

陆相页岩有机质-黏土矿物复合孔隙体系中多组分烃类-水混合物赋存的分子模拟

——以四川盆地侏罗系自流井组大安寨段为例

任文希¹, 曾小军¹, 王光付², 郭建春¹, 刘或轩¹

(1. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 四川 成都 610500; 2. 中国石化 石油勘探开发研究院, 北京 102206)

摘要:针对四川盆地侏罗系陆相页岩气烃类组成多样的特点,建立了干酪根狭缝孔、伊利石狭缝孔和复合孔组成的有机质-黏土矿物复合孔隙体系分子模型。通过分子动力学模拟,研究了湿气在复合孔隙体系中的微观赋存特征及其影响因素。研究发现:①压力较低时,烃类分子会优先占据复合孔中靠近干酪根壁面的孔隙空间;而在高压条件下,分子数增加,较重的烃类分子会优先占据复合孔中靠近干酪根壁面的孔隙空间,使得轻质烃类只能在伊利石壁面处赋存。②在相同压力条件下,孔径越大,孔隙空间越大,可以容纳的烃类分子越多。③高压条件下水分子之间相互作用增强,并在氢键作用下聚集成团,团状水簇可赋存在干酪根表面,或游离于复合孔中,或形成水膜附着于伊利石表面。④有机质-黏土矿物复合孔隙体系中的有机质孔隙、复合孔和黏土矿物孔隙均对烃类赋存有贡献。相对于有机质孔隙,复合孔和黏土矿物孔隙能够容纳更多烃类分子,且以轻质烃类为主,含气性和可动性更好。

关键词:干酪根;伊利石;湿气;分子模拟;复合孔隙体系;陆相页岩气;四川盆地

中图分类号:TE319

文献标识码:A

Molecular simulations of a multicomponent hydrocarbon-water mixture in the organic matter-clay mineral composite pore system of lacustrine shales: A case study of the Da'anzhai Member of the Jurassic Ziliujing Formation, Sichuan Basin

REN Wenxi¹, ZENG Xiaojun¹, WANG Guangfu², GUO Jianchun¹, LIU Yuxuan¹

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China; 2. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 102206, China)

Abstract: Given the diverse hydrocarbon compositions of the Jurassic lacustrine shale gas in the Sichuan Basin, we develop a molecular model for the organic matter-clay mineral composite pore system composed of kerogen and illite slit pores and composite pores. Using molecular dynamics simulations, we explore the microscopic occurrence characteristics of wet gas in the composite pore system and the influential factors related. The results indicate that at lower pressures, hydrocarbon molecules preferentially occupy space near kerogen walls within the composite pores, while the number of hydrocarbon molecules increases under high-pressure conditions, and the heavier hydrocarbon molecules are preferentially concentrated in space near kerogen walls within the composite pores, leaving lighter hydrocarbons to be confined to the illite walls. Under the same pressure conditions, a larger pore diameter meaning larger pore space, can accommodate more hydrocarbon molecules. Under high-pressure conditions, interactions between water molecules get enhanced, forming clusters due to hydrogen bonding. These water clusters can be found on the surface of the kerogen, or free in the composite pores, or develop into a water film on the surface of illite. The organic matter pores, composite pores, and clay mineral pores in the organic matter-clay mineral composite pore system all contribute to the occurrence of hydrocarbons. Compared to organic matter pores, the latter two pore types can

收稿日期:2024-06-21;修回日期:2024-11-06。

第一作者简介:任文希(1990—),男,副研究员,非常规储层岩石物理化学实验和理论研究。E-mail: renwx@swpu.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(U23B6004,52004239)。

accommodate a greater number of hydrocarbon molecules dominated by lighter ones, characterized by higher gas content and better mobility.

Key words: kerogen, illite, wet gas, molecular simulation, composite pore system, lacustrine shale gas, Sichuan Basin

引用格式:任文希,曾小军,王光付,等. 陆相页岩有机质-黏土矿物复合孔隙体系中多组分烃类-水混合物赋存的分子模拟——以四川盆地侏罗系自流井组大安寨段为例[J]. 石油与天然气地质, 2025, 46(1): 304–314. DOI: 10. 11743/ogg20250121.

REN Wenxi, ZENG Xiaojun, WANG Guangfu, et al. Molecular simulations of a multicomponent hydrocarbon-water mixture in the organic matter-clay mineral composite pore system of lacustrine shales: A case study of the Da'anzhai Member of the Jurassic Ziliujing Formation, Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2025, 46(1): 304–314. DOI: 10. 11743/ogg20250121.

目前,中国已经实现了埋深3 500 m以浅的海相页岩气商业化开发,并逐步向陆相、海-陆过渡相和深层海相页岩气资源进军^[1]。中国陆相页岩气资源丰富,主要分布在四川盆地侏罗系自流井组、凉高山组和鄂尔多斯盆地三叠系延长组。近年来,多口井在四川盆地侏罗系陆相页岩层段钻遇良好的油气显示,并获得了中-高产工业油气流,展现了良好的勘探开发前景^[2]。陆相页岩气与海相页岩气存在较大差异,尤其是天然气成分。海相页岩有机质演化程度高,主要生成干气,一般可视为纯甲烷^[3],而陆相页岩有机质演化程度较低,主要生成湿气、凝析气等,烃类组成多样^[4-5]。相对于纯甲烷,多组分烃类在页岩微纳米孔隙中的赋存更加复杂,加之储层原始条件下一般含水,加剧了陆相页岩气赋存的复杂性。现阶段对多组分烃类-水混合物在陆相页岩微纳米孔隙中的分布规律、赋存状态和影响因素还缺乏深入认识,制约了陆相页岩气勘探开发靶区优选、储量评估和开采动态分析。因此,亟需开展陆相页岩微纳米孔隙中多组分烃类-水混合物的赋存研究。

页岩的非均质性强、微纳米孔隙发育、矿物组成复杂,很难通过常规物理实验来研究多组分烃类-水混合物在页岩微纳米孔隙中的赋存特征。分子模拟方法可以突破常规物理实验研究尺度的限制,从微观角度研究多组分烃类-水混合物的赋存特征,还可以通过重复模拟来研究各类因素对混合物赋存的影响^[6-8]。近年来,分子模拟方法被广泛应用于页岩气赋存和流动研究^[9-17],但主要针对海相页岩气,且只考虑纯甲烷;大多采用单一矿物构建分子模型,如干酪根分子模型、黏土矿物分子模型。对于多组分烃类-水混合物在页岩复合孔隙中的赋存,目前与之相关的分子模拟研究较少,也缺乏深入认识。针对这一问题,本文以四川盆地侏罗系自流井组大安寨段页岩为研究对象,采用基于计算机模拟的分子模拟方法,建立了有机质-黏土矿物复合孔隙体系分子模型,同时考虑水相的影响,通过分子动力学模拟研究了湿气在有机质-黏土

