盆地超压特征与致密油充注阻力相结合，探讨、预测致密油的充注孔喉下限，为致密油藏勘探提供新启示。

4.2 模型建立与模拟方法

4.2.1 不同矿物类型孔喉的构建

致密储层主要含有致密砂岩、致密碳酸盐岩和页岩成分，基于 X 射线衍射和核磁共

振矿物学分析结果^[32-35]，同时考虑致密油藏中常见的矿物成分，分别构建了石英、方解石、高岭石（001）和高岭石（00-1）纳米孔喉，孔喉尺寸为6 nm。首先，石英纳米孔喉的构建如 2.3.6 节中所示，此处不再赘述，其构建过程如图 4-1（a）中所示，尺寸为 2.46×8.6×14.65 nm³（XYZ）。其次，方解石是菱面体晶型的碳酸钙（CaCO₃），以其为主要成分的碳酸盐岩型油藏占据了世界石油半数以上的储量。方解石为三方晶系，从 Material Studio 软件数据库中导入方解石初始晶胞，随后裁切出方解石（104）晶面，这是由于实验证实该晶面在方解石各个晶面中的状态最为稳定^[198]。扩展新晶胞和再次裁切后，得到尺寸为 2.46×8.7×14.75 nm³（XYZ）的方解石纳米孔喉（图 4-1（b））。最后，高岭石（Al₂Si₂O₅(OH)₄）是含量最为丰富的黏土矿物成分，其结构由 1:1 的硅-氧四面体和铝-氧八面体构成^[199]。四面体（001）和八面体（00-1）所对应的表面具有不同的化学性质，先期模拟研究发现两种表面分别具有亲水性和疏水性^[200,201]。因此，本章节中分别构建了两种高岭石表面，从 Material Studio 软件数据库中导入高岭石初始晶胞，随后分别裁切出高岭石（001）和高岭石（00-1）晶面，并通过进一步的扩展和裁切获得孔喉结构，其尺寸为 2.57×8.6×14.8 nm³（XYZ），如图 4-1（c）中所示。石英采用 CLAYFF 力场，其力场参数如表 3-2 中所示，不再赘述。方解石采用 Wang 等人^[202]提供的力场参数，高岭石也采用 CLAYFF 力场^[203]，两种矿物的力场参数如表 4-1 中所示。

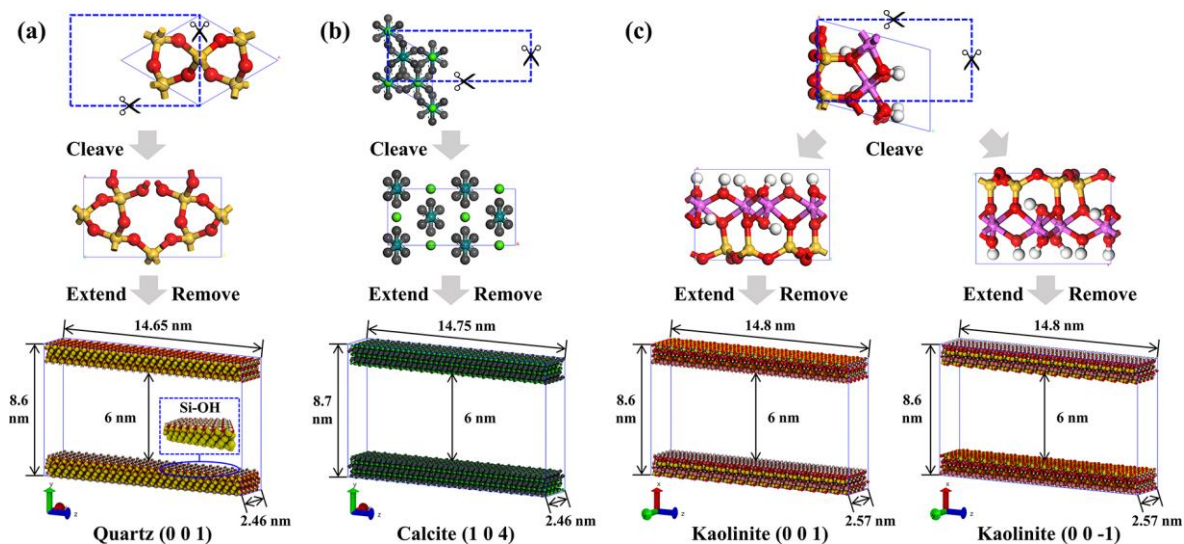


图 4-1 纳米孔道构建过程：(a) 石英；(b) 方解石；(c) 高岭石（001）和高岭石（00-1）；原子颜色：红色，石英和高岭石中的氧；明黄色，石英和高岭石中的硅；白色，石英和高岭石中的氢；粉色，高岭石中的铝；绿色，方解石中的钙；蓝绿色，方解石中的碳；灰色，方解石中的氧

Fig4-1 The construction of nano-pore throat: (a) Quartz; (a) Calcite; (b) Kaolinite (001) and Kaolinite (00-1); Atom color codes: red, O in quartz and kaolinite; bright yellow, Si in quartz and kaolinite; white, H in quartz and kaolinite; pink, Al in kaolinite; green, Ca in calcite; cyan, C in calcite; gray, O in calcite.

表 4-1 方解石和高岭石的力场参数
Table4-1 Force field parameters for calcite and kaolinite

原子类型	ϵ (Kcal/mol)	δ (Å)	q (e)
Ca (方解石)	0.1000	2.8720	2.0000
C (方解石, CO ₃)	0.0576	2.7850	1.1233
O (方解石, CO ₃)	0.1554	3.1655	-1.0411
Al (高岭石)	1.3298×10^{-6}	4.2713	1.5750
Si (高岭石)	1.8405×10^{-6}	3.3020	2.1000
O (高岭石, -O-)	0.1554	3.1655	-1.0500
O (高岭石, O-H)	0.1554	3.1655	-0.9500
H (高岭石, O-H)	0	0	0.4250

4.2.2 模拟体系及模拟设置

本章节采用与 3.2.1 节中相同的方法构建模拟体系(致密油模拟体系组分及其比例、活塞设置等), 此处不再赘述。石英、方解石和两种高岭石体系的模拟盒子尺寸分别为 $2.46 \times 8.6 \times 45 \text{ nm}^3$ (XYZ), $2.46 \times 8.7 \times 45 \text{ nm}^3$ (XYZ) 和 $2.57 \times 8.6 \times 45 \text{ nm}^3$ (XYZ)。采用 LAMMPS 软件执行分子动力学模拟, 利用 VMD 软件生成模拟动态轨迹和界面构型图。所有平衡分子动力学和拉伸分子动力学模拟设置均与 3.2.3 节中相同, 不同矿物成分孔喉模拟体系的初始构型如图 4-2 所示。

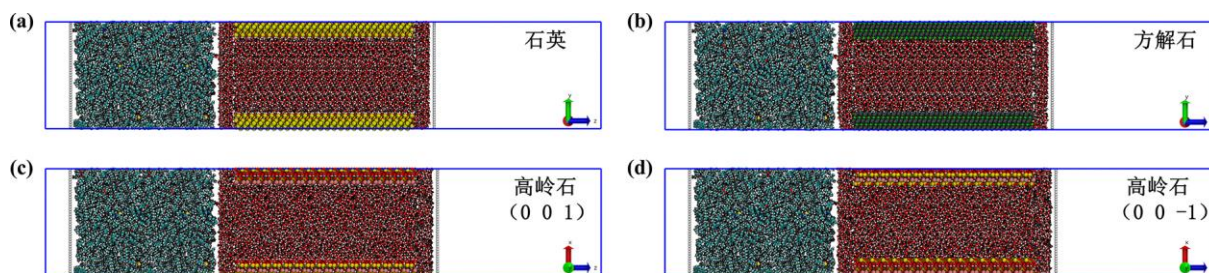


图 4-2 孔喉体系初始模型: (a) 石英; (b) 方解石; (c) 高岭石 (0 0 1); (d) 高岭石 (0 0 -1)

Fig4-2 Initial model of nano-pore throat system: (a) Quartz; (a) Calcite; (b) Kaolinite (0 0 1); (d) Kaolinite (0 0 -1)

4.3 结果与讨论

4.3.1 不同矿物类型下的致密油充注行为

为了系统阐明致密油充注不同矿物成分孔喉体系的差异, 统计了不同体系中弹簧力

随着模拟时间的演化，并追踪了进入孔喉的碳原子数目。依据特征曲线划分各个体系的致密油充注过程，各体系的受力及动力学构型如图 4-3 和图 4-4 中所示。

可以发现，致密油充注不同矿物成分孔喉中的动力学过程是存在差异的。石英体系（图 4-3 (a)）的充注过程已在 3.3.1 节中详细分析，此处不再赘述。首先，对于方解石体系（图 4-3 (b)）来说，其充注过程与石英体系类型类似，可以划分为 4 个阶段。具体来说，阶段 I 和阶段 II 中弹簧力由零开始迅速增大，碳原子数目缓慢增加；之后达到第一个弛豫阶段（阶段 III），弹簧力逐渐稳定，碳原子数目快速增加；最后阶段 IV 到来，弹簧力突然有所增大，并再次达到相对稳定的状态（第二次弛豫），期间碳原子数目保持增长但增幅较阶段 III 有所减弱。

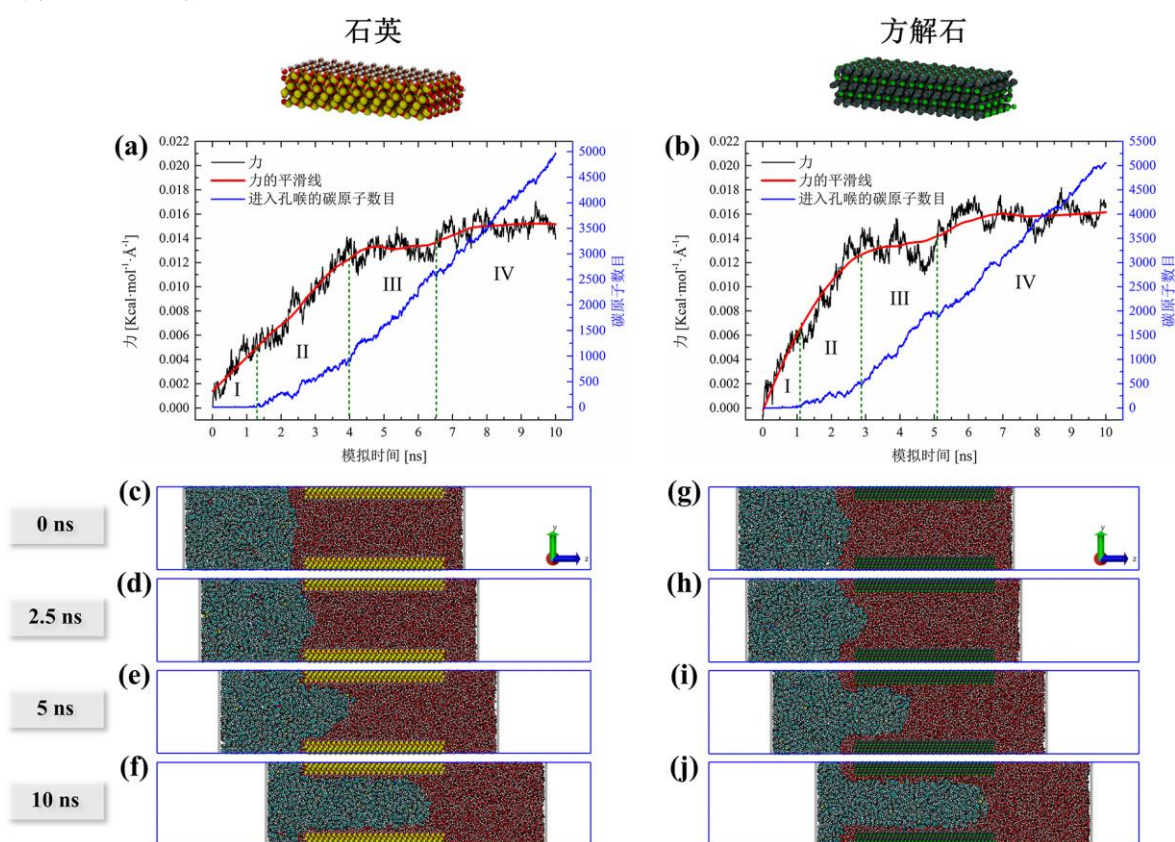


图 4-3 致密油充注纳米孔喉体系的动态过程：(a) 石英；(b) 方解石；致密油充注石英体系（c-f）和方解石体系（g-j）的构型快照

Fig4-3 Dynamic process of tight oil charging nano-pore throat system: (a) Quartz; (b) Calcite; The snapshot of tight oil charging nano-pore throat of quartz system (c-f) and calcite system (g-j)

与石英和方解石体系不同，致密油在高岭石（001）和高岭石（00-1）孔喉体系的充注过程只存在 3 个阶段（图 4-4）。两种高岭石体系中，阶段 I 和阶段 II 的演化趋势与石英和方解石体系是一致的，即弹簧力和碳原子数目逐渐增加。但充注达到阶段 III 时，两种高岭石体系中的弹簧力却保持在近似稳定的水平上，没有发生受力二次弛豫的现象。

另外，为了保证模拟结果的准确性，对每种体系进行了多次模拟，模拟结果如图 4-5 中所示，表明不同体系中致密油的充注特征不是随机现象。

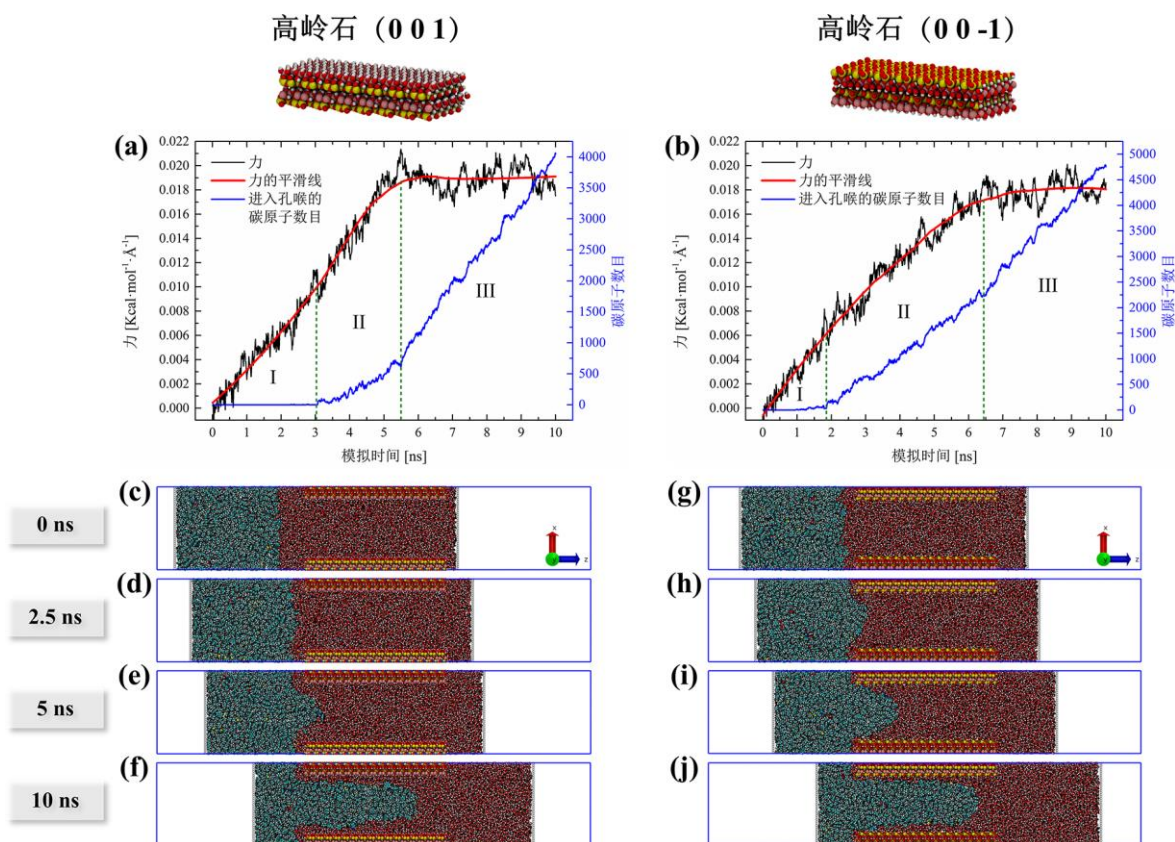


图 4-4 致密油充注纳米孔喉体系的动态过程：(a) 高岭石 (001)；(b) 高岭石 (00-1)；致密油充注高岭石 (001) 体系 (c-f) 和高岭石 (00-1) 体系 (g-j) 的构型快照

Fig4-4 Dynamic process of tight oil charging nano-pore throat system: (a) Kaolinite (001); (b) Kaolinite (00-1); The snapshot of tight oil charging nano-pore throat of kaolinite (001) system (c-f) and kaolinite (00-1) system (g-j)

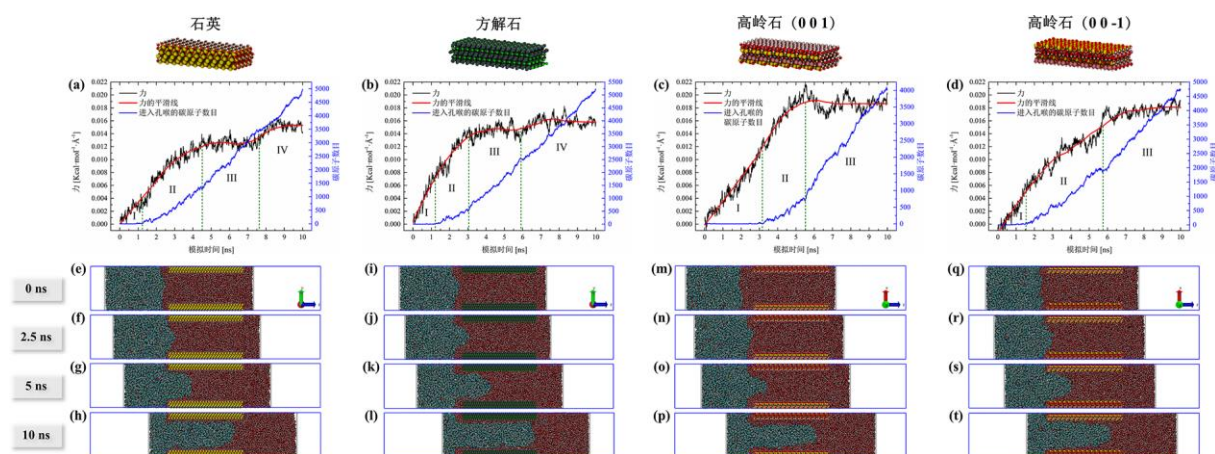


图 4-5 不同体系的模拟验证

Fig4-5 Simulation verification of different systems

根据 3.3.1 节中的分析可知，当体系中的弹簧力达到最终的相对稳定状态时，致密油将在孔喉内形成稳定流动，而稳定流动时的弹簧力（石英和方解石体系的阶段 IV，高岭石（001）和高岭石（00-1）体系的阶段 III）即为致密油充注所需要克服的临界阻力。因此，对各个体系达到稳定流动阶段时的弹簧力进行统计平均，石英、方解石、高岭石（001）和高岭石（00-1）体系的临界充注阻力分别为 0.01499、0.01593、0.01896 和 0.01793 $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 。阻力大小顺序为：高岭石（001）>高岭石（00-1）>方解石>石英。两种高岭石体系的充注阻力明显比石英和方解石体系大，观察受力曲线转折过程和动态轨迹也可以发现，两种高岭石体系达到稳定流动阶段所需的时间更长，这也与其更高的阻力有关。综合来看，孔喉矿物成分的改变将对致密油充注行为产生较大的影响。

