

岩性油气藏

Lithologic Reservoirs

ISSN 1673-8926, CN 62-1195/TE

《岩性油气藏》网络首发论文

题目：纳米限域下页岩中可溶有机质的非均质性及其页岩油赋存状态
作者：洪智宾，吴嘉，方朋，余进洋，伍正宇，于佳琦
收稿日期：2023-07-07
网络首发日期：2024-09-05
引用格式：洪智宾，吴嘉，方朋，余进洋，伍正宇，于佳琦. 纳米限域下页岩中可溶有机质的非均质性及其页岩油赋存状态[J/OL]. 岩性油气藏.
<https://link.cnki.net/urlid/62.1195.TE.20240904.0949.002>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

文章编号:1673-8926(2024)06-0160-09

引用:洪智宾,吴嘉,方朋,等.纳米限域下页岩中可溶有机质的非均质性及页岩油赋存状态[J].岩性油气藏,2024,36(6):160-168.

Cite:HONG Zhibin, WU Jia, FANG Peng, et al. Heterogeneity of soluble organic matter in shale and occurrence state of shale oil under nanoconfinement[J]. Lithologic Reservoirs, 2024, 36(6): 160-168.

纳米限域下页岩中可溶有机质的非均质性及页岩油赋存状态

洪智宾, 吴嘉, 方朋, 余进洋, 伍正宇, 于佳琦
(中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249)

摘要:以渤海湾盆地古近系沙河街组三段页岩储层中—低熟页岩油的族组分组成为例,通过分子动力学模拟构建了纳米尺度的页岩可溶有机质体系模型,对地层条件下页岩可溶有机质体系在纳米尺度空间中的分子赋存状态进行了研究,并对页岩油可动性限制因素进行了分析。研究表明:①页岩可溶有机质体系模型由饱和烃、芳香烃、非烃、沥青质4类族组分和水组成,质量分数分别为18.6%, 18.9%, 19.7%, 38.6%和4.2%,4类族组分的代表分子分别为 nC_{18} , 1-甲基菲, 一个带有含羧基的长侧链基团的芳香双环结构和 $C_{58}H_{65}NS$ 。②页岩可溶有机质体系模型模拟初态各族组分均一分布时能量较高,随着模拟时间推移,体系非均质性增强,能量逐步降低;饱和烃与芳香烃分子更易扩散,而非烃和沥青质具有自聚集现象,最终生成以分散小分子为主的游离子体系(饱和烃与芳香烃的总质量分数为42.9%)和以大分子聚集体为主的聚集子体系(非烃和沥青质总质量分数为74.3%);游离子体系中总分子质量更大,占原可溶有机质模拟体系总分子质量的66.7%,扩散速率更快,模拟终态时的密度更小。③分子质量和分子极性是影响纳米限域下页岩油可动性的重要因素;极性分子自聚集必然引发可溶有机质体系的非均质性变化,极性分子团簇非均匀分布并吸附在纳米孔喉空间中可造成页岩油的运移通道堵塞,从而限制页岩油的可动性。

关键词:页岩油;非均质性;可溶有机质体系;分子动力学模拟;纳米限域;沥青质聚集体;分子质量;分子极性;赋存状态

中图分类号:TE122.1;P618.13

文献标志码:A

Heterogeneity of soluble organic matter in shale and occurrence state of shale oil under nanoconfinement

HONG Zhibin, WU Jia, FANG Peng, YU Jinyang, WU Zhengyu, YU Jiaqi
(College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: Taking the group components of medium-low maturity shale oil in the third member of Paleogene Shahejie Formation in the Bohai Bay Basin as an example, a nano-scale model of shale soluble organic matter system was constructed through molecular dynamic simulation. The molecular occurrence state of shale soluble organic

收稿日期:2023-07-07;修回日期:2023-09-14

基金项目:国家自然科学基金“中低成熟度陆相页岩油资源形成与原位转化开采机理”(编号:U22B6004)资助。

第一作者:洪智宾(1998—),男,中国石油大学(北京)在读硕士研究生,研究方向为有机地球化学。地址:(102249)北京市昌平区府学路18号。Email:2021210041@student.cup.edu.cn。

通信作者:吴嘉(1984—),男,博士,副教授,主要从事实验地球化学和油气地球化学方面的科研和教学工作。Email:jia.wu@cup.edu.cn。

matter system at the nanoscale under geological conditions was investigated. And the limiting factors of shale oil movability were analyzed. The results show that: (1) The shale soluble organic matter system model consists of four group components of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, non-hydrocarbons, asphaltenes and water, with mass fractions of 18.6%, 18.9%, 19.7%, 38.6%, and 4.2%, respectively. The representative molecules for each of the four group components are nC18, 1-methylphenanthrene, the aromatic bicyclic structure with carboxylate-containing long-side-chain moieties, and $C_{58}H_{65}NS$, respectively. (2) In the initial state of simulation, shale soluble organic matter system shows the uniform distribution of the various components with high energy. As the simulation progresses, the heterogeneity of the system increases and the energy decreases. The saturated and aromatic hydrocarbon molecules diffuse more easily, while the non-hydrocarbons and asphaltenes exhibit self-aggregation phenomena, resulting in the generation of a free subsystem dominated by dispersed small molecules (with a total mass fraction of saturated and aromatic hydrocarbons of 42.9%) and an aggregation subsystem dominated by macromolecular aggregates (with a total mass fraction of non-hydrocarbons and asphaltenes of 74.3%). The free subsystem has a larger total molecular mass, 66.7% of the total molecular mass of the original soluble organic matter simulation system, a faster diffusion rate, and a smaller density in the simulated final state. (3) Molecular mass and polarity are essential factors affecting the mobility of shale oil in the nanoconfinement. Self-aggregation of polar molecules inevitably triggers heterogeneity in the soluble organic matter system, and the inhomogeneous distribution of polar molecular clusters, with adsorption in the nanopore throat space results in the blockage of shale oil transport channels, thus limiting the mobility of shale oil.