矿物复合孔隙体系中的微观赋存特征及其影响因素。该项研究对于深入理解湿气在陆相页岩储层中的赋存状态与赋存机理有一定帮助。

1 分子模拟方法

1.1 有机质-黏土矿物复合孔隙体系分子模型

有机质孔隙和黏土矿物孔隙是页岩气赋存的主要空间^[18-21],有机质常与黏土矿物密切共生,形成有机质-黏土复合物,发育有机质-黏土矿物复合孔隙^[22-24]。本文利用分子模拟方法建立了有机质-黏土矿物复合孔隙体系分子模型。页岩有机质的主体骨架是干酪根。四川盆地侏罗系自流井组大安寨段页岩有机质以Ⅱ型为主,镜质体反射率(R_o)在1.10%~1.83%^[5-25]。因此,本文基于Ungerer等人^[26]提出的Ⅱ型(可进一步划分为Ⅱ-A、Ⅱ-B、Ⅱ-C和Ⅱ-D型)干酪根结构建立干酪根分子模型。其中,Ⅱ-A型的成熟度最低,对应未成熟的干酪根;Ⅱ-D型的成熟度最高,对应过成熟的干酪根;Ⅱ-B型和Ⅱ-C型的成熟度在Ⅱ-A型和Ⅱ-D型之间,对应成熟-高成熟的干酪根。考虑到研究区页岩处于成熟-高成熟阶段^[5-25],从Ⅱ-B型和Ⅱ-C型中选择了Ⅱ-B型干酪根开展研究。干酪根狭缝孔的构建参考了前人的工作^[27-28],具体建模过程如下。①干酪根基质模型的建立:建立一个尺寸为80 Å×80 Å×40 Å的Ⅱ-B型干酪根基质模型,以局部能量最低为目标,通过结构优化获得干酪根基质的初始构型。②高温结构松弛:将温度设定为800.00 K,采用NVT系综(canonical ensemble,正则系综,体系的原子数量、体积和温度保持不变)开展高温结构松弛。③获得稳定的干酪根基质模型:将压力设定为20 MPa,温度从800.00 K降至目标温度373.15 K,采用NPT系综(constant-pressure, constant-temperature,等温-等压系综,体系的原子数量、压力和温度保持不变)开展分子动力学模拟以获得合理的干酪根基质模型。接下来,

采用NPT系综,在371.15 K和20 MPa条件下开展分子动力学模拟,以获得稳定的干酪根基质模型。建立的干酪根基质模型的密度为 1.07 g/cm^3 ,这与Ⅱ型干酪根实验报道的密度范围 $1.00 \sim 1.30 \text{ g/cm}^3$ 一致。Wu等人^[29]建立的Ⅱ-B型干酪根基质模型的密度约为 1.05 g/cm^3 ,Yu等人^[30]建立的Ⅱ-B型干酪根基质模型的密度为 1.08 g/cm^3 ,进一步验证了本文所建模型的合理性。④ 基质模型叠合:将干酪根基质模型叠合,建立干酪根狭缝孔模型^[28-31]。

研究区页岩富含黏土矿物,其中伊利石占比较高^[25]。因此,参考美国矿物学家晶体结构数据库^[32],建立了伊利石狭缝孔模型。将建立的干酪根狭缝孔模型和伊利石狭缝孔模型组合后进行结构优化,最终的有机质-黏土矿物复合孔隙体系分子模型主要由干酪根狭缝孔、伊利石狭缝孔和干酪根-伊利石复合孔组成(图1)。为了研究孔径对多组分烃类-水混合物赋存的影响,将狭缝孔孔径分别设置为2,4和6 nm。此外,干酪根基质块和伊利石基质块在 x 、 y 和 z 轴方向尺寸均分别为8,4和4 nm。整个模拟盒子在 x 、 y 和 z 轴方向尺寸分别为28,4和10/12/14 nm。

1.2 模拟细节

利用LAMMPS(large-scale atomic/molecular massively parallel simulator,大规模原子/分子并行模拟器)开展分子动力学模拟。对于伊利石分子模型,采用专门针对黏土矿物开发的CLAYFF力场(clay force field,黏土

体系力场)描述^[33];对于多组分烃类-水混合物与干酪根分子模型,采用CVFF力场(consistent valence force field,一致性价力场)进行描述,该力场广泛应用于表征烃类等有机物分子之间的相互作用^[34]。范德华相互作用采用Lennard-Jones 12-6势能函数进行描述,截断距离设置为1 nm;长程静电相互作用采用PPPM方法(particle-particle-particle mesh,粒子-粒子-粒子网格法)计算。本文只针对湿气开展研究,其对应的组成为 CH_4 (占比65.0%), C_2H_6 (占比9.7%), C_3H_8 (占比8.5%), C_4H_{10} (占比4.8%), C_5H_{12} (占比2.0%)和 H_2O (占比10.0%)。

四川盆地侏罗系自流井组大安寨段页岩储层温度约373.15 K^[35],因此模拟温度设置为373.15 K。储层埋深1 400~4 300 m,压力系数在 $1.0 \sim 2.1$ ^[25-36],原始条件下储层压力在14.0~90.3 MPa。参考研究区储层压力,通过调整狭缝孔尺寸和流体分子数量,设置了不同的压力条件(表1)。模拟压力的上限为35 MPa,小于90.3 MPa的极限值。为了增强不同压力条件下模拟结果的可对比性,将模拟压力的下限设置为11 MPa,以阐明压力对烃类赋存的影响。

所有方向均采用周期性边界,模拟过程中干酪根和伊利石结构的原子固定不动。首先对体系进行能量最小化,以得到稳定的初始构型,然后采用NVT系综模拟计算2 000 ps,时间步长设置为1 fs,前1 000 ps计算用于体系平衡,后1 000 ps计算用于统计分析。

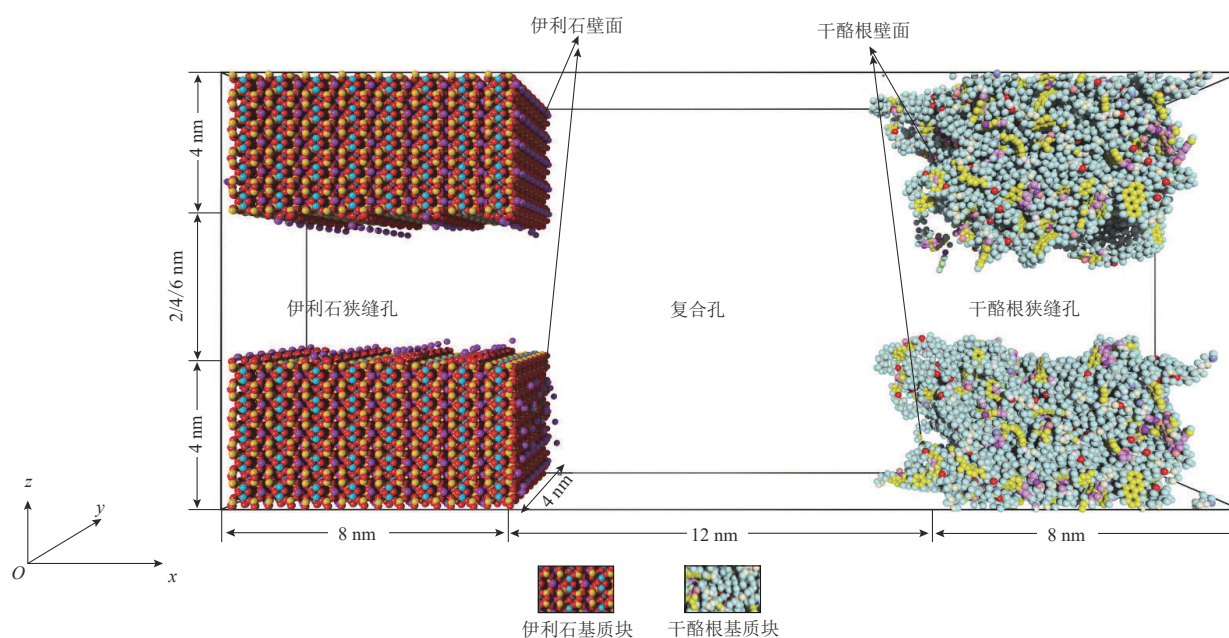


图1 有机质-黏土矿物复合孔隙体系分子模型示意图

Fig. 1 Diagram showing the organic matter-clay mineral composite pore system

表1 多组分烃类-水混合物赋存分子模拟采用的压力条件

Table 1 Pressures set for the molecular simulations of multicomponent hydrocarbon-water mixture occurrence

