

全油气系统中储层润湿性与界面张力等关键参数变化特征及其分子动力学模拟

施砍园^{1,2,3}, 庞雄奇^{2,3}, 陈君青^{2,4}, 陈掌星⁵, 王雷^{2,3}, 蒲庭玉^{2,3}, 鲍李银^{2,3},
惠沙沙⁶, 肖惠译^{2,3}, 崔新璇^{2,3}

[1. 页岩油气富集机理与高效开发全国重点实验室, 北京 102206; 2. 油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249; 3. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249; 4. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249; 5. 宁波东方理工大学 宁波数字孪生研究所, 浙江 宁波 315200; 6. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083]

摘要: 由于受实验室条件和仪器性能制约, 难以在高温、高压或超致密环境下准确测定储层岩石的润湿角、界面张力及孔喉半径, 从而难以确定油气运聚过程中所遇到的毛细管力。为解决这一难题, 采用分子动力学模拟方法, 计算了较低温-压条件下方解石、蒙脱石、石英和长石矿物表面的润湿角, 以及油-水和气-水界面张力。在模拟结果与实验数据高度吻合的基础上, 将该方法拓展至高温、高压条件, 模拟相应参数的变化。结合多元线性回归方法计算了储层孔喉半径, 依据准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地、松辽盆地的区域背景开展系统模拟研究, 获得了中国高、中、低地温场条件下砂岩、火山岩和碳酸盐岩储层润湿角、界面张力以及孔喉半径随埋深的变化数据, 建立了它们与含油气盆地温度和压力之间的定量关系。研究表明: ①随着温度的升高, 方解石、蒙脱石、石英和长石的水润湿角逐渐减小, 亲水性增强, 压力的增加则使矿物的水润湿角增大, 导致其亲水性减弱。整体而言, 油藏中的方解石表现出油湿型, 蒙脱石介于中性至水湿性之间, 而石英和长石则主要呈水湿性。②油-水界面张力随着温度的升高逐渐降低, 但随着压力的增加逐渐上升; 气-水界面张力随温度升高而降低, 但随着压力的增加进一步减小。岩石孔喉半径与孔隙度和渗透率存在一定的关联性, 表明储层的物性特征在流体运移过程中起到了重要作用。③不同矿物在不同地温场中的润湿性、界面张力及孔喉结构存在显著差异。随着地温梯度的增加, 湿润角呈减小趋势。界面张力随地温梯度升高逐渐降低, 削弱了油-水或气-水界面的分子作用力, 提高了流体的流动性。

关键词: 储层孔喉半径; 毛细管力; 储层润湿角; 储层界面张力; 分子动力学模拟; 全油气系统定量评价; 油气运移

中图分类号: TE122.1 **文献标识码:** A

Variation characteristics and molecular dynamics simulation of key parameters including reservoir wettability and interfacial tension in the whole petroleum system

SHI Kanyuan^{1,2,3}, PANG Xiongqi^{2,3}, CHEN Junqing^{2,4}, CHEN Zhangxing⁵, WANG Lei^{2,3}, PU Tingyu^{2,3}, BAO Liyin^{2,3},
HUI Shasha⁶, XIAO Huiyi^{2,3}, CUI Xinxuan^{2,3}

[1. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Efficient Development, SINOPEC, Beijing 102206, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, Beijing 102249, China; 3. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 4. College of Science, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 5. Ningbo Institute of Digital Twin, Eastern Institute of Technology, Ningbo, Ningbo, Zhejiang 315200, China; 6. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China]

Abstract: Accurately measuring the wetting angles, interfacial tension, and pore-throat radii of reservoir rocks under high temperature and pressure conditions or in ultra-tight reservoir environments remains challenging due to laboratory limitations and instrument constraints. These challenges complicate the determination of capillary pressure during hydrocarbon migration and accumulation. Given this, we calculate the wetting angles of the calcite, montmorillonite, quartz, and feldspar surfaces, as well as oil-water and gas-water interfacial tension, under relatively low temperature

收稿日期: 2025-05-08; 修回日期: 2025-07-08。

第一作者简介: 施砍园(1996—), 男, 博士, 油气藏形成机理与分布规律。E-mail: shikycup@163.com。

通信作者简介: 庞雄奇(1961—), 男, 教授、博士研究生导师, 油气藏形成机理与分布规律、油气资源评价与油气田勘探。E-mail: pangxq@cup.edu.cn。

基金项目: 中国石油科学研究与技术开发项目(2021DJ0101)。

and pressure conditions using molecular dynamics simulation. After validating the high consistency between the simulation results and experimental data, we expand this method to high temperature and pressure conditions to simulate the corresponding variations in the above parameters. Furthermore, we calculate the pore-throat radii of reservoirs using the multiple linear regression method. Through systematic simulations based on the regional settings of the Junggar, Ordos, and Songliao basins, we obtain data on burial depth-varying wetting angles, interfacial tension, and pore-throat radii of sandstone, volcanic, and carbonate reservoirs under high-, medium-, and low-temperature geothermal fields in China. Accordingly, the quantitative relationships are established between these parameters and the temperature-pressure conditions of petroliferous basins. The simulation results indicate that the water wetting angles of calcite, montmorillonite, quartz, and feldspar decrease gradually with increasing temperature, suggesting enhanced hydrophilicity. In contrast, the water wetting angles of these minerals increase with pressure, leading to reduced hydrophilicity. Generally, in oil reservoirs, calcite tends to exhibit oil-wet behavior, montmorillonite shows neutrality to water-wet characteristics, while quartz and feldspar primarily display water-wet properties. The oil-water interfacial tension decreases gradually with rising temperature but increases progressively with pressure. In contrast, the gas-water interfacial tension decreases with rising temperature and declines further with increasing pressure. The pore throat radii of rocks show certain correlations with porosity and permeability, suggesting that reservoir physical properties play a significant role in fluid migration. The minerals exhibit significantly different wettability, interfacial tension, and pore-throat structures across varying geothermal fields. Their wetting angles trend downward with increasing geothermal gradient. Meanwhile, their interfacial tension also decreases gradually with increasing geothermal gradient, which reduces molecular interactions at oil-water or gas-water interfaces, thereby enhancing fluid mobility.

Key words: pore throat radius of the reservoir, capillary pressure, wetting angle of the reservoir, interfacial tension of the reservoir, molecular dynamic simulation, quantitative evaluation of the whole petroleum system, hydrocarbon migration

引用格式:施欣园,庞雄奇,陈君青,等.全油气系统中储层润湿性与界面张力等关键参数变化特征及其分子动力学模拟[J].石油与天然气地质,2025,46(4):1107-1122. DOI:10.11743/ogg20250406.

SHI Kanyuan, PANG Xiongqi, CHEN Junqing, et al. Variation characteristics and molecular dynamics simulation of key parameters including reservoir wettability and interfacial tension in the whole petroleum system[J]. Oil & Gas Geology, 2025, 46(4): 1107-1122. DOI: 10.11743/ogg20250406.

全油气系统概念的提出以及油气动力场成藏模式的建立,为深层-超深层常规及非常规油气藏的预测、资源量评价以及勘探开发提供了全新的理论指导和方法支持^[1-3]。该理论体系不仅突破了传统油气成藏研究的局限性,还在全球范围内深化了对复杂地质条件下油气富集规律的认识。然而,在实际应用过程中,这一理论体系仍面临诸多重大挑战,主要体现在油气成藏动力边界难以精准判别和油气动力场的划分存在困难,而这些问题的根本原因在于高温、高压或超致密储层环境下储层的润湿角、界面张力和孔喉半径难以测量,进而难以确定油气运聚过程中遇到的毛细管力。

毛细管力差是驱动油气从源岩向储层运移的关键因素,在油气成藏过程中起着决定性作用。较大的毛细管力差有助于形成稳定的油气藏,因为它能够维持油气在储层中的稳定状态,并抑制油气向外部扩散^[4]。尽管毛细管力差在油气富集过程中起主导作用,但其他地质因素同样不可忽视。在盆地尺度上,油气通常受浮力作用控制,从深层向浅层运移,由凹陷带向隆起

带集中。此外,在某些超压环境下,油气还可能发生强制运移。在储层尺度上,油气的富集程度主要受毛细管力差的影响。相比围岩,孔隙度和渗透率较高的储层即便处于盆地的凹陷区,仍具备油气聚集的潜力。Pang等通过物理模拟实验模拟了砂岩围岩内、外毛细管力对油气富集的作用过程,从理论上揭示了油气门限的形成条件、主控因素及变化规律^[5]。研究发现,油气能否进入储层中聚集成藏,存在一个临界条件,将砂体内、外粒径比率(D/d)换算成砂体内、外毛细管力之比,当围岩和储层的毛细管力之比大于2时,油气才能进入圈闭聚集成藏。储层含油饱和度和围岩内、外毛细管力差正相关,储层(目的层)内、外毛细管力差越大,储层含油饱和度越高。这表明,油气富集成藏的主控因素为有效毛细管力差。毛细管力差在纵向上的分布特征使得油气在储层内的富集呈现大肚子曲线特征,即既存在一个富集成藏高峰段,也存在一个成藏底限。当有效毛细管力差为0时,即为油气成藏底限。

毛细管力主要通过高压压汞实验进行测量。近年

来引入了一些新方法。比如, Saafan 等通过电阻率测量获得了低渗透砂岩的毛细管力曲线^[6]。Esmaili 等应用岩石切片图像处理 and 分类机器学习算法来模拟储层毛细管力曲线^[7]。毛细管力也可以根据 Young-Laplace 方程, 利用界面张力、润湿角和孔喉半径这3个参数间接获得。然而, 现有实验仪器受制于技术水平和设备条件, 在高温、高压或超致密储层环境下, 难以准确测定储层岩石的这些关键参数。当前实验仪器只能测得温度小于 200 °C、压力小于 70 MPa 条件下矿物的润湿角和界面张力, 而在实际地质条件中, 油气钻探深度已超过千米, 并且仍然能够发现油气赋存。这表明, 油气存在的地层温度已超过 220 °C, 压力亦超过 140 MPa。实验条件难以符合实际地下真实情况, 且地下油气藏的岩石矿物成分复杂、流体成分多样。迄今为止, 还没有制定出公认的标准来确定地下深部储层的润湿性和界面张力与埋深的关系。

目前分子动力学模拟方法在润湿性和界面张力研究中有着广泛的应用。该方法以统计力学和分子运动理论为基础, 从微尺度出发, 并使其宏观统计特性遵循客观守恒方程, 其算法简单、计算效率高, 不用耗费太多的人力, 能够模拟各种地质情况下的润湿性等, 从微观角度对整个润湿过程有一个清晰的认识, 了解各个过程的相互作用力大小, 同时可以通过改变温度和压力来真实地模拟地下的实际情况^[8-9]。

