

全油气系统非常规油气成藏过程中自封闭作用的主要类型与定量表征

陈君青^{1,2}, 贾承造³, 姜林³, 庞宏¹, 火勋港², 陈冬霞¹, 施砍园¹, 胡涛¹, 杨晓斌², 冉钧²

[1. 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室, 北京102249; 2. 中国石油大学(北京)理学院能源交叉学科基础研究中心, 北京102249; 3. 中国石油勘探开发研究院, 北京100083]

摘要:非常规油气自封闭成藏机理是全油气系统理论的核心。非常规油气自封闭作用力源于分子间相互作用,其表现形式与作用机制随储层介质及地质条件呈现差异化特征。本文通过阐述力的作用原理及尺度,明确了非常规油气储层特征及自封闭作用力类型,并定量表征自封闭作用力大小,形成以下主要成果与认识:①明确非常规油气自封闭成藏的本质是分子间作用力主导的非浮力过程,首次系统梳理出界面效应、限域效应与位阻效应三大作用机制,揭示了不同作用机制的原理与尺度特征。②厘清不同类型非常规油气自封闭作用力的影响因素,致密油气与游离态页岩油气的自封闭以兆帕(MPa)级毛细管力为主,受储层孔隙孔径、油-水界面张力及孔隙壁面润湿性控制;吸附态页岩油气与煤层气的自封闭则由限域效应下的分子吸附力主导,其吸附能受矿物表面性质、孔隙结构、温-压条件及储层流体特征共同影响。③建立储层孔隙孔径与油气分子尺寸相对大小控制下的自封闭效应模式,超致密储层孔隙(孔径与分子尺寸相当)以位阻效应为主,对大分子烃类形成机械阻塞;储层孔隙孔径为分子尺寸38倍以下时,油气差异吸附凸显,限域效应逐渐显现;储层孔隙孔径远大于分子尺寸时,孔隙界面效应成为主要的自封闭作用。研究成果系统阐述了非常规油气自封闭作用的各类分子间作用力类型及定量表征方法,深化了对自封闭成藏机理的认识,为非常规油气藏分布规律研究提供理论指导。

关键词:分子间作用力;范德华能;位阻效应;限域效应;自封闭作用;全油气系统;成藏机理;非常规油气

中图分类号:TE122.3 **文献标识码:**A

Major types and quantitative characterization of self-sealing during the accumulation of unconventional hydrocarbons in the whole petroleum system

CHEN Junqing^{1,2}, JIA Chengzao³, JIANG Lin³, PANG Hong¹, HUO Xungang²,
CHEN Dongxia¹, SHI Kanyuan¹, HU Tao¹, YANG Xiaobin², RAN Jun²

[1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
2. Basic Research Center for Energy Interdisciplinary, College of Science, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
3. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China]

Abstract: The mechanisms underlying the self-sealing accumulation of unconventional hydrocarbons form the core of the whole petroleum system (WPS) theory. Forces driving the self-sealing process originate from intermolecular interactions, and their manifestations and mechanisms vary with reservoir media and geological conditions. In this study, a series of results and insights are obtained through systematic investigation. Essentially, the self-sealing accumulation of unconventional hydrocarbons is a non-buoyancy process dominated by intermolecular interactions. For the first time, three major mechanisms behind the self-sealing accumulation are systematically identified: interfacial effect, confinement effect, and steric hindrance effect. The principles and scaling effects of these mechanisms are accordingly defined. Factors influencing the forces that drive the self-sealing of various unconventional hydrocarbon resources are determined. Specifically, the self-sealing of tight hydrocarbons and free shale hydrocarbons is predominantly driven by capillary pressure at megapascal (MPa) level, governed by the pore size, interfacial tension,

收稿日期:2025-05-09;修回日期:2025-07-20。

作者简介:陈君青(1987—),女,博士、副教授、博士研究生导师,油气藏形成机理与分布规律。E-mail:cjq7745@163.com。

基金项目:中国石油科学研究与技术开发项目(2021DJ0101);国家自然科学基金企业创新发展联合基金项目(U19B6003-02)。

and wettability of reservoirs. In contrast, the self-sealing of adsorbed shale hydrocarbons and coalbed methane (CBM) is primarily driven by molecular adsorption forces under the confinement effect, with the adsorption energy jointly influenced by mineral surface properties, pore structure, temperature and pressure conditions, and fluid characteristics. Models describing self-sealing governed by the relative sizes of pores and hydrocarbon molecules are established. These models reveal that under ultra-tight pores, where pore sizes are comparable to molecular sizes, the steric hinderance effect predominates, causing mechanical obstruction for large molecules. When pore sizes are less than 38 times molecular sizes, differential adsorption of hydrocarbons becomes significant, leading to the gradual emergence of the confinement effect. Conversely, when pore sizes are far larger than molecular sizes, self-sealing is primarily driven by the interfacial effect. This study presents a systematic elucidation of various types of intermolecular interactions involved in the self-sealing of unconventional hydrocarbons, along with methods for their quantitative characterization. The results of this study deepen the understanding of the mechanisms governing the self-sealing accumulation and offer a theoretical guide for research into the distribution patterns of unconventional hydrocarbon reservoirs.

Key words: intermolecular interaction, van der Waals force, steric hindrance effect, confinement effect, self-sealing effect, whole petroleum system (WPS), hydrocarbon accumulation mechanism, unconventional hydrocarbons

引用格式:陈君青,贾承造,姜林,等. 全油气系统非常规油气成藏过程中自封闭作用的主要类型与定量表征[J]. 石油与天然气地质, 2025, 46(4): 1071-1091. DOI: 10. 11743/ogg20250404.

CHEN Junqing, JIA Chengzao, JIANG Lin, et al. Major types and quantitative characterization of self-sealing during the accumulation of unconventional hydrocarbons in the whole petroleum system [J]. Oil & Gas Geology, 2025, 46(4): 1071-1091. DOI: 10. 11743/ogg20250404.

油气成藏动力和分布规律是油气成藏理论的重要内容,常规油气藏为浮力作用下圈闭成藏、致密油气藏为非浮力主导源外成藏、页岩油气为非浮力主导下源内成藏已成为共识^[1-3]。常规油气和非常规油气在成藏动力和分布规律上的显著差异导致常规与非常规油气研究长期处于割裂状态,难以实现理论上的统一与实践上的协同。

全油气系统理论提出常规和非常规油气联合共存、有序分布,并提出了流体动力场理论模型,将油气成藏动力场划分为自由、局限和束缚共3个流体动力场^[4-5]。在自由流体动力场,浮力主导油气长距离运移形成常规油气藏;而在局限和束缚流体动力场,非浮力主导油气短距离运移或源内滞留,形成致密油气藏和页岩油气藏^[4]。这一模型为常规与非常规油气成藏的动力学机制提供了统一的理论解释,解决了常规-非常规油气长期割裂研究的困局。

全油气系统中常规与非常规油气成藏边界为浮力成藏下限,常规油气成藏过程的动力主要为浮力,阻力主要为毛细管力,与黏滞力;非常规油气成藏的核心特征在于其非浮力主导的自封闭作用^[6]。自封闭作用是指非常规油气在特定条件下,依赖油气自身内部或油气与储层介质界面之间的分子间作用力,不依赖外部圈闭条件,独立成藏并富集保存的地质作用,其中的分子间作用力包括毛细管力、吸附力和黏滞力等^[5]。这一作用机制与常规油气的浮力成藏存在本质区别,不

同分子间作用力在非常规油气成藏过程中的协同作用及其作用机制一直是当前研究的难点和热点,不同非常规油气藏的自封闭作用力类型、定量表征方法及主控因素仍缺乏系统研究。

据此,本研究以全油气系统理论为指导,聚焦非常规致密油气藏与页岩油气藏的自封闭作用机理,在明确力的作用原理与尺度基础上,结合前人研究成果,通过多学科交叉研究手段,阐明非浮力作用力的类型和影响因素,尝试定量表征不同类型自封闭作用力大小,并初步构建了全油气系统油气自封闭作用成藏力平衡与有序分布模型。研究结果有助于深化对全油气系统理论的认识,并揭示非常规油气成藏机理,进一步推动常规-非常规油气一体化研究。

1 油气运聚动力及成藏原理与尺度效应

在油气系统中,自封闭作用从本质上而言是多种尺度与多种类型相互作用力共同作用所产生的综合结果^[6]。传统的油气研究主要将重点集中于宏观力学领域,其研究范畴多围绕较大尺度的地质构造和流体运移等宏观现象所涉及的力学机制^[7]。然而,对于非常规油气储层,诸如页岩储层与致密砂岩储层这类特殊地质体,其孔隙尺度呈现出从纳米级至微米级的跨越特征^[8]。在此种微小尺度的孔隙结构体系下,微观力

的主导作用愈发显著,传统聚焦宏观力学的研究视角已难以全面阐释其中的复杂现象。通过对自然界中作用力的深入剖析,明确非常规油气储层研究所关注的主要作用力和研究尺度,可为自封闭作用动力学建模提供坚实的理论支撑,助力更为精准地理解与模拟油气系统中的自封闭过程。

1.1 力的作用原理

自然界中,存在着4种基本力(或称为基本相互作用),分别为引力、电磁力、强相互作用力以及弱相互作用力^[9]。这4种基本力在物理原理、传递媒介、作用尺度和量级上存在显著的差异(表1)。引力是具有质量物体之间的相互吸引作用,通过时空弯曲以引力波传递。引力主要主导天体运动,作用范围无限(长程力),但强度最弱(量级为 10^{-34} N)^[10-11]。电磁力是带电粒子或带电的宏观物体之间的作用力,以光子作为传递媒介。电磁力是长程力,是构成物质、化学键和分子间作用力的核心,量级为 10^2 N^[12-13]。强相互作用力主要作用于原子核内的质子与中子之间,通过胶子传递,主要维持原子核稳定(克服质子间电磁斥力)^[14]。该力的作用范围极短(约 10^{-15} m),但强度最大,仅显现在原子核尺度。弱相互作用力则主要在一些放射性衰变过程中发挥作用,如 β 衰变。其作用范围最短($< 10^{-17}$ m),强度约为强相互作用力的 10^{-6} 倍,仅在亚原子尺度显现^[15]。在油气成藏系统中,引力因质量微小可忽略,强/弱相互作用力分别作用于原子核及亚原子尺度,与油气分子行为无关。因此,电磁力是主要相关的基本力,其衍生的分子间非键能作用(范德华力、静电力和氢键)是毛细管力、吸附力、空间位阻力以及化学键力等自封闭力的物理本质^[16-17]。

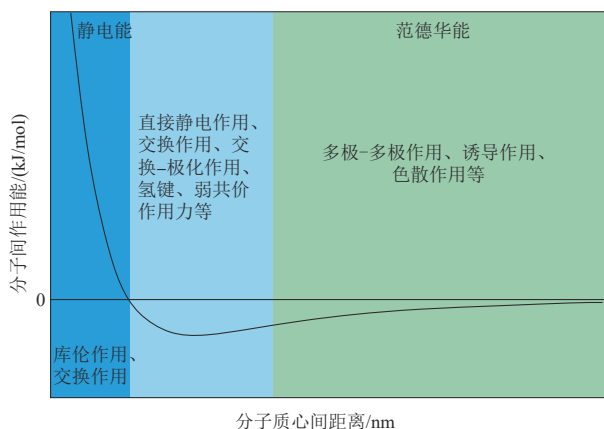
电磁力在原子和分子尺度具有不同的大小和能量,原子和原子之间的电磁力是化学键作用,分子和分子之间的电磁力是分子间非键能作用^[18-21]。相互接触的物体之间的弹力、摩擦力、流体阻力、表面张力、气体压力、浮力和黏结力等都是相互靠近的原子或分子之间作用力的宏观表现,从本质上说是电磁力。化学键作为原子间最强的电磁作用(作用能约eV量级),其作用距离最短(< 0.2 nm),严格限定在分子内部^[22]。当作用尺度扩展至分子间范围时,非键作用占据主导地位,其能量构成(静电能和范德华能)呈现双重性:静电力源于电荷分布不均,范德华力则由瞬时偶极引发,包含取向力、诱导力和色散力^[23-25]。氢键是一种非共价相互作用力,它通常发生在含有氢原子的分子与具有较强电负性的原子之间。从能量谱系看,两个微观粒子相互作用强度呈现化学键 $>$ 氢键 $>$ 范德华力的递变规律^[26]。氢键作为跨尺度作用力,通过电负性原子(O,N和F)与质子化氢的静电吸引,在 $0.2 \sim 0.5$ nm范围内形成分子间桥梁^[27-28]。而范德华力虽作用能最弱,但其作用距离可达 0.5 nm以上,在宏观相变、物质聚集等过程中具有累积效应^[29]。作用距离与能量强度负相关:化学键的短程强作用构建分子骨架,氢键的中程中等强度作用连接分子网络,范德华力的长程弱作用维系物质宏观状态。同时范德华力随着两分子间作用距离从近到远呈现从排斥力到吸引力的变化(图1)。

在油气系统中,原子间化学键和分子间作用力控制着流体和孔隙间的相互作用。油气成藏体系包含孔隙与流体以及流体与流体组成的复杂体系^[21]。孔隙-流体与流体-流体组成的体系中同时存在分子自身键能与分子间非键能作用。电磁力的力学层级在油气系统中体现为:化学键决定烃类分子本征特性^[21],而

表1 自然界中的基本力及其作用原理

Table 1 Fundamental forces in nature and their action principles

类型	概念	力学原理	传递媒介	作用尺度	相邻质子力/N
引力	存在于任何两个物质质点之间的吸引力	经典力学+相对论	重力场和引力波	宏观力,在微观世界里表现最弱; 长程力,作用于大距离	10^{-34}
电磁力	带电的粒子或带电的宏观物体间的作用力	经典力学+量子力学	光子和场	宏观力,作用于磁场与电场; 微观力,作用于带电荷的粒子; 长程力,主要在原子和分子等小尺度下起作用	10^2
强作用力	存在于质子、中子和介子等强子之间的作用力	量子力学	胶子	微观力,原子核尺度,将质子与中子束缚在一起;短程力,距离超过约 10^{-15} m时,强力变得很小,可以忽略不计	$0 \sim 10^2$
弱作用力	各种粒子之间的一种相互作用	量子力学	中间玻色子	微观力,放射性现象,作用于自旋为 $1/2$ 的所有物质粒子,对光子、引力子等粒子不起作用; 短程力,力程比强力更短	10^{-2}