狭缝孔 孔径/nm	压力/MPa		
	流体分子总数 4 040 个	流体分子总数 8 080 个	流体分子总数 12 120 个
2	17	35	—
4	11	21	35
6	—	—	17

注:“—”表示未设置相应的压力条件。

本文采用分子模拟方法研究多组分烃类在复合孔中的赋存,研究对象具有孔隙空间多样、尺度小、流体组成复杂的特点,很难直接通过室内实验对分子模拟结果进行验证。后续可以基于 DSC (differential scanning calorimetry, 差示扫描量热法), 采用均质的人造纳米多孔介质(如微孔玻璃小球)研究单组分或者双组分烃类在人造纳米多孔介质中的相变行为,最后将实验测得的泡点压力与分子模拟结果进行对比,从而实现分子模拟结果的间接验证^[37]。

2 结果与讨论

图2a展示了在压力为21 MPa、狭缝孔孔径为4 nm时,多组分烃类和水在有机质-黏土矿物复合孔隙体系中的分布。烃类分子在伊利石狭缝孔、复合孔和干酪根狭缝孔中均有分布。水分子赋存于伊利石表面,在复合孔中也有零星分布。此外,一般认为亲油的干酪根表面上同样会有水分子,因为水分子能够与干酪根中的含氧官能团结合^[38]。多组分烃类和水沿 x 轴方向的分子数密度剖面如图2b所示,可以看出干酪根狭缝孔容纳的流体分子要多于伊利石狭缝孔。对于复合孔,烃类分子数密度曲线整体呈现为“左低右高”的趋势,峰值均出现在干酪根壁面附近,因为烃类分子与干酪根的相互作用较强;而 H_2O 分子数密度曲线整体呈现“左高右低”的趋势,峰值出现在伊利石壁面附近,因为 H_2O 分子与黏土矿物的相互作用较强。

图3展示了各组分与干酪根、黏土矿物的相互作用能,烃类分子与干酪根的相互作用强于 H_2O 分子与

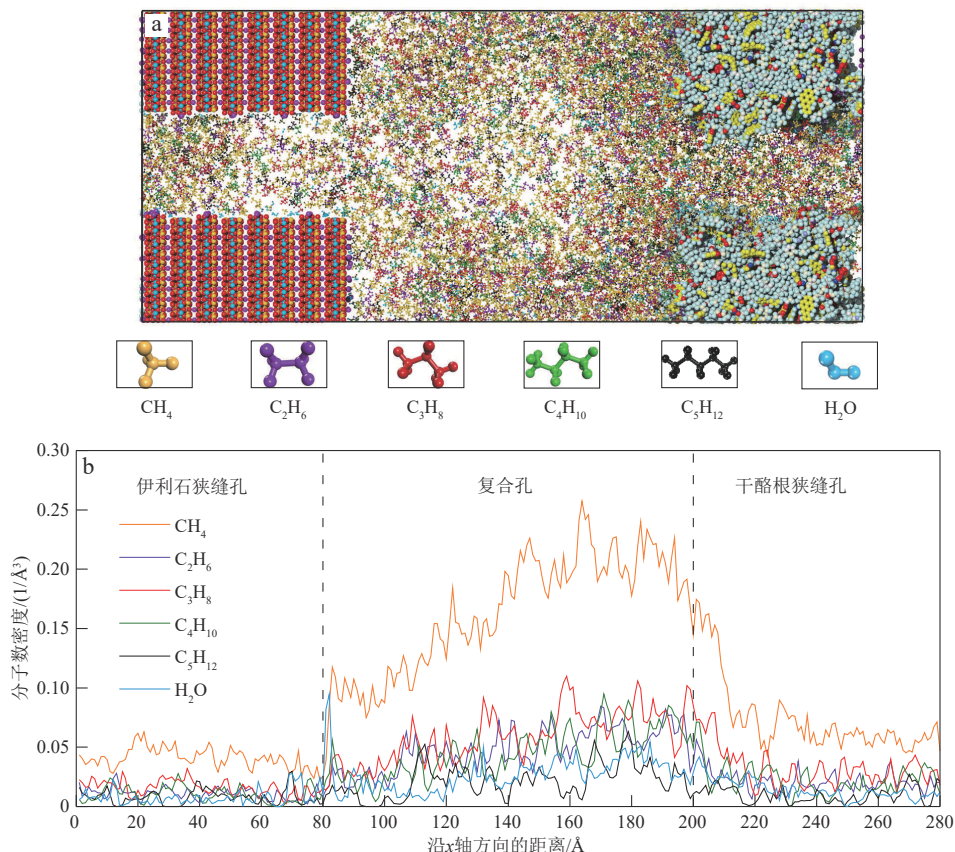


图2 多组分烃类和水在有机质-黏土矿物复合孔隙体系中的分布(孔径4 nm,压力21 MPa)

Fig. 2 Distributions of multicomponent hydrocarbons and water in the organic matter-clay mineral composite pore system (with a pore diameter of 4 nm at 21 MPa)

a. 烃类和水分子的空间分布构型;b. 烃类和水分子的分子数密度曲线

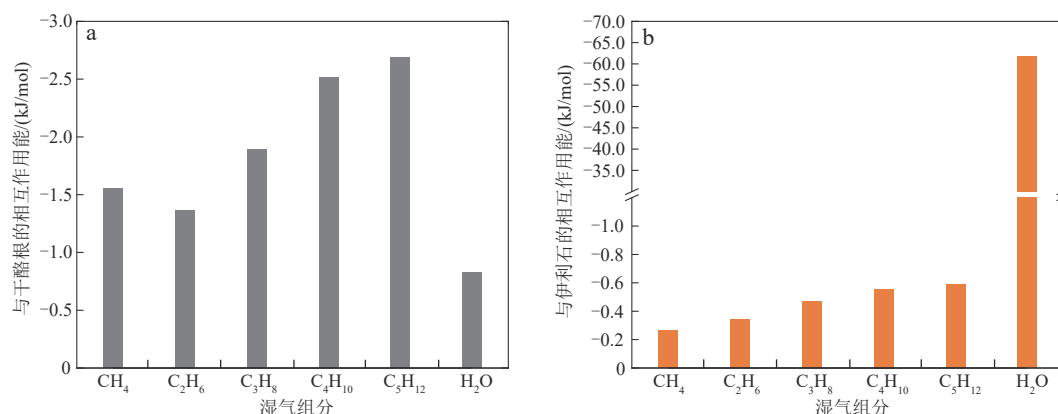


图3 烃类和水分子与固体的相互作用能柱状图

Fig. 3 Interaction energy between hydrocarbons/water molecules and solids

a. 烃类和水分子与干酪根的相互作用能; b. 烃类和水分子与伊利石的相互作用能

干酪根的相互作用,较重的烃类与干酪根的相互作用强于较轻的烃类;H₂O分子与伊利石的相互作用强于烃类分子与伊利石的相互作用,烃类分子与伊利石的相互作用能小于1.00 kJ/mol,而H₂O分子与伊利石的相互作用能高达61.88 kJ/mol,因为氢键增强了H₂O分子与黏土矿物的相互作用^[39]。