此外，根据先期的调研，发现“类油型”流体常被用于当前的致密油模拟研究，比如许多研究认为正辛烷具有与轻质油相似的特性。因此，在相同模拟设置下将致密油体系替换为正辛烷，研究了其充注不同孔喉体系的特征，模拟结果如图 4-6 中所示。可以看出，当使用正辛烷代替致密油后，所有体系的充注过程均只存在 3 个阶段，对各体系稳定流动阶段的弹簧力进行统计平均后，石英、方解石、高岭石（001）和高岭石（00-1）的临界充注阻力分别为 0.01280、0.01448、0.01807 和 0.01677 $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 。与多组分致密油体系相比，各个孔喉体系内的充注阻力均显著降低，上述模拟结果表明，采用“类油”流体开展相关研究将有所失真，并且诸如正辛烷这类的饱和烃不具有极性，其油-水界面张力、油-孔喉间的吸附和微观相互作用与真实致密油相比必然存在较大差别，因此在模拟中采用合适的流体也是十分关键的。

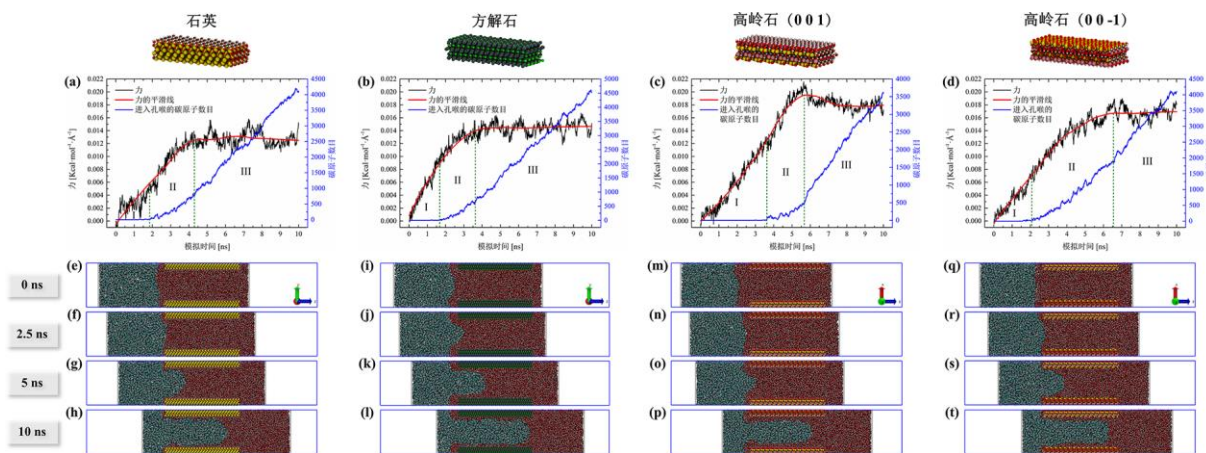


图 4-6 正辛烷充注不同矿物成分孔喉体系

Fig4-6 N-octane charging different pore throat systems

4.3.2 矿物类型对致密油充注行为的影响机制

根据 4.3.1 节中的分析,致密油充注不同矿物成分孔喉的微观过程和充注阻力存在差异。而基于 3.3.2 节中的结论,致密油的充注阻力受控于毛细管压力和油-孔喉间的相互作用。因此,为了揭示不同体系中存在差异的机理,对微观相互作用能和毛细管压力进行系统分析。首先,计算了各体系中致密油内聚能(E_{oil})和致密油与孔喉间的相互作用能($E_{oil-pore\ throat}$)随模拟时间的演化,如图 4-7 所示。与 3.3.2 节中的分析相同,致密油内聚能的演化趋势与各体系的充注过程相关。阶段 I 和阶段 II 中,致密油从初始位置到刚刚进入孔喉时被压缩而产生形变,导致各体系油相的内聚能增加。随后,各体系的内聚能逐渐减少并最终小于初始内聚能,表明当致密油充注纳米孔喉时,内聚作用不是阻碍充注的主要因素。

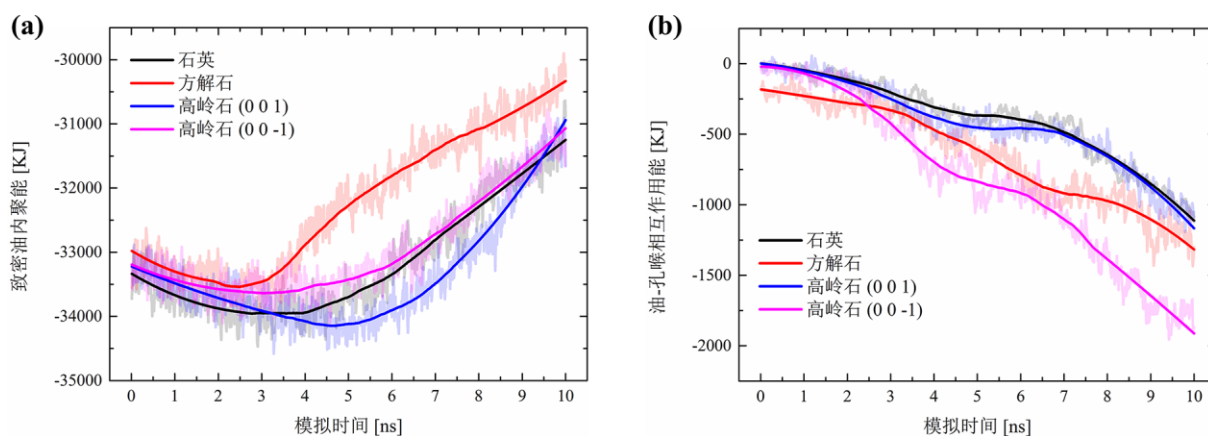


图 4-7 致密油在充注过程中的能量演化: (a) 致密油内聚能, E_{oil} ; (b) 致密油与孔喉间的相互作用能, $E_{oil-pore\ throat}$

Fig4-7 Changes in the interaction energy during the tight oil migration: (a) Cohesive energy of tight oil, E_{oil} ; (b) Interaction energy between tight oil and pore throat, $E_{oil-pore\ throat}$

但是也可以发现,方解石体系初始的油相内聚能是最低的(图 4-7 (a) 红线),这可能与油相-孔喉间的相互作用有关。模拟伊始,方解石与油相间的相互作用是最强的(图 4-7 (b) 红线),更强的相互间吸引作用会在一定程度上破坏致密油自身的内聚作用,从而导致方解石体系中油相内聚能的初始值更低。

基于此,对油相和不同矿物成分孔喉间的相互作用进行分析。由图 4-7 (b) 可以看出,油相与不同孔喉间的相互作用能均随着模拟的进行而不断增大。不同体系中的油-孔喉相互作用最终将按以下顺序排列:高岭石(00-1) > 方解石 > 高岭石(001) > 石英。正如先前分析的那样,更强的油-孔喉相互作用在初始模拟时会更加吸引油相,从而使其更快地靠近和注入孔喉,这也是为什么方解石体系会比其他体系更快地进入阶段 III 的

原因（图 4-3（b））。但是，当油相大量进入孔喉内部以后，更强的油-孔喉相互作用同样将会带来更高的充注阻力。尤其是对于高岭石（0 0 -1）体系，其在模拟 3 ns 之后的油-孔喉相互作用能明显高于其他体系。

进一步地，对多组分致密油体系与不同矿物成分孔喉间的相互作用强度进行了分析，统计了模拟过程中每种油组分在总相互作用能（油-孔喉， $E_{oil-pore\ throat}$ ）中所占的比例。如雷达图 4-8 中所示，为各组分与孔喉间的相互作用能占总能量的比例贡献度，峰值越高则表示该组分的相互作用更强或贡献度更高。可以发现，随着模拟的进行，石油酸（N1、N2）和喹啉（N3）的相互作用占比最高，这几种非烃组分几乎贡献了 90% 或更高的作用。并且不论孔喉的矿物成分如何，它们与致密油组分间的相互作用主要都是由非烃类成分所贡献的。

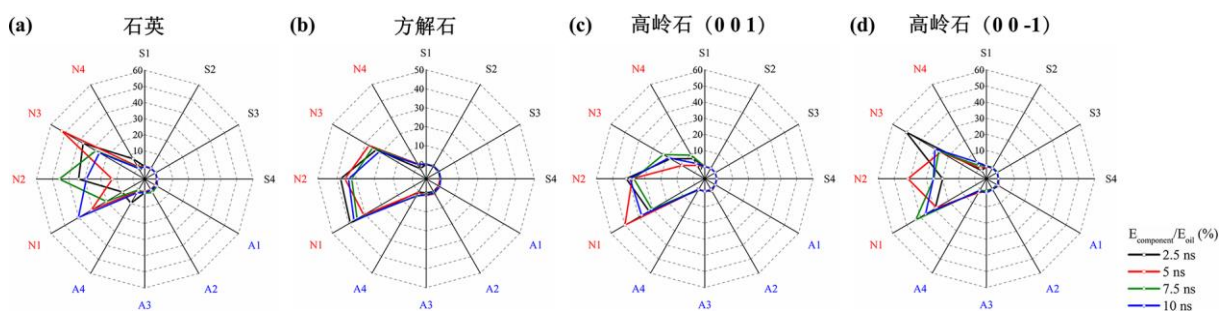


图 4-8 致密油组分与矿物间的相互作用能占总相互作用能的比例（ $E_{oil-pore\ throat}$ ）：（a）石英体系；（b）方解石体系；（c）高岭石（0 0 1）体系；（d）高岭石（0 0 -1）体系

Fig4-8 The proportion of the interaction energy between each oil component and mineral accounts for the overall interaction energy ($E_{oil-pore\ throat}$): (a) Quartz system; (b) Calcite system; (c) Kaolinite (0 0 1) system; (d) Kaolinite (0 0 -1) system

另外，为了更准确的表征孔喉中致密油组分的状态，提取了不同矿物成分纳米孔喉中非烃组分的分布构型图（图 4-9（a-c）），并计算了孔喉中每种油组分的密度分布（图 4-9（d-f）），其中石英体系的相关结果已在图 3-10 中展示。基于密度分布特征，非烃组分大量分布在油-水界面处，并最接近于孔喉矿物表面。芳香烃组分也有靠近油-水界面和矿物表面的趋势，但总体上远弱于非烃组分。饱和烃组分处于致密油体系的中间，这也与相互作用贡献度是一致的。如 3.3.2 节中的分析，方解石体系与石英体系的特征是基本相同的，随着油相不断进入孔喉内部，个别非烃分子会突破水膜而吸附于孔喉表面上，从而增大油相的充注阻力并导致体系产生了第二次弛豫过程。对于高岭石（0 0 -1）体系，致密油在孔喉内的吸附作用比石英和方解石体系更强，许多非烃组分甚至直接吸附在孔喉入口区域的矿物表面上（图 4-9（c））。当致密油进入孔喉后，非烃分子突破水

膜并在孔喉入口处聚集，进而产生堵塞作用，因此体系中的油相需要更长的时间才能达到稳定充注状态。但另一方面，继续充注的油相中非烃组分将大量减少，减弱了其余油相与孔壁间的吸附作用，这是高岭石（00-1）体系只存在一个弛豫过程的原因（阶段 III）。与其余体系均不同，高岭石（001）体系中没有发生的致密油组分的吸附现象，这与该表面为强亲水性有关。从构型图（图 4-9（b））和密度分布（图 4-9（e））中可以看出，该体系的油相组分远比石英，方解石和高岭石（00-1）体系距离矿物表面更远。由于高岭石（001）体系不存在油相吸附作用，因此其充注阻力一直稳定并保持到模拟结束（即只存在一个弛豫过程）。

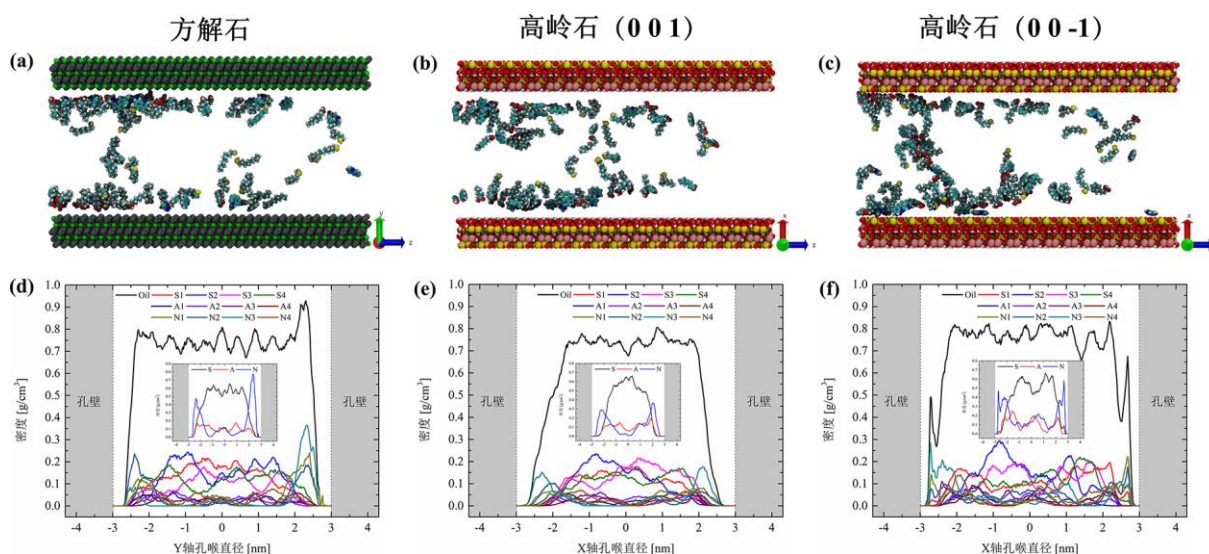


图 4-9 非烃组分(N1、N2、N3、N4)在不同矿物成分纳米孔喉中的分布构型：(a) 方解石体系；(b) 高岭石（001）体系；(c) 高岭石（00-1）体系；不同矿物成分纳米孔喉中致密油组分的密度分布：(d) 方解石体系；(e) 高岭石（001）体系；(f) 高岭石（00-1）体系

Fig4-9 Distribution of non-hydrocarbon components (N1, N2, N3, N4) in different types of nano-pore throat: (a) Calcite system; (b) Kaolinite (001) system; (c) Kaolinite (00-1) system. Density distribution of each oil component in different types of nano-pore throat: (d) Calcite system; (e) Kaolinite (001) system; (f) Kaolinite (00-1) system

除微观相互作用外，毛细管压力（贾敏效应）也在充注过程中起重要作用。基于 3.3.2 节的分析，致密油充注时的毛细管压力受控于孔喉内的油-水界面张力和有效孔喉半径。对于孔喉内的油-水界面张力，吸附水分子在矿物表面的作用下呈强有序排列状态，这影响了油-水间的界面自由能，导致油-水界面张力较体相环境有所增大。并且吸附水的有序度越强，油-水界面张力的增加幅度会越大。因此，计算了吸附水分子在不同矿物成分孔喉表面上的有序度（图 4-10（a）），具体计算方法如 3.3.2 节中所示（图 3-16）。

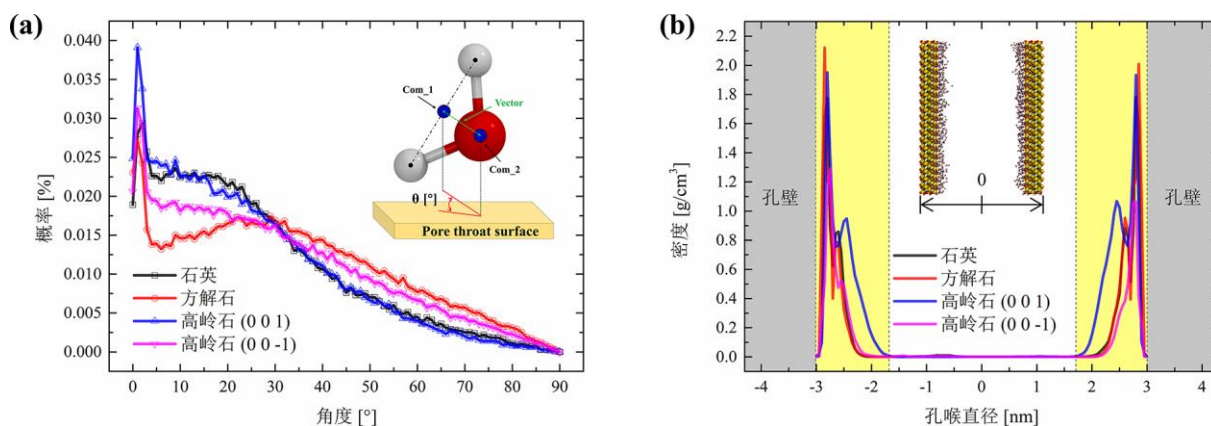


图 4-10 (a) 吸附水分子与矿物表面间夹角的分布概率；(b) 不同矿物体系中的吸附水密度分布
 Fig4-10 (a) The distribution probability of the angle between the adsorbed water molecules and the mineral surface; (b) The density distribution of water in different systems

如图 4-10 (a) 中所示，不同类型的矿物表面会显著影响水分子的取向。对于石英和高岭石(001)体系，二者的水分子在矿物表面上的有序度非常接近，但小角度下($<10^\circ$)高岭石(001)体系略强于石英体系。高岭石(00-1)体系的水分子有序度比方解石体系强，主要区别体现在小角度范围下($<20^\circ$)。不同矿物成分孔喉中吸附水分子的有序度排序为：高岭石(001) \geq 石英 $>$ 高岭石(00-1) $>$ 方解石。基于此，不同体系中的油-水界面张力顺序即为： $\sigma_{\text{高岭石}(001)} \geq \sigma_{\text{石英}} > \sigma_{\text{高岭石}(00-1)} > \sigma_{\text{方解石}}$ 。

对于孔喉体系内的实际孔喉半径，不同体系初始具有相同的孔喉直径(6 nm)，由于不同矿物表面所反映的吸附水特性存在差异，因此不同体系中吸附水的厚度将会影响各自体系的实际孔喉直径，进而对毛细管压力产生影响。基于此，统计了油相充注进入不同孔喉体系之后的吸附水密度分布(图 4-10(b))，具体计算方法如 3.3.2 节中所示(图 3-14)，水膜厚度以其体相密度的 0.5 倍作为油-水界面的分隔区域。可以看出，高岭石(001)体系中的吸附水厚度明显大于其它 3 种体系，而石英、方解石和高岭石(00-1)体系的水膜厚度几乎是相同的。因此各体系的有效孔喉半径顺序为： $r_{\text{石英}} \approx r_{\text{方解石}} \approx r_{\text{高岭石}(00-1)} > r_{\text{高岭石}(001)}$ 。结合油-水界面张力和有效孔喉半径来，不同体系对应的毛细管压力排序为： $P_{\text{高岭石}(001)} > P_{\text{石英}} > P_{\text{高岭石}(00-1)} > P_{\text{方解石}}$ 。

根据上述分析，揭示了致密油充注不同孔喉体系时存在阻力差异的原因。首先，以充注阻力最低的石英体系为参考，方解石体系的油-孔喉相互作用能较石英体系更高，但毛细管压力更弱，因此方解石体系比石英体系具有更高充注阻力的主要原因是其更强的油-孔喉相互作用。对于高岭石(001)体系，其油-孔喉相互作用能与石英体系几乎相同，但该体系的毛细管阻碍作用最强，因此其充注阻力最高的原因在于其极强的毛细管