在此基础上, 本研究首先采用分子动力学模拟方法计算了不同温度和压力下方解石、蒙脱石、石英和长石矿物表面的润湿角及界面张力。然后结合多元线性回归计算储层孔喉半径与孔隙度和渗透率的关系。模拟计算结果经超深层油气钻探可靠性验证后, 基于准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地和松辽盆地的区域地质背景, 系统研究了中国不同地温场条件下砂岩、火山岩和碳酸盐岩储层的润湿角、界面张力及孔喉半径随埋深的变化特征, 并建立了其与含油气盆地温度和压力之间的定量关系。

1 润湿角、界面张力和孔喉半径3个关键参数的研究方法

1.1 润湿角

1.1.1 模型建立与参数设置

润湿性是指多相液体系统中某一相在固体表面上扩散的能力。润湿性控制着流体在多孔介质中的分布

和多相流动, 并且它与油或水的吸附密切相关, 对于油气采收率来说至关重要^[10]。若储层亲油, 则大量的油会吸附在岩石的孔隙或孔喉内, 导致整个体系的表面自由焓降低, 随着时间的推移, 吸附厚度将会越来越大, 导致孔隙内的可动量变低。在低渗透储层中, 毛细管力对流体流动产生重要影响, 而润湿性直接影响着毛细管力的大小和方向^[11]。润湿性受到多个参数的影响, 包括压力、温度、矿化度、总有机碳含量、成熟度、粗糙度和矿物组成等^[12]。

采用分子动力学手段来模拟碳酸盐岩、泥岩、砂岩和火山岩表面的润湿性。选择碳酸盐岩中含量高的方解石(CaCO_3)矿物来代替碳酸盐岩, 选择泥岩中含量高的蒙脱石 $[\text{Na}_{0.5}(\text{Al}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 矿物来代替泥岩, 选择砂岩中含量高的石英(SiO_2)矿物来代替砂岩。石英矿物表面的羟基对其润湿性具有显著影响, 能够显著增强石英表面的亲水性。此前的实验和模拟研究发现, 当石英矿物表面的羟基与甲基数量相等时, 其特性最接近地下真实情况^[13]。因此, 本研究首先将石英单胞沿着(101)方向切割, 然后用羟基和甲基基团对切割面进行修复, 使羟基和甲基数量一致, 以更贴近实际地质环境。最后在进行扩胞, 形成石英壁面。另外, 选择火山岩中含量高的正长石(KAlSi_3O_8)矿物来代替火山岩。具体的矿物晶胞结构和晶胞参数如图1a所示。采用方解石中比较稳定的(104)面作为该矿物的润湿性表面^[14]。为了使建立的油组分更加贴近真实的原油, 根据原油族组分特征, 以尽可能涵盖多种族组分(饱和烃、芳香烃、非烃和沥青质)为目标, 选择了13种油分子 $[\text{C}_8\text{H}_{18}$ (正辛烷), $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, C_8H_{18} (3-甲基庚烷), C_7H_{14} , C_6H_6 , C_7H_8 , C_{10}H_8 , $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{S}$ 和 $\text{C}_{56}\text{H}_{71}\text{N}$]构建油相模型^[15], 质量比约为63%:14%:20%:3%(图1b)。基于族组分选定的13种油分子结构进行油相模型的建立和模拟计算, 为满足模型中各油分子模型占比接近实际情况, 设定油相模型中包含150个 C_8H_{18} (正辛烷), 80个 $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, 150个 C_8H_{18} (3-甲基庚烷), 175个 C_7H_{14} , 50个 C_6H_6 , 42个 C_7H_8 , 30个 C_{10}H_8 , 22个 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, 34个 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$, 34个 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, 42个 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, 34个 $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{S}$ 和4个 $\text{C}_{56}\text{H}_{71}\text{N}$, 密度为0.81 g/cm³。

为了模拟不同矿物在油-水-岩石系统中的润湿性, 首先利用 PACKMOL 软件将油放置在 40 000 个水分子内构成油-水盒子。其中, 由于纳米级的接触角计算容易受到尺度效应的影响, 此次研究采用贯穿前后的立方体油盒子。然后利用 GROMACS 软件对切割后的方解石和蒙脱石单胞进行扩胞形成具有水平表面的矿物模型。其中润湿性模型中各种组分的尺寸如表

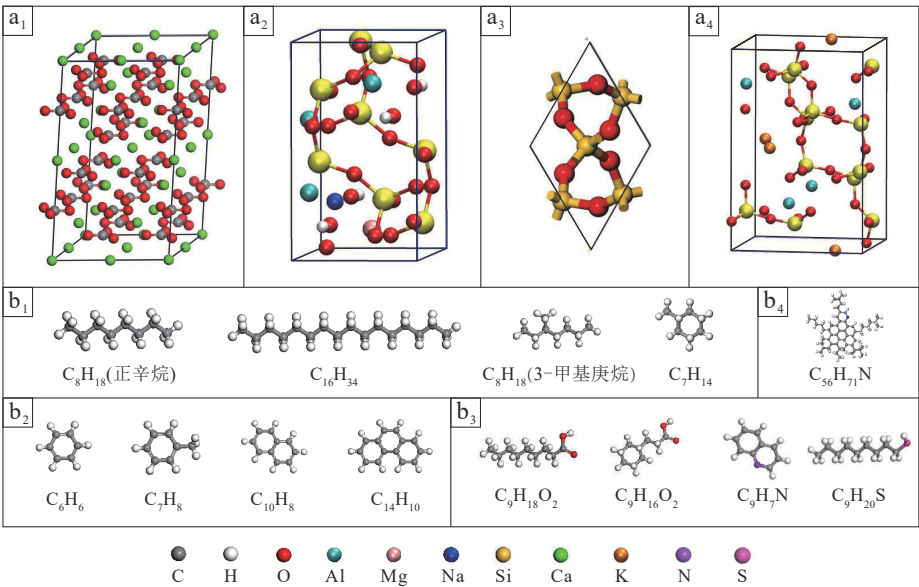


图1 矿物的晶体结构以及油组分的分子结构立体示意图

Fig. 1 Three-dimensional schematic diagrams of the crystal structures of minerals and molecular structures of oil components

a₁. 方解石;a₂. 蒙脱石;a₃. 石英;a₄. 长石;b₁. 饱和烃;b₂. 芳香烃;b₃. 非烃;b₄. 沥青质

1所示。最后,利用GROMACS软件将油-水盒子与矿物进行组合得到最终的润湿性模型(图2)。

本研究中所有的分子动力学模拟均采用GROMACS软件进行。模拟中所有的有机分子均由OPLS-AA力场进行描述^[16]。采用CLAYFF力场参数来描述蒙脱石中的原子,开发人员已验证了此力场与界

面科学的适应性^[17]。对于方解石的力场参数和方解石-水相互作用,采用了Wang和Becker开发的模型^[18]。其中,矿物的力场参数如表2所示。水分子由SPC/E势建模^[19]。对于不同原子间的相互作用,采用Lorentz-Berthelot组合规则。在x,y和z轴方向均施加周期性边界条件。

表1 润湿性模型中各种盒子的组分尺寸

Table 1 Dimensions of various boxes in the wettability model

盒子类型	组分尺寸/(nm × nm × nm)			
	方解石	蒙脱石	石英	长石
油盒子	8.00 × 3.49 × 8.25	8.00 × 3.59 × 8.03	8.00 × 3.24 × 8.90	8.00 × 3.89 × 7.40
油-水盒子	25.10 × 3.49 × 15.73	25.80 × 3.59 × 14.89	25.53 × 3.24 × 16.67	25.73 × 3.89 × 13.78
矿物	25.10 × 3.49 × 0.92	25.80 × 3.59 × 1.87	25.53 × 3.24 × 3.82	25.73 × 3.89 × 1.29
最终模型	25.10 × 3.49 × 18.06	25.80 × 3.59 × 17.37	25.53 × 3.24 × 30.22	25.73 × 3.89 × 21.55

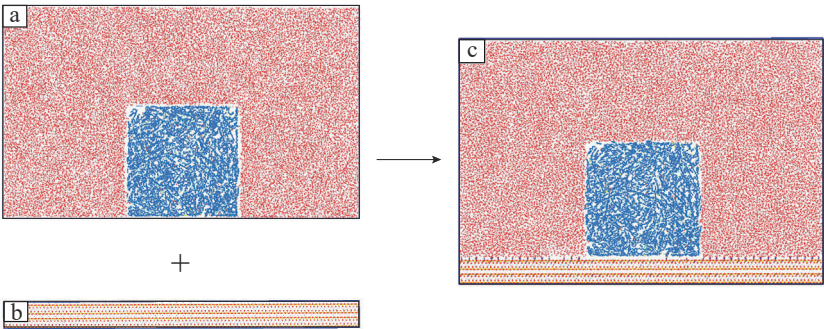


图2 油-水-矿物润湿性模型的构建过程(以蒙脱石为例)

Fig. 2 Construction of the wettability model for the oil-water-mineral (montmorillonite) system

a. 油-水盒子;b. 蒙脱石;c. 蒙脱石最终的润湿性模型

(图中油为蓝色,水为红色,油、水和矿物模型均采用线性方式显示。)

表2 润湿性模型中4种矿物的力场参数

Table 2 Force field parameters of four minerals used in the wettability model

原子类型	$\varepsilon/(\text{kcal/mol})$	$\delta/\text{\AA}$	q/e	摩尔质量/(g/mol)
Ca(方解石)	0.439 0	0.275 7	2.000 0	40.078 0
C(方解石)	0.241 1	0.303 3	1.123 3	12.010 7
O(方解石)	0.879 0	0.289 5	-1.041 1	15.999 4
H(蒙脱石,—OH)	0	0	0.425 0	1.007 9
O(蒙脱石,—OH)	0.650 2	0.316 6	-0.950 0	15.999 4
Mg(蒙脱石)	$3.778 1 \times 10^{-6}$	0.526 4	1.360 0	24.305 0
Al(蒙脱石)	$5.563 9 \times 10^{-6}$	0.427 1	1.575 0	26.981 5
Si(蒙脱石)	$7.700 7 \times 10^{-6}$	0.330 2	2.100 0	28.085 5
Na(蒙脱石)	0.544 3	0.004 2	1.000 0	22.989 8
Si(石英)	$7.700 7 \times 10^{-6}$	0.330 2	2.100 0	28.085 5
O(石英,桥接氧)	0.650 2	0.316 6	-1.050 0	15.999 4
K(长石)	0.418 4	0.333 4	1.000 0	39.098 3
Al(长石)	$5.563 9 \times 10^{-6}$	0.427 1	1.575 0	26.981 5
Si(长石)	$7.700 7 \times 10^{-6}$	0.330 2	2.100 0	28.085 5
O(长石)	0.879 0	0.289 5	-1.041 1	15.999 4