Key words: shale oil; heterogeneity; soluble organic matter system; molecular dynamics simulation; nanoconfinement; asphaltene aggregates; molecular mass; molecular polarity; occurrence state

0 引言

页岩油是当前中国油气增储上产的关键领域之一^[1]。页岩油在某种程度上可被认为是页岩中可流动、可开采的可溶有机质,主要呈现吸附态和游离态。有机质孔和微裂缝是页岩油的主要富集空间^[2-3],其中有机质孔形态不定,随有机质分布,直径多小于 300 nm^[4];微裂缝包括层间缝、构造裂缝、超压裂缝等,是重要的流动通道。黏土矿物粒间孔等无机孔的孔径一般较大,但胶结复杂且分选性差,单一孔隙不具备油气输导能力^[5]。页岩油在不同类型孔隙中的赋存状态受孔隙大小影响^[6],此外,页岩可溶有机质的化学组成也是影响其赋存状态的关键因素。有机质分子极性差异较大,不同组分与赋存空间固相界面的相互作用也存在较大差异^[7],因此,厘清页岩可溶有机质分子在赋存空间中的运动特征及其相互作用机制是明确页岩油可动性的前提。当前相关研究多将页岩可溶有机质视为均质体系,通过构建纳米孔隙空间,再填充均一态的烃类分子建立简化体系来研究烃类分子在致密页岩层的赋存机理^[8-9]。然而,尽管页岩油呈现为可流动的宏观均质体,但在微观上其体系内部复杂的分子间作用力导致其在纳微尺度上是非均一态的。富有机质页岩与普通烃源岩一样,可溶有机质较原油更富极性组分^[10],而沥青质作为可溶有机质中最典型的重组分,往往具有更大的分子量和更强的极

性。Yen-Mullins 模型认为沥青质分子由单个中等大小的多环芳香烃及烷烃取代基(分子尺寸约 1.5 nm)组成,这些分子可以自缔合形成沥青质纳米聚集体(尺寸约 2.0 nm),纳米聚集体还可以进一步聚集形成团簇(尺寸约 5.0 nm)^[11-13]。虽然在甲苯等极性有机溶剂中,沥青质团簇随着不断稀释可接近真溶液状态,但在自然条件下,可溶有机质的极性普遍偏低,沥青质大分子必然通过分子间作用力相互缔合,且很难在自然过程中被再度分开^[14-15]。因此,以沥青质为代表的极性大分子通常以聚集体的形式稳定存在于原油中,而小分子饱和烃或芳烃则多以分散状态存在^[7]。在研究页岩油大分子有机组分的赋存和运移时,必须充分考虑以分子聚集体形式存在的沥青质团簇体系在纳米尺度的物理化学行为。

勘探开发实践表明,中国多个沉积盆地存在陆相富有机质页岩层^[16],是天然致密的烃源层和储集层。陆相页岩油储层非均质性强^[17],并且发育了大量的微米级和纳米级孔隙^[18]。纳米级孔隙限制了浮力在油气运移中的作用,导致其运移路径较短,整体上以分子扩散、分子间相互作用为主^[19],有机流体和地层水在纳米级孔隙中的物理化学行为完全不同于在毫米级孔隙中的表现,因此无法基于常规渗透率、孔隙度等参数准确评价纳米级孔隙中可动流体的状态^[2,18]。此外,热演化程度不同的层位原油物性差异较大^[20],也需要具有针对性的开发方式。对于中—低熟页岩,其可溶有机质内富含沥青

质大分子,易形成聚集体,并与纳米空间界面发生相互作用^[21],因此,研究页岩可溶有机质在纳米尺度空间的流动特性时,需厘清复杂体系中不同类型有机化合物分子间的相互作用关系及其对体系分子物理化学行为的影响。

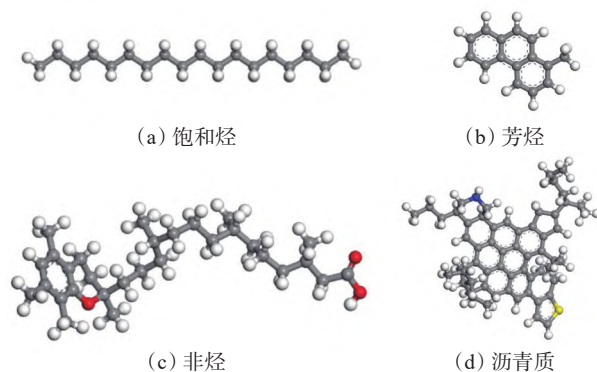
采用分子动力学(MD)模拟的方法,参照中—低熟页岩中赋存的重质可溶有机质化学组成,选取具有代表性的饱和烃、芳烃、非烃及沥青质族组分的分子结构,构建纳米尺度下的可溶有机质体系;通过分子动力学模拟探究页岩可溶有机质族组分的分子运动规律,明确各组分在纳米尺度体系中的分异特征;基于页岩层系中纳米储集空间特征,初步探讨页岩油复杂有机分子体系的潜在赋存模式及纳米限域效应下的可动性机理,以期对纳米孔隙内页岩油的开采提供理论指导。

1 页岩可溶有机质模型及分子动力学方法

1.1 模型构建及模拟方法

基于中国陆相中—低熟页岩体系中不同族组分分子的相互作用,以渤海湾盆地古近系沙河街组三段页岩储层中的可溶有机质族组分为基础^[21-22],选取饱和烃、芳香烃、非烃和沥青质4种族组分的分子化学模型各1种。饱和烃族组分以正构烷烃为主,碳数通常为 nC_{10} — nC_{40} ,以 nC_{15} — nC_{20} 的含量最大,选取 nC_{18} 为饱和烃分子的代表。甲基菲是芳香烃族组分中常见且含量较高的一类自然演化产物,甲基菲指数常作为成熟度指标^[23],选取1-甲基菲作为芳香烃分子的代表。大部分沥青质分子单体结构包括1个由4~10个芳环组成的稠环芳烃结构和长度为3~7个碳原子的脂肪族侧链,结合成熟度选取分子式 $C_{58}H_{65}NS$ 为沥青质分子的代表^[24]。由于非烃的分子量和极性均低于沥青质,选取一个带有含羧基的长侧链基团的芳香双环结构作为非烃分子的代表(图1)。此外,沉积盆地体系基本处于水饱和状态^[25],可溶有机质中也溶解了一定的水。对渤海湾盆地沙河街组三段页岩样品先进行索氏抽提,再对可溶有机质进行族组分分离,将所得到的各族组分含量作为模型构建依据,设置模拟体系中各组分的质量分数,其中饱和烃为18.6%,芳香烃为18.9%,非烃为19.7%,沥青质为38.6%、水为4.2%。