压力。对于高岭石（00-1）体系，其毛细管压力比石英体系弱，但具有最高的油-孔喉相互作用能，并且在孔喉入口区域处存在明显的非烃吸附阻塞，因此高岭石（00-1）体系具有更高充注阻力的主要原因也在于其强大的油-孔喉相互作用。

最后，结合宏观储层特征和微观模拟结果综合来看：（1）致密砂岩储层的孔隙类型主要为粒间孔和溶蚀孔，裂缝相对较少，并且纳米孔喉占比极高^[8,35,204]，并不利于致密油的充注。但是，致密砂岩储层的孔喉尺寸分布相对较大，并且致密油在这种充注阻力最小的体系中（石英体系）也更容易运移和聚集，这可能就是目前发现的许多致密油藏均为砂岩类型^[8,25,71]的原因；（2）在碳酸盐岩型（方解石体系）致密油藏中，孔喉尺寸分布较致密砂岩储层更小^[35]，但方解石溶蚀孔和晶间孔广泛发育，碳酸盐岩自身易溶蚀且储层裂缝高度发育^[30,31,35]，无疑扩大了致密油的充注和聚集空间。因此，尽管方解石体系的充注阻力略高于石英体系，但其相对更多的储集空间和初始强大的油-孔相互作用将有利于致密油的充注、聚集和成藏；（3）黏土矿物常在致密储层的无机矿物表面形成填隙体^[35,187]，进一步缩减了孔喉尺寸。其中，由于过强的毛细管压力，亲水性黏土矿物（高岭石（001）体系）最不利于致密油的充注和成藏。而对于亲油性黏土矿物（高岭石（00-1）体系），虽然孔喉尺寸的进一步减小会增加充注阻力，但其最强的油-孔相互作用无疑有利于致密油的成藏。此外，非烃组分在亲油黏土矿物表面上的吸附容易形成“凝絮体”，进而堵塞孔喉提高充注阻力，但同时这种吸附也会降低剩余油的附着力而促进之后的充注和运移^[205]。基于目前的致密油勘探开发进程，结合宏观特性和分子动力学模拟结果来看，未来的致密油勘探应更加注重于碳酸盐岩和亲油性黏土矿物基质，这类储集层可能富集有更多致密油资源。

4.3.3 致密油充注孔喉下限理论评价

充注孔喉下限是指成藏时期致密油能够充注进入储集层的最小孔喉直径^[56,62]，孔喉下限是油藏评价中的一个核心参数，确定致密油充注孔喉下限对微观尺度下的致密油勘探开发至关重要。油气成藏是驱动力克服阻力的过程，先前的研究已经证实了致密油的充注、聚集和成藏受到了显著的超压驱动，因此如果将模拟中所得的临界充注阻力与超压结合起来，能够预测致密油的充注孔喉下限。考虑到致密油藏的孔喉尺寸非均质性特征^[14,204]，孔喉尺寸将影响致密油的充注阻力，因此进一步模拟研究了致密油充注不同孔径尺寸（4/8/10/15 nm）和不同矿物成分（石英、方解石和两种高岭石）时的阻力情况，其中石英体系的模拟结果如 3.3.1 节中所示（图 3-8）。体系的初始模型、EMD 模拟和

SMD 模拟构型如图 4-11、图 4-12 和图 4-13 中所示。致密油充注不同尺寸和不同矿物成分孔喉体系的弹簧力模拟结果如图 4-14 中所示。由图 4-14 可以看出，不同体系下弹簧力的演化趋势均与其 6 nm 孔喉体系的规律相同。

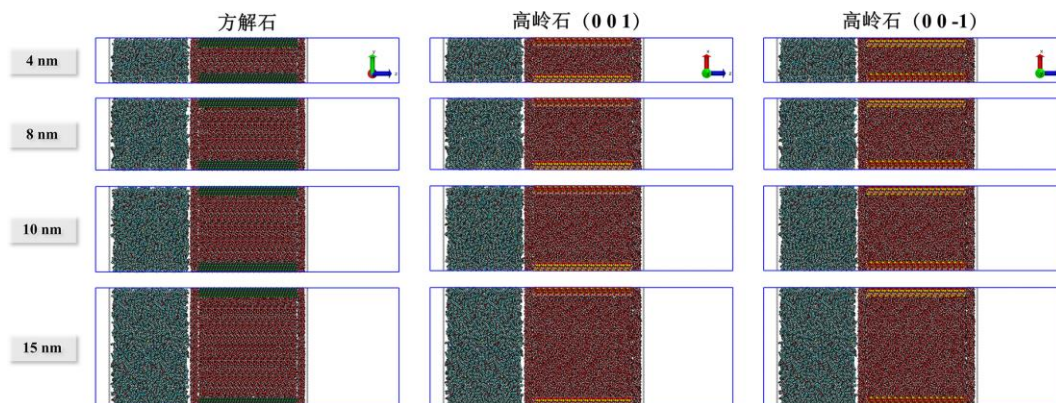


图 4-11 4/8/10/15 nm 方解石、高岭石 (001) 和高岭石 (00-1) 体系的初始模型

Fig4-11 Initial model of calcite, kaolinite (001) and kaolinite (00-1) systems at 4/8/10/15 nm

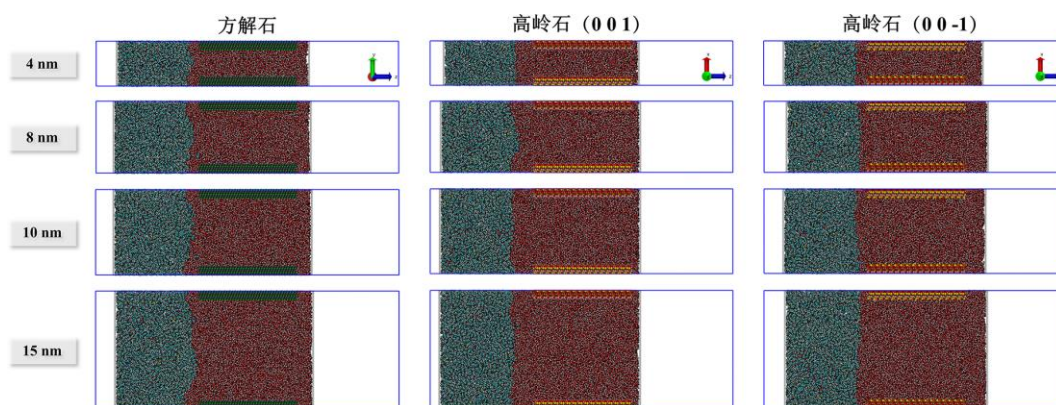


图 4-12 4/8/10/15 nm 方解石、高岭石 (001) 和高岭石 (00-1) 体系的 EMD 构型

Fig4-12 EMD configuration of calcite, kaolinite (001) and kaolinite (00-1) systems at 4/8/10/15 nm

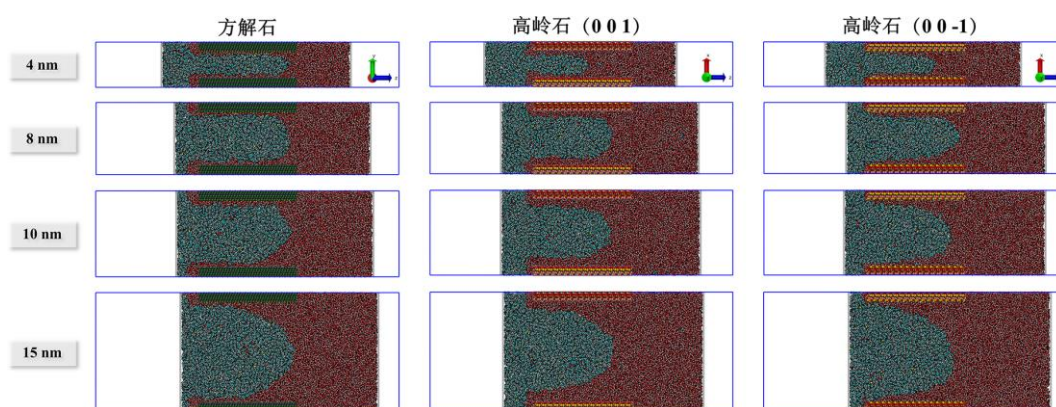


图 4-13 4/8/10/15 nm 方解石、高岭石 (001) 和高岭石 (00-1) 体系的 SMD 构型

Fig4-13 SMD configuration of calcite, kaolinite (001) and kaolinite (00-1) systems at 4/8/10/15 nm

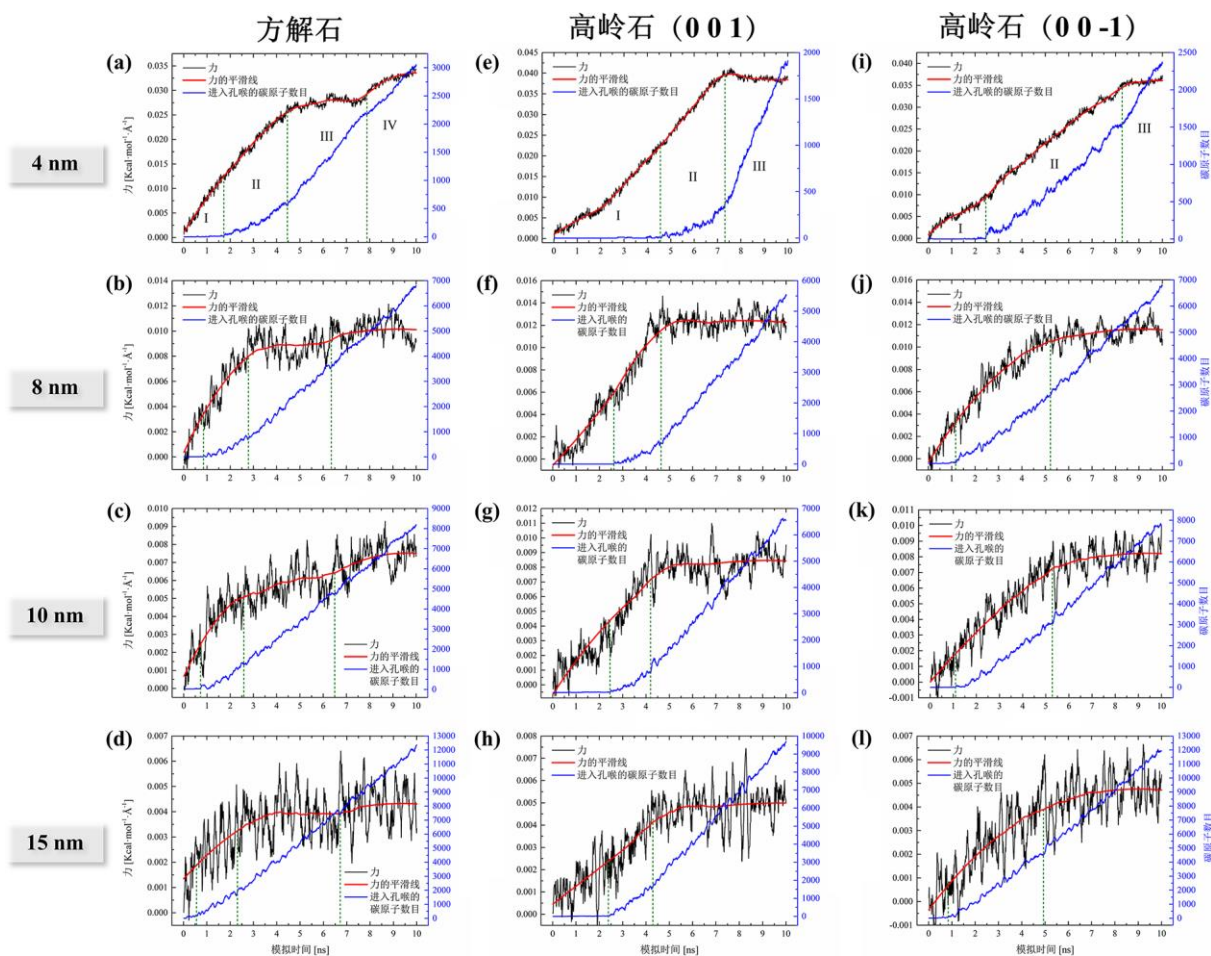


图 4-14 (a-d) 方解石、(e-h) 高岭石 (001) 和 (i-l) 高岭石 (00-1) 4~15 nm 孔喉体系中，弹簧力随着模拟时间的演化

Fig4-14 Spring force as a function of simulation time with nano-pore throats' size ranging from 4 to 15 nm in (a-d) calcite, (e-h) kaolinite (001), and (i-l) kaolinite (00-1) systems.

进一步统计平均了所有体系在稳定充注阶段时的弹簧力，并将数值转化为压力 (MPa)，石英体系的相关结果已在表 3-4 中展示，方解石、高岭石 (001) 和高岭石 (00-1) 体系的相应结果如表 4-2 中所示。根据各个体系的压力换算结果，绘制了不同体系的临界充注阻力与孔喉尺寸间的关系，如图 4-15 所示。另外，总结了不同致密油盆地的超压特征，如表 4-3 中所示。尽管不同盆地的岩性特征存在差异，但矿物非质性是客观存在的，因此充注孔喉下限需要基于压力值进行综合评价，将不同矿物成分对应的压力曲线进行统一拟合，得到压力曲面。最后将盆地超压数值代入压力拟合面中，以鄂尔多斯盆地为例，当超压足够大时，致密油可以进入直径为 5~6 nm 的孔喉。即使超压有所减弱，致密油也能够注入 15 nm 左右的孔喉。综合来看，通过分子动力学模拟方法预测所得的致密油充注孔喉下限远小于先前的研究发现^[62,74,206]，这表明成藏时期的超压能够驱动致密油进入极小尺寸的孔喉中，并进一步聚集、成藏。本章节基于分子动力学模

拟方法，提出了一种致密油充注孔喉下限预测方法，可为致密油的勘探提供参考。

表 4-2 方解石、高岭石 (0 0 1) 和高岭石 (0 0 -1) 体系的临界充注阻力换算

Table4-2 Conversion of charging resistance of calcite, kaolinite (0 0 1) and kaolinite (0 0 -1) system

矿物成分	孔喉尺寸 (nm)	平均弹簧力 (Kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻¹)	活塞原子 数目	活塞面积 (m ²)	临界充注阻力 (MPa)
方解石	4	0.03300	408	1452×10 ⁻²⁰	64.45
	6	0.01593	516	1848×10 ⁻²⁰	30.91
	8	0.01008	648	2338×10 ⁻²⁰	19.42
	10	0.00726	768	2778×10 ⁻²⁰	13.96
	15	0.00430	1068	3872×10 ⁻²⁰	8.23
高岭石 (0 0 1)	4	0.03894	429	1536×10 ⁻²⁰	75.59
	6	0.01896	559	2016×10 ⁻²⁰	36.54
	8	0.01232	689	2496×10 ⁻²⁰	23.64
	10	0.00819	819	2976×10 ⁻²⁰	15.67
	15	0.00479	1144	4176×10 ⁻²⁰	9.12
高岭石 (0 0 -1)	4	0.03563	429	1536×10 ⁻²⁰	69.16
	6	0.01793	559	2016×10 ⁻²⁰	34.55
	8	0.01123	689	2496×10 ⁻²⁰	21.54
	10	0.00777	819	2976×10 ⁻²⁰	14.86
	15	0.00452	1144	4176×10 ⁻²⁰	8.60

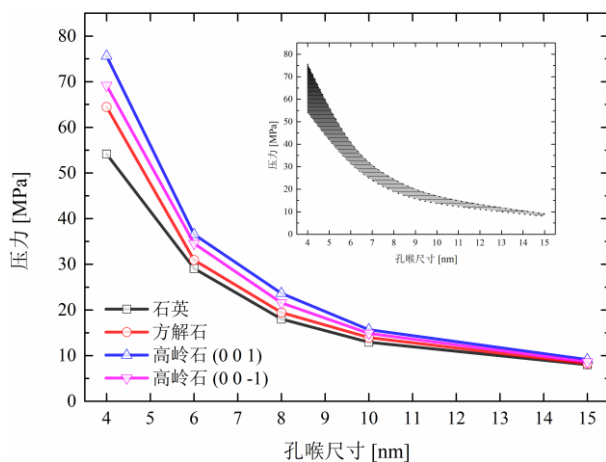


图 4-15 充注阻力与孔径间的关系（子图为压力拟合面）

Fig4-15 Relationship between charging resistance and pore size (Subgraph is pressure-fitting chart)

表 4-3 致密油充注孔喉下限预测
Table4-3 Prediction of tight oil accumulation threshold

应用地区	超压获取方法	超压 (MPa)	孔喉下限 (nm)
鄂尔多斯盆地延长组	生烃增压模拟	38 ^[206]	≈ 5~6
	流体包裹体分析	9.15 ^[207]	≈ 15
	盆地模拟	10 ^[208]	≈ 15
	剩余压力统计	8~20 ^[25]	≈ 8~15
四川盆地侏罗系	生烃增压模拟	40 ^[209]	≈ 5~6
渤海湾盆地东濮凹陷	生烃增压模拟	14.8~54 ^[58]	≈ 4~11
威利斯顿盆地巴肯组	生烃增压模拟	20.41 ^[62]	≈ 8~9

4.4 本章小结

本章利用拉伸分子动力学模拟方法, 研究致密油充注不同矿物成分的纳米孔喉。基于动力学特性, 分析了不同体系下的致密油充注特征。模拟结果表明, 致密油充注不同孔喉体系的微观充注过程和临界充注阻力存在差异, 其中与石英体系类似, 方解石体系具有 4 个动力学阶段, 而高岭石 (001) 和 (00-1) 体系具有 3 个阶段。不同体系的充注阻力顺序为: 高岭石 (001) > 高岭石 (00-1) > 方解石 > 石英。

根据不同体系的充注特征差异, 通过分析各体系的能量特性、吸附特征和界面效应, 揭示了致密油充注行为在不同体系中的差异成因机制。致密油与孔喉矿物间的相互作用强弱遵循高岭石 (00-1) > 方解石 > 高岭石 (001) > 石英的顺序, 更强的相互作用在致密油进入孔喉前具有吸附诱导优势, 但并不利于油相在孔喉内部的持续充注。另外, 油相中的非烃组分在充注过程中起重要作用, 其与孔喉间的吸附作用是导致石英和方解石体系产生充注二次弛豫过程的原因。对于不同体系的毛细管压力, 也通过孔喉矿物表面的吸附水特征 (水分子有序度、吸附水密度分度) 进行了分析, 不同孔喉体系内的毛细管压力强度排序为: 高岭石 (001) > 石英 > 高岭石 (00-1) > 方解石。总体来说, 高岭石 (001) 体系的最高充注阻力主要源自其极强的毛细管压力, 而高岭石 (00-1) 和方解石体系相比石英体系更高的充注阻力主要由它们更强的油-孔喉相互作用提供。

结合宏观储层特性和微观模拟结果综合来看, 砂岩型致密油最有利于成藏, 目前的勘探开发现状也证实了这一观点; 受孔喉尺寸大小和毛细管压力的影响, 亲水型黏土矿物极其不利于致密油成藏; 致密碳酸盐岩和亲油型黏土矿物因其吸附作用的优势而可能

蕴藏有丰富的致密油资源，将成为未来致密油勘探开发应重点关注的领域。最后，系统研究了各体系的充注阻力，并将致密油充注阻力与盆地超压特征相结合，提出了一种评价致密油充注孔喉下限的分子动力学模拟方法。与已有的研究成果相比，该方法能够进一步地降低充注孔喉下限的范围，证明了致密油成藏的可能性，为后续致密油勘探提供了理论支持。