2.1 压力的影响

当狭缝孔孔径为4 nm时,在不同压力条件下,多组分烃类和水在有机质-黏土矿物复合孔隙体系中的分布也表现出一定差异(图2a,图4a,图4b)。当压力为11 MPa和21 MPa时,复合孔中的流体分子较稀疏且聚集于干酪根壁面附近;当压力为35 MPa时,流体分子充满了整个复合孔(图4b)。

CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀和C₅H₁₂分子数密度曲线如图5所示。①当压力为11 MPa和21 MPa时,CH₄分子倾向在干酪根狭缝孔以及靠近干酪根壁面处的复合孔中赋存;但当压力为35 MPa时,CH₄分子数密度曲线的峰值出现在靠近伊利石壁面附近的复合孔中,整体呈

现“左高右低”的趋势。②不同压力条件下,C₂H₆和C₃H₈分子数密度曲线相似(图5b,c)。当压力为11 MPa和21 MPa时,复合孔中的C₂H₆和C₃H₈分子呈非对称分布,偏向干酪根壁面一侧;当压力为35 MPa时,复合孔中的C₂H₆和C₃H₈分子近似呈对称分布。③C₄H₁₀和C₅H₁₂分子数密度曲线相似,在不同压力条件下,C₄H₁₀和C₅H₁₂分子数密度曲线均呈现“左低右高”的趋势,曲线峰值出现在复合孔中干酪根壁面附近(图5d,e)。

烃类分子与干酪根的相互作用强于其与伊利石的相互作用,其中C₅H₁₂和C₄H₁₀分子与干酪根的相互作用最强。当压力为11 MPa和21 MPa时,模拟盒子中的分子数量有限,复合孔中的烃类分子会优先赋存于干酪根壁面附近。当压力为35 MPa时,模拟盒子中的分子数增加,复合孔中的C₅H₁₂和C₄H₁₀分子优先赋存于干酪根壁面附近,这部分孔隙空间被占据后,剩余的C₃H₈, C₂H₆和CH₄分子只能赋存于伊利石壁面附近。

2.2 孔径的影响

为了研究孔径的影响,这里统一了压力条件,选择

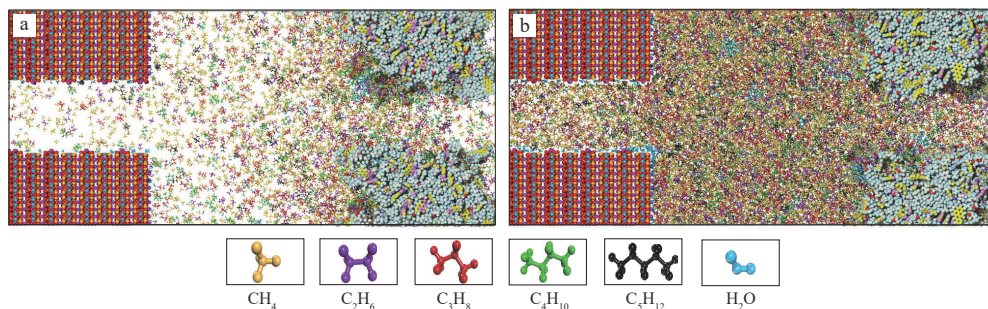


图4 不同压力条件下有机质-黏土矿物复合孔隙体系中烃类-水分子的空间分布构型(狭缝孔孔径4 nm)

Fig. 4 Spatial configurations of hydrocarbon and water molecules in the organic matter-clay mineral composite pore system under different pressures (slit pore width: 4 nm)

a. 11 MPa; b. 35 MPa

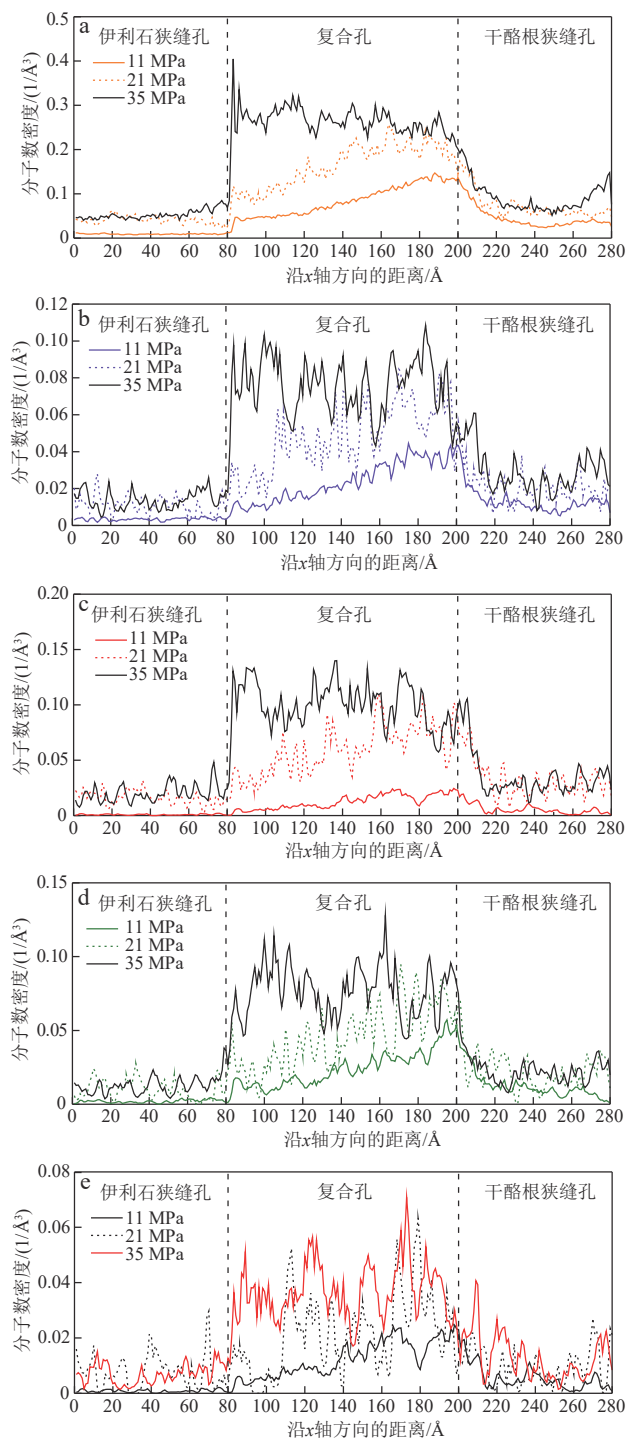


图5 不同压力条件下烃类分子在伊利石狭缝孔、复合孔和干酪根狭缝孔中的密度分布(狭缝孔孔径4 nm)