注: ε 为Lennard-Jones势能参数中的势阱深度; δ 为Lennard-Jones势能中的原子直径; q 为原子所带的电荷。

图3显示了本研究中分子动力学模拟的设置:
①首先,使用最速下降法执行能量最小化任务,消除每个模拟系统中分子之间的非物理接触。任何一对原子之间力的上限设置为1 000 kJ/(mol·nm)。对于油-水-岩石系统,首先进行2 ns的等温、等压系综(NPT)运行,时间步长为0.5 fs,以释放排斥力。②然后,在Nose-Hoover恒温器下进行60 ns的NPT平衡运行,旨在降低温度波动并稳定系统^[19-20]。③最后,在Nose-Hoover恒温器和Berendsen恒压器下运行40 ns的NPT生产模拟,时间步长为1 fs,以收集油-水-岩石系统的表面润湿行为。生产阶段最后5 ns的模拟轨迹都用于数据分析。使用VMD软件包可视化本研究中的所有模拟轨迹。

1.1.2 分子动力学模拟中润湿角的测量方法

目前可以利用多种手段来进行分子动力学模拟

中润湿角的测量^[21-22]。本次研究采用以下计算程序测量分子动力学模拟中矿物表面液滴的接触角。首先从分子轨迹文件中提取液滴的二维数密度分布(x - z 平面)以捕捉液滴形状。随后,采用了前人开发的最佳圆形拟合算法来确定界面的曲率^[23-24]。该算法的最佳拟合圆的相关系数(R^2)为0.99,表明半圆形可以很好地描述二维圆柱形液滴的形状。接触角定义为最佳拟合圆的切线与矿物表面的水平线形成的夹角。

如图4所示,矿物界面呈亲水性或疏水性时,对应液滴与界面形成接触角为锐角(图4a)或钝角(图4b),满足几何方程:

$$\cos \theta = 1 - \frac{h}{R} \quad (1)$$

$$(R - h)^2 + r^2 = R^2 \quad (2)$$

$$S = \pi r^2 \quad (3)$$

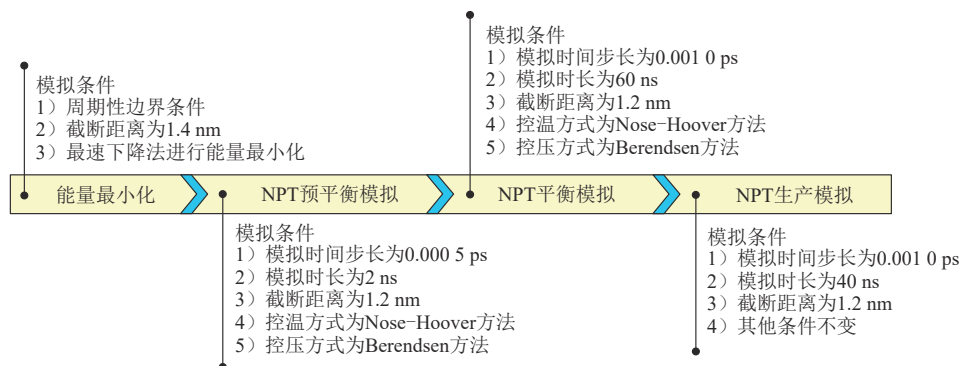


图3 润湿角模拟过程中的参数设置

Fig. 3 Parameter settings for wetting angle simulation

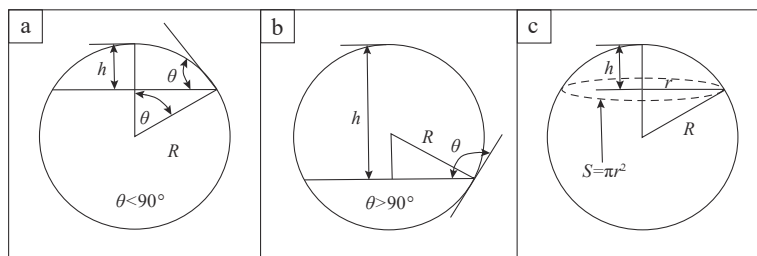


图4 分子动力学模拟中润湿角测量方法

Fig. 4 Method for wetting angle measurement in molecular dynamics simulation

a. 锐角; b. 钝角; c. 立体图

[θ 为润湿角, ($^\circ$); h 为液滴的中心点到固体矿物表面的高度, cm; R 为液滴所对应圆球的半径, cm; r 为液体与固体表面接触的表面圆的半径, cm; S 为液滴与矿物表面接触的面积, cm^2 。]

1.2 界面张力

1.2.1 模型建立与参数设置

界面张力是指在液体和另一种不混溶液体之间的界面处产生的力, 是液-气或液-液界面上的一个重要物理量, 它反映了液体表面或界面上的分子相互作用^[25]。界面张力受温度、液体组成、溶质浓度、界面污染、气体性质、液体纯度和液体表面结构等因素的影响^[26]。

本次研究采用分子动力学手段来模拟油-水界面张力, 首先需要建立“油-水”的初始化模型。建立“油-水”模型时, 采用Packoml软件首先建立一个含有7 220个水分子的立方体盒子(6.0 nm × 6.0 nm × 6.0 nm), 然后在水盒子两侧各添加一个油盒子(6.2 nm × 6.0 nm × 6.0 nm)(图5a), 采用与上述润湿性模拟相同组分与数量的原油。采用分子动力学手段来模拟气-水界面张力, 首先需要建立“气-水”的初始化模型, 即建立一个含有7 220个水分子的立方体盒子(6.0 nm × 6.0 nm × 6.0 nm), 然后在水盒子两侧各添加一定量甲烷分子的立方体盒子(6.0 nm × 6.0 nm × 6.0 nm)(图5b), 最后利用Gromacs软件对建立的“油-水”和“气-水”初始化模型进行优化处理。利用Peng-Robinson状态方程求得的不同温度和压力下气-水界面张力模拟中水和甲烷分子数量。

所有的油组分均采用OPLS-AA力场。OPLS-AA力场包括短程范德华相互作用和长程静电相互作用。水分子用SPC/E势建模。在 x , y 和 z 轴方向上应用周期性边界条件以避免表面效应。使用线性约束求解器算法控制键长。范德华相互作用采用基于原子的求和法计算, 截断距离为1.2 nm。用粒子网格埃瓦尔德方法评估长程静电相互作用。

模拟过程中首先使用最速下降法以50 000步的能

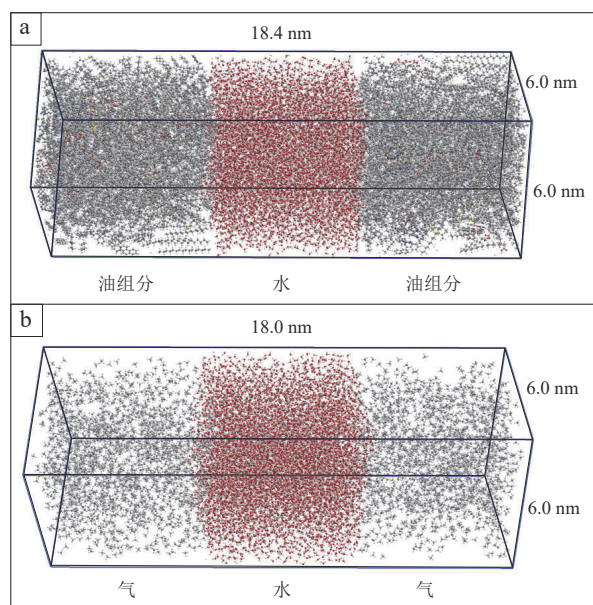


图5 界面张力初始模型

Fig. 5 Initial models for interfacial tension simulation

a. 油-水界面; b. 气-水界面

量最小化来放松系统, 以调整原子坐标并避免重叠。然后对上述构建的初始模型进行4 ns的正则系综(NVT)和4 ns的NPT预平衡和平衡模拟, 时间步长为1 fs, 以释放排斥力和平衡系统。然后进行40 ns的NPT平衡模拟, 并从该生产模拟中获得数据来确定各种结构和动力学特征。Velocity-rescale和Berendsen用于控制温度和压力。气-水界面张力的参数设置与油-水界面张力的相同, 模拟过程中的所有参数设置如图6所示。使用VMD包来可视化本研究中的所有MD轨迹和配置。

1.2.2 分子动力学模拟中界面张力的测量方法

界面张力可以通过Hulshof积分获得, 该积分评估了压力张量的非均质性^[27]。积分包括压力张量的法

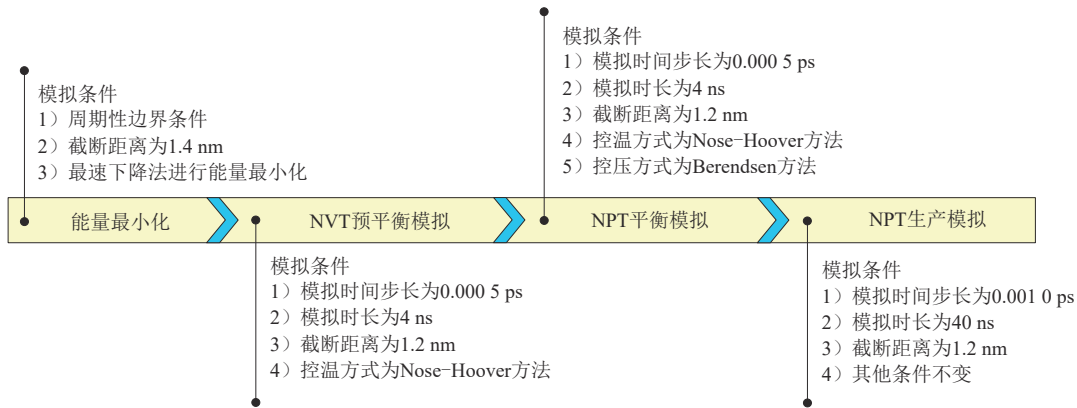


图6 界面张力模拟过程中的参数设置

Fig. 6 Parameter settings for interfacial tension simulation

向项和切向项之间的差异。法向项对应于系统的体积压力,而切向项是垂直于界面坐标上界面区域压力变化的分量:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} (p_N - p_T) dz \quad (4)$$

式中: γ 为界面张力,mN/m; z 表示垂直于界面的坐标,m; p_N 为法向压力,Pa; p_T 为切向压力,Pa。

分子动力学中的一种常见做法是估计整个模拟体系中的平均 p_N 和 p_T 。在模拟单元中,可以获得平均压力张量,其中该张量的对角线元素 p_{xx} , p_{yy} 和 p_{zz} 分别对应于 x , y 和 z 轴方向的压力分量。 p_{zz} 沿 z 轴方向保持不变,对应于体积压力。这种估算通常在计算机程序中实现,因为它便于计算并能提供合理的近似值,主要得益于不同项之间波动误差的偶然抵消。然而,对于中度或高度不均匀的系统,该方程无法准确描述压力张量的各元素。

另一种更准确的方法是通过调用Irving-Kirkwood公式计算非均匀压力张量的对角线元素(p_{xx} , p_{yy} 和 p_{zz})。该方法根据垂直于界面的坐标(z)计算每个对角线元素 $p_{kk}(z)$ ($k = x, y, z$)^[28]:

$$p_{kk}(z) = k_B T \rho(z) + \frac{1}{A} \left\langle \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{|z_i - z_j|} (f_{ij})_k (r_{ij})_k \right\rangle \quad (5)$$