图1 非键能作用方式^[30]Fig. 1 Diagram showing non-bonded interactions^[30]

分子间作用力主导流体-孔隙界面行为^[5]。在流体中,碳、氢、氧等原子通过化学键构成不同的烃类分子或水分子,不同的烃类分子和水分子通过非键能作用(范德华力、静电作用和氢键)构成孔隙内的流体,分子间非键能作用影响着分子的相互作用方式,进一步控制流体流动性;孔隙壁中则由不同的原子通过化学键形成矿物分子,矿物分子在分子间非键能作用下有序排列,维持着固体的形状与结构;孔隙内的流体和孔隙壁通过界面的非键能作用影响着流体在孔隙中的吸附、流动以及分布情况,进而深刻影响油气的赋存与运移过程(图2)。

1.2 力的尺度效应

尺度效应指系统尺度的变化会导致主要相互作用力的改变,进而引起物质性质、运动规律和基本原理发

生质的改变^[30-31]。这一效应在非常规油气储层研究中至关重要,致密/页岩储层的“自封闭”能力,其核心物理机制正是尺度效应下电磁力主导的分子间作用力的不同表现。依据物理学的尺度分级标准及其主导力机制包括:①宏观尺度($10^{-4} \sim 10^3$ m)经典力学主导,适用连续介质理论,浮力是流体运移的主要驱动力;②微观尺度($10^{-6} \sim 10^{-4}$ m)表面张力与统计效应(如粒子平均自由程效应)显现,毛细管力(界面效应)成为关键作用力;③介观尺度($10^{-9} \sim 10^{-7}$ m)又称纳米观尺度,量子效应与经典现象并存,主导力包括毛细管力、分子吸附力(限域效应)和位阻效应(空间位阻力);④微观尺度($< 10^{-9}$ m)量子力学支配粒子行为,主导力为分子吸附力、空间位阻力和化学键力^[32-34]。尺度变化的核心在于改变了系统中主导的电磁力的具体表现形式,从而决定了非常规油藏中流体的主要自封闭力类型(表2)。随着研究尺度降至纳米级,体系内物质的作用原理与运动规律发生深刻变化,主要体现在:①界面效应增强,比表面积急剧增大,表面力(毛细管力和吸附力)作用显著增强;②限域效应凸显,孔壁对流体分子的约束(位阻效应)和相互作用(吸附力)主导行为;③量子效应显现,在更小的微观尺度(< 1 nm),量子效应影响增大。例如,甲烷分子在孔径2 nm孔隙中的吸附能比宏观体系提高约40%,其扩散系数则可能下降高达3个数量级^[33],显著影响气体的赋存状态和运移能力。

从常规、致密到页岩油气储层,孔径显著减小,尺度效应表现尤为突出,研究范畴主要集中在显微观、纳米观以及微观尺度,力的主要作用形式包含界面张力

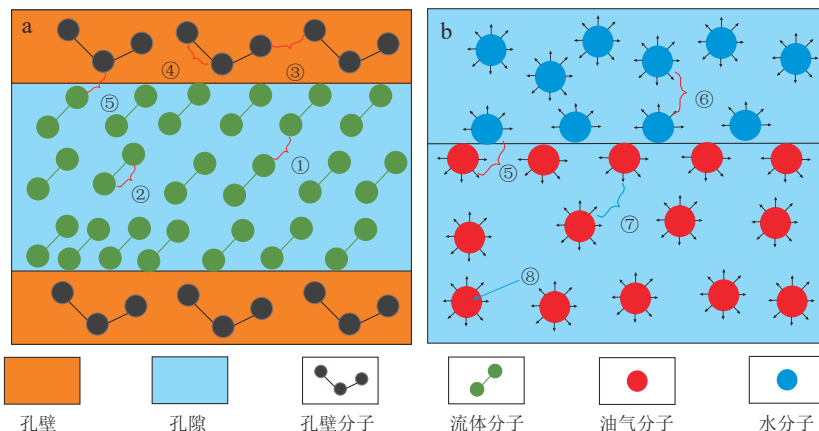


图2 分子作用力模型

Fig. 2 Schematic diagrams showing molecular interactions

a. 油气赋存于孔隙内;b. 不同流体之间

(①流体分子间非键能;②流体分子自身键能;③固体分子间非键能;④固体分子自身键能;⑤不同界面分子间非键能;⑥油气分子自身键能;⑦油气分子间非键能;⑧水分子间非键能)

表2 力的尺度效应
Table 2 Scaling effect of forces

尺度	直径	力学原理	基本作用力及其表现形式	典型储层	主导力类型
宏观	$10^{-4} \sim 10^3$ m	经典力学	万有引力和电磁力,具体表现有浮力和压力等	常规砂岩	浮力
显微观	$10^{-6} \sim 10^{-4}$ m	经典力学	万有引力和电磁力,具体表现为由表面张力(包含毛细管作用)等引起的效应	致密砂岩	毛细管力
介观/ 纳米观	$10^{-9} \sim 10^{-7}$ m	经典力学和量子力学	万有引力和电磁力,具体表现为由表面张力和平均自由程等引起的效应	页岩和煤层	毛细管力、 分子吸附力和位阻力
微观	$< 10^{-9}$ m	量子力学	电磁力,具体表现为量子化和波粒二重性	超致密储层	分子吸附力、 位阻力和化学键力

以及平均自由程引起的效应。常规砂岩储层孔径范围在 $5 \sim 20 \mu\text{m}$, 处于宏观-介观尺度过渡区, 达西渗流和浮力是流体运移的主导机制。致密砂岩与页岩储层的孔隙已深入纳米尺度, 致密砂岩储层孔径范围一般处于 $50 \sim 950 \text{ nm}$ (图3), 毛细管力成为控制流体赋存和运移的核心机制。页岩储层孔径范围通常在 $5 \sim 100 \text{ nm}$ (图3)^[35], 为典型纳米尺度, 流体行为由毛细管力和分子吸附力共同主导。烃类有机分子的直径在 $0.38 \sim 10.00 \text{ nm}$, 当孔隙尺寸接近烃类分子大小时(尤其在页岩有机质孔中), 位阻效应对流体(特别是重烃组分)的赋存和流动起决定性作用。

1.3 油气运聚成藏中常见力的区别与联系

在全油气系统领域, 电磁力衍生的分子间非键作

用(范德华力、静电力和氢键)是油气成藏作用力的物理本质。其所呈现出的表面张力、界面张力、黏附力、毛细管力和黏滞力等作用力在描述物质间相互作用以及流体行为等方面具有关键意义, 厘清它们之间的区别与联系对于深入理解众多自然现象和工程应用至关重要。

表面张力是指作用于液体表面, 使液体表面积趋于最小的力(图4), 体现一种内聚作用。从微观层面来看, 液体分子间存在范德华力, 在液体内部, 分子受到周围各个方向分子的作用力, 合力为0; 而在液体表面, 分子所受的向内的拉力大于向外的拉力, 这种不平衡力导致液体表面存在一种收缩趋势, 这就是表面张力的本质^[36]。表面张力主要指液相与气相接触的特性, 是同种分子间作用力, 内聚力越大, 表面张力越大。

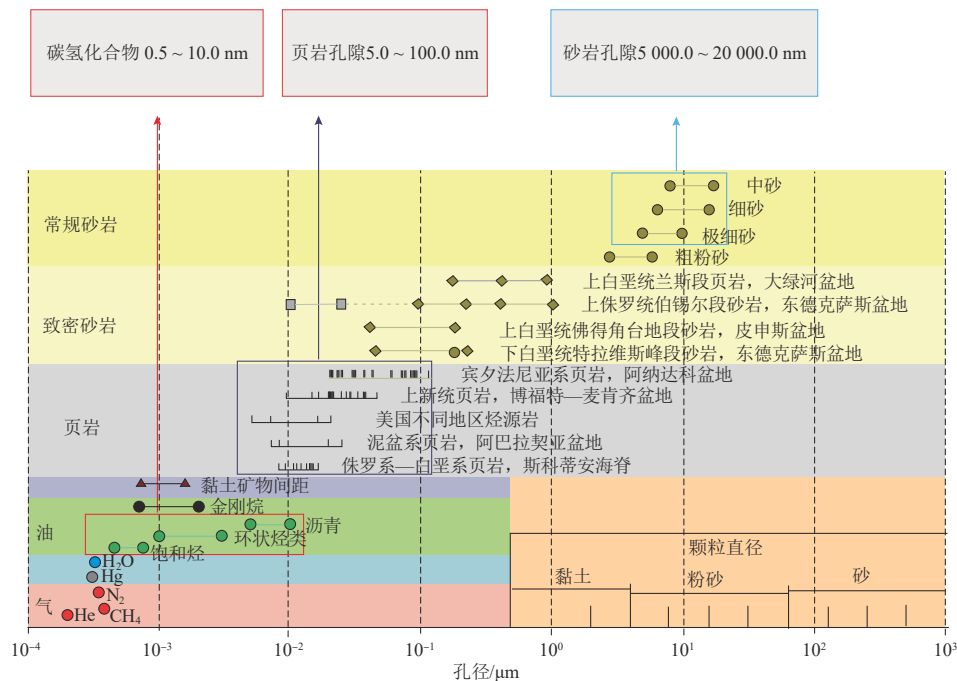


图3 各类岩石与烃类流体的孔径谱^[35]

Fig. 3 Pore size distribution in various rocks and hydrocarbon fluids^[35]

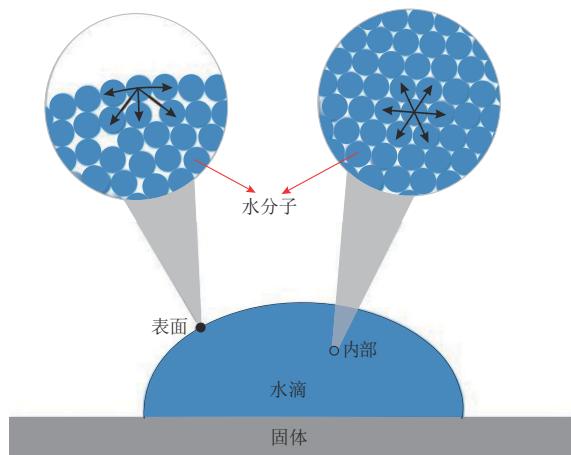
图4 表面张力示意图^[35]

Fig. 4 Schematic diagram of surface tension

界面张力则是更为广义的概念,它不仅涵盖液体-气体界面(此时等同于表面张力),还包括液体-液体和液体-固体等不同相界面之间的作用力(图5)。若液体分子处于某固体表面,液体分子同时还受固体表面分子的吸引作用,也就是除了内聚力之外,还产生了黏附力。界面张力的大小取决于相界面两侧物质的性质差异^[37]。以油-水界面为例,由于油和水的分子结构与性质不同,它们之间存在明显的界面张力,导致油、水不相溶,在混合体系中会自发分层。

黏附力主要描述的是不同物质相接触时,在界面处产生的相互吸引力^[38]。黏附力的本质是不同分子间作用力,包含范德华力、静电作用力以及化学键力等多种作用。在固体与液体的接触中,黏附力表现为液

体对固体表面的附着能力。它使液体在固体表面铺开甚至渗透到其内部,这就是润湿,也叫浸润。内聚力和黏附力的竞争决定润湿程度,可用接触角(θ)等参数表征(图5)。

毛细管力本质是界面力,是指微细孔隙中存在互不相溶的两相流体时,由于孔隙内壁对两相流体的润湿性不同,会在两相流体的接触面产生一个压力差^[39-41](图6)。主要与两相流体的界面张力、毛细管半径和两相流体接触角等有关^[42]。在油气开采领域,毛细管力对油气在储层孔隙中的运移和分布有着重要影响。当油气在地层孔喉系统中运移与水遭遇时,由于储层的润湿性不同以及油-水或气-水的表面张力不同,会产生毛细管力,毛细管力的方向指向非湿相,此时油-水或气-水的分界面通常不是水平的,而是弯曲的。

黏滞力是流体在流动过程中,由于流体内部各层之间存在速度梯度,相邻流体层之间产生的阻碍相对

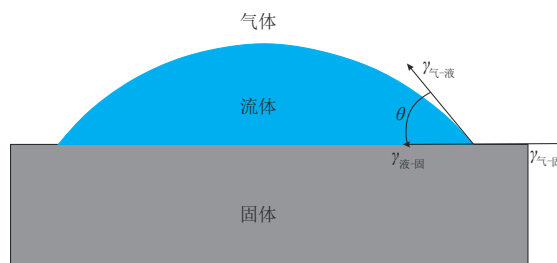


图5 界面张力示意图

Fig. 5 Schematic diagram of interfacial tension

$\gamma_{\text{液-固}}$ 为液体与固体间界面张力; $\gamma_{\text{气-液}}$ 为气体与液体间界面张力;
 $\gamma_{\text{气-固}}$ 为气体与固体间界面张力; θ 为不同相态间的接触角