Fig. 5 Density profiles of hydrocarbon molecules in slit pores of illite and kerogen, and composite pores under different pressures (slit pore width: 4 nm)

a. CH_4 ; b. C_2H_6 ; c. C_3H_8 ; d. C_4H_{10} ; e. C_5H_{12}

了相同压力、不同孔径条件下的分子模拟结果开展对比分析。当狭缝孔尺寸为2 nm,流体分子总数为4 040个时,对应的压力为17 MPa;当狭缝孔尺寸为6 nm,流体

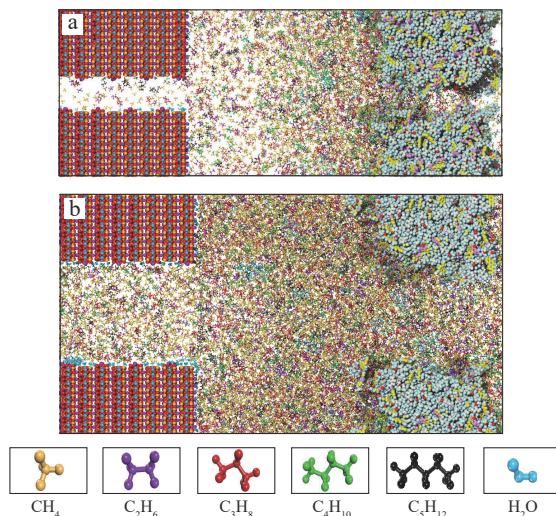


图6 17 MPa压力条件下有机质-黏土矿物复合孔隙体系中烃类-水分子的空间分布构型

Fig. 6 Spatial configuration of hydrocarbon and water molecules in the organic matter-clay mineral composite pore system at 17 MPa

a. 狭缝孔孔径2 nm ;b. 狭缝孔孔径6 nm

分子总数为12 120个时,对应的压力同样为17 MPa。这两种条件下的有机质-黏土矿物复合孔隙体系中烃类-水分子的分布如图6所示。烃类分子与干酪根的相互作用强于其与黏土矿物的相互作用。孔径为2 nm时,烃类分子主要赋存于干酪根狭缝孔和靠近干酪根壁面复合孔中的孔隙空间,只有少部分烃类分子赋存于伊利石狭缝孔(图6a),对应的分子数密度曲线也呈现“左低右高”的趋势(图7)。同等压力条件下,狭缝孔尺寸越大,孔隙空间越大,有机质-黏土矿物复合孔隙体系可以容纳的分子越多(图6)。

当狭缝孔尺寸为2 nm,流体分子总数为8 080个时,对应的压力为35 MPa;当狭缝孔尺寸为4 nm,流体分子总数为12 120个时,对应的压力同样为35 MPa。这两种条件下的有机质-黏土矿物复合孔隙体系中烃类-水分子的分布如图4b和图8所示。当压力为35 MPa时,流体分子占据了整个孔隙空间,伊利石狭缝孔、干酪根狭缝孔和复合孔中都容纳了大量的流体分子,强化了流体分子间的相互作用。以 H_2O 为例, H_2O 分子在氢键的作用下聚集成团,赋存于伊利石表面、干酪根表面和复合孔中(图9)。其中,赋存于伊利石表面的水分子会形成水膜(图9b),水膜会弱化烃类分子与伊利石的相互作用,并阻碍烃类分子赋存于伊利石表面。

进一步,以混合物中的 CH_4 、 C_5H_{12} 和 H_2O 为例,分析了孔径对烃类和水分子赋存的影响。图10—图12分别展示了不同孔径以及不同压力条件下混合物中的 CH_4 、 C_5H_{12} 和 H_2O 分子沿x轴方向的分子数密度分布,可以看

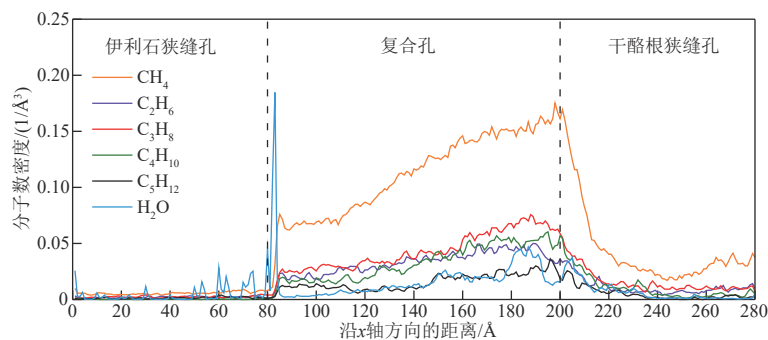


图7 17 MPa压力条件下烃类-水分子在伊利石狭缝孔、复合孔和干酪根狭缝孔中的密度分布(狭缝孔孔径2 nm)

Fig. 7 Density profile of hydrocarbon and water molecules in slit pores of illite and kerogen, and composite pores at 17 MPa (slit pore width: 2 nm)

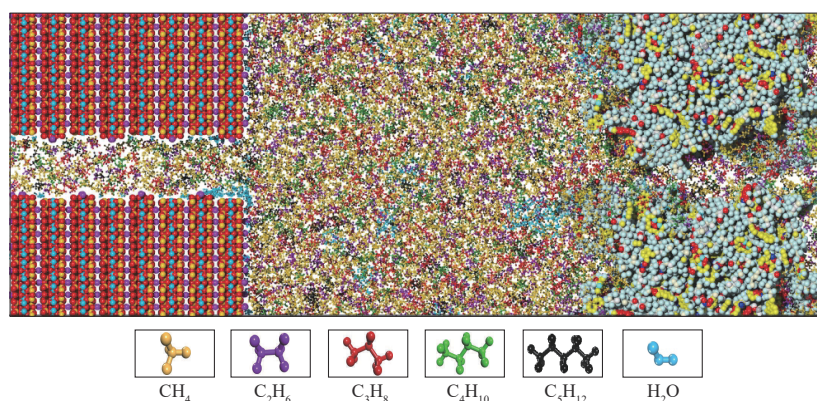


图8 35 MPa压力条件下有机质-黏土矿物复合孔隙体系中烃类-水分子的空间分布构型(狭缝孔孔径2 nm)

Fig. 8 Spatial configuration of hydrocarbon and water molecules in the organic matter-clay mineral composite pore system at 35 MPa (slit pore width: 2 nm)

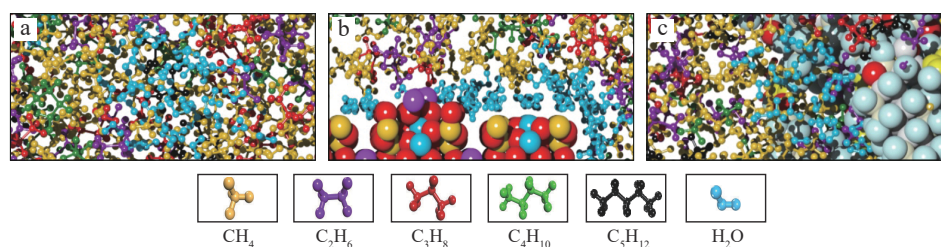


图9 35 MPa压力条件下水分子在有机质-黏土矿物复合孔隙体系中的赋存状态(狭缝孔孔径4 nm)