式中: k_B 为玻尔兹曼常数,取 1.38×10^{-23} J/K; T 为系统温度,K; $\rho(z)$ 为密度与 z 坐标的关系, m^{-3} ;A为界面面积, m^2 ;N为分子数,个; z_i 为粒子 i 的 z 坐标,m; z_j 为粒子 j 的 z 坐标,m; f_{ij} 为分子 j 对分子 i 的作用力,N; r_{ij} 为分子 j 和分子 i 之间的距离矢量,m。

在不均匀系统中实现Irving-Kirkwood方法需要将模拟盒沿 z 方向划分为 n 个平板。对于每一个板, $p_{kk}(z)$ 都可以由公式(5)得出。最终,可以通过Gibbs公式来计算界面张力^[29]:

$$\gamma = 0.5 L_z [p_{zz} - 0.5(p_{xx} + p_{yy})] \quad (6)$$

式中: γ 为界面张力,mN/m; L_z 为模拟盒子 z 轴方向的长度,nm; p_{xx} , p_{yy} 和 p_{zz} 分别为 x , y 和 z 轴方向压力分量的平均值,为压力张量的对角线项, 10^5 N/m²。

1.3 孔喉半径

孔喉半径是指岩石中孔隙与其连接通道(喉道)的特征尺度,影响流体在多孔介质中的渗流能力。在回归分析中,如果包含两个或两个以上的自变量,则称为多元回归^[30]。多元线性回归分析不仅有助于理解各个自变量对因变量的相对贡献,还能揭示它们之间的相互作用^[31]。

通过文献调研发现,岩石孔喉半径与孔隙度和渗透率存在一定关系。收集整理了准噶尔盆地和塔里木盆地的压汞实验数据。随后,运用多元回归分析方法,寻找孔喉半径、孔隙度和渗透率之间的最优关系模型,并进一步揭示孔喉半径随埋深变化的规律。

2 润湿角、界面张力和孔喉半径3个关键参数的模拟与实验结果

2.1 润湿角的模拟结果、变化特征和主控因素

为了解矿物的润湿性变化特征,利用分子动力学模拟研究了不同温度(25, 35, 45, 55和65℃)和不同压力(0.1, 5.0, 10.0, 20.0, 40.0和60.0 MPa)下油-水-矿物系统中的矿物润湿性。油滴在矿物表面的分布形态可以直观地展现出矿物的润湿性,矿物润湿性模拟最后时刻的截图及其二维密度分布图如图7所示,最终的润湿角模拟结果如图8所示。可以看出,随着温度的升高,方解石的水润湿角逐渐降低,亲水性增强。

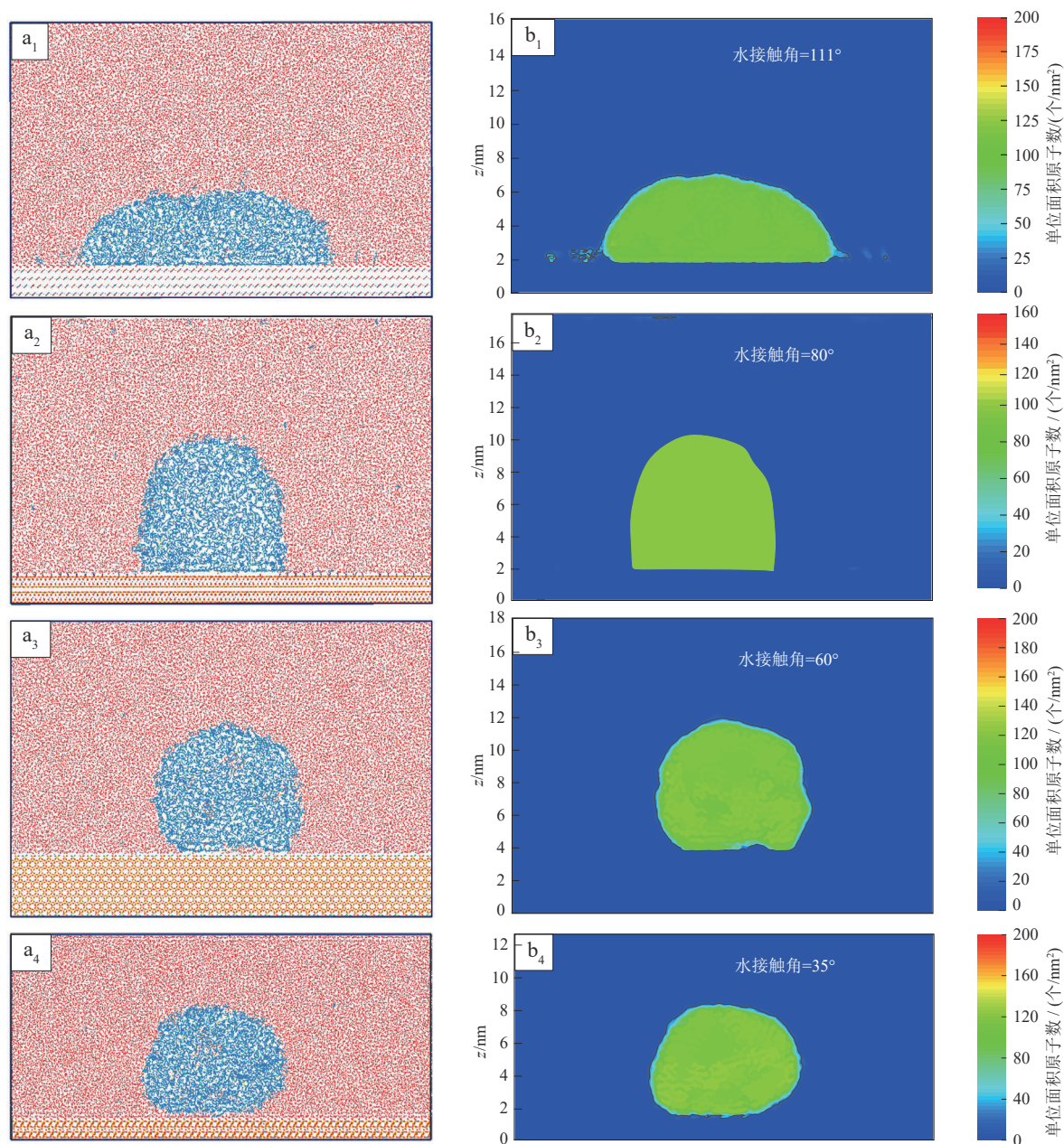


图7 润湿性模拟的最后时刻截图及其二维密度分布

Fig. 7 Screenshots showing the wettability of various minerals at the last moment of simulation and corresponding 2D density distributions of crude oil components

a_1 — a_4 分别为方解石、蒙脱石、石英和长石润湿性模拟的最后时刻截图; b_1 — b_4 分别为方解石、蒙脱石、石英和长石润湿性模拟原油组分的二维密度分布(以温度 298.15 K 和压力 0.1 MPa 为例)

(图中油为蓝色,水为红色; z 为在 z 轴方向上的高度。)

随着压力的增加,方解石的水润湿角逐渐增加,亲水性减弱。整体来说,油藏中方解石的水润湿角较大,润湿性属于油湿型。本文结论与以往研究结果一致,大量研究表明,碳酸盐岩在水/油体系中具有亲油性。例如, Treiber 和 Owens 以及 Chilingar 和 Yen 的经典研究对碳酸盐岩的润湿性进行了深入分析^[32-33]。他们对来自全球不同地区(中东、美国、中国、墨西哥、加拿大和印度)的 151 个碳酸盐岩心样品进行了研究,结果

显示约 80% 的碳酸盐岩储层表现出亲油性。蒙脱石的润湿性变化特征与方解石的是一致的,即随着温度的升高,蒙脱石的水润湿角逐渐降低,亲水性增强。随着压力的增加,蒙脱石的水润湿角逐渐增加,亲水性减弱。整体来说,油藏中蒙脱石的水润湿角较大,润湿性属于中性-水湿型。石英的润湿性变化特征与蒙脱石的是一致的,即随着温度的升高,石英的水润湿角逐渐降低,亲水性增强。随着压力的增加,石英

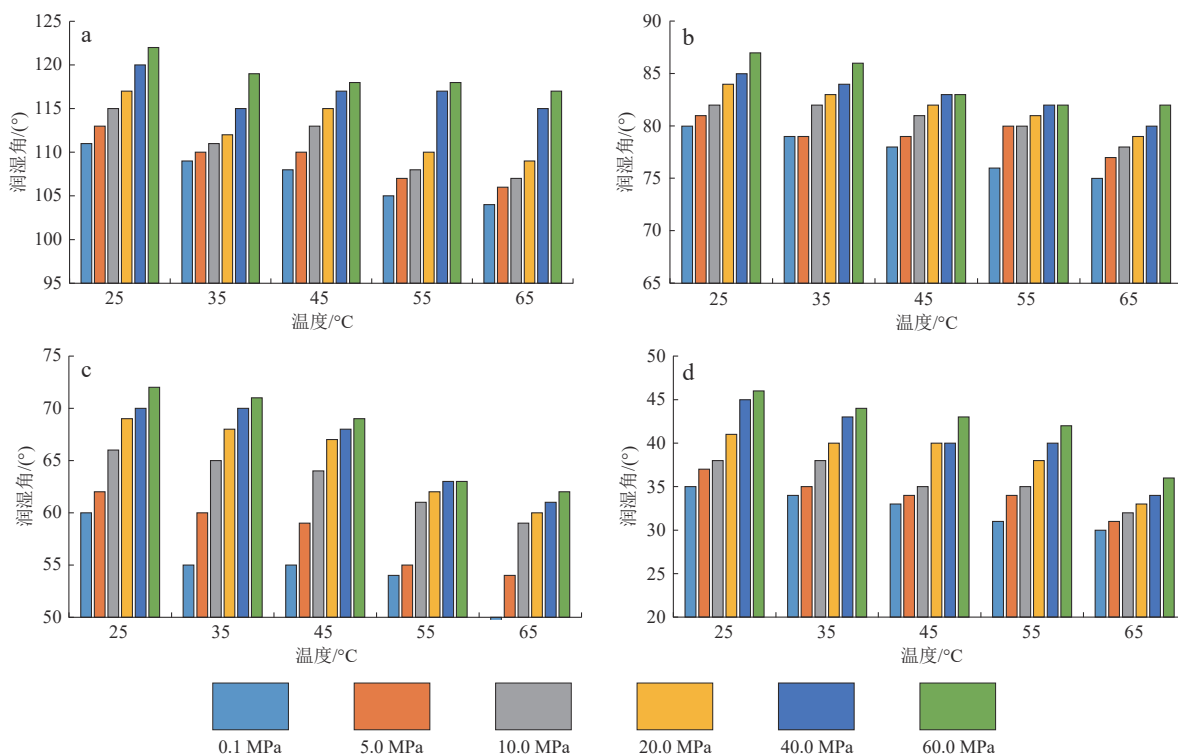


图8 不同温度和压力下矿物润湿角模拟测量结果柱状图

Fig. 8 Simulated wetting angle measurements of minerals under different temperatures and pressures

a. 方解石; b. 蒙脱石; c. 石英; d. 长石

的水润湿角逐渐增加,亲水性减弱。整体来说,油藏中石英的水润湿角较小,润湿性属于水湿型。随着温度的升高,长石的水润湿角逐渐降低,亲水性增强。随着压力的增加,长石的水润湿角逐渐增加,亲水性减弱。整体来说,油藏中的长石水润湿角较小,润湿性属于水湿型。