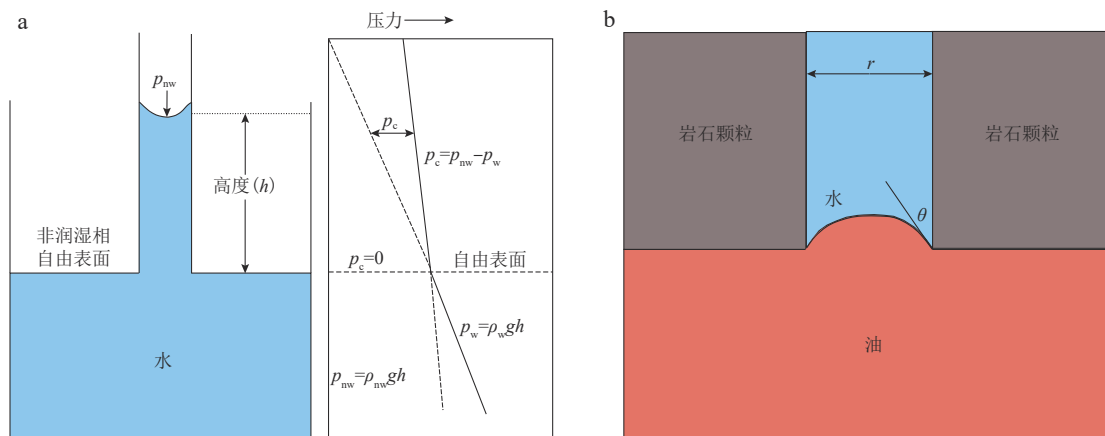


图6 毛细管力及其影响因素

Fig. 6 Capillary pressures and their influential factors

a. 地下两相介质中的毛细管力及其影响因素;b. 含油气目的层内油、水之间的毛细管力及其与介质之间的相互关系
 p_{nw} ·非润湿相毛细管力; p_{w} ·润湿相毛细管力; p_{c} ·压力差; ρ_{nw} ·非润湿相流体密度; ρ_{w} ·润湿相流体密度; g ·重力加速度; r ·多孔介质的有效半径;
 θ ·不同相态间的接触角

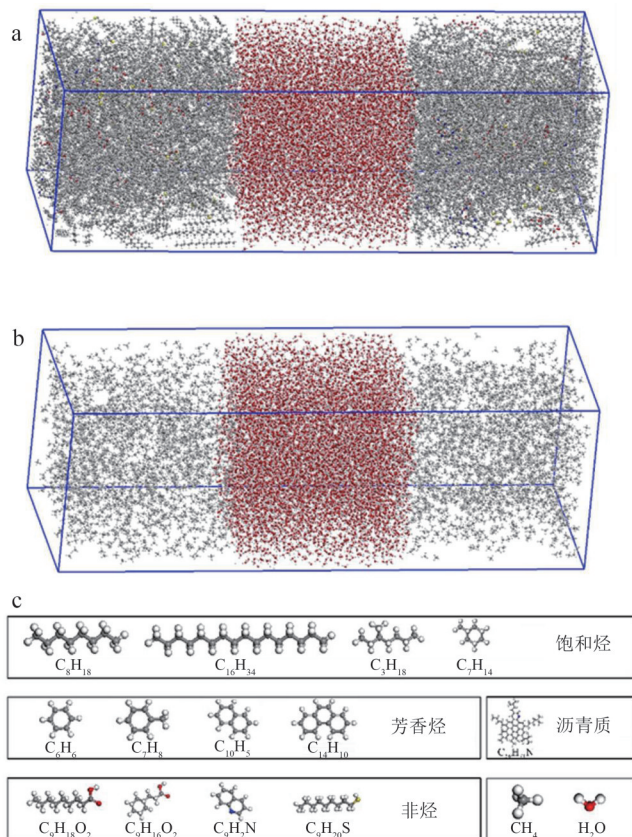


图7 油-水及气-水界面张力分子动力学模型

Fig. 7 Model for molecular dynamics simulation of oil-water interfacial tension

a. 油-水界面; b. 气-水界面; c. 原油样品组分分子及气、水分子

运动的内摩擦力。黏滞力的大小与流体的性质(如黏度)、流速梯度以及接触面积有关。在层流状态下,黏滞力遵循牛顿黏性定律。

表面张力、界面张力、黏附力、毛细管力和黏滞力之间存在着紧密的内在联系,这些作用力本质上均源于分子间相互作用,是分子间引力在不同界面条件下的表现形式。其中,表面张力(特指液-气界面的界面张力)属于界面张力里的特例。界面张力是产生毛管压力的根源,毛细管力的大小与表面张力、界面张力以及毛细管的几何参数密切相关(图6)。黏附力与表面张力、界面张力也存在一定联系,在液体与固体表面接触时,黏附力、表面张力和界面张力会影响液体在固体表面的浸润程度(即润湿性),进而影响黏附力的大小。而黏滞力主要影响流体自身的流动特性,与其他几种力虽作用机制不同,但在多相流体系中,它们会相互耦合,共同影响体系的整体行为。例如,在油-水-岩石三相体系中,表面张力、界面张力、黏附力、毛细管力以及黏滞力会同时作用,影响油气的运移、聚集和开采。

2 致密油气自封闭成藏作用

2.1 致密油气自封闭成藏主要受毛细管力控制

致密油气作为人类最早开发的非常规油气,是化石能源结构中的重要组成部分^[43]。致密油气藏一般具有流体分异差、无统一的油-水界面、油水常多相共存、含油饱和度变化大、整体普遍含油的自封闭成藏特征^[41]。这主要是由于致密油储集体广泛发育纳米级孔喉系统,为非浮力聚集成藏机制^[44]。在致密油气藏中分子间作用力表现为毛细管力自封闭,致密油气自封闭可以理解为致密储层内部的高含水孔隙中形成了毛细管封闭,巨大的毛细管力使致密油运移受阻从而在致密孔隙中富集成藏。毛细管力本质是电磁力在油-水-固界面的宏观表现,作用尺度为显微观。Watts^[45]首次提出了毛细管力封闭机理。毛细管力封闭指非润湿相与润湿相在两相界面中达到平衡的一种状态。若在单根毛细管内,则是非润湿相无法驱替润湿相,若在多孔介质中,则是非润湿相无法突破多孔介质最大连通孔隙中的润湿相。根据毛细管理论,油-水界面处的毛细管力的计算公式可以用杨-拉普拉斯方程来表示^[46]:

$$p_c = p_g - p_w = 2\sigma \cos\theta / r \quad (1)$$

式中: p_c 为油在孔喉的突破压力,MPa; p_g 和 p_w 分别为油相与水相的压力,MPa; σ 为油与水之间的界面张力,mN/m; θ 是气、液、固三相之间的接触角,(°); r 为多孔介质的有效半径,m。

超压作为油向致密储层充注的主要动力,而毛细管力作为充注的阻力,已成为业界共识^[47-49]。致密油气藏中的油气来源于邻近的烃源岩,烃源岩产生的油气在生烃形成的生烃膨胀力作用下离开烃源岩充注到邻近的致密储层中,在致密储层内微纳米尺度孔隙的毛细管力作用下“自封闭”成藏^[6]。Jiang等^[50]对致密砂岩储层天然气充注的力平衡机制进行了研究,发现在致密储层中驱动油气聚集的主要力为气体膨胀力和毛细管力。致密砂岩储层孔喉空间较小,当烃源岩生成的气体增加所形成的膨胀力等于毛细管力和静水压力之和时,驱动力大于阻力,部分气体可以运移到储层中;如果生成的气体不能克服储层中的毛细管力,则气体就无法迁移到储层中^[50]。致密油气储层内自身不具有生烃能力,油气乃是“外来”的,在油气进入致密储层后,随着气体膨胀力的耗尽,油气在毛细管力的作用下

被封闭在储层中形成致密油气。毛细管阻力的大小主要取决于不同孔隙间孔径的差值及其对应的毛细管力差。当油气充注动力大于毛细管阻力时,气体可进入小孔隙中;反之,若充注动力不足则小孔隙难以被充注,表现为高含水饱和度。当流体由小孔隙向大孔隙运移时,毛细管力差指向大孔,油气更容易在大孔中聚集。这一机理在油气充注物理模拟实验中得到验证,即当膨胀力、静水压力等动力等于毛细管力时,达到浮力成藏的临界条件^[51]。赵文等^[52]开展了致密砂岩气充注数值模拟,实验以毛细管力为阻力,以源-储压差为动力,实验结果发现天然气充注进入储层孔隙需要克服孔隙内的毛细管阻力,该阻力的大小与毛细管直径的差值有关。因此,在致密砂岩中当油气运移的动力无法克服毛细管力时,油气被“封闭”在致密储层中。在致密储层系统内(如从页岩到致密储层或从致密储层到甜点层)的油气运移过程中,驱动油气从小孔向大孔运移的主要动力是不同尺度孔隙间的毛细管力差^[53]。

2.2 毛细管力定量表征

致密油气“自封闭”成藏的主要作用力为毛细管力,对致密储层中毛细管力的大小进行定量表征是研究致密储层成藏动力的基础。常规中-高渗透油气藏中岩石孔喉尺度较大,毛细管力对油气的流动影响较弱。而在致密储层中,岩石孔喉尺度小,毛细管力对储层流体赋存及流动的影响较为显著^[54]。其作用力大小不仅受孔喉尺度的影响,还受孔喉连通性和润湿性的影响^[42]。致密储层孔喉及连通性表征可通过纳米CT扫描、高压压汞、低温氮气吸附、核磁共振等技术手段实现,并建立微观孔隙结构模型^[55-56]。分子动力学模拟是一种纳米尺度研究的先进手段,可用来研究高温高压环境下的界面张力。

分子动力学方法计算油-水界面张力的流程包括:①对研究的原油进行全组分表征,明确原油分子组成及质量分数;②根据原油全组分测试结果,以尽可能涵盖多种油分子种类(直链、支链环烷烃、芳香烃)为目标,选取质量占比较高的油分子为代表,选择油分子构建油相模型;③先建立一个充满油分子的盒子,然后建立一个水分子的立方体盒子,最后进行组合,形成油-水表面张力模型(图7);④进行结构优化和分子动力学模拟,在模拟过程中,使用 Andersen 恒温器方法控制温度,使用 Ewald 方法计算静电相互作用,采用最陡下降法优化初始模型的结构,模拟的模块及参数如表3。对上述构建的油相和气相模型进行 0.5 ns 的正则系综(NVT)预平衡模拟和 2 ns 的 NVT 平衡模拟,时间步长

表3 模拟过程中不同模块的主要输入参数

Table 3 Primary parameters input into varying modules during molecular dynamics simulation

模拟模块	参数	输入值	单位
非晶胞堆积 (amorphous cell-packing)	加载步长	1 000	—
结构优化 (geometry optimization)	最大迭代次数	500	—
	几何优化	Smart	—
	时间步长	2	fs
	系综	NVT	—
动力学(dynamics)	总模拟时间	2.5	ns
	模拟步长	1 250 000	—
	恒温器	Nose	—
	速度初始化	Random	—

注:“—”表示无量纲。

为 2 fs,每 2 ps 记录一次轨迹信息用于统计分析,以避免模拟随机性的影响。

界面张力受压力和温度的影响较大,通过设置不同的温度和压力来模拟不同温-压下的界面张力,通过分子动力学模拟可得到不同温-压条件下的界面张力(图8)。油-水的界面张力与温度和压力变化成负相关,在高温高压的地层条件下界面张力较地面条件显著减小,从而导致流体的行为发生变化。油-水界面张力和温度压力的关系式可表述为:

$$\gamma = -0.180T + 0.085p + 35.469 \quad (2)$$

式中: γ 为界面张力,N/m; T 为温度,℃; p 为压力,MPa。根据此公式可计算地层高温高压条件下的油-水界面张力,同时结合不同介质的流体接触角和孔喉半径,可

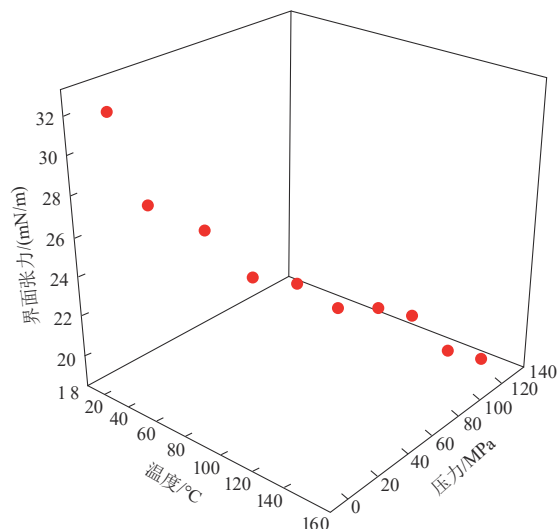


图8 不同温度和压力下油-水界面张力的实际模拟结果三维图

Fig. 8 Simulation results of oil-water interfacial tension under varying temperatures and pressures

定量表征地层条件下的毛细管力大小。

鄂尔多斯盆地是中国最典型的大型致密砂岩油气区,致密砂岩油的勘探集中在三叠系延长组^[57]。长(延长组)7段发育致密油,储层孔喉半径较小,多为纳米级孔喉。长7¹亚段和长7²亚段储层以致密储层和特低孔-特低渗储层为主。油气运移的动力主要来自于干酪根生烃过程中孔隙流体发生膨胀产生的超压,鄂尔多斯盆地长7段烃源岩有机质丰度高,生烃产生的生烃增压成为油气运移的主要驱动力。长7段储层喉道较细,根据压汞数据,储层喉道直径一般小于0.3 μm(基于307个样品压汞数据),毛细管力介于0.77~7.40 MPa,平均值为1.17 MPa(图9)。充足的驱动力驱使油气突破毛细管阻力进入致密储层,当致密砂岩储层中油气运移的动力耗尽,较大的毛细管阻力使油气自封闭在致密孔隙中形成油气聚集。

3 页岩油气和煤层气自封闭成藏作用

3.1 页岩油气和煤层气自封闭成藏主要受分子吸附力控制

页岩油气和煤层气作为重要的非常规油气资源,已成为油气增储上产的关键接替类型。页岩油气赋存于富含有机质的细粒沉积岩中,煤层气赋存于煤层中^[59]。相比于致密砂岩储层,页岩储层和煤层均富含有机质,页岩油气和煤层气通常为源储一体,为生烃岩系产生的烃类在源内滞留成藏^[60]。页岩油赋存状态有游离态、吸附态、溶解态和溶胀态^[61],游离态页岩油以自由状态分布于有机/无机孔隙和裂缝内部,以非极性或弱极性轻烃组分为主,流动性较好,是现实可采的资源;吸附态(或类固态)页岩油多在分子间作用力下吸附于无机矿物表面及干酪根表面,以极性较强的