研究采用分子动力学模拟方法,基于 Materials Studio 2019 软件完成。选择 Smart 为几何优化方



注:灰色为C原子;白色为H原子;红色为O原子;蓝色为N原子;黄色为S原子。

图1 页岩可溶有机质模型中各族组分代表性分子的化学结构式

Fig. 1 Chemical structural formulas of representative molecules of each component in shale soluble organic matter model

法,选用 COMPASS II 力场,设置精度为中等,利用 Amorphous Cell 模块将各组分有机质和水随机均匀混合,调整初始密度为 0.7 g/cm^3 。对构建好的体系退火后,输出能量最低的体系,对该体系先进行温度弛豫,控温方法为 Andersen 法,即在 NVT 系综下,设定温度为 423 K,进行 100 ps 的 MD 模拟。考虑到实际地层压力,在 NPT 系综下继续对温度弛豫后的体系进行 MD 模拟,控压方法为 Berendsen 法,设定压力为 50 MPa,模拟总时长为 1 ns。

1.2 相关参数分析

在模拟体系中,粒子会不断地移动,每一帧的位置都不同。均方根位移(Mean Square Displacement, MSD)可用于描述粒子在分子动力学模拟中的运动行为,反映了粒子在一定时间内的平均位移^[26]。以 $\vec{r}(t)$ 表示 t 时粒子的位置,MSD 可定义为

$$MSD = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

扩散系数是描述扩散速度的物理量,与分子大小、形态以及体系中分子间的相互作用力有关。根据爱因斯坦扩散定律:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = 6D(t) \quad (2)$$

式中: $D(t)$ 为粒子的扩散系数,与 MSD 随时间的变化率成正比。

径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF)是用于描述聚类体系局部秩序的一种统计学指标,聚类体系中粒子的排列有序或者聚集现象可以用径向分布函数反映。径向分布函数 $g(r)$ 描述了在聚类体系中,距离参考粒子为 r 处的计算组粒子密度相对于整个系统计算组粒子的变化情况,其

含义为计算组粒子的数密度与平均密度的比值^[27]:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho(\text{total})} \quad (3)$$

式中: r 为位移, m ; $\rho(r)$ 表示距离参考粒子 r 处的计算组粒子的数密度; $\rho(\text{total})$ 表示被计算组粒子的平均数密度。

2 纳米尺度下页岩可溶有机质分子行为及影响

2.1 可溶有机质分子运动特征

页岩可溶有机质分子体系模型设置情况: NVT

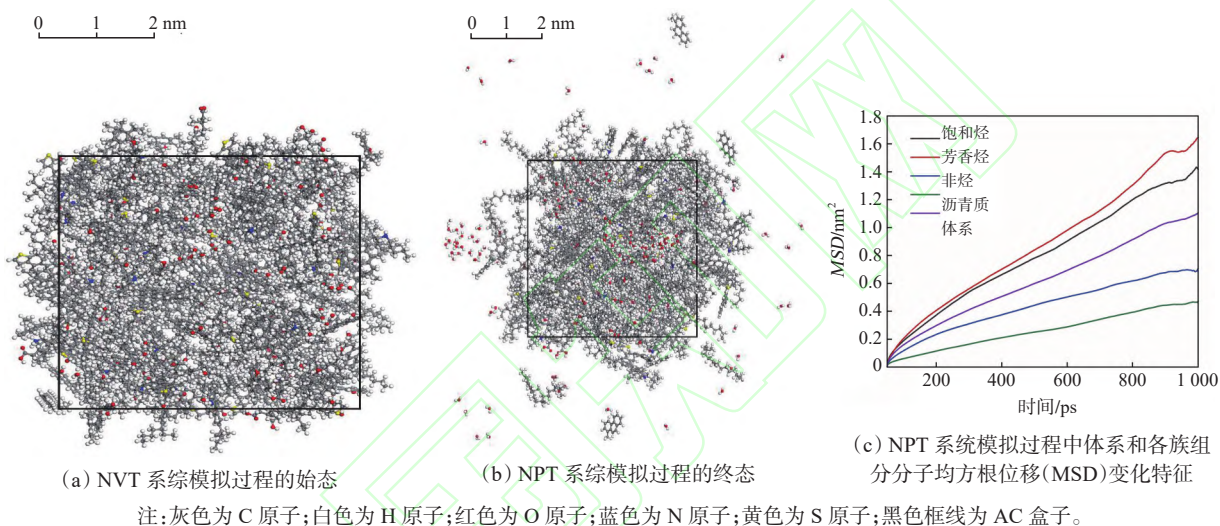


图 2 纳米尺度下页岩可溶有机质模型模拟的体系及各族组分分子分布特征

Fig. 2 Molecular distribution characteristics of the entire system and each component for model simulations of shale soluble organic matter at the nanoscale

可溶有机质体系中各族组分分子 MSD 变化的平均斜率(始态和终态的差值)均与扩散系数成正比,这与其分子大小和化学性质相关^[29]。各族组分 MSD 数值从大到小依次为芳香烃、饱和烃、非烃和沥青质,该相对关系与本研究所设各族组分模型化合物的分子大小顺序一致。同时,以整个体系分子的平均 MSD 为基准,4 个族组分分子集合中,饱和烃、芳香烃的 MSD 偏高,而非烃、沥青质的 MSD 则低于体系平均值(图 2c)。这表明模拟体系中分子量较小的饱和烃与芳香烃分子更易扩散,这 2 类族组分的独立分子距离 NPT 系综模拟的始态位置越远,分子运动范围受到的约束越小;相反,因空间位阻和化学极性影响,非烃和沥青质的运动范围具有较为明显的限制,与始态位置的距离存在相对明显的上限。