第五章 伴生气对致密油充注行为的影响研究

5.1 引言

上一章节中，系统分析了孔喉矿物类型对致密油充注行为的影响。除矿物非均质性外，流体自身性质的变化也会对充注行为产生影响。实际储层环境中，致密油在生烃、充注和成藏过程中都会伴随有一定含量的气体。一方面，高温高压环境下有机质和重质原油会发生裂解，形成轻质油和天然气^[210]。另一方面，致密油的烃源岩热演化程度较高^[8,10,18,25]，有机质演化基本处于生油-湿气阶段，轻质液态烃和伴生气大量生成。其中，伴生气的成分主要是甲烷，其在油气藏流体中的占比从 20 mol%至 80 mol%不等^[53,211]。当在油相中溶解有甲烷时，其会极大地影响油相的性质，例如密度^[212]、粘度^[213]、扩散性^[214]、油-水界面张力^[215,216]等。

在前期研究中，Yan 等人^[128]模拟研究了 CO₂ 对原油在纳米孔道中运输的影响，发现 CO₂ 对原油运输起到显著的促进作用，并且运输效率与 CO₂ 的添加量有关，这对于致密油藏提高采收率具有一定的指导意义。然而，储层中丰富的伴生气（甲烷、乙烷、丙烷）对致密油充注行为有何影响仍未可知。

基于此，本章继续利用拉伸分子动力学模拟方法，研究了不同含量甲烷伴生气对致密油充注纳米孔喉的影响。考察甲烷伴生气含量对致密油充注的影响，分析充注过程和充注特征中存在的差异，基于能量、界面张力等特性揭示甲烷伴生气的作用机理，并进一步考察伴生气类型（乙烷、丙烷）对致密油充注的影响，为致密油藏的勘探开发提供理论支撑。

5.2 模型建立与模拟设置

5.2.1 模型构建

选取石英作为矿物基质构建纳米孔喉结构，孔喉尺寸设置为 6 nm，具体构建细节如 2.3.6 节中所示，此处不再赘述，孔喉结构的尺寸为 2.46×8.6×14.65 nm³（XYZ）。致密油体系的组分如表 3-1 中所示，伴生气采用甲烷。基于甲烷在气态下的体积因素考虑，为了维持模型尺寸的一致性，采用相近的原子数作为参考标准构建不同的油-气混合体系，不同体系中甲烷的摩尔分数对应为 0、0.2、0.4、0.6 和 0.8，不同体系的成分及分子数目如表 5-1 中所示。

表 5-1 不同甲烷含量体系中的组分分子数
Table5-1 Number of component molecules in different methane content systems

组分	分子式	原子数	不同甲烷摩尔分数体系中的分子数目				
			0	0.2	0.4	0.6	0.8
正辛烷	C ₈ H ₁₈	26	150	142	132	116	86
正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	50	76	72	66	58	44
3-甲基庚烷	C ₈ H ₁₈	26	150	142	132	116	86
甲基环己烷	C ₇ H ₁₄	21	174	166	152	134	100
苯	C ₆ H ₆	12	50	48	44	38	28
甲苯	C ₇ H ₈	15	42	40	36	32	24
萘	C ₁₀ H ₈	18	30	28	26	22	18
菲	C ₁₄ H ₁₀	24	22	20	18	16	12
壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	29	34	32	30	26	20
环烷酸	C ₉ H ₁₆ O ₂	27	34	32	30	26	20
喹啉	C ₉ H ₇ N	17	42	40	36	32	24
壬硫醇	C ₉ H ₂₀ S	30	34	32	30	26	20
甲烷	CH ₄	5	0	198	488	964	1928
体系总原子数目			21190	21052	20956	21062	20378

随后，将油-气混合体系和水放置于孔喉结构中，并在左右两侧设置活塞，得到不同体系的初始模型。甲烷摩尔分数为 0 的体系如图 5-1 (a) 所示，其余加入甲烷后的体系初始模型如图 5-1 (b-e) 所示。由于在油相中加入甲烷可能导致模拟时油-气体系产生膨胀现象，因此将甲烷摩尔分数 0.2~0.8 体系的模拟盒子尺寸在 Z 轴上进行扩展，避免因膨胀导致的周期性干扰问题，0.2~0.8 体系的模拟盒子尺寸为 2.46×8.6×70 nm³ (XYZ) (图 5-1 (b-e))。

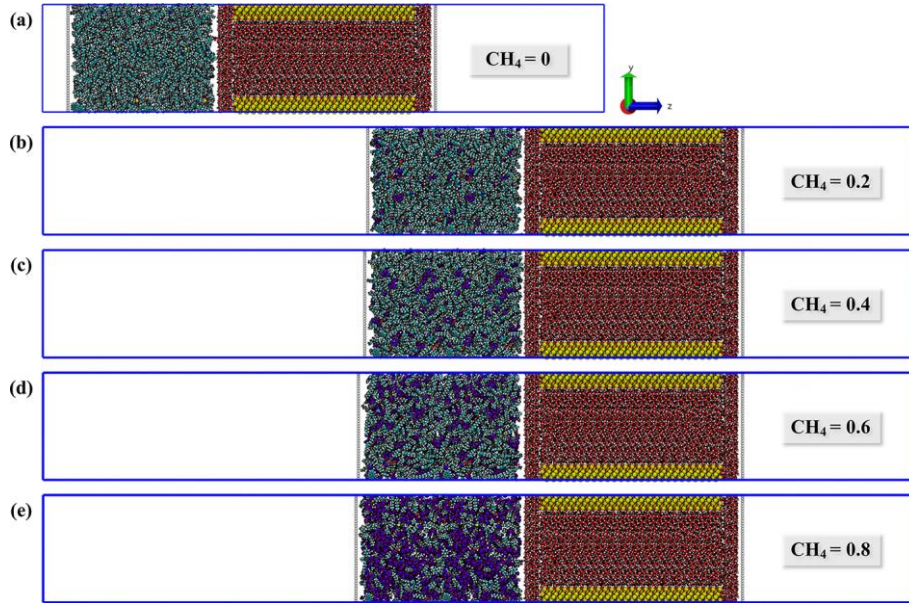


图 5-1 不同甲烷摩尔分数体系的初始模型：(a) 0；(b) 0.2；(c) 0.4；(d) 0.6；(e) 0.8；甲烷原子颜色：紫罗兰色，甲烷中的碳原子；紫色，甲烷中的氢原子

Fig5-1 Initial model of different methane mole fraction system: (a) 0; (b) 0.2; (c) 0.4; (d) 0.6; (e) 0.8; Atom color codes: violet, C in methane; purple, H in methane

5.2.2 模拟设置

石英孔喉采用 CLAYFF 力场，水采用 SPC 模型，致密油组分和甲烷采用 OPLS 力场，其中石英、水和致密油组分的力场参数已在表 3-2 中展示，甲烷的力场参数如表 5-2 所示。对所有体系进行 4 ns 的平衡分子动力学 (EMD) 模拟。拉伸分子动力学 (SMD) 模拟时，考虑到甲烷会影响油相的体积以及采用了相同长度的孔喉，因此不同体系的 SMD 模拟时间有所不同，甲烷摩尔分数 0 和 0.2 体系为 10 ns，0.4 体系为 12 ns，0.6 体系为 15 ns，0.8 体系为 19 ns。其余未提及的模拟设置均与 3.2.3 节相同。

表 5-2 甲烷的力场参数
Table5-2 Force field parameters for methane

原子类型	ϵ (Kcal/mol)	δ (Å)	q (e)
C	0.0660	3.5000	-0.2400
H	0.0300	2.5000	0.0600

5.3 结果与讨论

5.3.1 甲烷对致密油充注行为的影响

首先，提取了 EMD 模拟后的体系构型 (图 5-2)。可以发现，随着甲烷摩尔分数的

提高，平衡态下体系的体积也在逐渐增大，当甲烷摩尔分数在 0.2 和 0.4 时，甲烷基本分散于油相中，但当甲烷的摩尔分数达到 0.6 和 0.8 时，油气间存在着明显的相分界，表明此时的油相处于过饱和状态。随后，统计了所有体系的 SMD 模拟结果，提取了弹簧力和进入孔喉碳原子数目随模拟时间的演化，依据特征曲线划分了各个体系的充注过程，体系的充注受力及动力学构型如图 5-3 和图 5-4 所示。

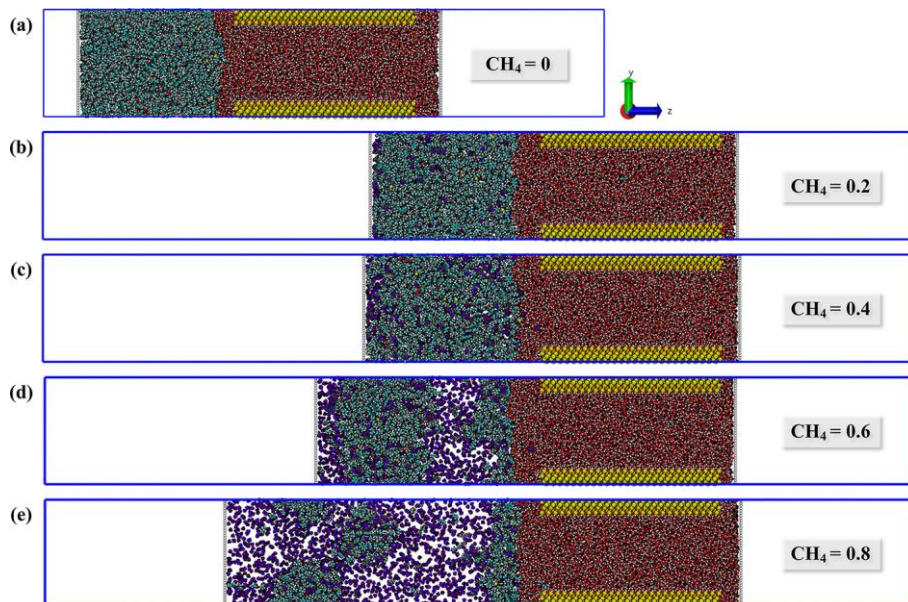


图 5-2 不同体系的 EMD 模拟构型：(a) 0；(b) 0.2；(c) 0.4；(d) 0.6；(e) 0.8

Fig5-2 EMD simulation configuration of different systems: (a) 0; (b) 0.2; (c) 0.4; (d) 0.6; (e) 0.8

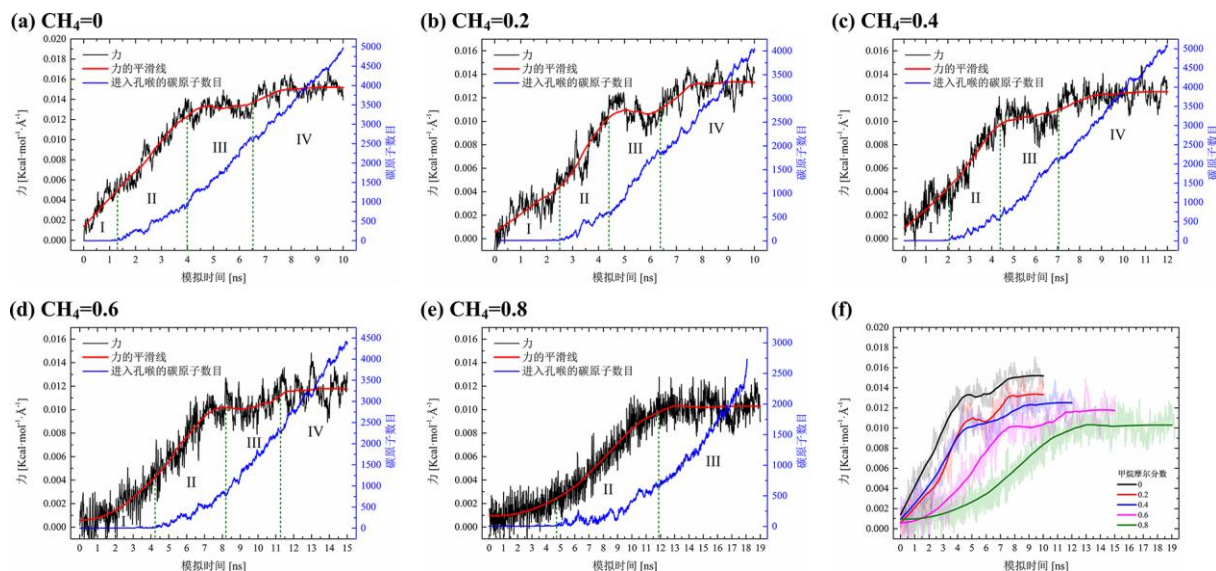


图 5-3 不同甲烷摩尔分数体系的充注特征：(a) 0；(b) 0.2；(c) 0.4；(d) 0.6；(e) 0.8；(f) 充注受力汇总

Fig5-3 Charging characteristics of different methane mole fraction systems: (a) 0; (b) 0.2; (c) 0.4; (d) 0.6; (e) 0.8; (f) Charging force summary

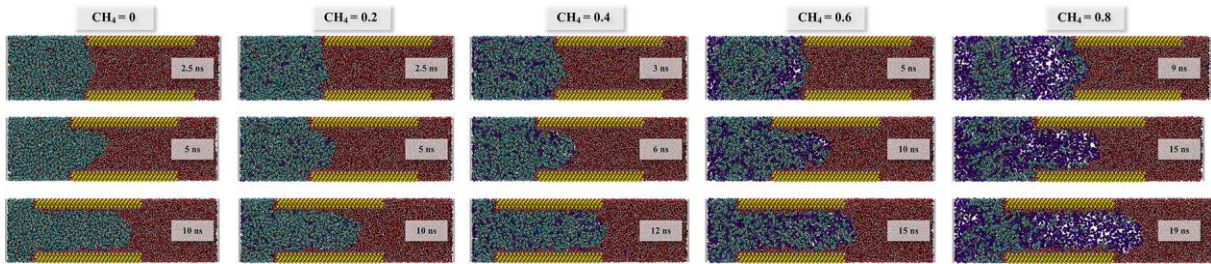


图 5-4 不同体系的动态构型

Fig5-4 Dynamic configuration of different systems

可以发现，不同甲烷含量下致密油的充注过程是存在一定差异的。首先，甲烷摩尔分数 0 至 0.6 的体系具有 4 个充注阶段，它们的趋势大致是相同的，即受力由逐渐增大并经历两次弛豫过程，最后达到稳定受力状态；但摩尔分数 0.8 的体系仅存在 3 个充注阶段，阶段 II 之后受力便基本维持稳定的趋势，没有发生二次弛豫现象。根据不同体系的动力学构型，其原因是可能由于油-气体系中的甲烷含量过高，因此其整体性质更偏向于气相，削弱了油相与孔喉间的相互作用，进而导致了二次弛豫现象的消失。

其次，随着甲烷摩尔分数的增加，各体系达到最终受力平衡阶段的时间也更久。基于充注动态构型，其原因同样也在于甲烷的含量影响。由于液相物质的整体压缩性较弱（如甲烷摩尔分数 0、0.2 和 0.4 体系），当附加超压时液相会在驱动力作用下直接注入孔喉。而对于整体性质更偏向于气相的体系（甲烷摩尔分数 0.6 和 0.8 体系），一方面更多的甲烷使得体系的体积有所增大，其次当外力施加时，体系首先会被大幅压缩，随后才开始注入孔喉，因此才会导致气体含量多的体系需要更久的模拟时间来达到受力平衡。

最后，各体系对应的平衡受力也有所不同，为了更直观的区别充注受力大小，将不同体系的模拟结果叠加，如图 5-3 (f) 所示。可以发现，受力随着甲烷摩尔分数的增加而不断减少，说明甲烷含量越高，充注所受的阻力越小。进一步，统计了甲烷摩尔分数 0 至 0.8 体系达到相对稳定阶段时的临界充注阻力，分别为：0.01499、0.013102、0.012269、0.01157 和 0.01019 $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 。

5.3.2 甲烷影响致密油充注的微观机制

根据 5.3.1 节中的分析，甲烷的存在显著影响了致密油的性质（物理性质、界面性质），并降低了致密油在孔喉内的充注阻力。因此，甲烷影响致密油充注的机理是什么，是进一步需要分析的。首先，统计了各体系中的油气内聚能和油气与孔喉间的相互作用能随模拟时间的演化，如图 5-5 所示。可以发现，油气内聚能（图 5-5 (a)）随甲烷含量的增多而不断减小。根据前文的讨论，充注过程中内聚能本身不会对体系的阻力产生明

显的贡献，这对于甲烷摩尔分数 0~0.6 的体系仍然适用。但对于甲烷摩尔分数 0.8 体系而言，虽然甲烷的加入能够大幅降低其内聚能，但内聚能的演化过程有近似增加的趋势，说明体系被持续压缩，内聚作用贡献了一定的阻力。其原因是由于甲烷摩尔分数过高，体系的整体性质接近于气相，导致充注时的压缩时间大幅增长，这也是该体系受力平衡时间最长的原因。由图 5-5 (b) 可知，随着体系甲烷含量的增加，油-气与孔喉间的相互作用能不断减弱，这表明甲烷有助于降低体系与孔喉间的吸附，进而降低充注时的阻力。

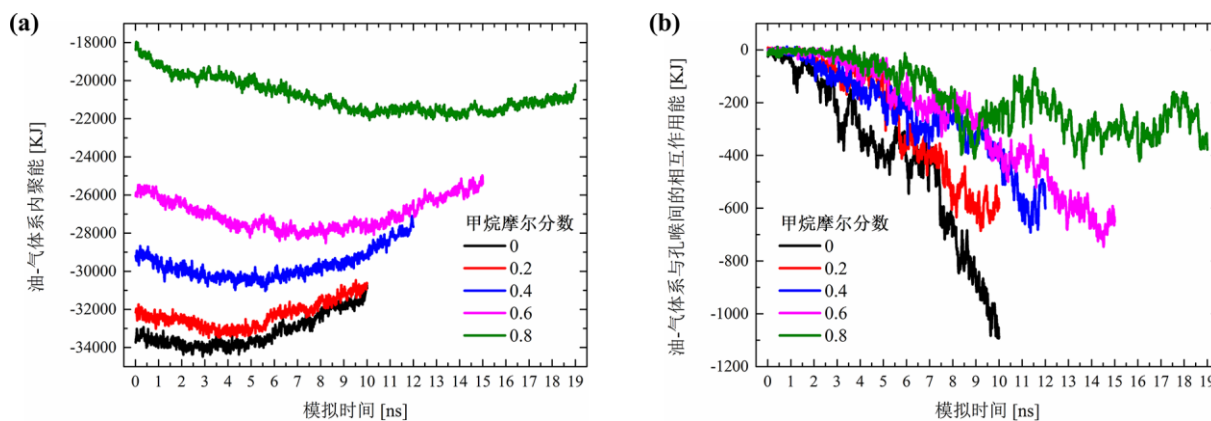


图 5-5 不同体系在充注过程中的能量演化：(a) 油-气内聚能；(b) 油-气与孔喉间的相互作用能；能量计算时包含甲烷

Fig5-5 Changes in the interaction energy of different systems during charging: (a) Cohesive energy of oil-gas; (b) Interaction energy between oil-gas and pore throat; The energy calculation includes methane

其次，对于不同体系在充注时的毛细管压力来说，由于所采用的孔喉基质均为石英，各体系的表面吸附水特征不会显著影响毛细管压力，因此着重分析油-气与水之间的界面张力情况。构建了具有不同甲烷含量的油-气-水体系模型（图 5-6 (a)），计算各体系的界面张力，计算细节如 3.3.2 节中所述。由图 5-6 (b) 所示，当甲烷摩尔分数由 0 增大至 0.6 的过程中，界面张力也随之不断减小，但当甲烷摩尔分数达到 0.8 时，体系的界面张力突然大幅提高，且比甲烷摩尔分数 0 体系的界面张力也高出许多。根据先前的实验报道，甲烷与水在 353 K-20 MPa 下的界面张力为 $51.7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ^[217]，比本次研究中的纯油相与水之间的界面张力 ($33.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) 高出许多，也比己烷、辛烷和癸烷与水之间的界面张力高^[180]，即气态烃与水之间的界面张力比液态烃更高。而正如前文所分析的，当体系中甲烷摩尔分数达到 0.8 时，体系的整体性质已比较接近于气相，因此甲烷摩尔分数 0.8 体系模拟所得的高界面张力值是符合预期的。