中-大分子为主,流动较为困难,具有弱可动性;溶解油则是溶解在地层水、干酪根和天然气中的油,其中干酪根溶解油是指小分子烃类以分子尺度分散于干酪根网络中,通过物理溶解作用赋存,流动性微弱,由于其含量极少,通常可忽略不计;溶胀态页岩油指中-大分子烃类嵌入干酪根交联结构内部,受高分子链的空间束缚和范德华力作用,形成类固相“包裹”状态,几乎完全丧失流动性^[62-63]。页岩气赋存状态主要包括游离态、吸附态(占比20%~85%)与溶解态^[64]。通常以游离态赋存于中孔、宏孔与裂缝中^[65-66]。煤层气赋存状态有吸附态(占比70%~95%)、游离态(占比10%~20%)和溶解态^[67]。页岩和煤层具有孔隙类型多样(有机孔和无机孔)、孔喉较小(孔径可到纳米级)、孔径分布范围大(纳米—毫米级别)的特点^[68-69],不同的孔隙尺寸其自封闭作用也存在差异。在物性较好的甜点储层,页岩油气和煤层气中游离态主要受毛细管力控制形成自封闭,界面效应仍起主导;吸附态油气主要分布于更致密的孔隙空间,分子平均自由程引起的限域效应和位阻效应更强,受分子吸附力“封闭”成藏或受机械阻塞滞留。分子吸附力本质是电磁力衍生的范德华力与静电力,在纳米孔限域下显著增强。

分子平均自由程是指一个分子在连续两次碰撞之间可能通过的各段自由程的平均值(图10)^[70-71]。分子多时,分子自由程短,受控于分子大小与温压等。影响分子平均自由程的效应包括限域效应(又称能量效应或电子效应)和位阻效应(又称空间效应或立体效应)等。在页岩油气和煤层气的成藏过程中,分子平均自由程缩短的情况下,限域效应和位阻效应显著增强。限域效应指在两个不同介质或同一介质中两个不同的界面上,由于界面结构和性质的差异,导致物质在界面处发生聚集、吸附、取向等行为的变化,从而产生不同于本体相的性质和行为的现。纳米限域效应对油

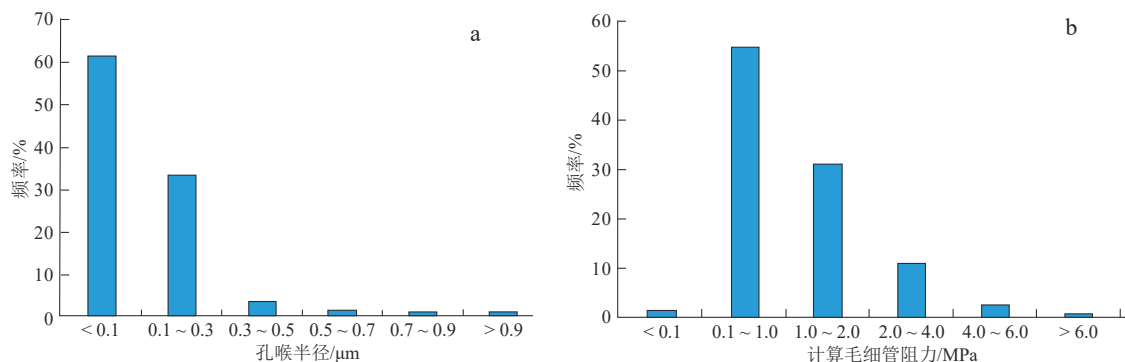


图9 鄂尔多斯盆地致密储层孔喉半径(a)与计算储集层毛细管力(b)频率分布直方图^[58]

Fig. 9 Histograms showing pore throat radius (a) and calculated capillary pressure (b) in tight reservoirs within the Ordos Basin^[58]

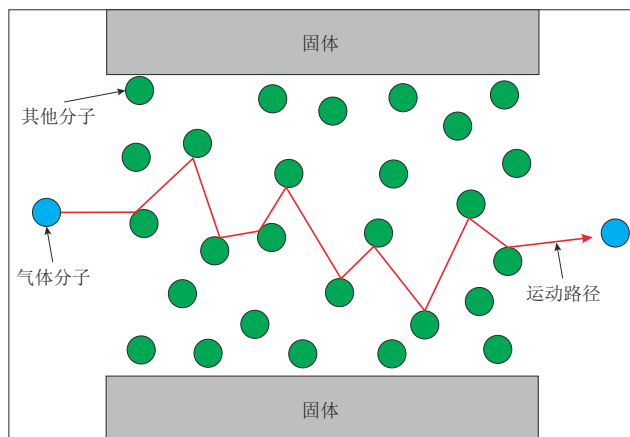


图10 分子平均自由程概念模型

Fig. 10 Conceptual model showing the mean free path of molecules

气分子的行为产生重大影响,从而影响储层中油气的聚集^[72]。在页岩和煤岩储层纳米孔缝系统的限域效应下,其亲油特性和有机质孔隙的高比表面积使吸附力成为油气富集的主要作用力^[73]。

3.2 分子吸附力大小主控因素与定量表征

3.2.1 页岩油气和煤层气中的吸附作用

吸附是纳米尺度重要的微尺度效应^[74],在纳米受限条件下,流体与固体界面之间具有更强的吸引力,分子吸附力是页岩油气和煤层气在纳米孔喉中赋存的核心机制之一^[75]。吸附是指一种物质的分子、原子或离子能自动地附着在固体表面上并保持稳定状态的现象。BET理论认为形成吸附的原因是由于固体表面分子受力不对称和表面结构不均匀性,它不能通过收缩表面从而降低表面自由能,但可以利用剩余力吸附气体或液体分子,使不平衡力场得到补偿,而且不同部位吸附和催化的活性不同(图11)^[76]。

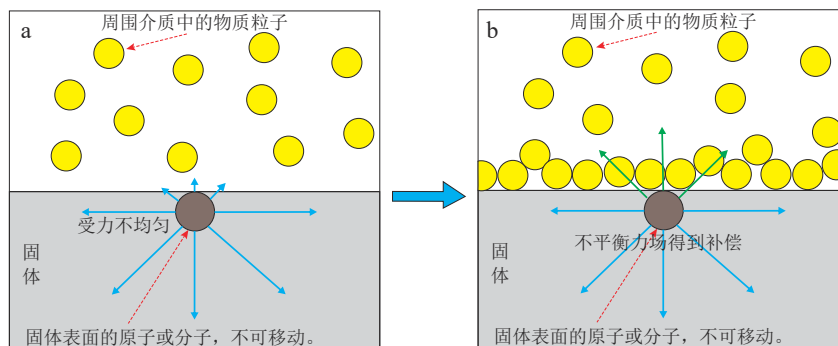


图11 BET多层分子吸附理论模型

Fig. 11 Theoretical model showing the BET theory-based multilayer molecular absorption

a. 固体表面原子或分子未吸附周围介质中的物质粒子前受力分布模型;b. 固体表面原子或分子吸附周围介质中的物质粒子后受力分布模型

根据吸附力的性质,吸附可分为物理吸附和化学吸附(表4)。物理吸附主要依赖于分子间力(如范德华力和氢键),是吸附剂和吸附质之间通过分子间力相互吸引,形成的吸附现象。物理吸附的吸附(放)热较小,没有选择性,易解吸(脱附),吸附作用力较弱,吸附过程可逆。化学吸附则涉及化学键的形成,被吸附的分子和吸附剂表面的原子发生化学作用,在吸附质和吸附剂之间发生了电子转移、原子重排或化学键的破坏与生成等现象。化学吸附的吸附热较大,选择性比较强,吸附稳定不易解吸,是单分子层的。在页岩油储层中,物理吸附占主导地位^[77]。干酪根有机质与无机矿物表面通过物理吸附油气分子,形成稳定的吸附态。根据BET多层分子吸附理论模型,平衡吸附量的大小与吸附剂的物化性能(孔隙比表面积、孔结构、粒度和化学成分等)与吸附质的物化性能、压力(或浓度)及吸附温度等因素有关^[77]。

3.2.2 复合吸附体系的范德华能与静电能

在非常规自封闭作用机制的探究中,精准解析范德华能与静电能的大小及其对页岩油气与煤层气成藏过程的影响作用至关重要。鉴于此,采用分子动力学模拟展开系统研究。构建源内成藏体系模型应充分考

表4 物理吸附与化学吸附的区别

Table 4 Comparison of physisorption and chemisorption

主要特征	吸附类型	
	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德华力	化学键力
选择性	无	有
吸附热	近于液化热(0 ~ 20 kJ/mol)	近于反应热(80 ~ 400 kJ/mol)
吸附速度	快,易平衡,不需活化	较慢,难平衡,需活化能
吸附层	单或多分子层	单分子层
可逆性	可逆	不可逆(脱附物性质常常改变)

考虑矿物组分、孔隙结构和油气性质的影响,利用构建好的模型对页岩气进行吸附模拟,在模拟中设置不同参数,与实际地质条件相结合,并充分考虑温度和压强的影响。使用Materials Studio(MS)软件构建了同时兼具有机质与无机矿物的储层分子模型,进行有机-无机复合吸附体系吸附能的模拟。

甲烷的分子模型采用球棒模型,全原子模型的键长和键角分别为 $1.140\text{ \AA}$ 和 109.471° (图12)。干酪根模型使用石墨烯模型进行代替,石墨烯简化了实际干酪根孔壁的化学复杂性(真实有机孔含杂原子、官能团(羧基、羟基)及表面粗糙度),可使模拟过程更为简单。高岭石和石墨烯的分子模型基于实际的晶体结构。高岭石属于三斜晶系,具有层状结构。高岭石的具体晶胞参数为 $a=5.15\text{ \AA}$, $b=8.93\text{ \AA}$, $c=7.38\text{ \AA}$, $\alpha=91.93^\circ$, $\beta=105.04^\circ$, $\gamma=89.79^\circ$, $Z=1$ 。单层高岭石的尺寸为 $36.47\text{ \AA} \times 37.04\text{ \AA} \times 7.38\text{ \AA}$ 。石墨烯是一种二维碳材料,由一层紧密周期性排列在苯环结构(六边形蜂窝结构)中的碳原子组成。碳原子的配位数为3,每两个相邻碳原子之间的键长为 $1.42\text{ \AA}$,键之间的夹角为 120° 。单层石墨烯的尺寸为 $36.47\text{ \AA} \times 37.04\text{ \AA}$ 。图13展示了有机-无机

狭缝孔,沿着 Z 轴,石墨烯在左边,高岭石在右边。孔径(H)的大小定义为高岭石最内层的O原子和石墨烯最内层的C原子之间的距离, H 为 6 nm ^[77]。

采用分子模拟中被广泛应用的2种模拟方法分子动力学(molecular dynamics, MD)和巨正则蒙特卡罗(grand canonical Monte Carlo, GCMC)法开展模拟^[78-80]。首先进行GCMC模拟,采用巨正则系综,目标气体的化学式、体积和温度是固定的,而系统的分子数和能量是变化的。化学势是逸度的函数,逸度代表有效压力,逸度计算采用彭-罗宾森方程(英文名: Peng-Robinson 方程,简称P-R方程)^[78]。设定系统温度范围为 $298\sim 398\text{ K}$,温度间隔为 25 K 。压力范围设定为 $0.1\sim 20.0\text{ MPa}$,压力间隔为 5.0 MPa 。其次,选取吸附甲烷,输入由P-R方程转换而来的逸度值,再输入设定的温度值,完成模拟;下一个模拟温度的输入值将保持不变,压力将发生变化,直到相同温度下所有压力的模拟完成。然后输入下一个要设置的温度值,依此类推,然后对仿真得到的数据进行分析 and 绘制。此过程可以使用MS软件中的Sorption模块来实现。

对吸附完成的模型进行MD模拟,通过MS软件中Forcite模块的动力学(Dynamics)方法实现。首先对模型进行几何优化,使系统达到平衡状态,设定5组温度和压力条件进行模拟:① 298 K , 0.1 MPa ;② 323 K 和 5.0 MPa ;③ 348 K 和 10.0 MPa ;④ 373 K 和 15.0 MPa ;⑤ 398 K 和 20.0 MPa 。选择在NVT系综中进行MD模拟,直接输入压力和温度值。从模拟结果文件中获取所需数据,分析吸附系统的动力学特性。MD模拟可以得到气体在孔隙中吸附的扩散系数、径向分布函数、能量变化和浓度分布特征。具体参数设置如表5所示^[81]。

由于范德华力和静电力的共同作用,甲烷分子能够吸附在孔隙壁表面。表6列出了不同温度和压力

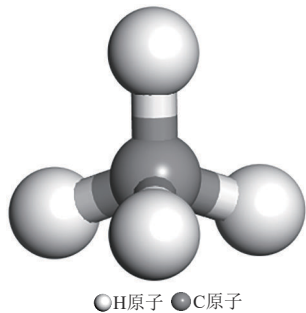


图12 甲烷三维模型

Fig. 12 Methane model

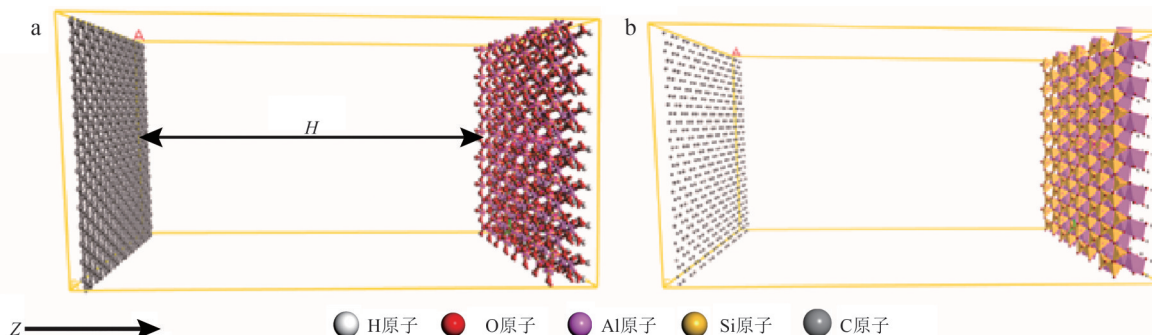


图13 储层分子模拟的初始球棍模型(a)和多面体结构(b)^[77]