润湿性作为表征流体在固体表面铺展能力的核心参数,其表现受到多重因素的协同控制。这些因素主要包括固体表面化学组成与微观结构、流体组成、液体的物理化学性质以及温压。然而,在众多影响因素中,温度和压力扮演着至关重要的角色,它们通过显著改变液体的热物理性质(如表面张力、密度和黏度)以及界面分子间相互作用,对润湿行为产生直接且复杂的影响。鉴于温度和压力在调控润湿性方面具有普遍性和基础性作用,本论文将研究焦点集中于温度和压力这两个关键环境变量,系统探讨它们对润湿性的影响机制与规律。

润湿性随温度、压力变化的现象,其内在作用机理主要源于分子间作用力,在这里利用相互作用能来揭示。为了定量、直接地评价油和水与矿物表面的相互作用,取每组分子动力学模拟的最后时刻,计算水和油分别与矿物表面的相互作用能以及它们之间的差。图9a

和图9b分别为不同压力与温度下水和方解石矿物表面的相互作用能。其中水与方解石矿物表面的相互作用能越大,表明方解石的水湿性越强,油湿性越弱。因此可认为,在不同压力下方解石矿物的亲水性顺序依次为:0.1 MPa > 5 MPa > 10 MPa > 20 MPa > 40 MPa > 60 MPa。不同温度下方解石的亲水性依次为:65 °C > 55 °C > 45 °C > 35 °C > 25 °C。上述讨论表明,通过相互作用能得出的不同温度与压力下的润湿性特征与油滴在矿物表面的分布形态展现出的矿物润湿性是一致的。

为了验证润湿角模拟的准确性,查阅了前人通过实验获得的方解石和蒙脱石润湿角数据(温度为65 °C),并将其与本次模拟的结果进行了对比^[34](图10)。对比结果表明,本次的数据与前人实验结果的润湿角大小以及变化趋势相近(吻合度达92%~99%),进一步验证了基于分子动力学模拟得到的润湿角模型的准确性。

2.2 界面张力的模拟结果、变化特征和主控因素

通过对油-水模型进行分子动力学模拟,获得了不同温度和压力下的油-水界面张力和气-水界面张力变化趋势(图11)。结果显示:油-水界面张力随着

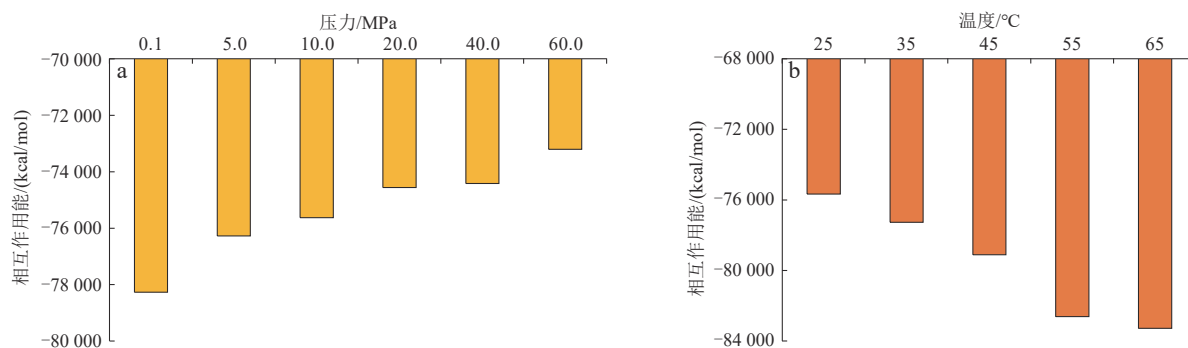


图9 润湿性模拟中不同温度、不同压力下水-方解石表面相互作用能柱状图

Fig. 9 Interaction energy between water and calcite surface

a. 25°C, 不同压力下; b. 5 MPa, 不同温度下

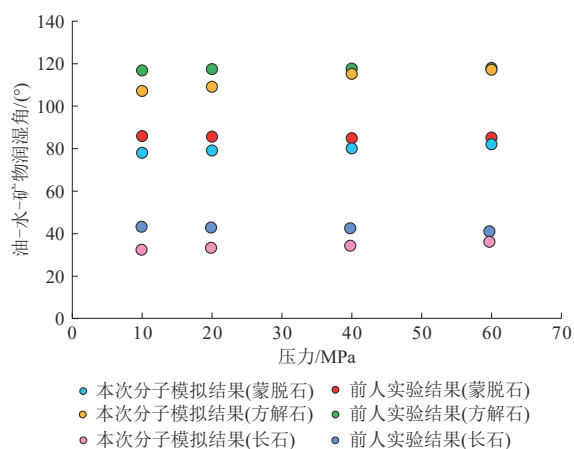


图10 分子动力学模拟结果与前人实验结果的对比

Fig. 10 Comparison of molecular dynamics simulation results with previous experimental results

温度升高逐渐降低,随着压力增加逐渐上升;而气-水界面张力则随着温度升高逐渐降低,随压力增加而逐渐降低。图12展示了在25 °C和0.1 MPa条件下

油-水界面张力模拟的最终截图,以及体系中油和水的密度分布情况。从图中可以观察到,油-水界面处有大量水分子和油分子相互接触。此外,水的密度为1.0 g/cm³,油的密度约为0.8 g/cm³,与实际数据相符。

为了验证气-水界面张力模拟的准确性,调研了前人通过实验与模拟获得的气-水界面张力数据,并将其与本次的结果进行对比^[35-43](图13)。对比结果表明,本次的数据与前人的结果高度一致,相关系数(R^2)达到0.92,进一步验证了基于分子动力学模拟所得到的界面张力模型的准确性。

2.3 孔喉半径的实验结果、变化特征和主控因素

通过资料收集,整理了准噶尔盆地和塔里木盆地的压汞实验数据,并进一步分析了孔喉半径与孔隙度和渗透率的关系,揭示了不同盆地储层与源岩的孔喉半径随孔隙度和渗透率变化的特征(图14)。

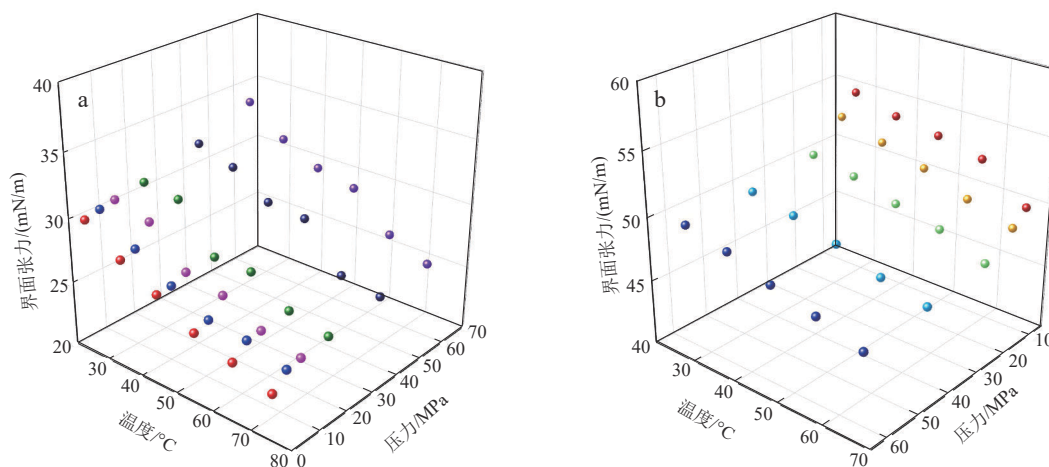


图11 不同温度和压力下界面张力模拟结果三维图

Fig. 11 Simulation results of interfacial tension under different temperatures and pressures

a. 油-水界面; b. 气-水界面

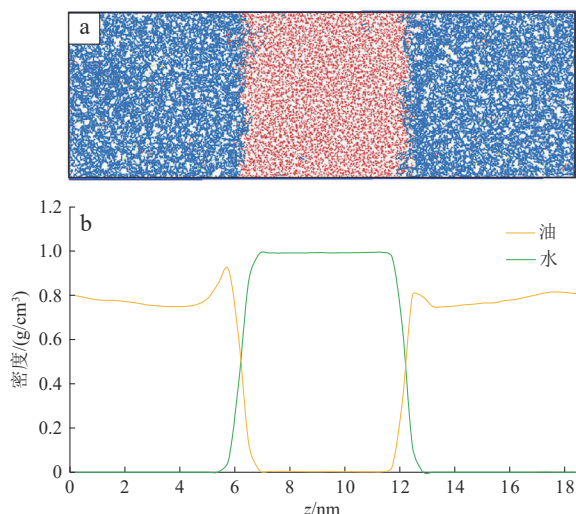


图12 界面张力模拟中油-水体系的密度分布

Fig. 12 Oil and water density distribution in the oil-water system from the interfacial tension simulation

a. 界面张力模拟最终结果; b. 界面张力模拟最终油-水密度分布
(图中油为蓝色,水为红色。)

在准噶尔盆地,收集了736组砂岩、403组泥岩和599组火山岩的压汞实验数据。数据分析表明,这些砂岩样品的孔隙度范围在1.10%~33.80%,平均值为12.35%;渗透率分布范围在 $(0.01 \sim 4\,030.00) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,平均值在 $45.94 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。泥岩样品的孔隙度范围在0.20%~22.50%,平均值为6.73%;渗透率分布范围在 $(0.01 \sim 189.00) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,平均值为 $1.27 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。火山岩样品的孔隙度范围在0.90%~39.70%,平均值为13.47%;渗透率分布范围在 $(0.01 \sim$

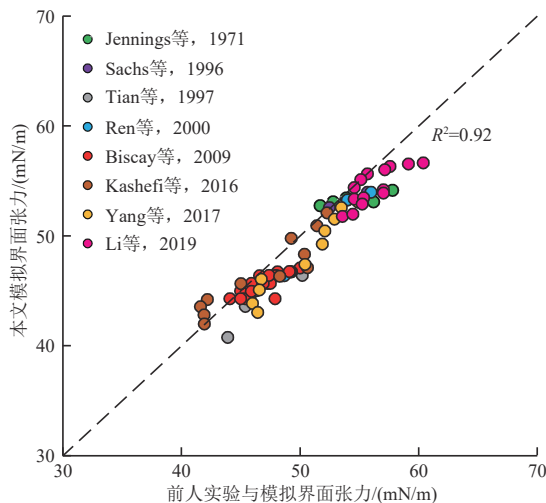


图13 本次分子动力学模拟计算的界面张力与前人实验和模拟结果的比较

Fig. 13 Comparison of interfacial tension calculated through molecular dynamics simulation in this study with previous experimental and simulation results