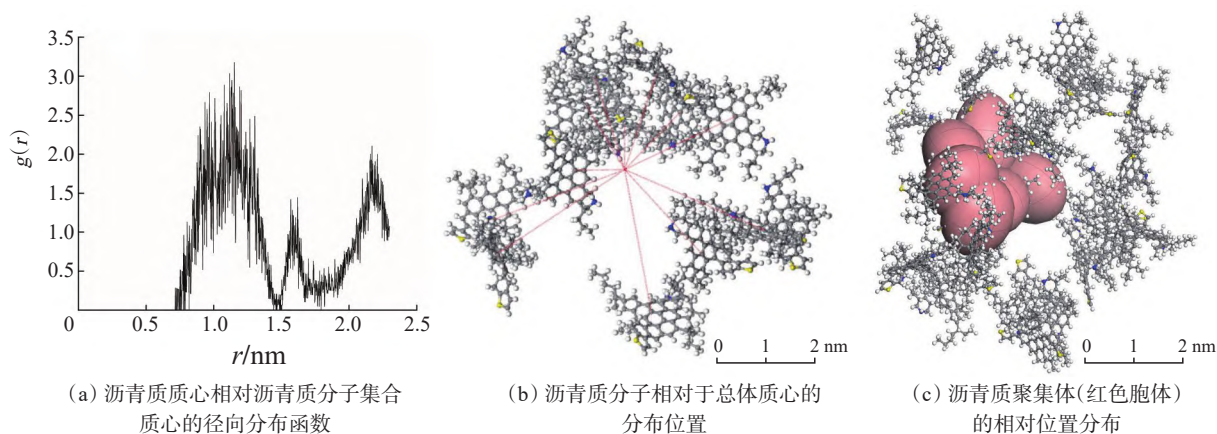
2.2 沥青质聚集体的形成及机理

基于 NPT 系综分子模拟最后一帧的分子分布

系综模拟前(始态),各族组分分子分布为随机填充,模拟体系的边长为 5.30 nm,体系呈现较好的均质性(图 2a);NPT 系综模拟时(终态),体系边长变为 4.78 nm,说明体系体积有一定程度的减少,并呈现出表观上的非均质性(图 2b)。由于分子动力学模拟过程中只涉及分子热力学运动,不涉及化学反应,所以模拟体系会在模拟温压下趋于稳定,即往体系热力学能减少的方向发展^[28]。这表明可溶有机质体系分子在初态均一分布的体系中能量较高,而随着模拟时间的推移,整个体系往非均质性的方向发展,可溶有机质体系分子的能量也逐步降低。

状态,获得了每个独立沥青质分子质心相对所有沥青质分子集合质心的 RDF。如图 3a 所示,径向分布函数 $g(r)$ 有 3 个峰值,在 1.15 nm 处 $g(r)$ 值最高为 3.18。一般来说,当 $g(r) = 1.00$ 时,表示在距离为 r 处的粒子呈随机排列^[30];当 $g(r) > 1.00$ 时,表示距离为 r 处的粒子有聚集现象;当 $g(r) < 1.00$ 时,表示距离为 r 处的粒子有分散现象。由此可知,在沥青质分子集合的质心到每个单独沥青质分子质心的距离(如图 3b 中红线所示)为 1.15 nm 的球形截面上存在沥青质聚集现象。如图 3c 所示,在 1.15 nm 附近识别出一个由 6 个沥青质分子组成的聚集体。

从模拟体系中将图 3c 所示的沥青质聚集体提取出来,对比其在 NPT 系综模拟过程始态和终态的分子相对位置可知,该沥青质聚集体所占的体积有明显的收缩(图 4)。将该沥青质聚集体中的 6 个沥青质分子依次编号 A1—A6,从两两之间的质心

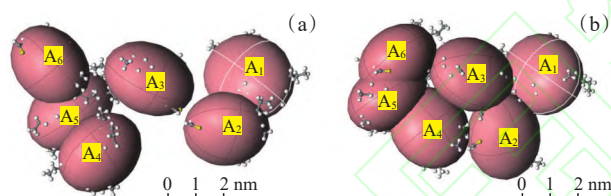


注:灰色为C原子;白色为H原子;蓝色为N原子;黄色为S原子;红色线条为各分子质心与体系质心的连线,线条的中心为体系的质心。

图3 纳米尺度下页岩可溶有机质模型模拟过程中沥青质分子的相对位置分布

Fig. 3 Relative positional distribution of asphaltene molecules during model simulations of shale soluble organic matter at the nanoscale

距离随模拟时长的变化规律(图5)发现,总体上15个距离都未增大,且其中7个距离随着时间的推移呈现出减小的趋势,这再次证实了模拟体系中的沥青质聚集体的确存在从游离态到聚集态的运动过程。



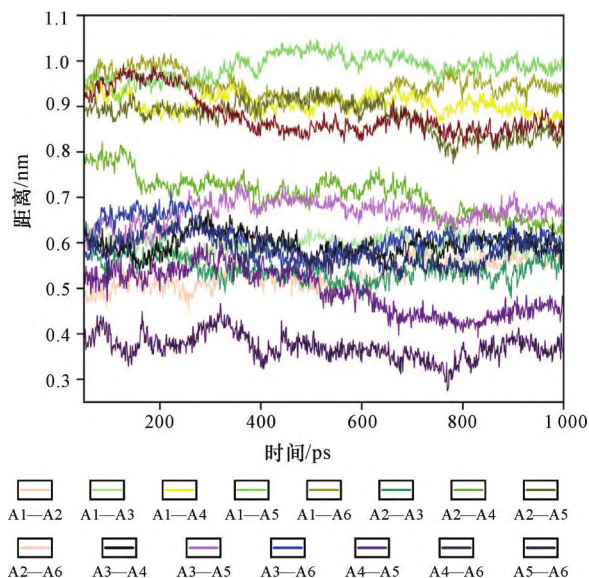
注:A1,A2,A3,A4,A5,A6均为沥青质分子的编号。

图4 纳米尺度下页岩可溶有机质模型在NPT系综模拟时沥青质聚集体分子分布始态(a)和终态(b)

Fig. 4 Molecular distribution of asphaltene aggregates in the initial (a) and final (b) states of the shale soluble organic matter model at the nanoscale during the NPT simulation process