Fig. 13 Initial ball-and-stick model (a) and polyhedral structure (b) for molecular simulation of reservoirs^[77]

a. 球棍结构;b. 多面体结构

(H 为孔隙直径; A 为模型OA方向; C 为模型OC方向)

表5 分子动力学模拟参数设置
Table 5 Parameter settings for molecular dynamics simulation

模块	参数	输入值
动力学(Dynamics)	系综	正则系综
	总模拟时间	2 000 ps
	总步长	1 000 000
	时间步长	1 fs
	力场	COMPASS 力场
	静电力求和方法	埃瓦尔德法
	范德华力求和方法	基于原子法

下、孔径为 6 nm 时,分子动力学模拟前后范德华能和静电能的变化情况。当温度和压力同时改变时,范德华能和静电能的绝对值也与这些变化成比例。在本研究模拟的温度和压力范围内,动力学模拟后的范德华能首先降低;随后,随着体系温度和压力的升高,范德华能又升高。也就是说,体系从释放范德华能转变为吸收范德华能。吸收的范德华能的量逐渐增加,这表明体系的稳定性降低。与温度和压力对范德华能的综合影响相比,温度的影响更大。在甲烷分子吸附后,体

系也会释放静电能。静电能的变化为负值,且其绝对值增大,这表明体系释放的能量也增加了,从而增强了体系的结构稳定性。压力对静电能的影响大于温度控制对静电能的影响。

3.2.3 黏土矿物吸附体系的范德华能与静电能

利用 MS 软件建立蒙脱石、高岭石、绿泥石、伊利石等黏土矿物模型,将 MD 模拟用于不同黏土矿物表面的润湿性(图 14)。在 MD 模拟的最后时刻(1 000 ps)计算了正己烷与水和黏土矿物表面之间的相互作用能及其差异,以定量评估液态烃与水和黏土矿物表面的相互作用(图 15)^[82]。

分子间非键能计算结果如表 7 所示,非键能绝对值越大表明作用力越大,吸附能力越强,油分子与不同黏土矿物表面的非键能(分子吸附力)绝对值大小顺序为:蒙脱石>绿泥石>高岭石>伊利石,水分子与不同黏土矿物表面的非键能绝对值大小顺序同样为:蒙脱石>绿泥石>高岭石>伊利石^[82]。

3.3 位阻效应

位阻效应是指分子内或分子间不同取代基相互接

表6 储层分子模型在不同温度和压力下的能量变化(孔径=6 nm)^[77]

Table 6 Energy of the composite adsorption system varying with temperature and pressure under a pore size of 6 nm^[77]

压力/MPa	温度/K	范德华能/(kcal/mol)			静电能/(kcal/mol)		
		模拟前结构 优化初始值	动力学模拟后值	变化值	模拟前结构 优化初始值	动力学模拟后值	变化值
0.1	298	-22.345	-30.194	-7.849	4.321	-28.628	-32.949
5.0	323	-154.639	-189.749	-35.110	19.007	-146.836	-165.843
10.0	348	-359.993	-300.821	59.172	26.938	-246.384	-273.322
15.0	373	-577.184	-371.051	206.133	40.778	-298.626	-339.404
20.0	398	-782.954	-430.109	352.845	41.366	-353.296	-394.662

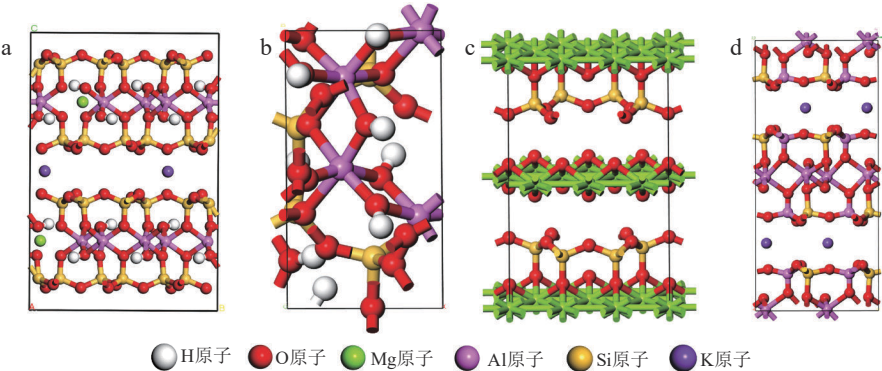


Fig. 14 Crystalline structures of clay minerals^[82]
a. 蒙脱石;b. 高岭石;c. 绿泥石;d. 伊利石

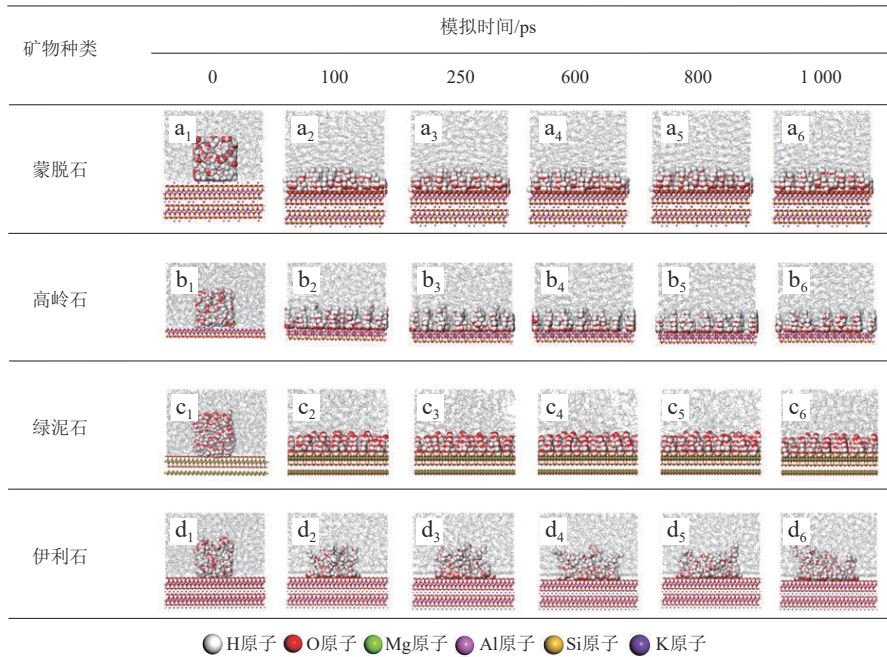


图 15 烃类在不同黏土矿物表面随模拟时间变化三维示意图^[82]

Fig. 15 Simulations of non-bonded interaction energy between hydrocarbons and the surfaces of varying clay minerals^[82]

表 7 液态烃和水与不同黏土矿物界面的分子间非键能统计^[82]

Table 7 Intermolecular non-bonded energy of clay mineral surfaces with liquid hydrocarbons and water^[82]

矿物种类	分子间非键能/(kcal/mol)	
	矿物-油界面	矿物-水界面
蒙脱石	-20 376.356 140	-117 115.860 600
高岭石	-4 803.880 824	-40 769.962 370
绿泥石	-16 933.581 870	-52 175.496 010
伊利石	-663.837 268	-2 089.467 666

近时,距离小于分子平均自由程,分子中原子之间的相互影响除了电子效应,还有因原子(或基团)的大小和形状不同,通过相互接触而引起的物理相互作用^[83]。页岩油气和煤层气在孔隙中的位阻效应来源于油气分子在孔隙中的运动受到孔隙的物理阻碍或机械阻塞。当储层孔径与油气分子的运动直径相当时,油气分子和储层孔壁之间不存在长程相互作用,位阻效应导致页岩油气和煤层气在纳米孔介质中的扩散受阻而自封闭。

当孔径小于 6 nm 时,位阻效应显著^[84]。前人利用辛烷分子代表原油研究了其在不同流体亲和性孔隙中的赋存与流动规律^[85]。研究表明,随着孔隙尺寸的不同,可以将致密介质中的岩石与流体相互作用分为 3 个区域:①区域 A,孔隙尺寸小,与油气分子的运动直径相当,较大的分子很难进入孔隙,此时位阻效应可能起主导作用;②区域 B,孔隙尺寸逐渐变大,位阻效应被能量因子所取代,较高岩石流体亲和性的分子

(通常是具有较大质量的分子)优先吸附,限域效应起主导;③区域 C,孔隙尺寸较大,此时孔隙中流体的相行为与体相相似,主要由界面效应提供自封闭作用(图 16)。近年来通过氮气吸附、小角散射(SAS)和原子力显微镜(AFM)等多种实验验证,页岩储层中孔径小于 6 nm 的孔隙所占的比例较大^[86-88]。在此孔径范围内将存在位阻效应,对油气的运移形成阻碍。当孔径更小时,位阻效应使分子间距离越加靠近,原子间作用力主导作用逐步体现,此时,还存在电子效应的影响,甚至可能形成化学键^[85]。

富有机质岩和煤层中富含大量的有机质,干酪根是页岩油储层中有机质的主要组成部分,其复杂的化学结构和孔隙系统也为页岩油的自封闭成藏提供了重要条件。干酪根由碳、氢、氧、硫和氮等元素组成,其化

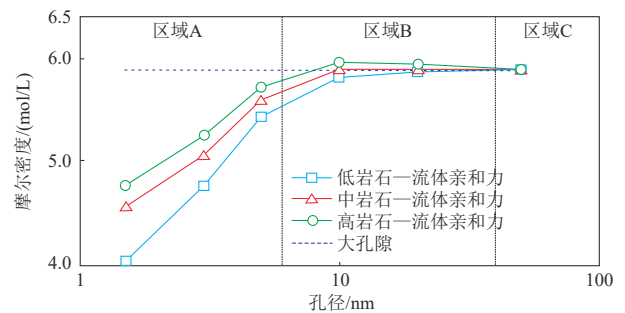


图 16 致密介质中 3 个不同的岩石-流体相互作用区^[85]

Fig. 16 Three distinct zones of rock-fluid interactions in a tight medium^[85]

学结构复杂,包含芳香族、脂肪族和杂原子官能团,是由杂原子键或脂族链联结的缩合环状芳香核组成的高分子聚合物^[89]。干酪根由多个芳香核缩聚(化学键),聚合体直径尺寸可达5~50 nm。除了干酪根表面吸附油气受限域效应下的吸附力作用之外,位阻效应可导致大分子烃类在孔径小于分子直径的孔隙中被机械截留。受位阻效应与电子效应作用,油气可以自封闭在干酪根内部结构孔隙中(图17)。此自封闭机制可能是页岩干酪根内部类固态烃和煤干酪根内部类液态烃赋存的主要原因之一。具体的自封闭机制依据油气分子与干酪根内部孔隙尺寸的相对大小,可以包含不同位阻效应作用形式,包括分子筛分、分子溶解以及原子间作用力主导的化学键作用等机制。

4 全油气系统油气成藏力平衡机制与有序分布模型

4.1 非常规油气流动特征

根据自封闭作用机制,由不同尺寸分子组成的原油或天然气混合物通过不同尺寸的孔隙发生流动可以分为4种情况:①当孔隙的尺寸远大于烃类大分子的尺寸时,油气混合物在孔隙的流动机理以体积流和菲克扩散为主,大小分子烃类均能流动。此时,自封闭作

用主要以界面效应和限域效应为主导,自封闭作用力类型以毛细管力和分子吸附力为主。毛细管力自封闭作用下,流体以游离态形成体积流。吴克柳等^[90]研究页岩气纳米孔气体传输机理时认为,当页岩纳米孔直径在10~15 nm时限域效应显著,并使用纳米孔特征长度与气体分子直径的比值小于38作为限域效应的判别指标。当纳米孔尺度小于一定值时,纳米孔的壁面作用力显著影响流体流动,在高岩石流体亲和性的小孔隙中形成吸附态,摩尔密度高于体相。②当孔隙的尺寸仅略大于混合物中烃类大分子的尺寸时,混合物在孔隙的流动机理以努森扩散为主,位阻效应作用显现,烃类大分子通过孔的移动速度比烃类小分子慢,气体容易产生滑脱效应。此时,熵效应是决定系统平衡状态的效应,油气大分子相比小分子更难进入孔隙,孔隙中以小分子的油气为主。③当孔隙的尺寸小于烃类大分子的尺寸而大于烃类小分子的尺寸,此时混合物在孔隙的流动机理以分子筛分为主,大分子烃类无法通过孔隙被滞留,位阻效应占主导,形成物理阻碍或机械阻塞,小分子则缓慢移动。④当孔隙尺寸进一步缩小至与小分子近乎一致,孔隙可以近似看成是膜,根据相似相溶原理,分子可以溶解到膜中,并根据其分子大小以不同的速率扩散通过膜,即发生溶液扩散过滤。除位阻效应外,还存在电子效应,即可能形成化学键,此时原子间作用力逐渐起主导作用(图18)^[64,85]。

4.2 全油气系统油气成藏力平衡机制与有序分布模型

非常规油气以非浮力为成藏动力,其自封闭作用本质是电磁力衍生的分子间作用力在多重尺度下的综合表现(表8)。油气分子间作用力具体衍生为3种核心作用力:毛细管力、分子吸附力和空间位阻力。非常规油气主要包括致密油气、页岩油气和煤层气,不同类型油气藏自封闭成藏作用机制存在差异,主要体现在起主导作用的自封闭作用力形式与机制的不同。毛细管力作为电磁力在油-水-固界面的宏观表现(显微观),形成兆帕级瞬时阻力,主导致密砂岩储层油气滞留;分子吸附力源于范德华力与静电作用(纳米观),在页岩/煤层纳米孔的限域效应下增强至 $10^2 \sim 10^4$ kJ/mol量级,通过吸附-解吸动力学控制烃类赋存状态;空间位阻力则体现为分子空间排斥(微观),化学键力体现为分子内吸引(微观),对烃类形成永久性约束(如干酪根结构孔内油气)。这3类力构成动态平衡系统:分子膨胀力(生烃超压)作为关键动力,驱动油气运移。当