Fig. 9 Occurrence states of water molecules in the organic matter-clay mineral composite pore system at 35 MPa (slit pore width: 4 nm)

a. 复合孔中的团状水簇; b. 伊利石表面上的水膜; c. 干酪根表面上的团状水簇

出:①大孔径对应的分子数密度曲线在小孔径对应的分子数密度曲线之上,说明在相同压力条件下,孔径越大,有机质-黏土矿物复合孔隙体系容纳的 CH_4 分子越多(图10)。②当压力为17 MPa,孔径从2 nm增加至6 nm后, C_5H_{12} 分子数密度曲线的峰值从 $0.036 \text{ 1/}\text{\AA}^3$ 增加至 $0.06 \text{ 1/}\text{\AA}^3$ 。当压力为35 MPa时,孔径从2 nm增加至4 nm后, C_5H_{12} 分子数密度曲线的峰值变化不大,但是峰值的位置出现了变化(图11)。孔径为2 nm时峰值出现在复合孔中伊利石壁面附近,孔径为6 nm时峰值出现在复合孔中干酪根壁面附近,这与烃类分子和

固体间的相互作用能有关。 C_5H_{12} 分子与干酪根的相互作用强于其他烃类分子(图3a),因此复合孔中的 C_5H_{12} 分子会优先占据紧邻干酪根壁面的孔隙空间。当孔径为2 nm时,这部分孔隙空间较小,可以容纳的 C_5H_{12} 分子有限,剩余的 C_5H_{12} 分子只能在靠近伊利石壁面的孔隙空间中赋存。③ H_2O 分子数密度曲线的峰值均出现在伊利石壁面附近。相同压力条件下,孔径越小,曲线峰值越高(图12)。当压力为35 MPa,孔径为2 nm时, H_2O 分子数密度曲线的峰值为 $0.31 \text{ 1/}\text{\AA}^3$;孔径为4 nm时, H_2O 分子数密度曲线的峰值为 $0.16 \text{ 1/}\text{\AA}^3$ 。

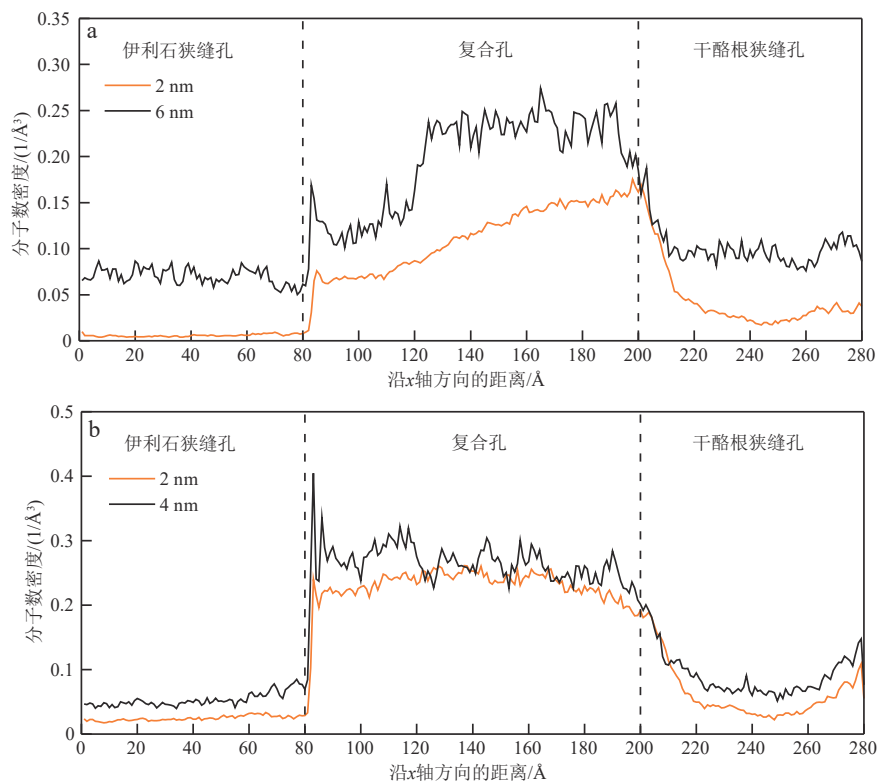
图 10 不同压力条件下 CH_4 分子在伊利石狭缝孔、复合孔和干酪根狭缝孔中的密度分布

Fig. 10 Density distribution of CH_4 molecules in slit pores of illite and kerogen, and composite pores under different pressures
a. 17 MPa; b. 35 MPa

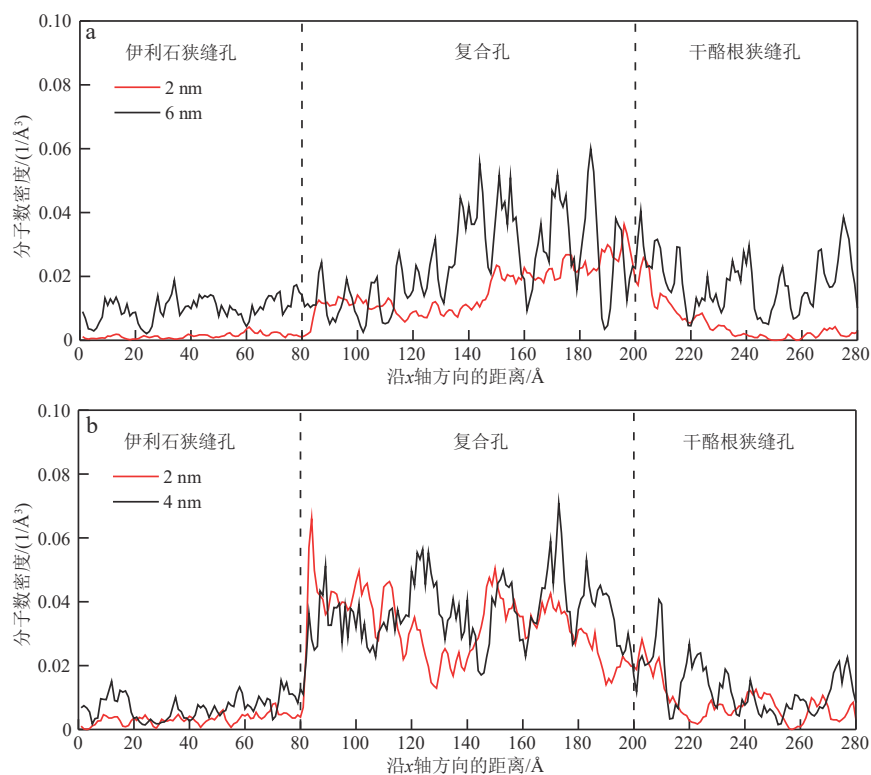
图 11 不同压力条件下 C_5H_{12} 分子在伊利石狭缝孔、复合孔和干酪根狭缝孔中的密度分布

Fig. 11 Density distribution of C_5H_{12} molecules in slit pores of illite and kerogen, and composite pores under different pressures
a. 17 MPa; b. 35 MPa