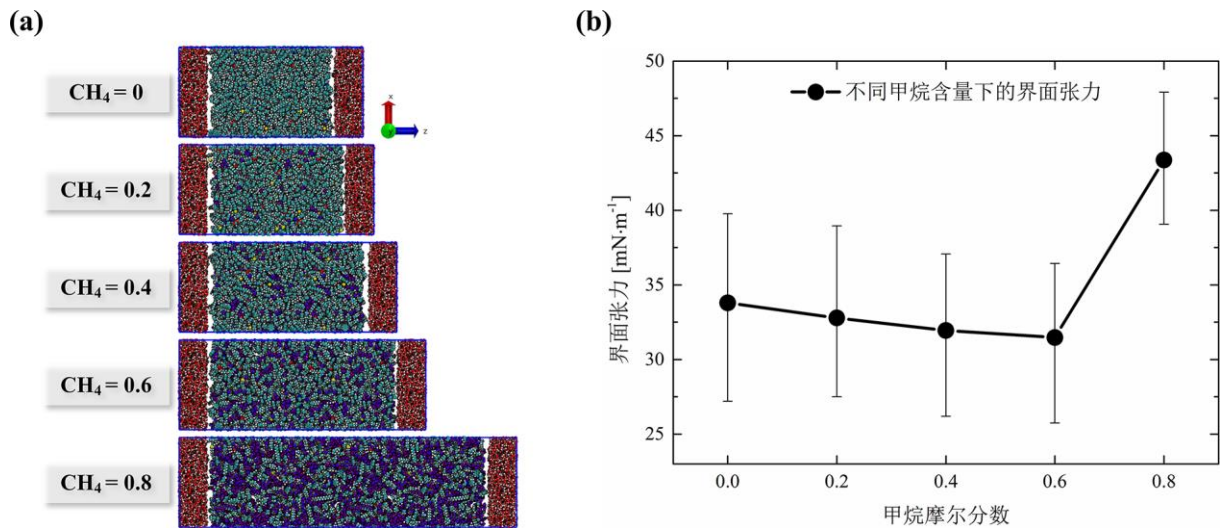


图 5-6 (a) 不同甲烷含量的油-气-水体系模型; (b) 不同体系的界面张力

Fig5-6 (a) Model of oil-gas-water system with different methane content; (b) Interfacial tension of different systems

另外, 对于甲烷摩尔分数 0 至 0.6 体系的界面张力下降原因进行了分析。根据先前的研究报道, 体系的界面张力与界面粗糙度之间存在密切联系^[218,219], 界面粗糙度越高, 界面张力越低。因此, 利用 VMD 软件中的 QuickSurf 功能提取了不同体系在平衡时的界面构型图 (图 5-7), 其中左右两侧红色代表水, 中部的青色为油相, 紫色为甲烷。可以发现, 当甲烷摩尔分数由 0 增大至 0.6 的过程中, 油-气相与水相间的界面粗糙程度有所增大, 并且在甲烷摩尔分数 0.2、0.4 和 0.6 体系中, 小部分青色混入了红色之中, 即致密油分子进入了水相, 说明界面的渗透性和油水间的互溶性增强。因此当体系中加入 0.2~0.6 摩尔分数的甲烷时, 能够在一定程度增强界面粗糙度, 促进混相, 进而导致界面张力降低。而当甲烷摩尔分数达到 0.8 时, 可以发现油-气与水之间的界面粗糙度明显减弱, 并且甲烷有更倾向于分布在界面上的趋势, 当气体更多的排布于界面处时, 必然导致界面张力的增大。进一步提取了不同体系的密度分布特征, 如图 5-8 所示。其结果基本与界面构型一致, 甲烷摩尔分数 0 至 0.6 的体系中, 油相在油水界面处的相对密度比例在逐渐增大, 表明油相向界面处的聚集趋势增强。对于甲烷摩尔分数 0.8 体系, 可以明显发现油相的分布呈条带状, 而甲烷在靠近界面处的分布相对其它体系明显更多, 更多的气体分布导致了该体系界面张力的增大。

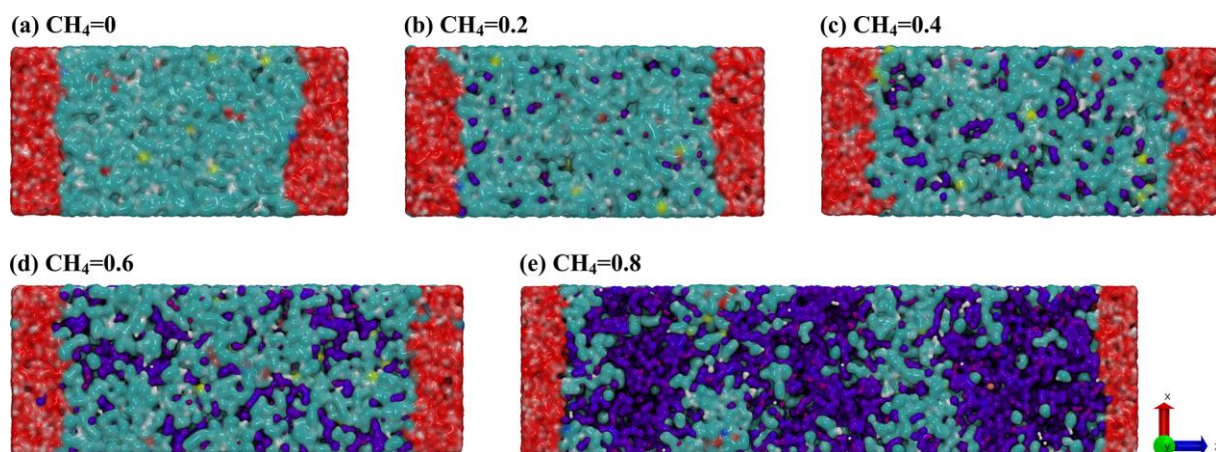


图 5-7 不同甲烷含量体系的界面构型

Fig5-7 Interface configurations of different methane content systems

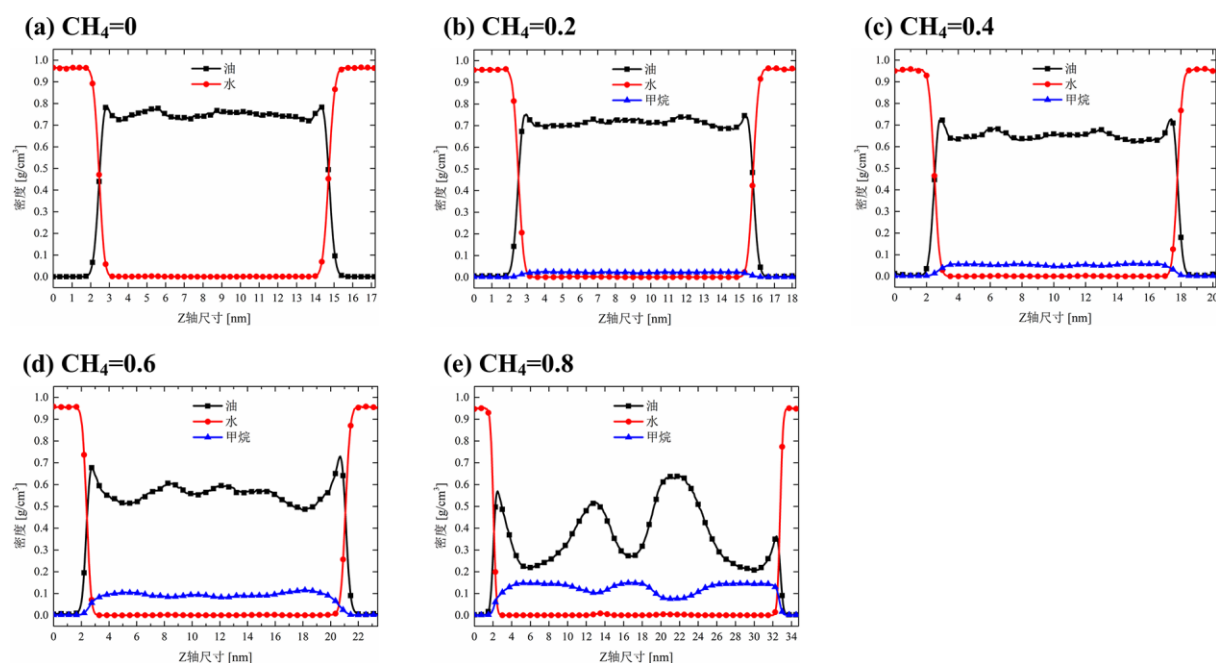


图 5-8 不同体系的油、水、甲烷密度分布特征

Fig5-8 Density distribution characteristics of oil, water and methane in different systems

根据充注受力结果可知，不同体系的充注阻力会随着甲烷含量的增多而逐渐降低。对于甲烷摩尔分数 0 至 0.6 体系来说，充注阻力的降低是甲烷加入后对内聚作用、油气-孔喉相互作用和毛细管压力的综合结果，这些阻力作用都是逐级减小的。而对于甲烷摩尔分数 0.8 的体系，其界面张力远高于其它体系，实际上该体系的毛细管压力是最强的，因此其最低的充注阻力主要受控于高甲烷含量对油气-孔喉相互作用的削弱。

最后，以勘探开发视角来评价甲烷对致密油充注的影响。目前的致密油勘探开发中，除了采用热门的超临界二氧化碳（ScCO₂）驱替外，从储层中额外获得的甲烷（或其它伴生气）也能够以回注气的形式用于致密油开采。根据模拟中所体现出的结果，虽然加

入甲烷可以有效降低致密油在孔喉中的充注阻力，但并非加入的甲烷量越多越好。例如，当体系的甲烷摩尔分数达到 0.6 或以上时，高含气量体系中的甲烷存在过饱和现象，而气-水界面张力很高，会极大地提高毛细管压力，因此只有当体系被超压压缩，进一步提高油-气互溶性后，充注才会逐步开始进行，而这显然影响了驱替速率，并且实际开采中超压能否保持长时间的稳定供给也是未知数。综合来看，当甲烷摩尔分数占体系的 0.4~0.6 时，是相对较为理想的状态，一则此时甲烷与油相的互溶性较好，二则其能够明显降低充注阻力并且不会过长的影响驱替速率。

5.3.3 伴生气类型对致密油充注行为的影响

根据上一节的研究结果，甲烷对致密油的充注行为产生了显著影响。然而，伴生气的组成并非只含有甲烷，还包含有乙烷和丙烷这类的重烃气，研究发现乙烷和丙烷能够占据气体组成中 20% 或更高的比例^[220]。因此，本节以气体摩尔分数 0.6 的体系为例，将伴生气类型分别更换为乙烷和丙烷，考察两种重烃气对致密油充注行为的影响，并与甲烷体系进行对比。乙烷和丙烷体系的初始模型和分子动力学模拟构型如图 5-9 和图 5-10 所示，所有模拟细节均与甲烷摩尔分数 0.6 体系保持一致。

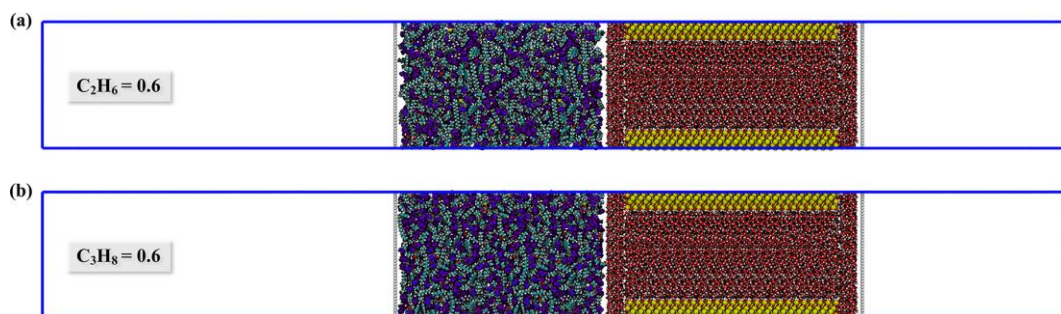


图 5-9 乙烷和丙烷体系的初始模型（气体摩尔分数 0.6）；原子颜色：紫罗兰色，乙烷和丙烷中的碳原子；紫色，乙烷和丙烷中的氢原子

Fig5-9 Initial model for ethane and propane systems (Gas mole fraction 0.6); Atom color codes: Violet, carbon atoms in ethane and propane; Purple, hydrogen in ethane and propane

观察图 5-10 可以看出，平衡分子动力学模拟结束后（即图中 0 ns 所对应的构型），乙烷和丙烷在油相中的分散性较甲烷更好。并且相同模拟时间下，乙烷和丙烷体系在孔道内的充注速度也比甲烷体系更快，模拟结束时部分油-气相已经排出了孔喉。

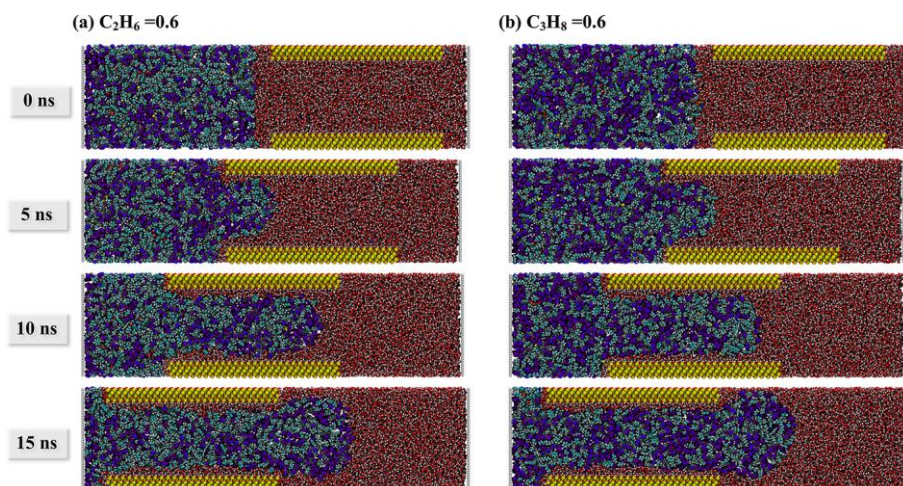


图 5-10 体系动态构型：(a) 乙烷；(b) 丙烷

Fig5-10 System dynamic configuration: (a) ethane; (b) propane

随后，统计了乙烷和丙烷体系的 SMD 模拟结果，如图 5-11 (a-b) 所示。将两者与甲烷体系的模拟结果对比可以发现（图 5-11 (c)），充注特征和充注受力均发生了变化。首先，乙烷和丙烷体系达到受力稳定阶段的时间比甲烷体系快（即充注速率更快），这也与动力学构型的表象一致；其次，乙烷和丙烷体系在充注稳定阶段（阶段 III）的受力略小于甲烷体系，其中乙烷体系的充注阻力为 $0.01081 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ ，丙烷体系为 $0.01099 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 。最后，三种体系虽然都具有 4 个充注阶段，但不同于甲烷体系的是，乙烷和丙烷体系的充注受力在阶段 IV 中（模拟时间 11 ns 后）出现下降，这与乙烷和丙烷体系中的油-气相逐渐排出孔喉有关。

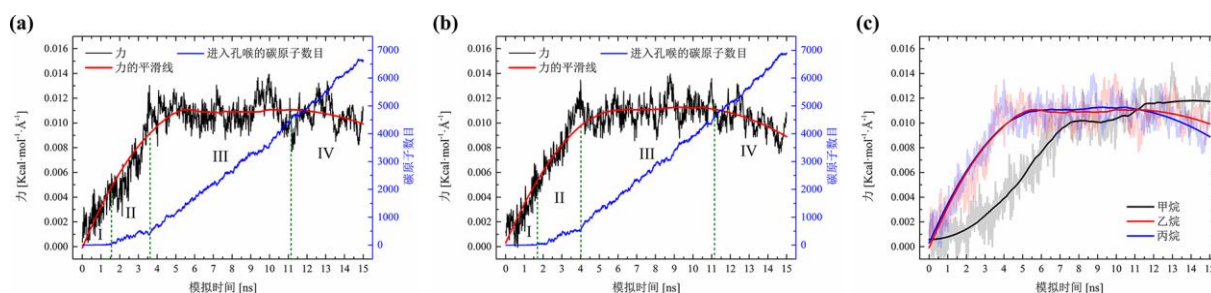


图 5-11 不同气体类型的充注特征：(a) 乙烷体系；(b) 丙烷体系；(c) 充注受力汇总

Fig5-11 Charging characteristics of different gas types: (a) Ethane system; (b) Propane system; (c) Charging force summary

为了分析不同体系的充注特征差异，提取了各体系中油相自身的内聚能 (E_{oil}) 随模拟时间的演化，如图 5-12 (a) 所示。可以发现，当体系中加入乙烷和丙烷后，油相的内聚能相比甲烷体系大幅降低，这也与动力学构型相符合（图 5-10），说明乙烷和丙烷加入后能够更均匀的分布于油相中，进而更好的溶解油相。因此乙烷和丙烷体系无需像甲

烷体系那样进行更多的压缩，超压施加后便可以更快的注入孔喉，这也就导致了乙烷和丙烷体系会比甲烷体系更快地达到受力稳定阶段。另一方面，乙烷和丙烷体系没有出现甲烷体系的二次弛豫过程（阶段 IV），这与乙烷和丙烷在油相中更好的互溶性有关，乙烷和丙烷在一定程度上削弱了油相与孔喉间的相互作用，基于此提取了各体系中油相与孔喉间的相互作用能（ $E_{oil-pore\ throat}$ ）。由图 5-12（b）所示，三种体系的油相-孔喉相互作用趋势相同，且差别很小。但相互作用能的强弱也与分子/原子数目密切相关，前文中发现乙烷和丙烷体系能够更快地进行充注，那么相同模拟时间内乙烷和丙烷体系会比甲烷体系进入更多的油分子。进一步，提取了各体系的油相碳原子数目随着模拟时间的演化，如图 5-12（c）所示。可以发现相同模拟时间内，乙烷和丙烷体系在孔喉内进入了更多的油相碳原子。如果单位时间内的油相分子/原子数目相同，甲烷体系实际上拥有比乙烷和丙烷体系更强的油相-孔喉相互作用。因此，乙烷和丙烷体系没有出现充注受力二次弛豫的原因在于乙烷和丙烷加入后削弱了油相与孔喉间的相互作用，进而减弱了吸附作用。

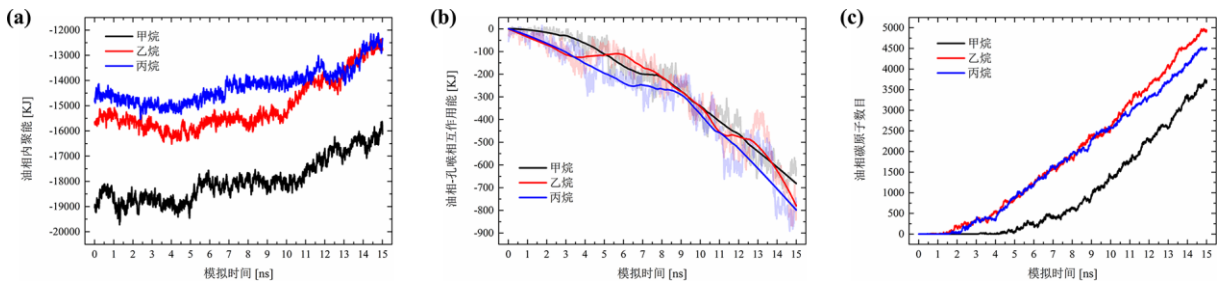


图 5-12 (a) 甲烷、乙烷和丙烷体系的油相内聚能 (E_{oil})；(b) 甲烷、乙烷和丙烷体系的油相与孔喉间相互作用能 ($E_{oil-pore\ throat}$)；(c) 甲烷、乙烷和丙烷体系中进入孔喉的油相碳原子数目；能量计算时不包含气体成分