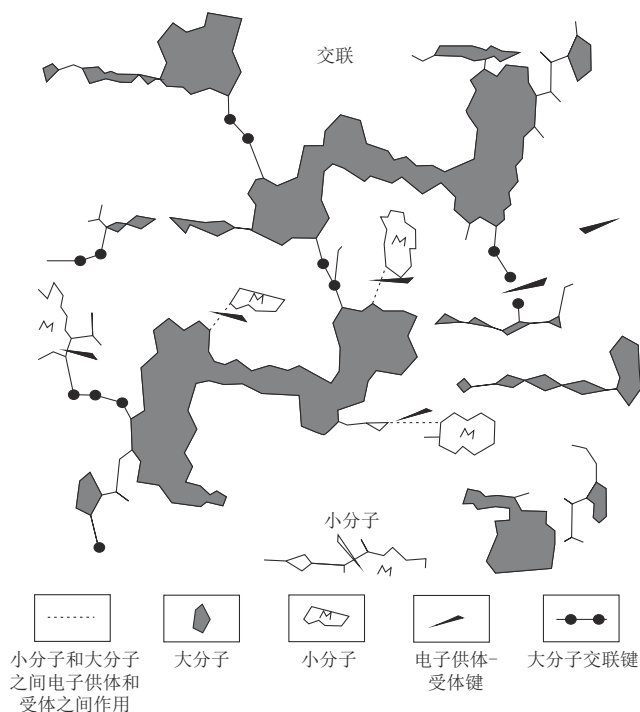
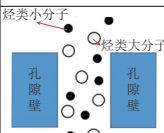
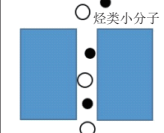
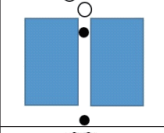
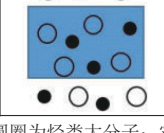


图17 干酪根结构模型^[89]

Fig. 17 Structural model of kerogen^[89]

序号	模型	条件	流动机理	特点	油气分布特点
1		$R_{孔} \gg R_{大分子}$	体积流、菲克扩散	不会发生滞留	界面效应, 毛细管力主导; 限域效应, 差异吸附, 高岩石流体亲和性的小孔隙中烃类大分子摩尔密度高于体相
2		$R_{孔} > R_{大分子}$	努森扩散流	大分子通过孔的移动速度比小分子慢, 气体容易形成滑脱效应	熵效应是决定系统平衡状态的效应, 大分子更难进入这个区域的孔隙, 小孔充填小分子
3		$R_{大分子} > R_{孔} > R_{小分子}$	分子筛分	大分子无法通过, 发生滞留	死角孔滞留大分子, 小分子缓慢移动
4		分子溶解于膜	溶液扩散过滤	根据分子大小, 以不同的速率扩散通过	过渡到电子效应, 原子间作用力

注: 空心圆圈为烃类大分子; 实心黑圈为烃类小分子; 蓝色矩形代表孔隙壁。

图 18 位阻效应导致大、小分子通过不同尺寸孔隙流动扩散的可能情况^[64, 85]

Fig. 18 Steric hindrance effect-induced possible diffusion of large and small molecules when flowing through pores of varying sizes^[64, 85]

($R_{孔}$ 为孔隙直径; $R_{大分子}$ 为烃类大分子直径; $R_{小分子}$ 为烃类小分子直径)

表 8 非常规油气自封闭作用力类型与特征

Table 8 Force types driving the self-sealing of unconventional hydrocarbons and their characteristics

力类型	物理本质	主导尺度	作用级别	时间特性
毛细管力	电磁力(界面张力)	显微观(μm)	兆帕级(宏观阻力)	瞬时阻力和动力平衡
分子吸附力	电磁力(范德华力和静电力)	纳米观(nm)	$10^2 \sim 10^4 \text{ kJ/mol}$	吸附-解吸动力学过程
空间位阻力	电磁力(分子空间排斥力、原子间吸引力)	微观($< 1 \text{ nm}$)	几何约束	永久阻碍
化学键力				

动力超越毛细管阻力时,形成游离态富集;当动力不足以克服分子吸附力时,形成吸附态油气聚集;当孔隙与油气分子尺寸比较小时,位阻效应机械筛分大分子烃,形成不可动油气。该平衡机制揭示,非常规油气的自封闭成藏本质是油气运移阻力与动力的力平衡作用,其中孔喉尺寸与分子直径的相对关系通过尺度效应控制主导力类型。

非常规油气自封闭成藏力平衡演化模型旨在描述油气在地层中的生成、运移、聚集和保存过程,特别是非常规油气(如致密油气和页岩油气)与常规油气之间的相互作用(图 19)。基于自封闭力平衡机制,结合不同储集介质间油气运聚动力学机制的物理学判识,相同源岩生成的油气,受储集介质条件差异,而形成页岩内部一致密储层—常规储层的有序分布。自烃源岩生成的油气,原位赋存或微运移后滞留在其内部。在烃源岩超致密孔隙中,受位阻效应和电子效应影响,形成页岩内部类固态烃和煤干酪根内部类液态,几乎不可

流动;在纳米限域孔隙中受吸附力主导,形成吸附态页岩油气与煤层气藏;在较大微米-纳米孔隙中受毛细管力影响,形成游离态页岩油气和煤层气。满足源内赋存后,排出的油气往邻近致密储层中短距离运移,受毛细管力封闭形成致密油气藏,该过程以显微观界面效应为主,阻力突破依赖瞬时生烃超压。若油气排出后动力充足且储层物性较好,油气进入到常规储层,油气在浮力主导作用下以达西流的方式发生长距离运移,形成常规油气藏。

同时,现今地层中非常规油气聚集可能包含两类封闭机制:①动态平衡型,随着烃源岩生烃产生的生烃增压超过毛细管力、吸附力等阻力时,油气缓慢渗漏,但由于阻力的存在,仍能封闭大部分油气形成油气聚集,封闭效率取决于动力与阻力的比值;②绝对封闭型,包括储层中的不连通孔隙赋存的油气,以及超致密孔隙中因位阻效应和电子效应导致的大分子烃被机械“堵死”封闭的油气,这类油气即便通过压裂改造也很难释放。

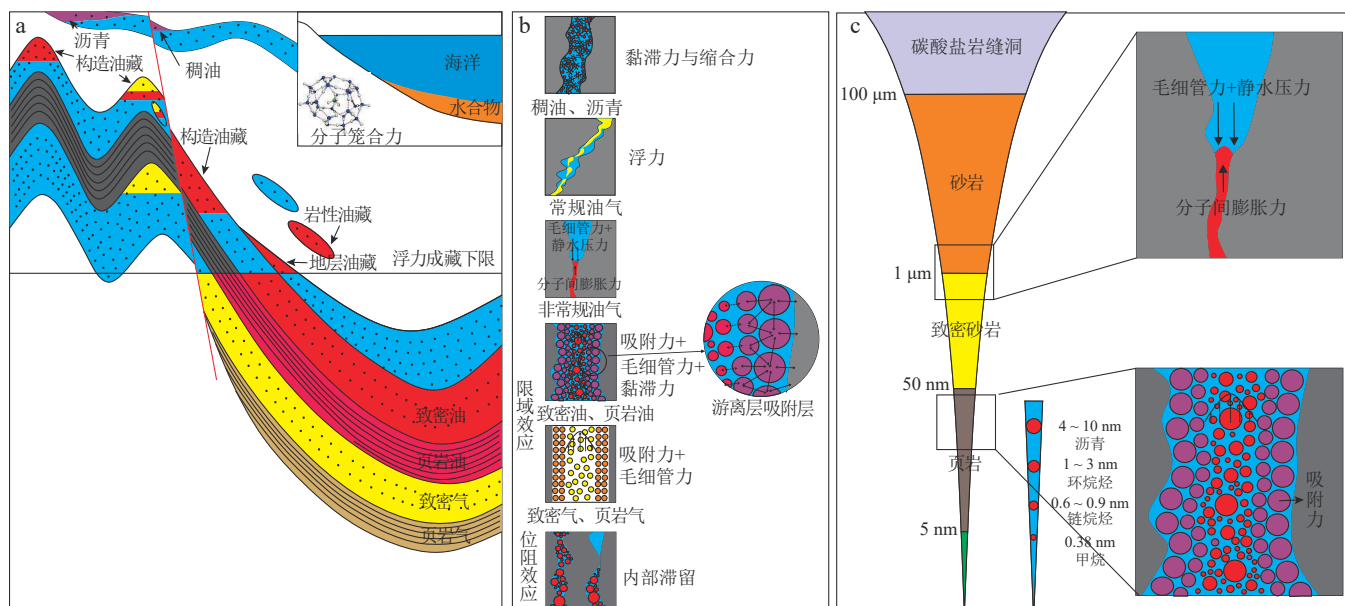


图19 非常规油气自封闭作用成藏力平衡模型

Fig. 19 Force equilibrium model for self-sealing accumulation of unconventional hydrocarbons

a. 不同类型油气藏分布地质剖面;b. 不同类型油气藏成藏动力模型;c. 不同类型烃类和储层孔隙尺度模型

5 非常规油气自封闭作用研究意义和发展方向

随着全球能源结构转型加速,非常规油气资源已成为保障能源安全的核心接替领域。然而,其成藏机理与传统常规油气存在本质差异,尤其在纳米尺度下的动力学机制研究亟待突破。当前研究正从宏观向介观、纳米观和微观尺度深化,作用力类型从经典力学主导的流体压力、浮力,逐步转向分子间吸附力、空间位阻力、化学键力等复杂耦合作用。在纳米孔隙环境下,非常规油气的赋存与运移受多物理场耦合控制。页岩油气分子在干酪根纳米孔隙中的吸附行为不仅依赖范德华力,还涉及限域效应。同时地层温压场与孔隙结构的协同作用深刻影响成藏过程。高压异常带的发育可增强烃类滞留,而高温环境则可能降低有机质吸附稳定性。非常规油气成藏动力研究的尺度从宏观向纳米尺度进军,物质性能及其运动规律和原理逐步从经典力学向量子力学转变,作用力类型与作用机理更为复杂,理论与技术都亟需创新。

非常规油气成藏机理在介观与微观尺度的研究已突破传统地质学边界,向多物理场耦合的纳米科学领域深度延伸。当前研究聚焦于1~100 nm尺度下的分子间作用机制,涉及分子动力学模拟、表面物理化学表征等多学科交叉融合。在纳米限域环境中,范德华力、静电力等短程作用力的定量表征已取得突破性进展:

基于原子力显微镜(AFM)的力谱技术可实现单分子水平吸附力的原位测量,而分子动力学(MD)模拟可重构页岩油气分子在干酪根孔隙中的动态吸附轨迹。现有理论模型揭示了多力平衡对油气赋存状态的控制机制:当孔隙直径小于分子平均自由程时,位阻效应主导的立体排斥力与吸附力形成动态平衡,导致油气分子在纳米喉道处形成自封闭结构。最新实验证实,在2~5 nm孔径范围内,甲烷分子的扩散系数较常规孔隙下降2~3个数量级。这种反常输运行为源于限域效应。

然而,当前研究仍面临三大科学挑战。①多场耦合作用机制:地层温度-压力耦合场对纳米尺度力平衡的影响尚未建立普适性模型,现有理论多基于单一场假设;②跨尺度关联缺失:分子尺度作用力如何向上传递形成宏观储集性能,缺乏有效的尺度桥接算法;③原位表征技术局限:现有显微技术在保持地层温压条件下的原位观测分辨率不足10 nm。

未来研究可聚焦于开发多物理场耦合的分子-孔隙尺度模拟平台,整合量子力学计算、介观尺度格子玻尔兹曼方法和宏观渗流模型,同时需突破纳米限域环境下的原位表征技术,这些技术突破将为非常规油气成藏理论的进一步完善提供支撑。

6 结论

1) 非常规油气成藏研究属于显微观、介观与微观尺度,自封闭作用机制包括界面效应、限域效应与位阻

效应,其本质是电磁力衍生的分子间作用力,其在多重尺度下表现的毛细管力、分子吸附力、空间位阻力和化学键力。致密油气和游离态页岩油气以毛细管力为主要作用力自封闭成藏,其基本原理为两相流体间的界面张力差,受储层孔径、矿物类型与润湿性等影响;吸附态页岩油气、煤层气主要以分子间吸附力为主要作用力自封闭成藏,包括范德华能和静电能,其中相互吸引的范德华能起主导作用,受矿物类型、孔隙结构、温压、流体特征等影响;而页岩干酪根内部类固态烃和煤干酪根内部类液态烃以位阻作用自封闭成藏。

2) 孔隙和油气分子的相对大小对应不同的自封闭作用机制,主要表现为3种形式:①致密油气与游离态页岩油气中,孔径远大于油气分子直径,以界面效应为主,毛细管力起主导作用;②吸附态页岩油气和煤层气中,孔径约为油气分子直径38倍以内,孔隙对油气产生差异吸附,限域效应逐渐显现,范德华力起主导作用;③超致密孔中,孔径与油气分子直径相当,以位阻效应为主,对烃类分子形成机械阻塞,存在分子筛分、化学键作用等自封闭机制。

3) 结合不同储集介质间油气运移动力学机制的物理学判识,相同源岩生成的油气,因储集介质条件差异而形成页岩内部一致密储层—常规储层的有序分布。含油气盆地油气自烃源岩生成之后,相当一部分滞留在其内部微纳米孔喉系统中,因孔缝网络狭窄而发生微距离运移形成页岩油气及煤层气等资源;排出烃源岩外至邻近的致密储层中的油气,在毛细管力和黏滞力等非浮力作用下,以局限达西流的方式发生短距离运移,形成致密油气;排出烃源岩外进入到常规储层中的油气,在浮力主导作用下,以达西流的方式发生长距离运移,形成常规油气藏。