按空间距离可将6个沥青质分子分成3组,分别为A1和A2,A3和A4,A5和A6,各组中2个沥青质分子之间的质心距离均小于0.65 nm(图5)。这充分说明了每组沥青质分子在空间上天然接近,与以往通过光学测试方法在稀溶液中发现的沥青质二聚体具有较好的一致性^[31],在该溶液体系中,沥青质二聚体会随着浓度的提高产生更大的纳米聚集体,更多的沥青质分子聚集形成新的稳定体系^[13,31]。此外,沥青质分子的多级聚集特性已经被Yen-Mullins模型所揭示^[12],该模型强调沥青质分子在极性有机溶剂中的自聚集过程,而本文通过分子模拟的方法将沥青质分子置于符合页岩油组成的分子体系中,也发现了类似的聚集现象。沥青质的自聚集特性是由沥青质分子间作用力所驱动的^[32],

由于其组成和结构的复杂性,沥青质分子间的作用力包括 π - π 相互作用、氢键相互作用、酸碱相互作用、螯合作用等^[32],尽管不同分子组成的沥青质分子之间聚集的主要驱动力存在差异,但可以肯定的是,沥青质分子在页岩可溶有机质体系中必然发生自聚集行为。沥青质分子中的多环芳烃作为主要的缩合结构,通过多层的 π - π 堆积使聚集体紧密结合^[14,33],因此,沥青质分子一旦聚集便几乎无法自行分散。



注:A1,A2,A3,A4,A5,A6均为沥青质分子的编号;A1—A2表示A1分子到A2分子的距离。

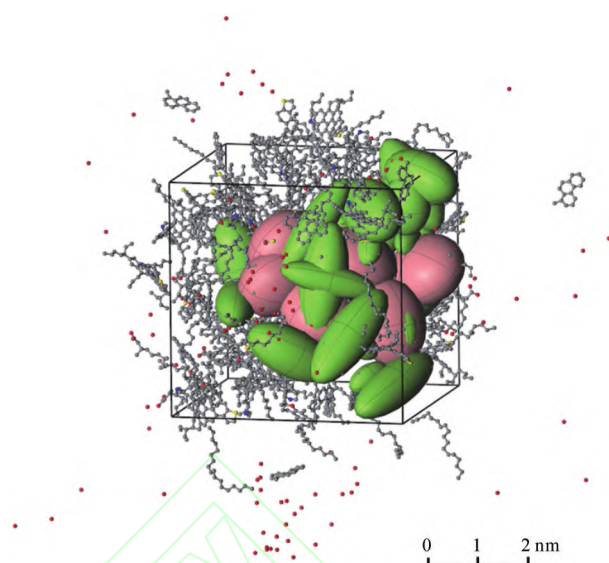
图5 纳米尺度下页岩可溶性有机质模型模拟的沥青质聚集体中不同沥青质分子间的距离随时间的变化趋势

Fig. 5 Time-dependent trends of distances between different asphaltene molecules in asphaltene aggregates during the shale soluble organic matter model simulation at the nanoscale

2.3 纳米限域下可溶有机质的非均质性特征

在可溶有机质模型模拟终态的分子体系中圈定沥青质聚集体的所处范围,将范围内所有的分子定义为聚集子体系,将模拟体系中聚集子体系的互补集合定义为游离子体系(图 6)。聚集子体系的分子质量为 20 975.4,而游离子体系的分子质量为 41 932.0,分别占可溶有机质体系总分子质量的 33.3% 和 66.7%。

游离子体系及其中各族组分的平均 MSD 值从大到小依次为芳香烃、饱和烃、游离子体系、非烃和沥青质(图 7),该顺序与可溶有机质体系模拟的结果一致,且数值差异不大,说明游离子体系与可溶有机质体系具有一定的继承性。相比聚集子体系,游离子体系的扩散速率更大(图 7a),饱和烃与非烃的 MSD 值更小、芳香烃的 MSD 值更大(图 7b—7d),沥青质的 MSD 值与聚集子体系沥青质的 MSD 值接近(图 7e)。这意味着在游离子体系与聚集子体系中,分子分布和空间位阻状况均存在差异,这会导致各组分的分子运动行为差异显著。对可溶有机质体系模拟终态的聚集子体系和游离子体系进行自由体积分析^[34],结合子体系的分子质量,可求得聚集子体系和游离子体系的密度分别为 0.77 g/cm^3 和 0.74 g/cm^3 。这也能证明在纳米限域下初始可溶有机质体系在模拟过程中出现了非均质



注:灰色为 C 原子;红色为 O 原子;蓝色为 N 原子;黄色为 S 原子;粉褐色为沥青质分子;绿色为非烃分子;氢原子已隐藏;黑色框线为 AC 盒子。

图 6 纳米尺度下页岩可溶有机质模型模拟终态时聚集子体系(胞体部分)与游离子体系

Fig. 6 Simulation of shale soluble organic matter model in the final state with an aggregation subsystem (cell body) and a free subsystem at the nanoscale

化变化趋势。聚集子体系的化学组成中,饱和烃与芳香烃总质量分数为 25.7%,非烃和沥青质的总质量分数高达 74.3%,高于其在游离子体系与原模拟体系(如图 6 所示的页岩可溶有机质模型模拟终