Fig5-12 (a) Oil phase cohesive energy (E_{oil}) of methane, ethane and propane systems; (b) Interaction energy between oil phase and pore throat ($E_{oil-pore\ throat}$) in methane, ethane and propane systems; (c) The number of oil-phase carbon atoms entering the pore throat in methane ethane and propane systems; The energy calculation excludes the gas component

进一步地，研究了乙烷和丙烷体系的油-气-水界面张力特征，界面张力的模拟细节与甲烷体系一致。如图 5-13 所示，乙烷和丙烷体系的界面张力相比甲烷体系略微降低，界面张力排序为：甲烷>乙烷>丙烷，而这与先前实验研究中所观察到的现象吻合^[221,222]，其原因在于：重烃气组分与水之间相互作用较甲烷更高，更容易使界面区域饱和（混相）^[223]。由于乙烷和丙烷体系的界面张力有所降低，相应地也减弱了两者体系在充注时的毛细管压力，因此这也是导致乙烷和丙烷体系充注阻力低于甲烷体系的原因。另外，对于丙烷体系比乙烷体系充注阻力略高的原因来说，由于丙烷体系比乙烷体系的界面张力更低，因此其更高的充注阻力将来源于丙烷与孔喉间的相互作用。

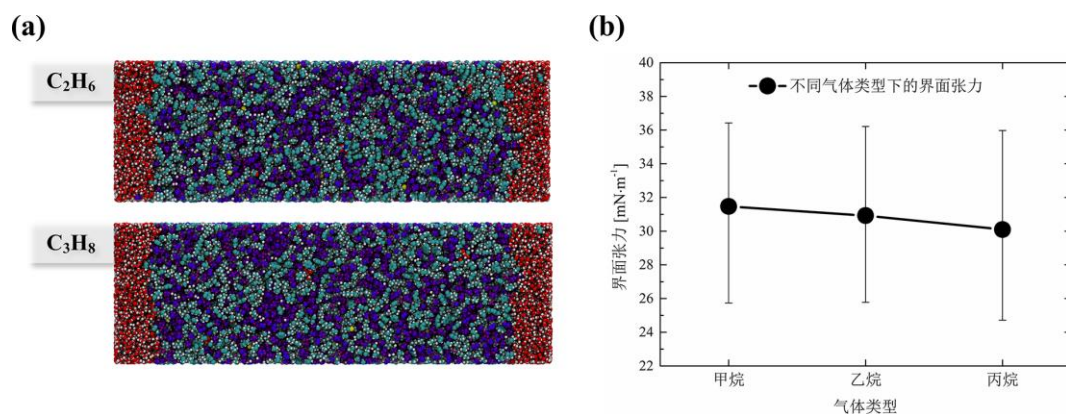


图 5-13 乙烷和丙烷体系的界面张力：(a) 模拟构型；(b) 模拟结果

Fig5-13 Interfacial tension of ethane and propane systems: (a) Simulation configurations; (b) Simulation results

综合来看，气体类型的改变对致密油的充注阻力影响很小（差异小于 7%），但在充注特征中存在明显的变化。乙烷和丙烷与油相的互溶性更好，能够显著提高油气在孔喉内的充注速率，降低油相与孔喉间的相互作用，并且乙烷和丙烷加入后的油-气-水界面张力相较甲烷更低，减弱了毛细管压力而促进了充注。以致密油开发角度来说，本文的研究条件相对理想，实际储层条件中乙烷和丙烷很难达到这样的含量，但甲烷伴生气中如果混入一定量的乙烷和丙烷，无疑对促进油-气混相和改善充注是有益的。并且，在甲烷回注气中添加乙烷和丙烷是可行的，这也将极大地提高回注气在驱替时的速率，促进致密油开采。

5.4 本章小结

本章通过分子动力学模拟方法研究了伴生气对致密油充注行为的影响。阐明了不同甲烷伴生气含量下的充注特征，动力学结果表明，随着甲烷摩尔分数的增大，体系的充注过程会发生改变（甲烷摩尔分数 0.8 体系仅存在 3 个充注阶段），充注阻力逐渐降低，但充注速率不断减慢。过高的甲烷含量（如摩尔分数 0.6、0.8）并不利于充注的进行，体系需要长时间的压缩，在提高油-气互溶性后才能充注孔喉。

分析不同体系的充注机理发现，甲烷的加入能够大幅降低体系内聚能以及与孔喉间的相互作用能，有利于促进油-气充注孔喉。另外，甲烷也会极大地影响油-气-水间的界面张力，当甲烷摩尔分数从 0 增大至 0.6 时，界面张力会逐渐降低，这将有利于减弱充注时的毛细管压力；但当甲烷摩尔分数达到 0.8 时，界面张力陡然增大并远超不含甲烷的体系，产生这一现象的原因是体系偏气相性质所致。综合充注阻力、充注速率和对体

系性质的影响来看，甲烷摩尔分数在 0.4~0.6 时是较为理想的状态，此时甲烷能够提高较好的互溶性，显著降低充注阻力，且不会过度影响充注速率。

进一步探究了伴生气类型的影响，发现在气体含量相同的情况下（气体摩尔分数 0.6），乙烷和丙烷相较于甲烷具有更好的油-气互溶性，两种重烃气能够显著提高充注速率，并进一步降低油-气-水之间的界面张力，但两种气体对充注阻力的降低相对不太明显。综上所述，在以甲烷为主体成分的气相中添加乙烷和丙烷将会改善和促进致密油的充注效果。

结论与展望

1. 结论

不同于常规油藏，致密油藏中广泛发育纳米级孔喉，流体的充注行为也更加复杂。开展纳米尺度下的致密油充注研究，对于准确评价致密油成藏，推动致密油高效开发具有重要意义。鉴于此，本论文采用分子动力学模拟方法，系统研究了致密油的微观充注行为，基于致密储层的三个重要特征，揭示了孔径尺寸、矿物类型和流体条件三个地质非均质因素对致密油充注行为的影响，明确了致密油微观充注特征及机理。本论文的主要结论如下：

(1) 基于致密储层纳米孔喉的空间特征，系统研究了孔径尺寸对致密油充注行为的影响。研究发现致密油的微观充注过程具有阶段性，其在充注 3 nm 孔径时出现临界特性，即致密油无法充注 3 nm 或更小尺寸的孔喉，而其余孔径下（4/6/8/10/15 nm）的充注特征基本一致。总体而言，致密油的充注是动力克服阻力并最终达到平衡的过程；通过分析充注过程中的能量特性、吸附特征和界面效应，发现油-孔喉相互作用和毛细管压力是阻碍致密油充注的关键；进一步，根据孔喉内的吸附水特征，修正了不同孔径下的毛细管压力，揭示了毛细管压力和油-孔喉相互作用在不同孔径下的贡献度，研究发现当孔径大于 10 nm 时充注阻力主要源自毛细管压力，而小于 10 nm 时则由毛细管压力与油-孔喉相互作用共同控制，并且微观相互作用的贡献度随孔径尺寸的减小而显著增大。

(2) 基于致密储层的矿物成分非均质性特征，分别开展了致密油充注石英、方解石、高岭石（001）和高岭石（00-1）体系的研究。研究发现矿物类型会显著影响致密油的微观充注过程和充注阻力，其中石英和方解石体系在稳定充注阶段出现受力二次弛豫现象，充注阻力排序为：高岭石（001）>高岭石（00-1）>方解石>石英；通过分析各体系的能量特性、吸附特征和界面效应，发现油-孔喉相互作用强度为：高岭石（00-1）>方解石>高岭石（001）>石英，毛细管压力强弱为：高岭石（001）>石英>高岭石（00-1）>方解石，因此高岭石（001）体系所产生的最高充注阻力主要源自其毛细管压力，而高岭石（00-1）和方解石体系比石英体系更高的充注阻力则由更强的油-孔喉相互作用所提供；各体系的充注过程中是否出现受力二次弛豫现象则与矿物和非烃成分间的吸附程度密切相关，吸附程度过强或过弱都会消除受力的二次弛豫；结合宏观储层特征和微观模拟结果，我们认为致密碳酸盐岩油藏（方解石）和具有亲油性的黏土矿物

(高岭石(00-1))因其储集特性和吸附特征优势,将是未来致密油勘探开发应重点关注的领域;此外,系统研究了致密油充注不同矿物、不同尺寸孔喉时的阻力特征,基于动力-阻力平衡关系,提出了一种基于分子动力学模拟的致密油充注孔喉下限理论评价方法,与传统方法相比进一步降低了致密油的充注孔喉下限范围,可为后续的致密油勘探开发提供了基础数据和理论支持。

(3)基于致密油藏流体特征,考察了伴生气对致密油充注行为的影响。研究发现甲烷伴生气能够改变致密油的充注特征,随着甲烷摩尔分数的增大,充注阻力逐渐减小,但达到稳定充注状态的时间逐渐延长,即充注速率会不断变慢;通过分析动态充注特征发现,高甲烷含量下(甲烷摩尔分数大于0.6),体系需要更长时间的压缩以提高油-气互溶性,因此显著影响了充注速率;进一步分析表明,甲烷的加入降低了油-气体系的内聚能和油-气与孔喉间的相互作用能,也极大地影响了油-气-水间的界面张力,当甲烷摩尔分数由0增至0.6时,界面粗糙度增强,促进了混相,导致界面张力逐渐降低,有利于减弱充注时的毛细管压力。而当甲烷摩尔分数达到0.8时,其整体偏向于气相的性质导致界面张力大幅增加;结合充注阻力、充注速率、体系性质和回注气开发效率综合来看,甲烷含量并非越高越好,其摩尔分数在0.4~0.6时是相对较为理想的状态,此时气体能够较好地与油相互溶,大幅降低充注阻力和界面张力,且不会过度影响充注速率;此外,考察了伴生气类型对充注行为的影响,研究发现相比于甲烷,乙烷和丙烷能够显著提高充注速率,并进一步降低油-气-水间的界面张力,尽管两种重烃气对充注阻力没有明显的影响,但若在甲烷中添加一定含量的乙烷和丙烷将会改善和促进充注效果。

综上所述,地质非均质性特征是影响致密油充注的关键,而本文对不同条件下的致密油充注进行了深入探讨,明确了各类地质条件对致密油充注的影响,揭示了致密油的微观充注机理,研究工作可为后续的致密油勘探开发提供基础数据和理论指导。

2. 展望

分子动力学模拟方法作为实验研究的补充手段,已成为研究纳米尺度下流体充注和流动的强有力工具,其对于描述致密油在充注时的动力学过程、能量驱动力、吸附特征和界面效应等方面发挥着重要的作用。本文通过分子动力学模拟方法,系统研究了致密油的微观充注行为,为致密油勘探开发提供了理论支撑。围绕本论文的研究内容,在后续的工作当中可重点围绕以下几个方面来展开研究:

(1)进一步考察孔喉矿物类型、结构形状及连续性的影响,并加强不同储层特征间

的关联性分析。基于研究目标细化研究对象，相对简单化的考虑研究问题是分子动力学模拟的一个特点，本论文采用了简化孔喉模型，针对典型致密油藏矿物开展研究，分别讨论了部分砂岩型、碳酸盐岩型和黏土矿物成分对致密油充注行为的影响。然而，致密储层中的矿物类型多样，孔喉几何结构复杂，目前模拟中所考察的矿物种类和孔喉结构仍不够全面，并且实际储层中矿物并不是以单一类型存在而是多类型混合在一起的，孔喉间也具有一定的连通性。因此有必要开展更多矿物成分或多种矿物相结合下的模拟研究，并系统考察孔喉结构的影响。另一方面，本文根据致密储层的空间特征、介质特征和流体特征，分别研究了不同条件下的致密油微观充注特点，并讨论了孔径尺寸、矿物类型和伴生气对致密油充注的影响及微观机制。但目前所考察的均为单一特征下的充注情形，这些不同储层特征对致密油充注行为影响的相互关联尚未完全揭示。因此，在后续研究中需要阐明不同储层特征对致密油充注的影响权重和叠加效应。

(2) 材料科学与地质学的进一步结合。材料科学是当前最具发展前景的前沿学科之一，其中分子动力学模拟方法已成为纳米材料领域的成熟技术，但目前的全原子分子动力学模拟还难以在各方面都逼近地质实际，例如：本文的致密油充注行为模拟研究主要集中在纳米尺度上 ($\leq 15 \text{ nm}$)，但是仍有大量流体的充注是发生在亚微米 ($100\sim 1000 \text{ nm}$) 或微米尺度上的。目前，适用于大尺度体系的动力学研究如耗散粒子动力学等相关理论，可有助于开展一定的辅助研究，但这类方法尚无法细致刻画受限空间中流体的性质和作用特征，相应的流体和固体力场参数也亟待完善。后续应充分利用材料模拟技术的优势，继续丰富致密油充注行为研究，完善相关的纳米地质学理论，这不仅有助于拓宽模拟研究的广度和深度，更具有重要的科学价值。

(3) 分子动力学模拟与实验研究相结合。本论文基于分子视角提出了一些致密油成藏建议和孔喉下限评价方法，尽管部分研究结果突破了以往的认识，但其普适性还需要通过实验的进一步验证，例如孔喉下限的评价是基于动力阻力平衡关系，需要精确的充注动力实验数据和更大尺度的模拟工作作为支撑，才能预测出更为精准的孔喉下限范围。未来的研究更需要从工程问题出发，由模拟进行前沿探索，充分揭示微观机制，由实验验证理论设想，优化实际应用。将分子动力学模拟与实验研究相结合可为后续致密油的勘探开发研究提供新思路。

随着计算机技术的不断进步和研究方法的持续完善，分子动力学模拟方法将会更加全面、深入和精准地捕捉到实验研究中不易观测的现象和信息，揭示复杂的微观作用机理。可以预见，分子动力学模拟技术将为非常规油气领域的勘探开发研究注入新的活力。

参考文献

- [1] 邹才能, 朱如凯, 吴松涛, 等. 常规与非常规油气聚集类型、特征、机理及展望——以中国致密油和致密气为例[J]. 石油学报, 2012, 33(2): 173-187.
- [2] 邹才能, 陶士振, 杨智, 等. 中国非常规油气勘探与研究新进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2012, 31(4): 312-322.
- [3] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(2): 129-136..
- [4] 贾承造, 郑民, 张永峰. 非常规油气地质学重要理论问题[J]. 石油学报, 2014, 35(1): 1-10.
- [5] 邹才能, 杨智, 张国生, 等. 非常规油气地质学建立及实践[J]. 地质学报, 2019, 93(1): 12-14.
- [6] 邹才能, 杨智, 陶士振, 等. 纳米油气与源储共生型油气聚集[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(1): 13-26.
- [7] 贾承造, 邹才能, 李建忠, 等. 中国致密油评价标准、主要类型、基本特征及资源前景[J]. 石油学报, 2012, 33(3): 343-350.
- [8] 杨华, 李士祥, 刘显阳. 鄂尔多斯盆地致密油、页岩油特征及资源潜力[J]. 石油学报, 2013, 34(1): 1-11
- [9] 王社教, 蔚远江, 郭秋麟, 等. 致密油资源评价新进展[J]. 石油学报, 2014, 35(6): 1095-1105.
- [10] 邹才能, 朱如凯, 白斌, 等. 致密油与页岩油内涵、特征、潜力及挑战[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(1): 3-17.
- [11] 邹才能, 翟光明, 张光亚, 等. 全球常规-非常规油气形成分布、资源潜力及趋势预测[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(1): 13-25.
- [12] 邹才能, 朱如凯, 白斌, 等. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值[J]. 岩石学报, 2011, 27(6): 1857-1864.
- [13] 王崇孝, 罗群, 宋岩, 等. 纳米石油地质学——非常规油气地质理论与研究方法探讨[J]. 石油实验地质, 2014, 36(6): 659-667.
- [14] Nelson P. H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales[J]. AAPG Bulletin, 2009, 93(3): 329-340.

- [15] Xi K. L., Cao Y. C., Haile B. G., et al. How does the pore-throat size control the reservoir quality and oiliness of tight sandstones? The case of the Lower Cretaceous Quantou Formation in the southern Songliao Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 76: 1-15.
- [16] 操应长, 葱克来, 刘可禹, 等. 陆相湖盆致密砂岩油气储层储集性能表征与成储机制—以松辽盆地南部下白垩统泉头组四段为例[J]. *石油学报*, 2018, 39(3): 247-265.
- [17] Ledingham W. G. Santiago Pool, Kern County, California: Geological Notes[J]. *AAPG Bulletin*, 1947, 31(11): 2063-2067.
- [18] 曹喆, 柳广弟, 柳庄小雪, 等. 致密油地质研究现状及展望[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(10): 1499-1508.
- [19] 邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质学[M]. 2版. 北京: 地质出版社, 2013.
- [20] 张君峰, 毕海滨, 许浩, 等. 国外致密油勘探开发新进展及借鉴意义[J]. *石油学报*, 2015, 36(2): 127-137.
- [21] Clarkson C. R., Pederson P. K. Production analysis of Western Canadian unconventional light oil plays[C]. SPE149005, 2011.
- [22] 林森虎, 邹才能, 袁选俊, 等. 美国致密油开发现状及启示[J]. *岩性油气藏*, 2011, 23(4): 25-30.
- [23] 赵政璋, 杜金虎. 致密油气[M]. 北京: 石油工业出版社, 2012: 1-3.
- [24] 童晓光. 非常规油的成因和分布[J]. *石油学报*, 2012, 33(S1): 20-26.
- [25] 姚涇利, 邓秀芹, 赵彦德, 等. 鄂尔多斯盆地延长组致密油特征[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(2): 150-158.
- [26] 姜在兴, 张文昭, 梁超, 等. 页岩油储层基本特征及评价要[J]. *石油学报*, 2014, 35(1): 184-196.
- [27] 邹才能, 陶士振, 袁选俊, 等. “连续型”油气藏及其在全球的重要性: 成藏、分布与评价[J]. *石油勘探与开发*, 2009, 36(6): 669-682
- [28] 杨华, 张文正. 论鄂尔多斯盆地长 7 段优质油源岩在低渗透油气成藏富集中的主导作用: 地质地球化学特征[J]. *地球化学*, 2005, 34(2): 147-154.
- [29] 张文正, 杨华, 李剑锋, 等. 论鄂尔多斯盆地长 7 段优质油源岩在低渗透油气成藏富集中的主导作用—强生排烃特征及机理分析[J]. *石油勘探与开发*, 2006, 33(3): 289-293.