参 考 文 献

- [1] ASHBURNER C A, WHITE I C. The geology of natural gas[J]. Science, 1885, 6(128): 42-44.
- [2] MASTERS J A. Deep basin gas trap, western Canada[J]. AAPG Bulletin, 1979, 63(2): 152-181.
- [3] JARVIE D M. Shale resource systems for oil and gas: Part 2—Shale-oil resource systems[M]//BREYER J A. Shale Reservoirs—Giant Resources for the 21st Century. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 2012: 89-119.
- [4] PANG Xiongqi, JIA Chengzao, WANG Wenyang, et al. Buoyance-driven hydrocarbon accumulation depth and its implication for unconventional resource prediction[J]. Geoscience Frontiers, 2021, 12(4): 101133.
- [5] 贾承造, 庞雄奇, 宋岩. 论非常规油气成藏机理: 油气自封闭作用与分子间作用力[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(3): 437-452.
- [6] JIA Chengzao, PANG Xiongqi, SONG Yan. The mechanism of unconventional hydrocarbon formation: Hydrocarbon self-containment and intermolecular forces[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(3): 437-452.
- [7] 贾承造, 庞雄奇, 宋岩. 全油气系统理论基本原理[J]. 石油勘探与开发, 2024, 51(4): 679-691.
- [8] JIA Chengzao, PANG Xiongqi, SONG Yan. Basic principles of the whole petroleum system [J]. Petroleum Exploration and Development, 2024, 51(4): 679-691.
- [9] 庞一桢, 陈孔全, 张培先, 等. 渝东南武陵隆地区志留系龙马溪组页岩储层的古构造应力场模拟[J]. 地震学报, 2025, 47(1): 73-92.
- [10] PANG Yizhen, CHEN Kongquan, ZHANG Peixian, et al. Simulation of paleotectonic stress field of Silurian Longmaxi shale reservoirs in Wulong area of southeastern Chongqing [J]. Acta Seismologica Sinica, 2025, 47(1): 73-92.
- [11] 朱星丞, 路俊刚, 李勇, 等. 鄂尔多斯盆地山西组海陆过渡相页岩与煤岩储层全尺度孔隙结构表征及主控因素分析[J]. 天然气地球科学, 2025, 36(7): 1291-1306.
- [12] ZHU Xingcheng, LU Jungang, LI Yong, et al. Full-scale pore structure characterization and controlling mechanism of marine-continental transitional shale and coal reservoirs in the Shanxi Formation, Ordos Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2025, 36(7): 1291-1306.
- [13] 吴义举. 关于四种基本作用力的认识[J]. 科学技术创新, 2021(4): 7-10.
- [14] WU Yiju. Understanding of the four fundamental forces [J]. Scientific and Technological Innovation, 2021(4): 7-10.
- [15] 居津, 汪明. 大单元物理学科德育教学目标的分析与建构——以人教版“万有引力与宇宙航行”为例[J]. 物理教师, 2024, 45(11): 21-24, 30.
- [16] JU Jin, WANG Ming. Analysis and construction of moral education teaching objectives for large-unit physics disciplines: Taking the “Universal Gravitation and Cosmic Navigation” unit in the People’s Education Edition as an example [J]. Physics Teacher, 2024, 45(11): 21-24, 30.
- [17] 姚华鑫, 叶少斌, 闫俊卿, 等. 大概念统摄下融合 UbD 的物理单元教学逆向设计——以高中物理“万有引力与宇宙航行”单元教学为例[J]. 物理教学, 2024, 46(10): 13-18.
- [18] YAO Huaxin, YE Shaobin, YAN Junqing, et al. Reverse teaching design of physics unit integrated with UbD under big concept control, taking “gravitation and space navigation” teaching as an example [J]. Physics Teaching, 2024, 46(10): 13-18.
- [19] 王浩楠, 郭静莹, 范玉, 等. 两种不同结构静铁芯电磁阀静态电磁力对比分析[J]. 液压与气动, 2024, 48(12): 107-116.
- [20] WANG Haonan, GUO Jingying, FAN Yu, et al. Comparative analysis of static solenoid force magnitude of two different structures of static iron core solenoid valves [J]. Chinese Hydraulics & Pneumatics, 2024, 48(12): 107-116.
- [21] 秦文, 寇泽普, 刘小飞, 等. 范德华作用依赖的微纳系统力学

- 行为[J]. 力学进展, 2024, 54(4): 739-770.
- QIN Wen, KOU Zepu, LIU Xiaofei, et al. Mechanical behaviors of micro-nano systems associated with van der Waals interaction [J]. *Advances in Mechanics*, 2024, 54(4): 739-770.
- [14] 范勇. 引力势、物质运动与时空结构 强相互作用力、弱相互作用力和引力[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2010, 15(4): 118-124.
- FAN Yong. Gravitational potential, motion of matter and space-time structure strong interaction, weak interaction and gravity[J]. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2010, 15(4): 118-124.
- [15] 罗越峰, 施鹏, 陈俊良, 等. 基于弱相互作用力的共混型吸附剂去除六价铬离子[J]. 山西化工, 2024, 44(1): 47-48.
- LUO Yuefeng, SHI Peng, CHEN Junliang, et al. Blended adsorbents based on weak interaction forces for removing hexavalent chromium ions[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2024, 44(1): 47-48.
- [16] 何浩源, 李桐林, 张谔哲, 等. 三维重力、重力梯度和大地电磁数据的平滑聚焦结构约束联合反演[J]. 地球物理学报, 2022, 65(5): 1822-1838.
- HE Haoyuan, LI Tonglin, ZHANG Rongzhe, et al. Three-dimensional cross-gradient joint inversion of gravity, gravity gradient and magnetotelluric data based on smooth-focusing regularization method[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2022, 65(5): 1822-1838.
- [17] 刘钟尹, 陈小斌, 蔡军涛, 等. 一种大地电磁多尺度、多时段探测方法[J]. 地球物理学报, 2023, 66(9): 3761-3773.
- LIU Zhongyin, CHEN Xiaobin, CAI Juntao, et al. A magnetotelluric multi-scale and multi-period exploration method [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2023, 66(9): 3761-3773.
- [18] 马欣怡, 沈甸. 从静电作用探讨化学键的本质及其教学实践[J]. 化学教育(中英文), 2019, 40(5): 37-39.
- MA Xinyi, SHEN Dian. Discussion on the essence and teaching practice of chemical bond from electrostatic force [J]. *Chinese Journal of Chemical Education*, 2019, 40(5): 37-39.
- [19] 庞娜, 袁钺, 薛秋红. 基于迁移学习的化学键能数据自动抽取[J]. 现代情报, 2023, 43(1): 19-28.
- PANG Na, YUAN Yue, XUE Qihong. Automatic extraction of chemical bond energy data based on transfer learning[J]. *Modern Information*, 2023, 43(1): 19-28.
- [20] 王长生, 李晓蕾, 高希婵. 应用可极化偶极-偶极作用模型快速计算分子间非键作用强度[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2017, 40(4): 479-483.
- WANG Changsheng, LI Xiaolei, GAO Xichan. Rapid calculation of the intermolecular nonbonded interaction strength by using the polarizable dipole-dipole interaction model [J]. *Journal of Liaoning Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 40(4): 479-483.
- [21] 贾承造, 姜林, 赵文. 全油气系统中的致密油气: 成藏机理、富集规律与资源前景[J]. 石油学报, 2025, 46(1): 1-16, 47.
- JIA Chengzao, JIANG Lin, ZHAO Wen. Tight oil and gas in Whole Petroleum System: accumulation mechanism, enrichment regularity, and resource prospect[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2025, 46(1): 1-16, 47.
- [22] 朱宇童, 李海潮, 胡愈诚, 等. 木质纤维LCC化学键在不同处理过程中的断裂机理研究进展[J]. 林业工程学报, 2025, 10(1): 1-11.
- ZHU Yutong, LI Haichao, HU Yucheng, et al. Research progress on cleavage mechanism of LCC linkages in lignocellulose under different treatment processes[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2025, 10(1): 1-11.
- [23] 陈巨辉, 安然, 李丹, 等. 范德华力对磁场流化纳米颗粒运动的影响[J]. 化工学报, 2024, 75(10): 3518-3527.
- CHEN Juhui, AN Ran, LI Dan, et al. Effect of van der Waals forces on the motion of magnetic field fluidized nanoparticles [J]. *CIESC Journal*, 2024, 75(10): 3518-3527.
- [24] 岳娜娜. 基于 α - MoO_3 声子极化激元的近场光诱导力成像和调控[D]. 武汉: 华中科技大学, 2023.
- YUE Nana. Near-field photo-induced force imaging and manipulation of phonon polaritons based on α - MoO_3 [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2023.
- [25] 李怡薇, 范晓静, 魏巍, 等. 伦敦色散力校正对含能分子晶体结构和弹性力学性能的影响[J]. 火炸药学报, 2023, 46(5): 399-410.
- LI Yiwei, FAN Xiaojing, WEI Wei, et al. Effect of London dispersion interaction on the atomic structure and elastic properties of energetic molecule crystals [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(5): 399-410.
- [26] 张鑫, 王磊, 聂路洁, 等. 氢键有机框架(HOFs)及其应用进展综述[J]. 复合材料学报, 2025, 42(10): 5599-5615.
- ZHANG Xin, WANG Lei, NIE Lujie, et al. A review of hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) and advances in their applications [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025, 42(10): 5599-5615.
- [27] 阮春晓, 郑庆呈. 多孔氢键有机框架材料应用于传感和光学材料领域的研究[J]. 聚酯工业, 2024, 37(6): 86-88.
- RUAN Chunxiao, ZHENG Qingcheng. Research on the application of porous hydrogen bonded organic framework materials in the fields of sensing and optical materials [J]. *Polyester Industry*, 2024, 37(6): 86-88.
- [28] 熊勇, 姜昀良, 董育民, 等. 基于分级氢键的自修复聚氨酯弹性体的微相分离结构与性能研究[J]. 高分子学报, 2025, 56(3): 487-500.
- XIONG Yong, JIANG Yunliang, DONG Yumin, et al. Microphase separation structure and properties of self-healing polyurethane elastomers based on hierarchical hydrogen bonds [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(3): 487-500.
- [29] 龚志豪, 蒋沅, 代冀阳. 基于范德华力的节点重要性评估算法[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2023, 37(2): 1-9.
- GONG Zhihao, JIANG Yuan, DAI Jiyang. Node importance evaluation algorithm based on van der Waals force[J]. *Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Sciences)*, 2023, 37(2): 1-9.
- [30] 花书贵, 季姣, 单靖舒, 等. 大学基础化学教学中分子间作

- 用力与范德华力的概念辨析[J]. 大学化学, 2019, 34(1): 104-107.
- HUA Shugui, JI Jiao, SHAN Jingshu, et al. Analysis on the concept of intermolecular interactions and van der Waals force in the teaching of university chemistry [J]. University Chemistry, 2019, 34(1): 104-107.
- [31] 陈章韬, 黄政, 王式耀, 等. 船用复合材料螺旋桨稳态流固耦合尺度效应数值研究[J]. 推进技术, 2024, 45(6): 283-292.
- CHEN Zhangtao, HUANG Zheng, WANG Shiyao, et al. Numerical study on steady-state fluid-structure coupling scale effect of marine composite propeller [J]. Journal of Propulsion Technology, 2024, 45(6): 283-292.
- [32] 刘杰, 赵丹. 物理学的结构与结构实在论辩护——以经典力学为例[J]. 自然辩证法研究, 2019, 35(9): 10-16.
- LIU Jie, ZHAO Dan. The structure of physics: A case study on classical mechanics[J]. Studies in Dialectics of Nature, 2019, 35(9): 10-16.
- [33] 侯茹, 陈婉露, 石宏江, 等. 大学物理课程思政的实践探索——以牛顿第一运动定律为例[J]. 物理通报, 2024(8): 55-58.
- HOU Ru, CHEN Wanlu, SHI Hongjiang, et al. Exploration on the practice of curriculum ideological and political education in college physics——Taking Newton's first law of motion as an example[J]. Physics Bulletin, 2024(8): 55-58.
- [34] 郝宇, 黄良锋, 王立平. 固体润滑涂层理论研究: 从经典模型到量子力学计算[J]. 中国表面工程, 2024, 37(6): 64-78.
- HAO Yu, HUANG Liangfeng, WANG Liping. Theoretical research on solid lubrication coatings: from classical models to quantum-mechanical simulations[J]. China Surface Engineering, 2024, 37(6): 64-78.
- [35] JIANG Fujie, HUO Lina, CHEN Di, et al. The controlling factors and prediction model of pore structure in global shale sediments based on random forest machine learning [J]. Earth-Science Reviews, 2023, 241: 104442.
- [36] 任培培, 刘海涛, 彭雪飞, 等. 变形铂金板测定表面张力的校正方法[J]. 石油化工应用, 2024, 43(7): 98-101.
- REN Peipei, LIU Haitao, PENG Xuefei, et al. Correction method for measuring surface tension of deformed platinum plates [J]. Petrochemical Industry Application, 2024, 43(7): 98-101.
- [37] 张梦园, 李宾飞, 陈龙坤, 等. 高压CO₂作用下低渗透岩心渗吸采油规律研究[J]. 石油科学通报, 2025, 10(2): 245-255.
- ZHANG Mengyuan, LI Binfei, CHEN Longkun, et al. Study of the oil recovery trends by imbibition in low-permeability cores under high-pressure CO₂ [J]. Petroleum Science Bulletin, 2025, 10(2): 245-255.
- [38] 朱玉玺, 郭福成, 李英杰, 等. 紫外老化对温拌沥青纳观黏附力及分子量的影响[J]. 公路交通科技, 2024, 41(10): 56-64.
- ZHU Yuxi, GUO Fucheng, LI Yingjie, et al. Influence of ultraviolet aging on nano-adhesive force and molecular weight of warm mix asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2024, 41(10): 56-64.
- [39] GABY D, DONALDSON E C, SHEN P P. Petrophysics [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2007.
- [40] ANDREW M, BIJELJIC B, BLUNT M J. Pore-by-pore capillary pressure measurements using X-ray microtomography at reservoir conditions: Curvature, snap-off, and remobilization of residual CO₂ [J]. Water Resources Research, 2014, 50(11): 8760-8774.
- [41] 万成祥. 海相页岩自封闭机理及控制因素——以四川盆地龙马溪组为例[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2023.
- WAN Chengxiang. Self-sealing mechanism and controlling factors of marine shale: A case study of Longmaxi Formation in Sichuan Basin [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2023.
- [42] 李相方, 冯东, 张涛, 等. 毛细管力在非常规油气藏开发中的作用及应用[J]. 石油学报, 2020, 41(12): 1719-1733.
- LI Xiangfang, FENG Dong, ZHANG Tao, et al. The role and its application of capillary force in the development of unconventional oil and gas reservoirs and its application [J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(12): 1719-1733.
- [43] 赵靖舟. 非常规油气有关概念、分类及资源潜力[J]. 天然气地球科学, 2012, 23(3): 393-406.
- ZHAO Jingzhou. Conception, classification and resource potential of unconventional hydrocarbons [J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(3): 393-406.
- [44] 邹才能, 杨智, 崔景伟, 等. 页岩油形成机制、地质特征及发展对策[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(1): 14-26.
- ZOU Caineng, YANG Zhi, CUI Jingwei, et al. Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of nonmarine shale oil in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1): 14-26.
- [45] WATTS N L. Theoretical aspects of cap-rock and fault seals for single- and two-phase hydrocarbon columns [J]. Marine and Petroleum Geology, 1987, 4(4): 274-307.
- [46] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.
- [47] BERG R R, GANGI A F. Primary migration by oil-generation microfracturing in low-permeability source rocks: Application to the Austin Chalk, Texas [J]. AAPG Bulletin, 1999, 83(5): 727-756.
- [48] 郭小文, 何生, 郑伦举, 等. 生油增压定量模型及影响因素[J]. 石油学报, 2011, 32(4): 637-644.
- GUO Xiaowen, HE Sheng, ZHENG Lunju, et al. A quantitative model for the overpressure caused by oil generation and its influential factors [J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(4): 637-644.
- [49] PANG Hong, DING Xuguang, PANG Xiongqi, et al. Lower limits of petrophysical parameters allowing tight oil accumulation in the Lucaogou Formation, Jimusaer Depression, Junggar Basin, Western China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 101: 428-439.
- [50] JIANG Fujie, PANG Xiongqi, GUO Fengtao, et al. Critical conditions for natural gas charging and delineation of effective gas source rocks for tight sandstone reservoirs [J]. Geological Journal, 2016, 51(1): 113-124.
- [51] 郭迎春, 庞雄奇, 陈冬霞, 等. 致密砂岩气成藏研究进展及值