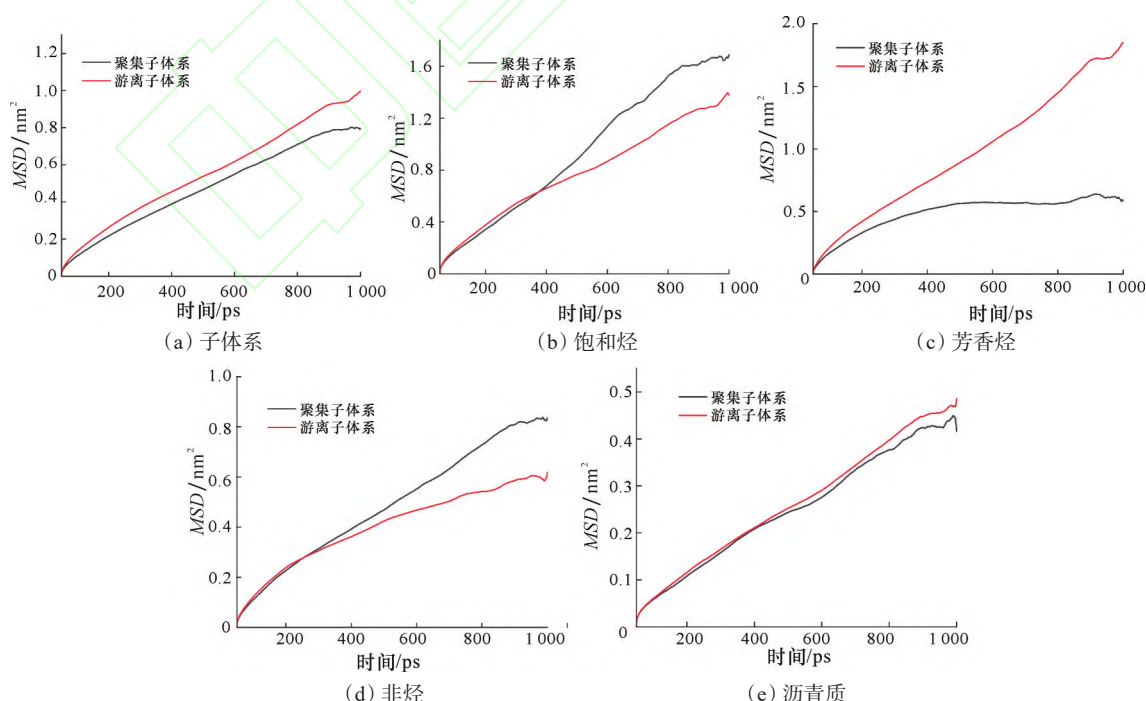


图 7 纳米尺度下页岩可溶有机质模型模拟终态时聚集子体系和游离子体系中各族组分的均方根位移特征

Fig. 7 MSD of group components in aggregation subsystem and free subsystem in the final state of shale soluble organic matter model simulation at the nanoscale

态)中的占比(分别为 57.1% 和 60.7%)(图 8)。聚集子体系中的饱芳比(0.80)也明显低于游离子体系或原模拟体系(二者的饱芳比分别为 1.01, 0.97),这表明聚集子体系富集了极性较强的非烃族组分,表现出更强的综合化学极性,导致在可溶有机质的分异过程中,带有芳环结构的组分更容易被聚集子体系吸引。聚集子体系实质是极性分子之间的强相互作用所形成的纳米聚集体,当多个聚集子体系之间相互吸引,可进一步聚集形成更大的分子团簇。综上所述,本文的模拟结果揭示了在纳米限域下,页岩可溶有机质因沥青质发生自聚集,必然会引发非均质性变化。

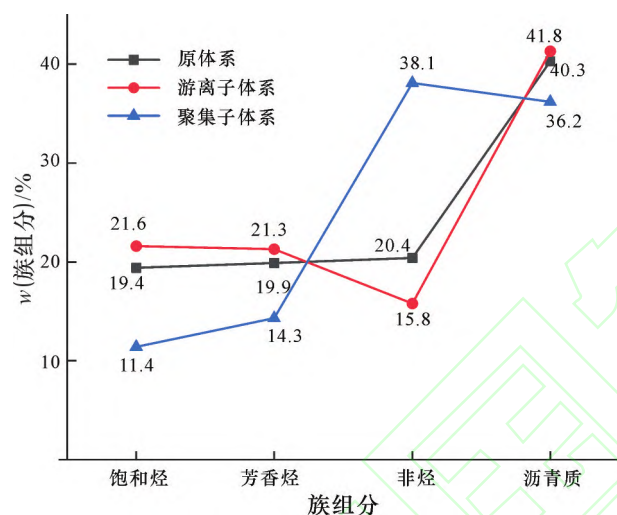


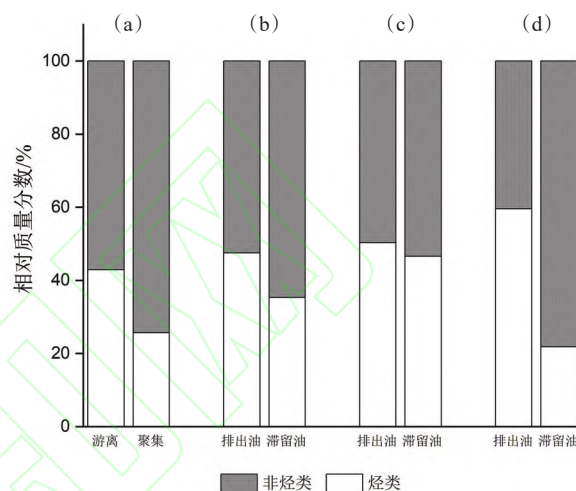
图 8 纳米尺度下页岩可溶有机质模型模拟终态时原体系、聚集子体系和游离子体系中各族组分含量对比
Fig. 8 Mass fraction of each group component in the original simulation system, aggregation subsystem and free subsystem in the final state of shale soluble organic matter model simulation at the nanoscale

3 页岩油可动性的新限制因素

可溶有机质的赋存机理控制着页岩油在纳米空间的可动性,是页岩油评价工作中的关键问题^[35]。在纳米限域下,页岩油在生成和排出的过程中,可溶有机质体系的非均质性逐渐增强,产生了一个类似有机质分子自组织的过程,最终产生游离子体系和聚集子体系。聚集子体系以极性分子为主,倾向于形成滞留油组分,难以运移,而游离子体系中非极性组分的含量最高,具有一定的可动性。这一认识也符合目前对页岩生排烃过程的理解。

基于以往对鄂尔多斯盆地上三叠统延长组 7 段淡水湖相黑色油页岩、英国 Kimmeridge Bay 上侏罗统海相褐色页岩和准噶尔盆地妖魔山二叠系芦草

沟组块状油页岩的生排烃特征研究^[36-37],结合上文对子体系的认识可知,烃类化合物在页岩排出油(游离子体系)中的含量高于滞留油(聚集子体系),而非烃类化合物在排出油中的含量低于滞留油(图 9)。此外,Pepper 等^[38-39]在研究阿尔及利亚油页岩的天然排油顺序时,发现极性更小的可溶有机质会优先排出。以上均表明非极性组分含量高的页岩可溶有机质具有更好的可动性,更容易发生初次运移。



(a) 本文子体系; (b) 鄂尔多斯盆地上三叠统延长组 7 段淡水湖相黑色油页岩; (c) 英国 Kimmeridge Bay 上侏罗统海相褐色页岩; (d) 准噶尔盆地二叠系芦草沟组块状油页岩。