- [30] 陈世加, 张焕旭, 路俊刚, 等. 四川盆地中部侏罗系大安寨段致密油富集高产控制因素[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(2): 186-193.
- [31] 杨跃明, 杨家静, 杨光, 等. 四川盆地中部地区侏罗系致密油研究新进展[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(6): 873-882.
- [32] Clarkson C. R., Solano N., Bustin R. M., et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. Fuel, 2013, 103: 606-616.
- [33] 蕙克来, 操应长, 朱如凯, 等. 吉木萨尔凹陷二叠系芦苇沟组致密油储层岩石类型及特征[J]. 石油学报, 2015, 36(12): 1495-1507.
- [34] 李潮流, 胡法龙, 袁超, 等. 利用核磁共振与常规测井联合反演确定致密储层多矿物组分[J]. 石油学报, 2018, 39(9): 1019-1027.
- [35] Wu S. T., Zhu R. K., Yang Z., et al. Distribution and characteristics of lacustrine tight oil reservoirs in China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2019, 178: 20-36.
- [36] Luo P., Luo W., Li S. Effectiveness of miscible and immiscible gas flooding in recovering tight oil from Bakken reservoirs in Saskatchewan, Canada[J]. Fuel, 2017, 208: 626-636.
- [37] 郭彦如, 刘俊榜, 杨华, 等. 鄂尔多斯盆地延长组低渗透致密岩性油藏成藏机理[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(4): 417-425.
- [38] 杨智峰, 曾溅辉, 冯泉, 等. 致密砂岩储层小尺度非均质性与石油富集特征[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(1): 119-127.
- [39] Wang G. W., Chang X. C., Yin W., et al. Impact of diagenesis on reservoir quality and heterogeneity of the Upper Triassic Chang 8 tight oil sandstones in the Zhenjing area, Ordos Basin, China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2017, 83: 84-96.
- [40] Lai F. P., Li Z. P., Zhang W., et al. Investigation of pore characteristics and irreducible water saturation of tight reservoir using experimental and theoretical methods[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(3): 3368-3379.
- [41] Xi K. L., Cao Y. C., Jahren J., et al. Diagenesis and reservoir quality of the Lower Cretaceous Quantou Formation tight sandstones in the southern Songliao Basin, China[J]. Sedimentary Geology, 2015, 330: 90-107.
- [42] 查明, 苏阳, 高长海, 等. 致密储层储集空间特征及影响因素——以准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦苇沟组为例[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(1): 85-95.

- [43] 朱如凯, 白斌, 崔景伟, 等. 非常规油气致密储集层微观结构研究进展[J]. 古地理学报, 2013, 15(5): 615-623.
- [44] Tissot B. P., Welet D. H. Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration[M]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1978: 185-201.
- [45] 廖群山, 胡华, 林建平, 等. 四川盆地川中侏罗系致密储层石油勘探前景[J]. 石油与天然气地质, 2011, 32(54): 815-838.
- [46] Cao Z., Liu G. D., Kong Y. H., et al. Lacustrine tight oil accumulation characteristics: Permian Lucaogou Formation in Jimusaer sag, Junggar Basin[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 153: 37-51.
- [47] Cao Z., Liu G. D., Xiang B. L., et al. Geochemical characteristics of crude oil from a tight oil reservoir in the Lucaogou Formation, Jimusar sag, Junggar Basin[J]. AAPG Bulletin, 2017, 101(1): 39-72.
- [48] 郑民, 李建忠, 王文广, 等. 致密储层石油充注成藏过程分析: 以准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦苇沟组为例[J]. 地球科学, 2018, 43(10): 3719-3732.
- [49] 梁浩, 李新宁, 马强, 等. 三塘湖盆地条湖组致密油地质特征及勘探潜[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(5): 563-572.
- [50] Yu W., Lashgari H. R., Wu K., et al. CO₂ injection for enhanced oil recovery in Bakken tight oil reservoirs[J]. Fuel, 2015, 159: 354-363.
- [51] Habibi A., Yassin M. R., Dehghanpour H., et al. Experimental investigation of CO₂-oil interactions in tight rocks: A Montney case study[J]. Fuel, 2017, 203: 853-867.
- [52] 公言杰, 柳少波, 刘可禹, 等. 致密油充注过程中储层润湿性变化对含油性影响——以川中侏罗系致密油为例[J]. 石油实验地质, 2015, 37(4): 423-429.
- [53] Nojabaei B., Johns R. T., Chu L. Effect of capillary pressure on phase behavior in tight rocks and shales[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2013, 16(03): 281-289.
- [54] 窦宏恩, 马世英, 邹存友, 等. 正确认识低和特低渗透油藏启动压力梯度[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(8): 1751-1760.
- [55] 李明诚, 李剑. “动力圈闭”——低渗透致密储层中油气充注成藏的主要作用[J]. 石油学报, 2010, 31(5): 718-722.
- [56] 曾溅辉, 杨智峰, 冯泉, 等. 致密储层油气成藏机理研究现状及其关键科学问题[J]. 地球科学进展, 2014, 29(6): 651-661.

- [57] Guo X. W., He S., Liu K. Y., et al. Oil generation as the dominant overpressure mechanism in the Cenozoic Dongying depression, Bohai Bay Basin, China[J]. AAPG Bulletin, 2010, 94(12): 1859-1881.
- [58] Guo X. W., He S., Liu K. Y., et al. Quantitative estimation of overpressure caused by oil generation in petroliferous basins[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(11): 1343-1350.
- [59] Berry F. A. F. High fluid potentials in California Coast Ranges and their tectonic significance[J]. AAPG Bulletin, 1973, 57(7): 1219-1249.
- [60] Tingay M. R. P., Hillis R. R., Swarbrick R. E., et al. Origin of overpressure and pore-pressure prediction in the Baram province, Brunei[J]. AAPG Bulletin, 2009, 93(1): 51-74.
- [61] 张洪, 柳少波, 张水昌, 等. 四川公山庙油田致密砂岩油充注孔喉下限探讨及应用[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(5): 693-700.
- [62] 张洪, 张水昌, 柳少波, 等. 致密油充注孔喉下限的理论探讨及实例分析[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(3): 367-374.
- [63] 刘震, 朱文奇, 孙强, 等. 中国含油气盆地地温-地压系统[J]. 石油学报, 2012, 33(1): 1-17.
- [64] 刘震, 刘静静, 王伟, 等. 低孔渗砂岩石油充注临界条件实验—以西峰油田为例[J]. 石油学报, 2012, 33(6): 996-1002.
- [65] 郑民, 李建忠, 吴晓智, 等. 致密储集层原油充注物理模拟—以准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦苇沟组为例[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(2): 219-227.
- [66] 查明, 苏阳, 曲江秀, 等. 致密储层孔隙介质内石油运移的物理模拟试验[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2019, 43(5): 1-10.
- [67] Zhang Y. C., Zeng J. H., Dai Z. X., et al. Experimental investigation on oil migration and accumulation in tight sandstones[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 160: 267-275.
- [68] 崔景伟, 朱如凯, 吴松涛, 等. 致密砂岩层内非均质性及含油下限—以鄂尔多斯盆地三叠系延长组长7段为例[J]. 石油学报, 2013, 34(5): 877-882.
- [69] 公言杰, 柳少波, 方世虎, 等. 四川盆地侏罗系致密油聚集孔喉半径下限研究[J]. 深圳大学学报(理工版), 2014, 31(1): 103-110.
- [70] 公言杰, 柳少波, 朱如凯, 等. 松辽盆地南部白垩系致密油微观赋存特征[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(3): 294-299.

- [71] Gong Y. J., Liu K. Y., Liu S. B. Determining the occurrence of oil in micro/nanopores of tight sand: A new approach using environmental scanning electron microscopy combined with energy-dispersive spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 4885-4893.
- [72] Liu K. Y., Eadington P. Quantitative fluorescence techniques for detecting residual oils and reconstructing hydrocarbon charge history[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(7), 1023-1036.
- [73] Liu K. Y., Eadington P., Middleton H., et al. Applying quantitative fluorescence techniques to investigate petroleum charge history of sedimentary basins in Australia and Papuan New Guinea[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 57(1-2): 139-151.
- [74] 吴康军, 刘洛夫, 徐正建, 等. 鄂尔多斯盆地长7段致密油成藏物性下限研究[J]. *石油实验地质*, 2016, 38(1): 63-69.
- [75] 邓亚仁, 任战利, 马文强, 等. 鄂尔多斯盆地富县地区长8层段致密砂岩储层特征及充注下限[J]. *石油实验地质*, 2018, 40(2): 288-294.
- [76] 刘日强, 乔向阳, 魏尚武, 等. 应用核磁共振技术研究吐哈盆地低渗透储层渗流能力[J]. *特种油气藏*, 2005, 12(2): 96-99.
- [77] 时宇, 杨正明, 黄延章. 储层流动孔喉下限研究[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2009, 31(6): 41-44.
- [78] 杨平, 郭和坤, 姜鹏, 等. 长庆超低渗砂岩储层可动流体实验[J]. *科技导报*, 2010, 28(16): 48-51.
- [79] 卢双舫, 薛海涛, 王民, 等. 页岩油评价中的若干关键问题及研究趋势[J]. *石油学报*, 2016, 37(10): 1309-1322.
- [80] Korb J. P., Nicot B., Jolivet I. Dynamics and wettability of petroleum fluids in shale oil probed by 2D T_1 - T_2 and fast field cycling NMR relaxation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 269: 7-11.
- [81] 王伟明, 卢双舫, 田伟超, 等. 吸附水膜厚度确定致密油储层物性下限新方法—以辽河油田大民屯凹陷为例[J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(1): 135-140.
- [82] 白玉斌, 赵靖舟, 叶小闯. 致密油藏与常规油藏物性界限研究方法探讨及其应用[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2017, 32(4): 32-38.
- [83] Piri M., Blunt M. J. Three-phase threshold capillary pressures in noncircular capillary tubes with different wettabilities including contact angle hysteresis[J]. *Physical Review E*, 2004,

- 70(6): 061603.
- [84] Huang L., Ning Z. F., Wang Q., et al. Effect of organic type and moisture on CO₂/CH₄ competitive adsorption in kerogen with implications for CO₂ sequestration and enhanced CH₄ recovery[J]. *Applied Energy*, 2018, 210: 28-43.
- [85] Chen S., Doolen G. D. Lattice Boltzmann method for fluid flows[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1998, 30(1): 329-364.
- [86] Meakin P., Tartakovsky A. M. Modeling and simulation of pore-scale multiphase fluid flow and reactive transport in fractured and porous media[J]. *Reviews of Geophysics*, 2009, 47(3): RG3002.
- [87] Ramstad T., Idowu N., Nardi C., et al. Relative permeability calculations from two-phase flow simulations directly on digital images of porous rocks[J]. *Transport in Porous Media*, 2012, 94(2): 487-504.
- [88] Blunt M., King P. Relative permeabilities from two- and three-dimensional pore-scale network modelling[J]. *Transport in Porous Media*, 1991, 6(4): 407-433.
- [89] Bryant S. L., Mellor D. W., Cade C. A. Physically representative network models of transport in porous media[J]. *AIChE Journal*, 1993, 39(3): 387-396.
- [90] Joekar-Niasar V., Hassanizadeh S. M., Dahle H. K. Non-equilibrium effects in capillarity and interfacial area in two-phase flow: Dynamic pore-network modelling[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2010, 655: 38-71.
- [91] Succi S. *The lattice Boltzmann equation: For fluid dynamics and beyond*[M]. Oxford University Press, 2001.
- [92] Fathi E., Tinni A., Akkutlu I. Y. Correction to klinkenberg slip theory for gas flow in nano-capillaries[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103: 51-59.
- [93] 张磊, 姚军, 孙海, 等. 利用格子 Boltzmann 方法计算页岩渗透率[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 38(1): 87-91.
- [94] 张磊, 姚军, 孙海, 等. 基于数字岩心技术的气体解析/扩散格子 Boltzmann 模拟[J]. *石油学报*, 2015, 36(3): 361-365.
- [95] Piri M., Blunt M. J. Three-dimensional mixed-wet random pore-scale network modeling of two- and three-phase flow in porous media. I. Model Description[J]. *Physical Review E*, 2005, 71(2): 026301.

- [96] Piri M., Blunt M. J. Three-dimensional mixed-wet random pore-scale network modeling of two- and three-phase flow in porous media. II. Results[J]. *Physical Review E*, 2005, 71(2): 026302.
- [97] Mehmani A., Prodanović M., Javadpour F. Multiscale, multiphysics network modeling of shale matrix gas flows[J]. *Transport in Porous Media*, 2013, 99(2): 377-390.
- [98] Mehmani A., Prodanović M. The effect of microporosity on transport properties in porous media[J]. *Advances in Water Resources*, 2014, 63: 104-119.
- [99] Huang X., Bandilla K. W., Celia M. A. Multi-physics pore-network modeling of two-phase shale matrix flows[J]. *Transport in Porous Media*, 2016, 111(1): 123-141.
- [100] Gruener S., Hofmann T., Wallacher D., et al. Capillary rise of water in hydrophilic nanopores[J]. *Physical Review E*, 2009, 79(6): 067301.
- [101] Gruener S., Sadjadi Z., Hermes H. E., et al. Anomalous front broadening during spontaneous imbibition in a matrix with elongated pores[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(26): 10245-10250.
- [102] 王斐, 岳湘安, 徐绍良, 等. 润湿性对水在微管和岩芯中流动特性的影响[J]. *科学通报*, 2009, 54(7): 972-977.
- [103] Wu Q., Ok J. T., Sun Y., et al. Optic imaging of single and two-phase pressure-driven flows in nano-scale channels[J]. *Lab on a Chip*, 2013, 13(6): 1165-1171.
- [104] Javadpour F., McClure M., Naraghi M. E. Slip-corrected liquid permeability and its effect on hydraulic fracturing and fluid loss in shale[J]. *Fuel*, 2015, 160: 549-559.
- [105] Mosavat N., Torabi F. Micro-optical analysis of carbonated water injection in irregular and heterogeneous pore geometry[J]. *Fuel*, 2016, 175: 191-201.
- [106] Perilla J. R., Schulten K. Physical properties of the HIV-1 capsid from all-atom molecular dynamics simulations[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15959.
- [107] Hou D. S., Li T., Wang P. Molecular dynamics study on the structure and dynamics of NaCl solution transport in the nanometer channel of CASH gel[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 9498-9509.
- [108] Radha B., Esfandiar A., Wang F. et al. Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision[J]. *Nature*, 2016, 538: 222-225.
- [109] Chen C., Zhuang L., Li X. F., et al. A many-body dissipative particle dynamics study of

- forced water-oil displacement in capillary[J]. *Langmuir*, 2012, 28(2): 1330-1336.
- [110] Le T., Striolo A., Cole D. R. Propane simulated in silica pores: Adsorption isotherms, molecular structure, and mobility[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 121: 292-299.
- [111] Le T., Striolo A., Cole D. R. CO₂-C₄H₁₀ mixtures simulated in silica slit pores: Relation between structure and dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(27): 15274-15284.
- [112] Zhan S., Su Y., Jin Z., et al. Molecular insight into the boundary conditions of water flow in clay nanopores[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 311: 113292.
- [113] Wang X., Xiao S. B., Zhang Z. L., et al. Displacement of nanofluids in silica nanopores: Influenced by wettability of nanoparticles and oil components[J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(11): 2641-2650..
- [114] Wang X., Zhang Z. L., Zhang J., et al. Insight into the pressure-induced displacement mechanism for selecting efficient nanofluids in various capillaries[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(9): 2785-2794.
- [115] Wang S., Javadpour F., Feng Q. H. Molecular dynamics simulations of oil transport through inorganic nanopores in shale[J]. *Fuel*, 2016, 171: 74-86.
- [116] Wang S., Javadpour F., Feng Q. H. Fast mass transport of oil and supercritical carbon dioxide through organic nanopores in shale[J]. *Fuel*, 2016, 181: 741-758.
- [117] Wang S., Feng Q. H., Javadpour F., et al. Breakdown of fast mass transport of methane through calcite nanopores[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(26): 14260-14269.
- [118] Zhang L. H., Lu X. C., Liu X. D., et al. Surface wettability of basal surfaces of clay minerals: Insights from molecular dynamics simulation[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(1): 149-160.
- [119] Zhang L. H., Lu X. C., Liu X. D., et al. Distribution and mobility of crude oil-brine in clay mesopores: Insights from molecular dynamics simulations[J]. *Langmuir*, 2019, 35(46): 14818-14832.
- [120] Yan H., Yuan S. L. Molecular dynamics simulation of the oil detachment process within silica nanopores[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(5): 2667-2674.
- [121] Falk K., Coasne B., Pellenq R., et al. Subcontinuum mass transport of condensed

- hydrocarbons in nanoporous media[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6949.
- [122] Obliger A., Pellenq R., Ulm F., et al. Free volume theory of hydrocarbon mixture transport in nanoporous materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(19): 3712-3717.
- [123] Wang H., Wang X. Q., Jin X., et al. Molecular dynamics simulation of diffusion of shale oils in montmorillonite[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(16): 8986-8991.
- [124] Sedghi M., Piri M., Goual L. Molecular dynamics of wetting layer formation and forced water invasion in angular nanopores with mixed wettability[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(19): 194703.
- [125] Sedghi M., Piri M., Goual L. Atomistic molecular dynamics simulations of crude oil/brine displacement in calcite mesopores[J]. *Langmuir*, 2016, 32(14): 3375-3384.
- [126] de Almeida J. M., Miranda C. R. Improved oil recovery in nanopores: NanoIOR[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 28128.
- [127] de Almeida J. M., Miranda C. R. Confinement and hydrophilicity effects on geologically relevant fluids in silica nanopores[J]. *Physical Review Fluids*, 2020, 5(8): 083801.
- [128] Yan Y. G., Dong Z. H., Zhang Y. N., et al. CO₂ activating hydrocarbon transport across nanopore throat: Insights from molecular dynamics simulation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19: 30439-30444.
- [129] Yang S., Dehghanpour H., Binazadeh M., et al. A molecular dynamics explanation for fast imbibition of oil in organic tight rocks[J]. *Fuel*, 2017, 190: 409-419.
- [130] Nazari M., Davoodabadi A., Huang D., et al. On interfacial viscosity in nanochannels[J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 14626-14635.
- [131] Nojabaei B., Johns R. T., Chu L. Effect of capillary pressure on phase behavior in tight rocks and shales[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2013, 16(03): 281-289.
- [132] Sheng J. J., Mody F., Griffith P. J., et al. Potential to increase condensate oil production by huff-n-puff gas injection in a shale condensate reservoir[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 28: 46-51.
- [133] Uddin M., Coombe D., Ivory J. Molecular dynamics analysis of compositional effects in hydrocarbon systems property calculations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302:

- 503-515.
- [134] Uddin M., Coombe D., Ivory J. Quantifying physical properties of Weyburn oil via molecular dynamics simulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 249-259.
- [135] Frenkel D., Smit B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*[M]. Elsevier, 2001.
- [136] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., et al. Equation of state calculations by fast computing machines[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(6): 1087-1092.
- [137] Alder B. J., Wainwright T. E. Phase transition for a hard sphere system[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1957, 27(5): 1208-1209.
- [138] Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon[J]. *Physical Review*, 1964, 136(2A): A405.
- [139] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. *分子模拟的理论与实践*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 6-9.
- [140] Pearlman D. A., Case D. A., Caldwell J. W., et al. AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules[J]. *Computer Physics Communications*, 1995, 91(1-3): 1-41.
- [141] MacKerell Jr A. D., Bashford D., Bellott M., et al. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(18): 3586-3616.
- [142] Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [143] Dauber-Osguthorpe P., Roberts V. A., Osguthorpe D. J., et al. Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system[J]. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, 1988, 4(1): 31-47.
- [144] Jorgensen W. L., Maxwell D. S., Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(45): 11225-11236.
- [145] Sun H., Mumby S. J., Maple J. R., et al. An ab initio CFF93 all-atom force field for

- polycarbonates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(7): 2978-2987.
- [146] Berendsen H. J. C., van der Spoel D., van Drunen R. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation[J]. *Computer Physics Communications*, 1995, 91(1-3): 43-56.
- [147] Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., et al. GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, 4(3): 435-447.
- [148] Rai N., Siepmann J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 9. Explicit hydrogen description of benzene and five-membered and six-membered heterocyclic aromatic compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(36): 10790-10799.
- [149] Verlet L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules[J]. *Physical Review*, 1967, 159(1): 98.
- [150] Hockney R. W. The potential calculation and some applications[J]. *Methods in Computational Physics*, 1970, 9: 136-211.
- [151] Swope W. C., Andersen H. C., Berens P. H., et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(1): 637-649.
- [152] Gear C. W. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*[M]. Prentice Hall PTR, 1971.
- [153] Beeman D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations[J]. *Journal of Computational Physics*, 1976, 20(2): 130-139.
- [154] Andersen H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [155] Heffelfinger G. S., Swol F. Diffusion in Lennard-Jones fluids using dual control volume grand canonical molecular dynamics simulation (DCV-GCMD)[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, 100(10): 7548-7552.
- [156] Kofke D. A. Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(5): 4149-4162.