- 得关注的几个问题[J]. 石油与天然气地质, 2013, 34(6): 717-724.
- GUO Yingchun, PANG Xiongqi, CHEN Dongxia, et al. Progress of research on hydrocarbon accumulation of tight sand gas and several issues for concerns[J]. Oil & Gas Geology, 2013, 34(6): 717-724.
- [52] 赵文, 吴克柳, 姜林, 等. 基于孔隙网络模拟的致密砂岩气充注与微观气水赋存特征[J]. 天然气工业, 2022, 42(5): 69-79.
- ZHAO Wen, WU Keliu, JIANG Lin, et al. Charging and microscopic gas-water occurrence characteristics of tight sandstone gas based on pore network model [J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(5): 69-79.
- [53] PANG Bo, CHEN Junqing, PANG Xiongqi, et al. Driving forces and their relative contributions to hydrocarbon expulsion from deep source rocks: A case of the Cambrian source rocks in the Tarim Basin[J]. Petroleum Science, 2023, 20(1): 20-33.
- [54] WANG Sen, JAVADPOUR F, FENG Qihong. Molecular dynamics simulations of oil transport through inorganic nanopores in shale[J]. Fuel, 2016, 171: 74-86.
- [55] 周磊, 王永诗, 于雯泉, 等. 基于物性上、下限计算的致密砂岩储层分级评价——以苏北盆地高邮凹陷阜宁组一段致密砂岩为例[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(6): 1308-1316, 1323.
- ZHOU Lei, WANG Yongshi, YU Wenquan, et al. Classification assessment of tight sandstone reservoir based on calculation of lower and upper limits of physical properties——A case study of the tight sandstone reservoir in the 1st member of Funing Formation in Gaoyou Sag, north Jiangsu Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(6): 1308-1316, 1323.
- [56] 唐红娇, 梁宝兴, 刘伟洲, 等. 吉木萨尔凹陷芦草沟组页岩储集层流动孔喉下限[J]. 新疆石油地质, 2021, 42(5): 612-616.
- TANG Hongjiao, LIANG Baoxing, LIU Weizhou, et al. Lower limits of pore throat radius for movable fluids in shale reservoirs of Lucaogou Formation in Jimsar Sag [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2021, 42(5): 612-616.
- [57] 刘庆新. 致密油充注与成藏富集机理——以鄂尔多斯盆地延长组为例[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
- LIU Qingxin. Hydrocarbon charging and accumulation mechanism of tight oil—A case study of Yanchang Formation, Ordos Basin [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2018.
- [58] 屈童, 高岗, 梁晓伟, 等. 鄂尔多斯盆地长7段致密油成藏机理分析[J]. 地质学报, 2022, 96(2): 616-629.
- QU Tong, GAO Gang, LIANG Xiaowei, et al. Analysis of tight oil accumulation mechanism of Chang 7 member in the Ordos Basin [J]. Acta Geologica Sinica, 2022, 96(2): 616-629.
- [59] 金之钧, 张谦, 朱如凯, 等. 中国陆相页岩油分类及其意义[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(4): 801-819.
- JIN Zhijun, ZHANG Qian, ZHU Rukai, et al. Classification of lacustrine shale oil reservoirs in China and its significance[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(4): 801-819.
- [60] 邹才能, 杨智, 董大忠, 等. 非常规源岩层系油气形成分布与前景展望[J]. 地球科学, 2022, 47(5): 1517-1533.
- ZOU Caineng, YANG Zhi, DONG Dazhong, et al. Formation, distribution and prospect of unconventional hydrocarbons in source rock strata in China [J]. Earth Science, 2022, 47(5): 1517-1533.
- [61] HU Tao, PANG Xiongqi, JIANG Fujie, et al. Movable oil content evaluation of lacustrine organic-rich shales: Methods and a novel quantitative evaluation model[J]. Earth-Science Reviews, 2021, 214: 103545.
- [62] 蒋启贵, 黎茂稳, 钱门辉, 等. 不同赋存状态页岩油定量表征技术与应用研究[J]. 石油实验地质, 2016, 38(6): 842-849.
- JIANG Qigui, LI Maowen, QIAN Menhui, et al. Quantitative characterization of shale oil in different occurrence states and its application [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2016, 38(6): 842-849.
- [63] 李俊乾, 宋兆京, 王民, 等. 页岩基质孔隙油微观赋存及可动性定量表征——以东营凹陷沙河街组为例[J]. 石油科学通报, 2024, 9(1): 1-20.
- LI Junqian, SONG Zhaojing, WANG Min, et al. Quantitative characterization of microscopic occurrence and mobility of oil in shale matrix pores: A case study of the Shahejie Formation in the Dongying Sag [J]. Petroleum Science Bulletin, 2024, 9(1): 1-20.
- [64] 姜振学, 宋岩, 唐相路, 等. 中国南方海相页岩气差异富集的控制因素[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(3): 617-628.
- JIANG Zhenxue, SONG Yan, TANG Xianglu, et al. Controlling factors of marine shale gas differential enrichment in southern China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(3): 617-628.
- [65] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [66] 唐玄, 张金川, 丁文龙, 等. 鄂尔多斯盆地东南部上古生界海陆过渡相页岩储集性与含气性[J]. 地学前缘, 2016, 23(2): 147-157.
- TANG Xuan, ZHANG Jinchuan, DING Wenlong, et al. The reservoir property of the Upper Paleozoic marine-continental transitional shale and its gas-bearing capacity in the southeastern Ordos Basin [J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2): 147-157.
- [67] 宋岩, 张新民, 柳少波. 中国煤层气基础研究和勘探开发技术新进展[J]. 天然气工业, 2005, 25(1): 1-7.
- SONG Yan, ZHANG Xinmin, LIU Shaobo. Progress in the basic studies and exploration & development techniques of coalbed methane in China [J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(1): 1-7.
- [68] 韩成, 陈旋, 陈杰, 等. 三塘湖盆地芦草沟组页岩油测井评价技术进展[J]. 新疆石油地质, 2020, 41(6): 740-747.
- HAN Cheng, CHEN Xuan, CHEN Jie, et al. Progress of well logging evaluation techniques for shale oil of Lucaogou Formation in Santanghu Basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2020, 41(6): 740-747.
- [69] 王林生, 叶义平, 覃建华, 等. 陆相页岩油储层微观孔喉结构表征与含油性分级评价——以准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组为例[J]. 石油与天然气地质, 2022, 43(1):

- 149–160.
- WANG Linsheng, YE Yiping, QIN Jianhua, et al. Microscopic pore structure characterization and oil-bearing property evaluation of lacustrine shale reservoir: A case study of the Permian Lucaogou Formation in Jimsar Sag, Junggar Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(1): 149–160.
- [70] 刘彦伟, 贾浩杰, 左伟芹, 等. 基于有效分子自由程的纳米孔隙气体传输模型[J]. *中国矿业大学学报*, 2022, 51(1): 90–99.
- LIU Yanwei, JIA Haojie, ZUO Weiqin, et al. A model for gas transport through nanopores based on effective molecular free path [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2022, 51(1): 90–99.
- [71] LIU Jichang, CHENG Zhenfei, WEI J, et al. Mean stop paths and diffusion regimes of molecules in one-dimensional zeolite channels [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 172: 117–124.
- [72] LI Minghan, SUN Mengdi, MOHAMMADIAN E, et al. Confinement effect in nanopores of shale and coal reservoirs: A review on experimental characterization methods[J]. *Gas Science and Engineering*, 2024, 123: 205249.
- [73] 张楚, 姚艳斌, 冯鹏, 等. 页岩有机质限域空间内的气水相互作用[J]. *煤炭学报*, 2025, 50(5): 2581–2595.
- ZHANG Chu, YAO Yanbin, FENG Peng, et al. Gas-water interaction in confined space of shale kerogen [J]. *Journal of China Coal Society*, 2025, 50(5): 2581–2595.
- [74] 王奉超, 朱银波, 吴恒安. 纳米通道受限液体的结构和输运[J]. *中国科学(物理学 力学 天文学)*, 2018, 48(9): 094609.
- WANG Fengchao, ZHU Yinbo, WU Hengan. Structure and transport of confined liquid in nanochannels [J]. *SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica*, 2018, 48(9): 094609.
- [75] 洪祥宇. 界面吸附对原油限域运移的影响机理[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2024.
- HONG Xiangyu. Influence mechanism of interfacial adsorption on confined transport of crude oil[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2024.
- [76] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309–319.
- [77] CHEN Junqing, JIANG Fujie, CONG Qi, et al. Adsorption characteristics of shale gas in organic-inorganic slit pores [J]. *Energy*, 2023, 278: 127788.
- [78] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, 15(1): 59–64.
- [79] YANG Xiaobin, CHEN Junqing, ZHANG Xiao, et al. Influence of the mineral composition and pore structure on the tensile mechanical properties of shale from a microscopic perspective: Insights from molecular dynamics simulations [J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2025, 191: 106123.
- [80] 杨晓斌, 陈君青, 张潇, 等. 页岩弹性参数测量方法及影响因素综述[J]. *石油与天然气地质*, 2025, 46(2): 630–653.
- YANG Xiaobin, CHEN Junqing, ZHANG Xiao, et al. Measurement methods and influencing factors of elastic parameters of shales[J]. *Oil & Gas Geology*, 2025, 46(2): 630–653.
- [81] 丛奇. 陆相页岩气吸附主控因素及微观机理的分子动力学模拟[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2023.
- CONG Qi. Molecular dynamics simulation of main controlling factors and microscopic mechanism of continental shale gas adsorption[D]. Beijing: China University of Petroleum(Beijing), 2023.
- [82] SHI Kanyuan, CHEN Junqing, PANG Xiongqi, et al. Wettability of different clay mineral surfaces in shale: Implications from molecular dynamics simulations[J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(2): 689–704.
- [83] NEGLIA S. Migration of fluids in sedimentary basins[J]. *AAPG Bulletin*, 1979, 63(4): 573–597.
- [84] HU Qinghong, WANG J S Y. Aqueous-phase diffusion in unsaturated geologic media: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2003, 33(3): 275–297.
- [85] ALFI M, BARRUFET M, KILLLOUGH J. Effect of pore sizes on composition distribution and enhance recovery from liquid shale—Molecular sieving in low permeability reservoirs[J]. *Fuel*, 2019, 235: 1555–1564.
- [86] SUN Lina, TUO Jincai, ZHANG Mingfeng, et al. Formation and development of the pore structure in Chang 7 member oil-shale from Ordos Basin during organic matter evolution induced by hydrous pyrolysis[J]. *Fuel*, 2015, 158: 549–557.
- [87] SCHMITT J, ZEEUW J J, PLOMP J, et al. Mesoporous silica formation mechanisms probed using combined spin-echo modulated small-angle neutron scattering (SEMSANS) and small-angle neutron scattering (SANS) [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28461–28473.
- [88] GRAHAM S P, ROUAINIA M, APLIN A C, et al. Geomechanical characterisation of organic-rich calcareous shale using AFM and nanoindentation [J]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2021, 54(1): 303–320.
- [89] 腾格尔, 卢龙飞, 俞凌杰, 等. 页岩有机质孔隙形成、保持及其连通性的控制作用[J]. *石油勘探与开发*, 2021, 48(4): 687–699.
- BORJIGIN Tenger, LU Longfei, YU Lingjie, et al. Formation, preservation and connectivity control of organic pores in shale[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2021, 48(4): 687–699.
- [90] 吴克柳, 陈掌星. 页岩气纳米孔气体传输综述[J]. *石油科学通报*, 2016, 1(1): 91–127.
- WU Kelu, CHEN Zhangxing. Review of gas transport in nanopores in shale gas reservoirs[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2016, 1(1): 91–127.