$3\,050.00) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,平均值为 $18.21 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。此外,在塔中地区,共收集了892组碳酸盐岩的压汞实验数据。分析结果显示,这些样品的孔隙度范围在0.005%~31.200%,平均值为1.980%;渗透率范围在 $(0.002 \sim 2\,960.000) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,平均值为 $8.000 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。

3 实际研究实例

选取准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地和松辽盆地分别

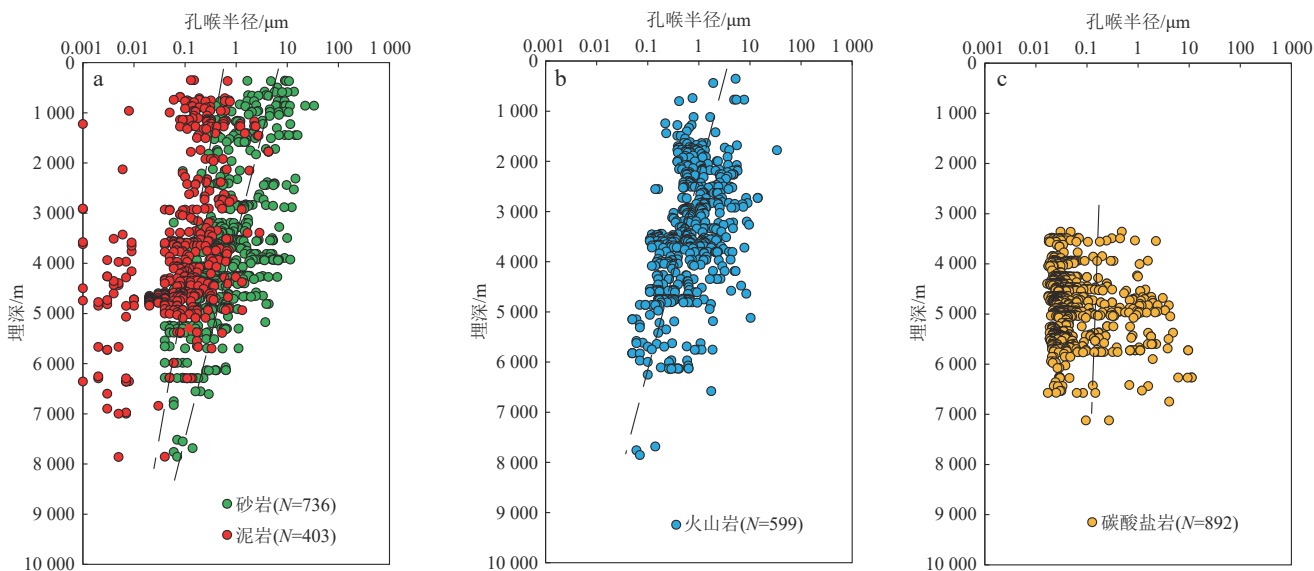


图14 不同岩性的孔喉半径随埋深的变化

Fig. 14 Pore-throat radii of various lithologies varying with burial depth

a. 准噶尔盆地,砂岩和泥岩;b. 准噶尔盆地,火山岩;c. 塔里木盆地,碳酸盐岩

作为低、中、高地温场盆地的代表。通过文献调研,分析了这3个盆地的地层温度和地层压力与埋深的关系。随后,以油藏为研究对象,结合实际模拟得到的数据,绘制了3个盆地中关键参数随埋深变化的关系图(图15)。研究发现润湿角和界面张力均会随着埋深的增加而逐渐减小。随着地温梯度的增大,湿润角通常呈减小趋势,表明高温环境下岩石表面对流体的润湿性增强。而界面张力则随温度升高逐渐降低,使得油-水或气-水界面间的分子作用力减弱,从而提高流体的流动性。在同一深度下,润湿角和界面张力在不同地温场盆地中表现出明显差异:高地温场盆地中,润湿角与界面张力相对最小;中地温场次之;低地温场盆地中二者数值最大(表3)。

准噶尔盆地地层温度和地层压力与埋深的关系^[44]:

$$p = 0.0179H - 5.7655 \quad (7)$$

$$T = 0.0220H + 10.0000 \quad (8)$$

鄂尔多斯盆地地层温度和地层压力与埋深的关系^[45-46]:

$$p = 0.0180H - 3.7094 \quad (9)$$

$$T = 0.0286H + 10.7000 \quad (10)$$

松辽盆地地层温度和地层压力与埋深的关系^[47-48]:

$$p = 0.0181H - 0.4332 \quad (11)$$

$$T = 0.0385H + 10.7700 \quad (12)$$

式中: p 为压力,MPa; H 为埋深,m; T 为温度,°C。

4 不同地质条件下关键参数预测

4.1 润湿角计算公式

通过分子动力学模拟,得出了不同温度和压力下

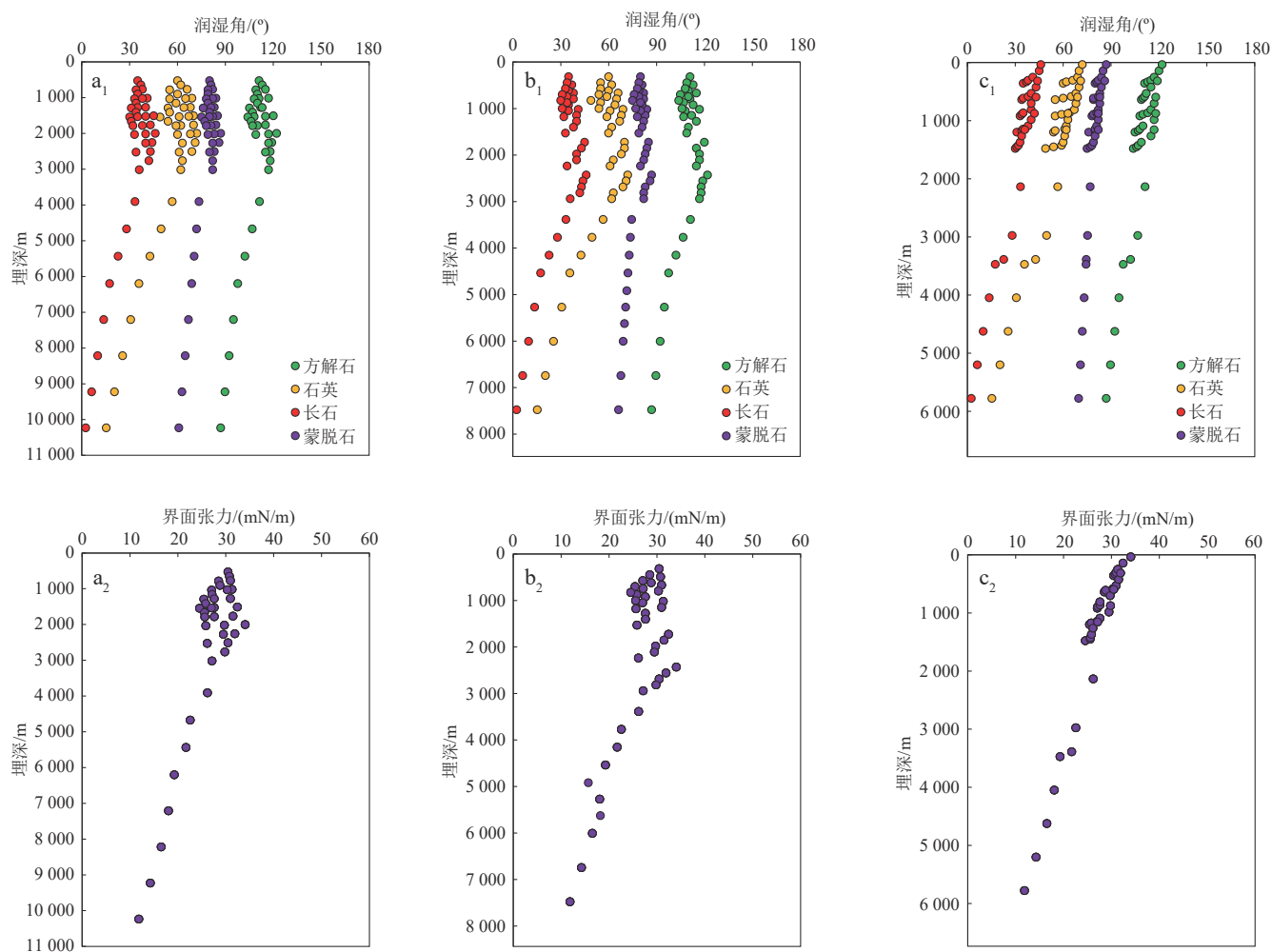


图15 低、中、高地温场盆地中润湿角(a_1, a_2, a_3)和界面张力(b_1, b_2, b_3)随埋深的变化

Fig. 15 Wetting angle and interfacial tension varying with burial depth in basins with low-, medium-, and high-temperature geothermal fields
 a_1, a_2 . 准噶尔盆地(地温梯度 < 25 °C/km); b_1, b_2 . 鄂尔多斯盆地(地温梯度 $25 \sim 35$ °C/km); c_1, c_2 . 松辽盆地(地温梯度 > 35 °C/km)

表3 分子动力学模拟中不同温-压条件下润湿角、界面张力和孔喉半径模拟结果

Table 3 Molecular dynamics simulation results of the wetting angle, interfacial tension, and pore-throat radii under varying temperatures and pressures