- [157] Palmer B. J., Lo C. Molecular dynamics implementation of the gibbs ensemble calculation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, 101(12): 10899-10907.
- [158] Hoffmann K. H., Schreiber M. Computational physics: Selected methods simple exercises serious applications[M]. Springer, 2012.
- [159] Berendsen H. J. C, Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [160] Hoover W. G. Computational statistical mechanics[M]. Elsevier, 2012.
- [161] Hoover W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. *Physical Review A*, 1985, 31(3): 1695.
- [162] Parrinello M., Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(12): 7182-7190.
- [163] Parrinello M., Rahman A. Strain fluctuations and elastic constants[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(5): 2662-2666.
- [164] Wang J. M., Hou T. J. Application of molecular dynamics simulations in molecular property prediction. 1. Density and heat of vaporization[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7(7): 2151-2165.
- [165] Loya A., Stair J. L., Jafri A. R., et al. A molecular dynamic investigation of viscosity and diffusion coefficient of nanoclusters in hydrocarbon fluids[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 99: 242-246.
- [166] Remesal E. R., Suárez J. A., Márquez A. M., et al. Molecular dynamics simulations of the role of salinity and temperature on the hydrocarbon/water interfacial tension[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2017, 136: 66.
- [167] 王森, 冯其红, 查明, 等. 页岩有机质孔缝内液态烷烃赋存状态分子动力学模拟[J]. *石油勘探与开发*, 2015, 42(6): 772-778.
- [168] Ungerer P., Collett J., Yiannourakou M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 29(1): 91-105.
- [169] Kunieda M., Nakaoka K., Liang Y. F., et al. Self-accumulation of aromatics at the oil-water interface through weak hydrogen bonding[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 18281-18286.

- [170] Accelrys. Materials Studio Release Notes, Release 7.0[CP/DK]. Accelrys Software Inc, 2013.
- [171] Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14: 33-38.
- [172] Plimpton S. Fast Parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117: 1-19.
- [173] 山东智宇网络科技有限公司. AP1700物质物性计算查询平台[EB/OL]. [2016-02-05]. <http://www.ap1700.com>
- [174] Lemmon E. W. Thermophysical properties of fluid systems[J]. NIST Chemistry WebBook, 1998.
- [175] Müller-Plathe F. Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluids[J]. Physical Review E, 1999, 59(5): 4894.
- [176] 蓝建慧, 卢贵武, 黄乔松, 等. 从头计算分子动力学方法及其应用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2005, 29(4): 143-146.
- [177] Mark P., Nilsson L. Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(43): 9954-9960.
- [178] Zielkiewicz J. Structural properties of water: Comparison of the SPC, SPCE, TIP4P, and TIP5P models of water[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(10): 104501.
- [179] Gloor G. J., Jackson G., Blas F. J., et al. Test-area simulation method for the direct determination of the interfacial tension of systems with continuous or discontinuous potentials[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(13): 134703.
- [180] Cai B. Y., Yang J. T., Guo T. M. Interfacial tension of hydrocarbon + water/brine systems under high pressure[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1996, 41(3): 493-496.
- [181] Koretsky C. M., Sverjensky D. A., Sahai N. A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry; implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics[J]. American Journal of Science, 1998, 298(5): 349-438.
- [182] Skelton A. A., Wesolowski D. J., Cummings P. T. Investigating the quartz (1010)/water interface using classical and ab initio molecular dynamics[J]. Langmuir, 2011, 27(14):

- 8700-8709.
- [183] Collin M., Gin S., Dazas B., et al. Molecular dynamics simulations of water structure and diffusion in a 1 nm diameter silica nanopore as a function of surface charge and alkali metal counterion identity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(31): 17764-17776.
- [184] Dimitrov D., Milchev A., Binder K. capillary rise in nanopores: Molecular dynamics evidence for the Lucas-Washburn equation[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(5): 054501.
- [185] Velusamy S., Sakthivel S., Sangwai J. S. Effect of imidazolium-based ionic liquids on the interfacial tension of the alkane-water system and its influence on the wettability alteration of quartz under saline conditions through contact angle measurements[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(46): 13521-13534.
- [186] Wang Q., Qin Y., Jia W. L., et al. Density and viscosity of tight oil from Yanchang Formation, Ordos Basin, China and the geochemical controls[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2018, 36(16): 1298-1304.
- [187] Tian S. S., Erastova E., Lu S. F., et al. Understanding model crude oil component interactions on kaolinite silicate and aluminol surfaces: Toward improved understanding of shale oil recovery[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2), 1155-1165.
- [188] Zhao J. Z., Li J., Cao Q., et al. Quasi-continuous hydrocarbon accumulation: An alternative model for the formation of large tight oil and gas accumulations[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 174: 25-39.
- [189] Zhong J., Wang P., Zhang Y., et al. Adsorption mechanism of oil components on water-wet mineral surface: A molecular dynamics simulation study[J]. *Energy*, 2013, 59: 295-300.
- [190] Smith W. O., Crane M. D. The Jamin effect in cylindrical tubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1930, 52(4): 1345-1349.
- [191] Liang M. C., Yang S. S., Miao T. J., et al. Minimum applied pressure for a drop through an abruptly constricted capillary[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2015, 19(1): 1-8.
- [192] Wang P., Li Z., Ma Y. Y., et al. The coarse-grained model for a water/oil/solid system: Based on the correlation of water/air and water/oil contact angles[J]. *RSC Advances*, 2015,

- 5: 51135.
- [193] Xiong J., Liu X. J., Liang L. X., et al. Adsorption of methane in organic-rich shale nanopores: An experimental and molecular simulation study[J]. *Fuel*, 2017, 200: 299-315.
- [194] Chang X., Xue Q. Z., Li X. F., et al. Inherent wettability of different rock surfaces at nanoscale: A theoretical study[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 73-81.
- [195] Mohammed S., Gadikota G. Dynamic Wettability alteration of calcite, silica and illite surfaces in subsurface environments: A case study of asphaltene self-assembly at solid interfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144516.
- [196] Zhang W., Feng Q. H., Wang S., et al. Oil diffusion in shale nanopores: Insight of molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290: 111183.
- [197] Li X., Bai Y., Sui H., et al. Understanding desorption of oil fractions from mineral surfaces[J]. *Fuel*, 2018, 232: 257-266.
- [198] Rigo V. A., Metin C. O., Nguyen Q. P., et al. Hydrocarbon adsorption on carbonate mineral surfaces: A first-principles study with van der Waals interactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(46): 24538-24548.
- [199] Zhang B., Kang J., Kang T. Effect of water on methane adsorption on the kaolinite (0 0 1) surface based on molecular simulations[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 792-800.
- [200] Tunega D., Gerzabek M. H., Lischka H. Ab Initio Molecular dynamics study of a monomolecular water layer on octahedral and tetrahedral kaolinite surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(19): 5930-5936.
- [201] Liao B., Qiu L., Wang D. S., et al. The behaviour of water on the surface of kaolinite with an oscillating electric field[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 21793-21803.
- [202] Wang J. W., Becker U. Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO₃)[J]. *American Mineralogist*, 2009, 94(2-3): 380-386.
- [203] Šolc R., Gerzabek M. H., Lischka H., et al. Wettability of kaolinite (001) surfaces-molecular dynamic study[J]. *Geoderma*, 2011, 169: 47-54.
- [204] Zou C. N., Yang Z., Tao S. Z., et al. Continuous hydrocarbon accumulation over a large area as a distinguishing characteristic of unconventional petroleum: The Ordos Basin, North-Central China[J]. *Earth-Science Reviews*, 2013, 126: 358-369.

- [205] Xi K. L., Cao Y. C., Liu K.Y., et al. Authigenic minerals related to wettability and their impacts on oil accumulation in tight sandstone reservoirs: An example from the Lower Cretaceous Quantou Formation in the southern Songliao Basin, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 178: 173-192.
- [206] 张忠义, 陈世加, 杨华, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系长 7 段致密油成藏机理[J]. *石油勘探与开发*, 2016, 43(4): 590-599.
- [207] Xu Z. J., Liu L. F., Wang T. G., et al. Application of fluid inclusions to the charging process of the lacustrine tight oil reservoir in the Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 149: 40-55.
- [208] Gao S. L., Yang J. X. Exploration of tight oil resources based on stratigraphic paleotectonics during hydrocarbon generation in the Ordos Basin, China[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2019, 12: 387.
- [209] 张斌, 胡健, 杨家静, 等. 烃源岩对致密油分布的控制作用—以四川盆地大安寨为例[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(1): 45-54.
- [210] Tissot B. P., Welet D. H. *Petroleum formation and occurrence*[M]. Springer Science & Business Media, 2013.
- [211] Sheng J. J., Mody F., Griffith P. J., et al. Potential to increase condensate oil production by huff-n-puff gas injection in a shale condensate reservoir[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 28: 46-51.
- [212] Zhang J., Dong Z. H., Zhang Y. N., Wang M. H., Yan Y. G. Effects of the methane content on the water-oil interface: Insights from the molecular level[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(7): 7026-7032.
- [213] Beal C. The viscosity of air, water, natural gas, crude oil and its associated gases at oil field temperatures and pressures[J]. *Transactions of the AIME*, 1946, 165(01): 94-115.
- [214] de Lara L. S., Michelon M. F., Miranda C. R. Molecular dynamics studies of fluid/oil interfaces for improved oil recovery processes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(50): 14667-14676.
- [215] Jennings H. Y., Jr Newman G. H. The effect of temperature and pressure on the interfacial tension of water against methane-normal decane mixtures[J]. *SPE Journal*, 1971, 11(02): 171-175.

- [216] Amin R., Smith T. N. Interfacial tension and spreading coefficient under reservoir conditions[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 142(1-2): 231-241.
- [217] Ren Q. Y., Chen G. J., Yan W., et al. Interfacial tension of (CO₂ + CH₄) + water from 298 K to 373 K and pressures up to 30 MPa[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2000, 45(4): 610-612.
- [218] Zhao L., Tao L., Lin S. Molecular dynamics characterizations of the supercritical CO₂-mediated hexane-brine interface[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(9): 2489-2496.
- [219] Liu B., Shi J. Q., Wang M. H., et al. Reduction in interfacial tension of water-oil interface by supercritical CO₂ in enhanced oil recovery processes studied with molecular dynamics simulation[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 111: 171-178.
- [220] Wang S., Feng Q. H., Javadpour F., et al. Competitive adsorption of methane and ethane in montmorillonite nanopores of shale at supercritical conditions: A grand canonical monte carlo simulation study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 76-90.
- [221] Khosharay, S., Varaminian, F. Experimental and modeling investigation on surface tension and surface properties of (CH₄+H₂O), (C₂H₆+H₂O), (CO₂+H₂O) and (C₃H₈+H₂O) from 284.15 K to 312.15 K and pressures up to 60 bar[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2014, 47: 26-35.
- [222] Hayama, H., Fukuzawa, K., Yasuda, K., et al. Interfacial tension between (methane + ethane + propane) gas mixture and water from 283.2 K to 298.2 K under up to 10 MPa[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, 108: 71-75.
- [223] Li, W. H., Jin, Z. H. Molecular dynamics simulations of natural gas-water interfacial tensions over wide range of pressures[J]. *Fuel*, 2019, 236: 480-492.

攻读博士学位期间取得的研究成果

发表的学术论文

- [1] **Yingnan Zhang**, Wenyue Guo. Molecular insight into the tight oil movability in nano-pore throat systems[J]. Fuel, 2021, 293: 120428.
- [2] **Yingnan Zhang**[†], Timing Fang[†], Ruchuan Li, Youguo Yan, Wenyue Guo, Jun Zhang. Molecular insight into the oil charging mechanism in tight reservoirs[J]. Chemical Engineering Science, 2020, 211: 115297.
- [3] **Yingnan Zhang**, Timing Fang, Bin Ding, Wendong Wang, Youguo Yan, Zhen Li, Wenyue Guo, Jun Zhang. Migration of oil/methane mixture in shale inorganic nano-pore throat: A molecular dynamics simulation study[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 187: 106784.
- [4] **Yingnan Zhang**[†], Jiawei Li[†], Zhipeng Yin, Jun Zhang, Wenyue Guo, Muhan Wang. Quantum chemical study of the carbon dioxide-philicity of surfactants: Effects of tail functionalization[J]. Langmuir, 2020, 36(50): 15352-15361.
- [5] **Yingnan Zhang**, Yujie Yan, Dong Hou, Jinxiang Liu, Youguo Yan, Jun Zhang, Wenyue Guo. Stability of CH₄, CO₂, and H₂S in two-dimensional clathrate hydrates[J]. Computational Materials Science, 2021, 188: 110174.
- [6] **张英男**, 李汝传, 于顺昌, 郭牧之, 燕友果, 郭文跃, 张军. 基于深层原油物性模拟的分子力场优选及验证[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2020, 44(6): 162-169.
- [7] Timing Fang[†], **Yingnan Zhang**[†], Youguo Yan, Zhiyuan Wang, Jun Zhang. Molecular insight into the oil extraction and transport in CO₂ flooding with reservoir depressurization[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 148: 119051.
- [8] Timing Fang[†], **Yingnan Zhang**[†], Youguo Yan, Caili Dai, Jun Zhang. Molecular insight into the aggregation and dispersion behavior of modified nanoparticles[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 191: 107193.
- [9] Timing Fang, **Yingnan Zhang**, Bin Ding, Youguo Yan, Jun Zhang. Static and dynamic behavior of CO₂ enhanced oil recovery in nanoslits: Effects of mineral type and oil components[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 153: 119583.

- [10] Timing Fang, **Yingnan Zhang**, Rui Ma, Youguo Yan, Caili Dai, Jun Zhang. Oil extraction mechanism in CO₂ flooding from rough surface: Molecular dynamics simulation[J]. Applied Surface Science, 2019, 494: 80-86.
- [11] Timing Fang, **Yingnan Zhang**, Jie Liu, Bin Ding, Youguo Yan, Jun Zhang. Molecular insight into the miscible mechanism of CO₂/C₁₀ in bulk phase and nanoslits[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 141: 643-650.
- [12] Timing Fang, Shujun Li, **Yingnan Zhang**, Yuliang Su, Youguo Yan, Jun Zhang. How the oil recovery in deep oil reservoirs is affected by injected gas types: A molecular dynamics simulation study[J]. Chemical Engineering Science, 2020, 231: 116286.
- [13] Wen Li, Wensen Wang, **Yingnan Zhang**, Youguo Yan, Petr Král, Jun Zhang. Highly efficient water desalination in carbon nanocones[J]. Carbon, 2018, 129: 374-379.
- [14] Wen Li, Wensen Wang, **Yingnan Zhang**, Youguo Yan, Caili Dai, Jun Zhang. Gated water transport through graphene nanochannels: From ionic coulomb blockade to electroosmotic pump[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(32): 17523-17529.
- [15] Jun Zhang, Zihan Dong, **Yingnan Zhang**, Muhan Wang, Youguo Yan. Effects of the methane content on the water-oil interface: Insights from the molecular level[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(7): 7026-7032.
- [16] Youguo Yan, Zihan Dong, **Yingnan Zhang**, Pan Wang, Timing Fang, Jun Zhang. CO₂ activating hydrocarbon transport across nanopore throat: Insights from molecular dynamics simulation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19: 30439-30444.
- [17] Timing Fang, Muhan Wang, Yang Gao, **Yingnan Zhang**, Youguo Yan, Jun Zhang. Enhanced oil recovery with CO₂/N₂ slug in low permeability reservoir: Molecular dynamics simulation[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 197: 204-211.

发表会议论文

- [1] **张英男**, 燕友果. Methane effect for tight oil flowing through nano-pore throat: A molecular dynamics simulation study[C]. 第九届国际分子模拟与信息技术应用学术会议, 太原, 2018.05

参与或主持的科研项目

[1] 项目名称: **基于分子动力学模拟的深部储层原油赋存特征研究** (项目编号: 51874332)

项目来源: 国家自然科学基金面上项目

研制时间: 2019年01月-2022年12月

主要工作: 主要负责微孔隙赋存原油结构及可动性的分子模拟研究 位次 3

致谢

转瞬之间，博士生涯即将结束，有激动有释然，有不舍有期盼，但更多的是感动与感恩。首先，感谢母校中国石油大学（华东）五年来对我的培养，虽然自己在很多方面仍做得不够好，但“惟真惟实”的校训和“求真务实、创新图强”的石大精神已铭刻于心，为我指明了前进的方向。

衷心感谢我的导师郭文跃教授，从博士入学到论文工作的完成，离不开郭老师的悉心指导与帮助。论文研究中，郭老师孜孜不倦地教导我如何思考问题、如何开展研究、如何写作论文，他深厚的科研功底、精深的专业知识、严谨的治学精神和对待工作精益求精的态度使我受益终身。郭老师不仅是我科研路上的启蒙人，也是我人生路上的指明灯，教会了我为人处世之道，让我收获了自信，更使我懂得如何规划人生。此外，衷心感谢张军教授和燕友果教授，张老师和燕老师不仅在论文选题和研究中给予了大量指导和帮助，更为论文工作的实施提供了优越的研究平台，两位老师注重科学问题与工程实践相结合，他们的指导拓展了我的科研视野，敏锐的科研洞察力也时刻激励着我。论文完成之际，再次感谢三位老师的耐心指导和辛勤付出。

感谢李振老师和王晓老师，李老师和王老师在论文选题、研究过程和论文写作中给予了悉心指导与帮助，提出了许多宝贵的建议，正是这些建议才使得本论文的研究工作不断完善。感谢徐海老师、徐加放老师、胡松青老师、鲁效庆老师、王玉斗老师、王鹏老师在论文开题和预答辩过程中给予的宝贵意见和建议。

感谢课题组的每一位成员，认识你们是我最大的幸运，和谐欢快的组内氛围为我的科研工作和生活提供了满满的幸福感。感谢王攀、李文、钟杰、王慕涵、房体明等师兄的指导与帮助。感谢油气方向小组李传勇、郑鑫、董子晗的帮助。感谢李嘉伟、王俊峰、李力文、张立来、朱泊锦、裴帅、钟宏、马睿、么强、李汝传、巩克、尹志鹏、祁凯、于顺昌、李淑军、万挺、王一宁以及许多在此未能提及的师弟师妹们给予的无私帮助，是你们让我懂得了团队的责任与力量。

特别感谢我的父母，感谢您们多年来的养育之恩，尤其是对于我的理解和支持，是他们在我不成时陪伴我、鼓励我前进，在我成功时告诫我戒骄戒躁、再接再厉。父母的言传身教让我学会了脚踏实地、持之以恒，今后我会承担更多家庭责任，不负期望，通过自己的努力让父母更加幸福。

最后，衷心感谢在百忙中抽出时间参加论文评审和答辩的各位老师及专家！

作者简介

张英男，男，汉族，1990年10月1日生，籍贯山东菏泽。2010年9月至2016年6月，就读于俄罗斯国立石油天然气大学油气地质与地球物理学院，应用地质学专业，获硕士学位；2016年9月至今，就读于中国石油大学（华东）材料科学与工程学院，攻读材料科学与工程专业博士学位。