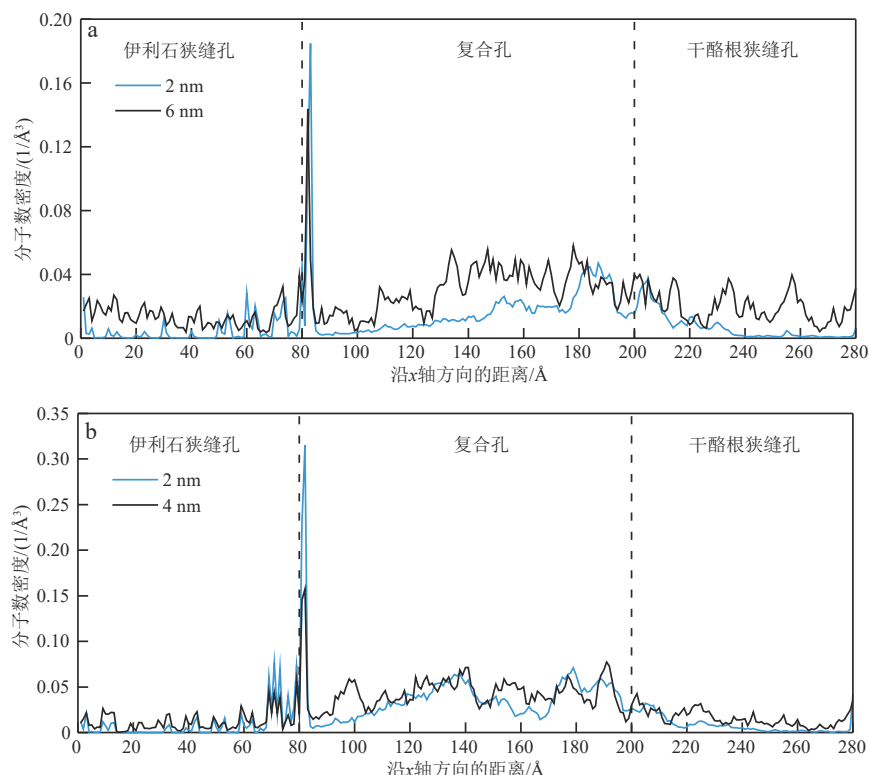


图12 不同压力条件下 H_2O 分子在伊利石狭缝孔、复合孔和干酪根狭缝孔中的密度分布

Fig. 12 Density distribution of H_2O molecules in slit pores of illite and kerogen, and composite pores under different pressures

a. 17 MPa; b. 35 MPa

3 地质意义

黏土矿物常与有机质密切共生,形成有机质-黏土矿物复合物,发育有机质-黏土矿物复合孔隙体系。尽管烃类分子与干酪根的相互作用显著强于其与黏土矿物的相互作用,但是相对于黏土矿物,有机质含量低,有机质孔隙空间有限,在高压条件下,烃类分子将有限的有机质孔隙空间占据后,剩余的烃类分子只能在复合孔和黏土矿物孔隙中赋存。因此,有机质-黏土矿物复合孔隙体系中的有机质孔隙、复合孔和黏土矿物孔隙均对烃类赋存有贡献。

此外,相对于有机质孔隙,复合孔和黏土矿物孔隙可能会容纳更多的烃类分子,含气性更好。对于湿气和凝析气,其组成以较轻的组分为主,较重的组分相对较少。较重的组分与有机质的相互作用较强,因此较重的组分会优先赋存于有机质孔隙,这部分孔隙空间被占据后,较轻的组分只能在复合孔和黏土矿物孔隙中赋存。在开发阶段,复合孔和黏土矿物孔隙中较轻的组分分子量小、可动性好,容易被采出,而有机质孔隙中较重的组分可动性差,难以被采出,是后期储量挖潜的重要目标,未来可以考虑 CO_2 置换等方法。 H_2O 分

子与黏土矿物的相互作用强,远大于烃类分子与黏土矿物的相互作用,但是 H_2O 分子与干酪根的相互作用弱。因此,赋存于黏土矿物孔隙中的 H_2O 分子主要以束缚水的形式存在,开发阶段难动用,且容易阻碍烃类分子的流动;赋存于干酪根孔隙中的 H_2O 分子主要以可动水的形式存在,开发阶段可动用,容易被采出。

4 结论与建议

1) 压力较低时,复合孔中的烃类分子会优先赋存于干酪根壁面附近。当压力较高时,复合孔中较重的烃类会优先赋存于干酪根壁面附近,这部分孔隙空间被占据后,较轻的烃类只能赋存于伊利石壁面附近。在相同压力条件下,狭缝孔孔径越大,有机质-黏土矿物复合孔隙体系中可以容纳的烃类分子越多。

2) 水分子可以赋存于伊利石狭缝孔、干酪根狭缝孔和复合孔中。在高压条件下,水分子之间的相互作用增强,在氢键作用下聚集成团,团状水簇可以赋存在干酪根表面,或是游离在复合孔中,或是形成水膜赋存于伊利石表面,伊利石表面的水膜会阻碍烃类分子的富集。

3) 有机质-黏土矿物复合孔隙体系中的有机质孔

隙、复合孔和黏土矿物孔隙均对烃类赋存有贡献。相对于有机质孔隙,复合孔和黏土矿物孔隙可能会容纳更多烃类分子,而且以轻质烃类为主,含气性和可动性更好。

分子动力学模拟方法在非常规油气开发中的应用逐渐受到重视,目前的研究主要聚焦于烃类赋存和流动,关于外来流体对烃类赋存的影响还缺乏深入认识,未来可以研究CO₂和表面活性剂等对烃类赋存的影响,为提高烃类动用率,推动非常规油气开发技术的进步奠定基础。

参 考 文 献

- [1] 邹才能,潘松圻,荆振华,等. 页岩油气革命及影响[J]. 石油学报, 2020, 41(1): 1-12.
ZOU Caineng, PAN Songqi, JING Zhenhua, et al. Shale oil and gas revolution and its impact[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(1): 1-12.
- [2] 郭旭升,魏志红,魏祥峰,等. 四川盆地侏罗系陆相页岩油气富集条件及勘探方向[J]. 石油学报, 2023, 44(1): 14-27.
GUO Xusheng, WEI Zhihong, WEI Xiangfeng, et al. Enrichment conditions and exploration direction of Jurassic continental shale oil and gas in Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(1): 14-27.
- [3] 邹才能,董大忠,王玉满,等. 中国页岩气特征、挑战及前景(一)[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(6): 689-701.
ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Yuman, et al. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects (I) [J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(6): 689-701.
- [4] 魏志红,刘若冰,魏祥峰,等. 四川盆地复兴地区陆相页岩油气勘探评价与认识[J]. 中国石油勘探, 2022, 27(1): 111-119.
WEI Zhihong, LIU Ruobing, WEI Xiangfeng, et al. Exploration evaluation and recognition of continental shale oil and gas in Fuxing area, Sichuan Basin [J]. China Petroleum Exploration, 2022, 27(1): 111-119.
- [5] 周德华,孙川翔,刘宝忠,等. 川东北地区大安寨段陆相页岩气藏地质特征[J]. 中国石油勘探, 2020, 25(5): 32-42.
ZHOU Dehua, SUN Chuanxiang, LIU Zhongbao, et al. Geological characteristics of continental shale gas reservoir in the Jurassic Da'anzhai member in the northeastern Sichuan Basin[J]. China Petroleum Exploration, 2020, 25(5): 32-42.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] WANG Tianyu, TIAN Shouceng, LI Gensheng, et al. Molecular simulation of gas adsorption in shale nanopores: A critical review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 149: 111391.
- [9] WANG Tianyu, TIAN Shouceng, LIU Qingling, et al. Pore structure characterization and its effect on methane adsorption in shale kerogen[J]. Petroleum Science, 2021, 18(2): 565-578.
- [10] 田守瞻,王天宇,李根生,等. 页岩不同类型干酪根内甲烷吸附行为的分子模拟[J]. 天然气工业, 2017, 37(12): 18-25.
TIAN Shouceng, WANG Tianyu, LI Gensheng, et al. Molecular simulation of methane adsorption behavior in different shale kerogen types[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(12): 18-25.
- [11] 黄亮,陈秋桔,吴建发,等. 深层页岩伊利石中甲烷吸附特征分子模拟[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(9): 3522-3531.
HUANG Liang, CHEN Qiujie, WU Jianfa, et al. Molecular simulation of methane adsorption characteristics in illite nanopores of deep shale reservoirs [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(9): 3522-3531.
- [12] WANG Sen, FENG Qihong, JAVADPOUR F, et al. Multiscale modeling of gas transport in shale matrix: An integrated study of molecular dynamics and rigid-pore-network model [J]. SPE Journal, 2020, 25(3): 1416-1442.
- [13] DE ARAUJO I S, JAGADISAN A, HEIDARI Z. Impacts of kerogen type and thermal maturity on methane and water adsorption isotherms: a molecular simulation approach [J]. Fuel, 2023, 352: 128944.
- [14] JIA Tengfei, ZHANG Songhang, TANG Shuheng, et al. Density and volume of adsorbed methane in key applications for in-situ gas content: Insights from molecular simulation [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151809.
- [15] TIAN Yuanyuan, YAN Changhui, JIN Zhehui. Characterization of methane excess and absolute adsorption in various clay nanopores from molecular simulation [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 12040.
- [16] 张益,张斌,刘帮华,等. 页岩气储层吸附渗流研究现状及发展趋势[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(1): 256-280.
ZHANG Yi, ZHANG Bin, LIU Banghua, et al. Status quo and development trends of research on shale gas adsorption and seepage in shale gas reservoirs [J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(1): 256-280.
- [17] 丛奇,陈君青,卢贵武,等. 利用分子动力学模拟研究页岩吸附能力的影响因素及微观机理的综述[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(9): 3474-3489.
CONG Qi, CHEN Junqing, LU Guiwu, et al. Review on influencing factors and microscopic mechanism of shale adsorption capacity by molecular dynamics simulation [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(9): 3474-3489.
- [18] YANG Feng, XIE Congjiao, NING Zhengfu, et al. High-pressure methane sorption on dry and moisture-equilibrated shales [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(1): 482-492.
- [19] REN Wenxi, GUO Jianchun, ZENG Fanhui, et al. Modeling of