温度/ ℃	压力/ MPa	界面 张力/ (mN/ m)	方解石				石英				长石				蒙脱石			
			润湿 角/ (°)	孔喉半径/μm			润湿 角/ (°)	孔喉半径/μm			润湿 角/ (°)	孔喉半径/μm			润湿 角/ (°)	孔喉半径/μm		
				准噶 尔盆 地	鄂尔 多斯 盆地	松辽 盆地		准噶 尔盆 地	鄂尔 多斯 盆地	松辽 盆地		准噶 尔盆 地	鄂尔 多斯 盆地	松辽 盆地		准噶 尔盆 地	鄂尔 多斯 盆地	松辽 盆地
25	0.1	30.45	111	4.497	5.008	4.904	60	5.845	6.432	6.314	35	3.244	3.696	3.604	80	2.422	5.010	4.320
25	5.0	30.74	113	4.226	4.581	4.972	62	5.530	5.942	6.391	37	3.009	3.318	3.664	81	1.657	2.728	4.756
25	10.0	30.96	115	3.966	4.183	5.041	66	5.227	5.481	6.470	38	2.786	2.972	3.726	82	1.156	1.561	5.255
25	20.0	31.30	117	3.494	3.488	5.183	69	4.670	4.662	6.632	41	2.389	2.384	3.854	84	0.606	0.601	6.447
25	40.0	32.43	120	2.711	2.424	5.479	70	3.727	3.374	6.968	45	1.757	1.534	4.122	85	0.215	0.149	9.903
25	60.0	34.05	122	2.104	1.685	5.793	72	2.974	2.442	7.321	46	1.292	0.987	4.409	87	0.099	0.060	15.654
35	0.1	28.51	109	3.944	4.689	4.245	55	5.202	6.067	5.553	34	2.767	3.413	3.025	79	1.121	3.180	1.702
35	5.0	28.79	110	3.707	4.289	4.303	60	4.922	5.605	5.621	35	2.567	3.064	3.076	79	0.809	1.811	1.847
35	10.0	30.31	111	3.479	3.917	4.364	65	4.652	5.169	5.691	38	2.377	2.744	3.128	82	0.594	1.080	2.009
35	20.0	30.97	112	3.065	3.266	4.487	68	4.156	4.398	5.833	40	2.038	2.201	3.235	83	0.341	0.446	2.388
35	40.0	31.49	115	2.378	2.270	4.743	70	3.317	3.182	6.129	43	1.499	1.417	3.461	84	0.140	0.122	3.433
35	60.0	31.88	119	1.846	1.578	5.014	71	2.647	2.303	6.439	44	1.102	0.912	3.702	86	0.072	0.052	5.055
45	0.1	27.05	108	3.460	4.391	3.675	55	4.629	5.722	4.884	33	2.361	3.152	2.540	78	0.579	2.087	0.775
45	5.0	27.13	110	3.251	4.016	3.725	59	4.380	5.286	4.944	34	2.190	2.829	2.582	79	0.438	1.239	0.830
45	10.0	27.59	113	3.052	3.667	3.777	64	4.140	4.876	5.005	35	2.028	2.534	2.626	81	0.336	0.767	0.891
45	20.0	27.59	115	2.688	3.058	3.884	67	3.699	4.148	5.130	40	1.739	2.033	2.716	82	0.209	0.338	1.032
45	40.0	29.72	117	2.086	2.126	4.106	68	2.952	3.002	5.390	40	1.279	1.308	2.905	83	0.097	0.102	1.402
45	60.0	30.47	118	1.619	1.478	4.340	69	2.356	2.172	5.664	43	0.940	0.842	3.108	83	0.055	0.047	1.944
55	0.1	25.42	105	3.035	4.111	3.181	54	4.120	5.397	4.296	31	2.014	2.910	2.132	76	0.328	1.413	0.398
55	5.0	25.78	107	2.852	3.761	3.224	55	3.898	4.986	4.348	34	1.868	2.612	2.168	80	0.258	0.872	0.422
55	10.0	27.01	108	2.677	3.434	3.270	61	3.685	4.599	4.402	35	1.730	2.340	2.205	80	0.206	0.559	0.448
55	20.0	27.61	110	2.358	2.863	3.362	62	3.292	3.912	4.512	38	1.483	1.877	2.280	81	0.137	0.262	0.507
55	40.0	29.48	117	1.830	1.990	3.554	63	2.627	2.831	4.741	40	1.091	1.208	2.439	82	0.071	0.086	0.658
55	60.0	29.81	118	1.420	1.384	3.757	63	2.097	2.049	4.981	42	0.802	0.777	2.609	82	0.044	0.042	0.867
65	0.1	24.54	104	2.662	3.850	2.753	49	3.667	5.090	3.778	30	1.718	2.687	1.790	75	0.202	0.985	0.227
65	5.0	25.54	106	2.502	3.522	2.791	54	3.469	4.703	3.824	31	1.594	2.412	1.820	77	0.164	0.629	0.238
65	10.0	25.61	107	2.348	3.216	2.830	59	3.279	4.338	3.872	32	1.476	2.160	1.851	78	0.135	0.417	0.251
65	20.0	25.83	109	2.068	2.681	2.910	60	2.930	3.690	3.969	33	1.265	1.733	1.914	79	0.095	0.207	0.279
65	40.0	26.13	115	1.605	1.864	3.076	61	2.338	2.670	4.170	34	0.931	1.115	2.048	80	0.054	0.074	0.347
65	60.0	27.11	117	1.246	1.296	3.252	62	1.866	1.933	4.381	36	0.684	0.718	2.190	82	0.036	0.038	0.438
100	60.0	26.19	111	0.787	1.029	1.962	57	1.241	1.575	2.796	33	0.392	0.543	1.187	73	0.022	0.028	0.083
130	60.0	22.57	107	0.531	0.845	1.273	50	0.875	1.322	1.902	28	0.244	0.428	0.703	72	0.017	0.023	0.037
160	60.0	21.69	102	0.359	0.694	1.029	43	0.617	1.109	1.575	23	0.151	0.337	0.543	70	0.014	0.020	0.028
190	60.0	19.26	98	0.242	0.570	0.986	36	0.435	0.930	1.516	17	0.094	0.265	0.516	69	0.013	0.017	0.027
220	70.0	18.05	95	0.144	0.390	0.733	31	0.274	0.664	1.164	14	0.050	0.167	0.360	67	0.012	0.014	0.020
250	80.0	16.52	92	0.086	0.267	0.544	26	0.172	0.474	0.894	10	0.027	0.106	0.251	65	0.011	0.013	0.017
280	90.0	14.25	90	0.051	0.183	0.404	20	0.109	0.338	0.686	6	0.014	0.067	0.175	63	0.011	0.012	0.015

方解石、蒙脱石、石英和长石的润湿角(图8)。利用Origin软件对控制润湿角的因素(温度和压力)进行多元线性拟合,得到油藏中方解石润湿角与温度和压力的关系如下:

$$\theta_{c-o} = -0.15167T + 0.18803p + 115.19240 \quad (R^2 = 0.91) \quad (13)$$

油藏中蒙脱石润湿角与温度和压力的关系如下:

$$\theta_{m-o} = -0.11333T + 0.09492p + 83.96281 \quad (R^2 = 0.87) \quad (14)$$

油藏中石英润湿角与温度和压力的关系如下:

$$\theta_{q-o} = -0.23167T + 0.18439p + 68.70651 \quad (R^2 = 0.77) \quad (15)$$

油藏中长石润湿角与温度和压力的关系如下:

$$\theta_{l-o} = -0.17667T + 0.15506p + 41.69182$$

$$(R^2 = 0.89) \quad (16)$$

式中: θ_{c-o} 为油藏中方解石的润湿角, ($^{\circ}$); θ_{m-o} 为油藏中蒙脱石的润湿角, ($^{\circ}$); θ_{q-o} 为油藏中石英的润湿角, ($^{\circ}$); θ_{l-o} 为油藏中长石的润湿角, ($^{\circ}$); R^2 为拟合相关系数, 无量纲。

4.2 界面张力计算公式

通过分子动力学模拟, 得出了不同温度和压力下油-水界面张力和气-水界面张力(图11)。利用Origin软件将界面张力数据进行多元线性拟合, 获得了油-水界面张力随着温度与压力的变化关系如下:

$$\gamma_{o-w} = -0.14440T + 0.24149p + 30.99992$$

$$(R^2 = 0.75) \quad (17)$$

式中: γ_{o-w} 为油-水界面张力, mN/m。

将气-水界面张力数据进行多元线性拟合, 获得了气-水界面张力随着温度与压力的变化关系如下:

$$\gamma_{g-w} = -0.10119T - 0.07041p + 55.78696$$

$$(R^2 = 0.84) \quad (18)$$

式中: γ_{g-w} 为气-水界面张力, mN/m。

4.3 孔喉半径计算公式

在本次研究中利用多元线性回归分析的方法建立了孔喉半径的预测模型。利用IBM SPSS Statistics软件建立孔隙度和渗透率作为预测因子, 孔喉半径作为响应因子的关系。最终得到的孔喉半径的预测模型如下:

碳酸盐岩孔喉半径为:

$$r_c = 10^{(-0.67747 + 0.12172 \lg \Phi + 0.49097 \lg K)}$$

$$(R^2 = 0.78) \quad (19)$$

砂岩孔喉半径为:

$$r_q = 10^{(-0.59713 + 0.3038 \lg \Phi + 0.39753 \lg K)}$$

$$R^2 = 0.75 \quad (20)$$

火山岩孔喉半径为^[49]:

$$r_f = \left(\frac{K}{14.099} \right)^{\frac{1}{1.75}} \quad (21)$$

泥岩孔喉半径为^[50]:

$$r_m = 0.0105e^{0.288(25.9e^{-0.0006/\Phi})} \quad (22)$$

式中: r_c 为碳酸盐岩的孔喉半径, μm ; r_q 为砂岩的孔喉半径, μm ; r_f 为火山岩的孔喉半径, μm ; r_m 为泥岩的孔喉半径, μm ; K 为渗透率, $10^{-3} \mu\text{m}^2$; Φ 为孔隙度, %。

5 结论

1) 随着温度的升高, 方解石、蒙脱石、石英和长石的水润湿角逐渐减小, 亲水性增强, 而压力的增加则使矿物的水润湿角增大, 导致其亲水性减弱。整体而言, 油藏中的方解石表现出油湿性, 蒙脱石介于中性至水湿性之间, 而石英和长石则主要呈水湿性。

2) 油-水界面张力随着温度的升高逐渐降低, 但随着压力的增加逐渐上升; 相比之下, 气-水界面张力随温度升高而降低, 但随着压力的增加进一步减小。此外, 岩石孔喉半径与孔隙度和渗透率存在一定的关联性, 这表明储层的物性特征在流体运移过程中起到了重要作用。

3) 不同矿物在不同地温场中的润湿性、界面张力及孔喉结构存在显著差异。随着地温梯度的增加, 湿润角呈减小趋势。界面张力随地温梯度升高逐渐降低, 削弱了油-水或气-水界面的分子作用力, 提高了流体的流动性。

4) 本研究建立的接触角、界面张力及孔喉半径预测模型, 可用于计算全油气系统研究中油气成藏动力边界判别与油气动力场划分所需的毛细管力。且通过计算不同地温梯度盆地中的上述参数, 本研究可为后续全油气系统研究提供基础数据支撑。

参 考 文 献

- [1] 庞雄奇, 贾承造, 宋岩, 等. 全油气系统定量评价: 方法原理与实际应用[J]. 石油学报, 2022, 43(6): 727-759.
PANG Xiongqi, JIA Chengzao, SONG Yan, et al. Quantitative evaluation of whole petroleum system: Principle and application [J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(6): 727-759.
- [2] PANG Xiongqi. Quantitative evaluation of the whole petroleum system[M]. Singapore: Springer, 2023.
- [3] JIA Chengzao, PANG Xiongqi, SONG Yan. Whole petroleum system and ordered distribution pattern of conventional and unconventional oil and gas reservoirs [J]. Petroleum Science, 2023, 20(1): 1-19.
- [4] 庞雄奇, 陈冬霞, 张俊, 等. 相一势—源复合控油气成藏机制物理模拟实验研究[J]. 古地学报, 2013, 15(5): 575-592.
PANG Xiongqi, CHEN Dongxia, ZHANG Jun, et al. Physical simulation experimental study on mechanism for hydrocarbon accumulation controlled by facies-potential-source coupling [J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 2013, 15(5): 575-592.
- [5] PANG Xiongqi, LIU Keyu, MA Zhongzhen, et al. Dynamic field division of hydrocarbon migration, accumulation and hydrocarbon enrichment rules in sedimentary basins[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2012, 86(6): 1559-1592.