图 9 典型地区纳米尺度下页岩排出油(游离子体系)和滞留油(聚集子体系)中烃类、非烃化合物相对含量对比 (据文献[36-37]修改)

Fig. 9 Comparison of the relative content of hydrocarbons and non-hydrocarbon compounds in shale expelled oil (free subsystem) and retained oil (aggregation subsystem) at the nanoscale in typical areas

分子质量和分子极性是影响有机质与赋存空间界面吸附能力的关键要素,极性较大的团簇分子更倾向吸附在界面上^[13,40]。在有机质热演化成烃过程中,低热演化阶段的可溶有机质中非烃和沥青质等极性大分子的含量较高,且常在分子间作用力的驱动下先形成纳米聚集体,再进一步形成体积更大的分子团簇,使得可溶有机质的非均质性增强。在纳米限域体系下,页岩可溶有机质的非均质性可导致极性分子团簇不均匀地分布并吸附在纳米孔喉空间,导致页岩油的运移空间被堵塞,限制其可动性。因此,深入解析页岩油在天然纳米限域狭缝中的赋存状态及可流动性,需要突破视页岩油为均质体系的传统思路的限制,加强研究可溶有机质分子的非均质分布规律,特别是沥青质纳米聚集体或团簇的赋存状态及其对流动性的影响。

4 结论

(1) 页岩油可溶有机质分子体系中饱和烃与芳香烃分子有分散的趋势,非烃和沥青质分子则倾向于相互靠近成为聚集态,极性大分子之间的自聚集现象与有机溶剂中沥青质分子的多级自聚集过程是类似的,本质上都是在分子间作用力驱动下形成聚集体,并维持其稳定。

(2) 页岩油可溶有机质体系中极性分子的自聚集导致分子空间分布的非均质性,最终产生以沥青质大分子等极性组分相对含量高的聚集子体系和以非极性组分相对含量高的游离子体系。

(3) 页岩纳米级储集空间内,复杂有机质分子的自组织分异行为必然导致页岩油赋存状态的多变性,不同族组分组成的页岩油,其有机质分子分异的特征也具有差异,沥青质等极性大分子的结构和相对含量控制着聚集体的形成,而这种分子聚集体结构在页岩纳米限域空间中的物理化学行为必然影响页岩油整体的可动性,是未来从纳米尺度上揭示页岩油赋存和运移机理需要深入研究的问题。

参考文献:

- [1] 林森虎,邹才能,袁选俊,等. 美国致密油开发现状及启示[J]. 岩性油气藏,2011,23(4):25-30.
LIN Senhu, ZOU Caineng, YUAN Xuanjun, et al. Status quo of tight oil exploitation in the United States and its implication[J]. Lithologic Reservoirs, 2011, 23(4): 25-30.
- [2] 张廷山,彭志,杨巍,等. 美国页岩油研究对我国的启示[J]. 岩性油气藏,2015,27(3):1-10.
ZHANG Tingshan, PENG Zhi, YANG Wei, et al. Enlightenments of American shale oil research towards China[J]. Lithologic Reservoirs, 2015, 27(3): 1-10.
- [3] 张金川,林腊梅,李玉喜,等. 页岩油分类与评价[J]. 地学前缘,2012,19(5):322-331.
ZHANG Jinchuan, LIN Lamei, LI Yuxi, et al. Classification and evaluation of shale oil[J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19(5): 322-331.
- [4] JARVIE D M, HILL R J, RUBLE T E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- [5] 杨峰,宁正福,胡昌蓬,等. 页岩储层微观孔隙结构特征[J]. 石油学报,2013,34(2):301-311.
YANG Feng, NING Zhengfu, HU Changpeng, et al. Characterization of microscopic pore structures in shale reservoirs[J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 34(2): 301-311.
- [6] 沈瑞,胡志明,郭和坤,等. 四川盆地长宁龙马溪组页岩赋存空间及含气规律[J]. 岩性油气藏,2018,30(5):11-17.
SHEN Rui, HU Zhiming, GUO Hekun, et al. Storage space and gas content law of Longmaxi shale in Changning area, Sichuan Basin[J]. Lithologic Reservoirs, 2018, 30(5): 11-17.
- [7] 杨燕,雷天柱,关宝文,等. 滨浅湖相泥质烃源岩中不同赋存状态可溶有机质差异性研究[J]. 岩性油气藏,2015,27(2):77-82.
YANG Yan, LEI Tianzhu, GUAN Baowen, et al. Differences of solvable organic matters with different occurrence states in argillaceous source rocks of coastal shallow-lake facies[J]. Lithologic Reservoirs, 2015, 27(2): 77-82.
- [8] SUI Hongguang, ZHANG Fenyun, WANG Ziqiang, et al. Molecular simulations of oil adsorption and transport behavior in inorganic shale[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 305: 112745.
- [9] 王森,冯其红,查明,等. 页岩有机质孔缝内液态烷烃赋存状态分子动力学模拟[J]. 石油勘探与开发,2015,42(6):772-778.
WANG Sen, FENG Qihong, ZHA Ming, et al. Molecular dynamics simulation of liquid alkane occurrence state in pores and fractures of shale organic matter[J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(6): 772-778.
- [10] 钱门辉,蒋启贵,黎茂稳,等. 湖相页岩不同赋存状态的可溶有机质定量表征[J]. 石油实验地质,2017,39(2):278-286.
QIAN Menhui, JIANG Qigui, LI Maowen, et al. Quantitative characterization of extractable organic matter in lacustrine shale with different occurrences[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2017, 39(2): 278-286.
- [11] MULLINS O C. The modified Yen model[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(4): 2179-2207.
- [12] MULLINS O C. The asphaltenes[J]. Annual Review of Analytical Chemistry, 2011, 4(1): 393-418.
- [13] MULLINS O C, SABBAB H, EYSSAUTIER J, et al. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(7): 3986-4003.
- [14] ZHANG Yunlong, SISKIN M, GRAY M R, et al. Mechanisms of asphaltene aggregation: Puzzles and a new hypothesis[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(8): 9094-9107.
- [15] WU Jia, FANG Peng, WANG Xuance, et al. The potential occurrence modes of hydrocarbons in asphaltene matrix and its geochemical implications[J]. Fuel, 2020, 278: 118233.
- [16] 金之钧,王冠平,刘光祥,等. 中国陆相页岩油研究进展与关键科学问题[J]. 石油学报,2021,42(7):821-835.
JIN Zhijun, WANG Guanping, LIU Guangxiang, et al. Research progress and key scientific issues of continental shale oil in China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2021, 42(7): 821-835.
- [17] 邱振,李建忠,吴晓智,等. 国内外致密油勘探现状、主要地质特征及差异[J]. 岩性油气藏,2015,27(4):119-126.
QIU Zhen, LI Jianzhong, WU Xiaozhi, et al. Exploration status, main geologic characteristics and their differences of tight oil between America and China[J]. Lithologic Reservoirs, 2015, 27(4): 119-126.
- [18] 邹才能,朱如凯,白斌,等. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值[J]. 岩石学报,2011,27(6):1857-1864.
ZOU Caineng, ZHU Rukai, BAI Bin, et al. First discovery of nano-pore throat in oil and gas reservoir in China and its scientific value[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(6): 1857-1864.
- [19] 邹才能,朱如凯,吴松涛,等. 常规与非常规油气聚集类型、特征、机理及展望:以中国致密油和致密气为例[J]. 石油学报,2012,33(2):173-187.
ZOU Caineng, ZHU Rukai, WU Songtao, et al. Types, characteristic, genesis and prospects of conventional and unconven-