- high-pressure methane adsorption on wet shales[J]. *Energy and Fuels*, 2019, 33(8): 7043–7051.
- [20] 陈掌星, 冯东, 吴克柳, 等. 页岩气有机质和无机质吸附能力定量表征[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2023, 47(5): 65–75.
- CHEN Zhangxing, FENG Dong, WU Keliu, et al. Quantificational determination of methane adsorption in organic matter and inorganic matter of shale rocks[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2023, 47(5): 65–75.
- [21] 任文希, 周玉, 郭建春, 等. 适用于中深层-深层页岩气的高压吸附模型[J]. *地球科学*, 2022, 47(5): 1865–1875.
- REN Wenxi, ZHOU Yu, GUO Jianchun, et al. High-pressure adsorption model for middle-deep and deep shale gas[J]. *Earth Science*, 2022, 47(5): 1865–1875.
- [22] CURTIS M E, SONDERGELD C H, AMBROSE R J, et al. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(4): 665–677.
- [23] YANG Feng, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Pore structure characteristics of lower Silurian shales in the southern Sichuan Basin, China: Insights to pore development and gas storage mechanism[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 156: 12–24.
- [24] CAI Chuan, CAI Jingong, LIU Huiming, et al. Occurrence of organic matter in argillaceous sediments and rocks and its geological significance: A review[J]. *Chemical Geology*, 2023, 639: 121737.
- [25] 冯动军. 四川盆地侏罗系大安寨段陆相页岩油气地质特征及勘探方向[J]. *石油实验地质*, 2022, 44(2): 219–230.
- FENG Dongjun. Geological characteristics and exploration direction of continental shale gas in Jurassic Daanzhai Member, Sichuan Basin[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2022, 44(2): 219–230.
- [26] UNGERER P, COLLELL J, YIANNOURAKOU M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity[J]. *Energy and Fuels*, 2015, 29(1): 91–105.
- [27] HUANG Liang, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Effect of organic type and moisture on CO₂/CH₄ competitive adsorption in kerogen with implications for CO₂ sequestration and enhanced CH₄ recovery[J]. *Applied Energy*, 2018, 210: 28–43.
- [28] WANG Tianyu, TIAN Shouceng, LI Gensheng, et al. Molecular simulation of CO₂/CH₄ competitive adsorption on shale kerogen for CO₂ sequestration and enhanced gas recovery[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(30): 17009–17018.
- [29] WU Hong, WEN Long, ZHANG Li, et al. Gas adsorption capacity of type-II kerogen at a varying burial depth[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(14): 7472–7482.
- [30] YU Kaibin, BOWERS G M, LOGANATHAN N, et al. Diffusion behavior of methane in 3D kerogen models[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(20): 16515–16526.
- [31] 黄亮, 冯鑫霓, 杨琴, 等. 深层页岩干酪根纳米孔隙中甲烷微观赋存特征[J]. *石油钻探技术*, 2023, 51(5): 112–120.
- HUANG Liang, FENG Xinni, YANG Qin, et al. Microscopic occurrence characteristics of methane in kerogen nanopores of deep shale reservoirs[J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2023, 51(5): 112–120.
- [32] DOWNS R T, HALL-WALLACE M. The American Mineralogist crystal structure database[J]. *American Mineralogist*, 2003, 88(1): 247–250.
- [33] 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.
- [34] HAGLER A T, LIFSON S, DAUBER P. Consistent force field studies of intermolecular forces in hydrogen-bonded crystals. 2. A benchmark for the objective comparison of alternative force fields[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1979, 101(18): 5122–5130.
- [35] 郭彤楼, 李宇平, 魏志红. 四川盆地元坝地区自流井组页岩气成藏条件[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(1): 1–7.
- GUO Tonglou, LI Yuping, WEI Zhihong. Reservoir-forming conditions of shale gas in Ziliujing Formation of Yuanba area in Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(1): 1–7.
- [36] 闫建平, 崔志鹏, 耿斌, 等. 四川盆地龙马溪组与大安寨段泥页岩差异性分析[J]. *岩性油气藏*, 2016, 28(4): 16–23.
- YAN Jianping, CUI Zhipeng, GENG Bin, et al. Differences of shale between Longmaxi Formation and Da'anzhai member in Sichuan Basin[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2016, 28(4): 16–23.
- [37] LIU Xinyue, ZHANG Dongxiao. A review of phase behavior simulation of hydrocarbons in confined space: Implications for shale oil and shale gas[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 68: 102901.
- [38] 吴建发, 赵圣贤, 李博, 等. 四川盆地南部地区志留系龙马溪组页岩基质孔隙水赋存规律[J]. *天然气工业*, 2023, 43(7): 44–54.
- WU Jianfa, ZHAO Shengxian, LI Bo, et al. Occurrence law of pore water in shale matrix: A case study of the Silurian Longmaxi Formation in southern Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2023, 43(7): 44–54.
- [39] KIM C, DEVEGOWDA D. Molecular dynamics study of fluid-fluid and solid-fluid interactions in mixed-wet shale pores[J]. *Fuel*, 2022, 319: 123587.

(编辑 张玉银)