- [6] SAAFAN M, MOHYALDINN M, ELRAIES K. Obtaining capillary pressure curves from resistivity measurements in low-permeability sandstone[J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 221: 111297.
- [7] ESMAEILI B, HOSSEINZADEH S, KADKHODAIE A, et al. Simulating reservoir capillary pressure curves using image processing and classification machine learning algorithms applied to petrographic thin sections [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2024, 209: 105098.
- [8] 王民, 余昌琦, 费俊胜, 等. 页岩油在干酪根中吸附行为的分子动力学模拟与启示[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(6): 1442–1452.
- WANG Min, YU Changqi, FEI Junsheng, et al. Molecular dynamics simulation of shale oil adsorption in kerogen and its implications[J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(6): 1442–1452.
- [9] 严刚, 徐耀辉, 刘保磊, 等. 烷基二苯并噻吩类化合物的运移示踪: 基于驱替实验和分子模拟的研究[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(2): 510–520.
- YAN Gang, XU Yaohui, LIU Baolei, et al. Tracer analysis of alkyl dibenzothiophenes migration based on displacement experiment and molecular simulation [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(2): 510–520.
- [10] 李倩文. 渤海湾盆地东营凹陷古近系沙河街组页岩储层润湿性及其主控因素[J]. *石油与天然气地质*, 2024, 45(4): 1142–1154.
- LI Qianwen. Wettability and its major determinants of shale reservoirs in the Shahejie Formation, Dongying Sag, Bohai Bay Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2024, 45(4): 1142–1154.
- [11] 王晓明, 陈军斌, 任大忠. 陆相页岩油储层孔隙结构表征和渗流规律研究进展及展望[J]. *油气藏评价与开发*, 2023, 13(1): 23–30.
- WANG Xiaoming, CHEN Junbin, REN Dazhong. Research progress and prospect of pore structure representation and seepage law of continental shale oil reservoir [J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2023, 13(1): 23–30.
- [12] 王鑫, 曾濂辉, 贾昆昆, 等. 成岩作用控制下低渗透砂岩润湿性演化过程及机制——以渤海湾盆地东营凹陷为例[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(5): 1308–1320.
- WANG Xin, ZENG Jianhui, JIA Kunkun, et al. Evolutionary process of the wettability of low-permeability sandstone reservoirs under the control of diagenesis and its mechanism: A case study of the Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(5): 1308–1320.
- [13] LIU Benjieming, LEI Xuantong, AHMADI M, et al. Surface modeling of wettability transition on α -quartz: Insights from experiments and molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 406: 125147.
- [14] SHEN Jiawei, LI Chunli, VAN DER VEGT N F A, et al. Understanding the control of mineralization by polyelectrolyte additives: Simulation of preferential binding to calcite surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(13): 6904–6913.
- [15] ZHANG Yingnan, GUO Wenyue. Molecular insight into the tight oil movability in nano-pore throat systems[J]. *Fuel*, 2021, 293: 120428.
- [16] 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.
- [17] CYGAN R T, LIANG Jianjie, KALINICHEV A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1255–1266.
- [18] WANG Jianwei, BECKER U. Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO_3) [J]. *American Mineralogist*, 2009, 94(2/3): 380–386.
- [19] BERENDSEN H J C, GRIGERA J R, STRAATSMA T P. The missing term in effective pair potentials [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(24): 6269–6271.
- [20] BUSSI G, DONADIO D, PARRINELLO M. Canonical sampling through velocity rescaling [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(1): 014101.
- [21] DONG Hang, ZHOU Yu, ZHENG Chao, et al. On the role of the amphiphobic surface properties in droplet wetting behaviors via molecular dynamics simulation [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 544: 148916.
- [22] LI Jicun, WANG Feng. Water graphene contact surface investigated by pairwise potentials from force-matching PAW-PBE with dispersion correction [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 146(5): 054702.
- [23] TAUBIN G. Estimation of planar curves, surfaces, and nonplanar space curves defined by implicit equations with applications to edge and range image segmentation [J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1991, 13(11): 1115–1138.
- [24] 施欣园, 陈君青, 庞雄奇, 等. 储层矿物润湿性的测量方法综述[J]. *特种油气藏*, 2024, 31(2): 1–9.
- SHI Kanyuan, CHEN Junqing, PANG Xiongqi, et al. A review of methods for measuring the wettability of reservoir minerals [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2024, 31(2): 1–9.
- [25] 王业飞, 张楚晗, 崔佳, 等. 表面活性剂对油湿性致密砂岩渗吸作用与界面协同效应[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2024, 48(5): 129–137.
- WANG Yefei, ZHANG Chuhan, CUI Jia, et al. Spontaneous imbibition and interface synergistic effect of surfactants on oil-wet tight sandstone [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2024, 48(5): 129–137.
- [26] 计秉玉, 方吉超, 杨书, 等. 分子采油的概念、方法及展望[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(1): 195–202.
- JI Bingyu, FANG Jichao, YANG Shu, et al. Concept, method and prospect of molecular oil recovery [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(1): 195–202.
- [27] HULSHOF H. The direct deduction of the capillary constant σ as a surface tension [C]//KNAW, *Proceedings*, 2, 1899–1900. Amsterdam: Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences, 1900: 389–406.
- [28] KIRKWOOD J G, BUFF F P. The statistical mechanical theory of

- surface tension[J]. The Journal of Chemical Physics, 1949, 17(3): 338-343.
- [29] JORGE M, CORDEIRO M N D S. Molecular dynamics study of the interface between water and 2-nitrophenyl octyl ether[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(8): 2415-2429.
- [30] LEE K, IM S, LEE B. Prediction of renewable energy hosting capacity using multiple linear regression in KEPCO system[J]. Energy Reports, 2023, 9(Supplement 12): 343-347.
- [31] AJONA M, VASANTHI P, VIJAYAN D S. Application of multiple linear and polynomial regression in the sustainable biodegradation process of crude oil[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022, 54: 102797.
- [32] TREIBER L E, OWENS W W. A laboratory evaluation of the wettability of fifty oil-producing reservoirs[J]. SPE Journal, 1972, 12(6): 531-540.
- [33] CHILINGAR G V, YEN T F. Some notes on wettability and relative permeabilities of carbonate reservoir rocks, II[J]. Energy Sources, 1983, 7(1): 67-75.
- [34] 张永超. 致密砂岩中的润湿性及其对石油运移和聚集的影响研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2019.
- ZHANG Yongchao. The wettability in tight sandstone formations and its effects on oil migration and accumulation[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2019.
- [35] 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(2): 171-175.
- [36] SACHS W, MEYN V. Surface tension in the system Methane/Waters A glance at numeric and precision of the experimental method "pendant drop" and precise experimental results in comparison with literature[J]. Erdoel Erdgas Kohle, 1996, 111: 119-121.
- [37] 田宜灵, 肖衍繁, 朱红旭, 等. 高温高压下水与非极性流体间的界面张力[J]. 物理化学学报, 1997, 13(1): 89-95
- TIAN Yiling, XIAO Yanfan, ZHU Hongxu, et al. Interfacial tensions between water and non-polar fluids at high pressures and high temperatures[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(1): 89-95.
- [38] REN Quanyuan, CHEN Guangjin, YAN Wei, et al. Interfacial tension of ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) + water from 298 K to 373 K and pressures up to 30 MPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2000, 45(4): 610-612.
- [39] BISCAY F, GHOUFI A, LACHET V, et al. Monte Carlo calculation of the methane-water interfacial tension at high pressures[J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 131(12): 124707.
- [40] KASHEFI K, PEREIRA L M C, CHAPOY A, et al. Measurement and modelling of interfacial tension in methane/water and methane/brine systems at reservoir conditions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 409: 301-311.
- [41] YANG Yafan, NARAYANAN NAIR A K, SUN Shuyu. Molecular dynamics simulation study of carbon dioxide, methane, and their mixture in the presence of brine[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2017, 121(41): 9688-9698.
- [42] FENG Dong, WU Keliu, WANG Xiangzeng, et al. Effects of temperature and pressure on spontaneous counter-current imbibition in unsaturated porous media[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(9): 8544-8556.
- [43] 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.
- [44] 杨智. 准噶尔盆地腹部超压顶面附近油气成藏研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2009.
- YANG Zhi. Hydrocarbon accumulation mechanisms near the top overpressured surface in central Junggar Basin, northwest China[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2009.
- [45] 于强. 鄂尔多斯盆地南部中生界热演化史及其与多种能源关系研究[D]. 西安: 西北大学, 2009.
- YU Qiang. The thermal evolution history of Ordos Basin Mesozoic and its relationship with various energy mineral deposit[D]. Xi'an: Northwest University, 2009.
- [46] 李阳, 倪小明, 王延斌, 等. 鄂尔多斯盆地临兴地区上古生界压力特征及其成因机制[J]. 天然气地球科学, 2019, 30(7): 997-1005.
- LI Yang, NI Xiaoming, WANG Yanbin, et al. Pressure characteristics and genetic mechanism of Upper Paleozoic in Linxing area of Ordos Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2019, 30(7): 997-1005.
- [47] 张翹然, 肖红平, 饶松, 等. 松辽盆地现今地温场特征及控制因素[J]. 地质科技通报, 2023, 42(5): 191-204.
- ZHANG Qiaoran, XIAO Hongping, RAO Song, et al. Characteristics and controlling factors of the present geothermal field in the Songliao Basin[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2023, 42(5): 191-204.
- [48] 黄越, 常健, 邱楠生, 等. 松辽盆地齐家—古龙凹陷青山口组压力场特征和超压成因[J]. 石油学报, 2024, 45(12): 1800-1817.
- HUANG Yue, CHANG Jian, QIU Nansheng, et al. Pressure field characteristics and overpressure geneses of Qingshankou Formation in Qijia-Gulong Sag, Songliao Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2024, 45(12): 1800-1817.
- [49] YAO Weijiang, CHEN Zhonghong, DONG Xuemei, et al. Storage space, pore-throat structure of igneous rocks and the significance to petroleum accumulation: An example from Junggar Basin, western China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2021, 133: 105270.
- [50] 庞礴, 董月霞, 陈迪, 等. 含油气盆地砂岩目的层油气富集主控因素与基本模式——以渤海湾盆地南堡凹陷新近系砂岩油气藏为例[J]. 石油学报, 2019, 40(5): 519-531.
- PANG Bo, DONG Yuexia, CHEN Di, et al. Main controlling factors and basic model for hydrocarbon enrichment in the sandstone target layer of petroliferous basin: A case study of Neogene sandstone reservoirs in Nanpu Sag, Bohai Bay Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2019, 40(5): 519-531.