- tional hydrocarbon accumulations: Taking tight oil and tight gas in China as an instance[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(2):173-187.
- [20] 曹涛涛,邓模,刘虎,等.可溶有机质对泥页岩储集物性的影响[J].*岩性油气藏*,2018,30(3):43-51.
- CAO Taotao, DENG Mo, LIU Hu, et al. Influences of soluble organic matter on reservoir properties of shale[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2018, 30(3):43-51.
- [21] 鲜成钢,李国欣,李曹雄,等.陆相页岩油效益开发的若干问题[J].*地球科学*,2023,48(1):14-29.
- XIAN Chenggang, LI Guoxin, LI Caixiong, et al. Key evaluation aspects for economic development of continental shale oil[J]. *Earth Science*, 2023, 48(1):14-29.
- [22] 梁明亮,王作栋,郑建京,等.辽河断陷烃源岩有机地球化学特征[J].*岩性油气藏*,2014,26(4):110-116.
- LIANG Mingliang, WANG Zuodong, ZHENG Jianjing, et al. Organic geochemistry characteristics of source rocks in Liaohé Depression[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2014, 26(4):110-116.
- [23] RADKE M, WILLSCH H, LEYTHAEUSER D, et al. Aromatic components of coal: Relation of distribution pattern to rank[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(10):1831-1848.
- [24] VILLEGAS O, SALVATO V G, BOUYSSIERE B, et al. Molecular cartography of A1 and A2 asphaltene subfractions from classical molecular dynamics simulations[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11):13954-13965.
- [25] TISSOT B P, WELTE D H. *Petroleum formation and occurrence*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2013:254-267.
- [26] BÉNICHOU O, ILLIEN P, OSHANIN G, et al. Diffusion and subdiffusion of interacting particles on comblike structures[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(22):220601.
- [27] XU Wenyi, QIU Xin, XIAO Shanglin, et al. Molecular dynamic investigations on the adhesion behaviors of asphalt mastic-aggregate interface[J]. *Materials*, 2020, 13(22):5061.
- [28] ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4):2384-2393.
- [29] KADOURA A, NAIR A K N, SUN Shuyu. Adsorption of carbon dioxide, methane, and their mixture by montmorillonite in the presence of water[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 225:331-341.
- [30] ROTENBERG B. Use the force! Reduced variance estimators for densities, radial distribution functions and local mobilities in molecular simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 153(15):1-11.
- [31] EVDOKIMOV I N, FESAN A A. Multi-step formation of asphaltene colloids in dilute solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 492:170-180.
- [32] GRAY M R, TYKWINSKI R R, STRYKER J M, et al. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7):3125-3134.
- [33] SCHULZ F, COMMODO M, KAISER K, et al. Insights into incipient soot formation by atomic force microscopy[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(1):885-892.
- [34] BOWMAN A L, MUN S, NOURANIAN S, et al. Free volume and internal structural evolution during creep in model amorphous polyethylene by molecular dynamics simulations[J]. *Polymer*, 2019, 170:85-100.
- [35] 卢双舫,薛海涛,王民,等.页岩油评价中的若干关键问题及研究趋势[J].*石油学报*,2016,37(10):1309-1322.
- LU Shuangfang, XUE Haitao, WANG Min, et al. Several key issues and research trends in evaluation of shale oil[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(10):1309-1322.
- [36] 孙丽娜,张明峰,吴陈君,等.页岩生排烃模拟实验中不同液态烃产物特征[J].*岩性油气藏*,2017,29(6):23-31.
- SUN Lina, ZHANG Mingfeng, WU Chenjun, et al. Features of liquid hydrocarbon in different states in oil shale during hydrothermal pyrolysis[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2017, 29(6):23-31.
- [37] 王万春,吉利明,宋董军,等.不同比例砂岩/油页岩热模拟实验滞留油量及其地质意义:以鄂尔多斯盆地三叠系延长组7段为例[J].*天然气地球科学*,2021,32(8):1142-1150.
- WANG Wanchun, JI Liming, SONG Dongjun, et al. Residual oil from pyrolysis experiments of different sandstone/oil shale ratios and its geological significance: Case study of the Upper Triassic Chang 7 member of the Ordos Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2021, 32(8):1142-1150.
- [38] PEPPER A S, CORVI P J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: Oil and gas generation from kerogen[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1995, 12(3):291-319.
- [39] PEPPER A S, CORVI P J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part III: Modelling an open system[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1995, 12(4):417-452.
- [40] 曹仁义,黄涛,程林松,等.水驱油藏原油极性物质对吸附和润湿性影响的分子模拟[J].*计算物理*,2021,38(5):595-602.
- CAO Renyi, HUANG Tao, CHENG Linsong, et al. Influence of polar substance of crude oil on adsorption and wettability in water flooding reservoir: Molecular simulation[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2021, 38(5):595-602.

(编辑:严丹)