

引用格式:宋书伶,杨二龙,沙明宇.基于分子模拟的页岩油赋存状态影响因素研究[J].油气藏评价与开发,2023,13(1):31-38.

SONG Shuling, YANG Erlong, SHA Mingyu. Influencing factors of occurrence state of shale oil based on molecular simulation[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2023, 13(1): 31-38.

DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2023.01.004

## 基于分子模拟的页岩油赋存状态影响因素研究

宋书伶<sup>1</sup>,杨二龙<sup>2</sup>,沙明宇<sup>2</sup>

(1.中国石化石油机械股份有限公司三机分公司,湖北武汉 430040;

2.东北石油大学提高油气采收率教育部重点实验室,黑龙江大庆 163318)

**摘要:**页岩油的可动性直接影响有效勘探开发程度,而页岩油的可流动性与其赋存状态密切相关,因此,研究页岩油的赋存状态对其开发有重要作用。利用石墨烯和石英建立孔隙模型,采用分子模拟方法研究正辛烷及其混合物在纳米孔隙中的赋存状态,并分析了孔隙尺寸、温度、压力、页岩油组分、壁面润湿性和壁面组分对赋存状态的影响。结果表明:①页岩油在孔隙中呈多层吸附且关于孔隙中心对称,吸附层厚度均为0.4~0.5 nm;②储层孔隙尺寸越大、温度越高、压力越低、分子组分越轻、极性越弱、壁面润湿度越高越不利于页岩油分子在壁面吸附;③在组合壁面中,由于石墨烯壁面的影响随石英壁面润湿度增加页岩油分子吸附量越多,此外正己酸和环己烷也出现吸附转移现象。

**关键词:**页岩油;分子动力学;纳米孔隙;石墨烯;石英

中图分类号:TE319

文献标识码:A

### Influencing factors of occurrence state of shale oil based on molecular simulation

SONG shuling<sup>1</sup>, YANG Erlong<sup>2</sup>, SHA Mingyu<sup>2</sup>

(1. San Ji Branch of Sinopec Oilfield Equipment Corporation, Wuhan, Hubei 430040, China;

2. Key Laboratory of the Ministry of Education Northeast Petroleum University for Improving Oil and Gas Recovery, Daqing, Heilongjiang 163318, China)

**Abstract:** The availability of shale oil directly affects the degree of effective exploration and development, and the mobility of shale oil is closely related to its occurrence state. Therefore, studying the occurrence state of shale oil plays an important role in its development. The pore model is established by graphene and quartz, and the occurrence state of n-octane and its mixture in nanopores is studied by molecular simulation method. The effects of pore size, temperature, pressure, shale oil composition, wall wettability and wall composition on the occurrence state are analyzed. The results show that: ① shale oil is multi-layer adsorbed in the pores and symmetrical about the pore center, and the thickness of the adsorption layer is 0.4~0.5 nm; ② The larger the pore size of the reservoir, the higher the temperature, the lower the pressure, the lighter the molecular component, the weaker the polarity, and the higher the wall wettability are, the more unfavorable the adsorption of oil molecules on the wall is; ③ In the combined wall, due to the influence of graphene wall, the adsorption amount of shale oil molecules increases with the increase of quartz wall wetting humidity. In addition, the adsorption transfer phenomenon of n-hexanoic acid and cyclohexane also occurs.

**Keywords:** shale oil; molecular dynamics; nanopores; graphene; quartz

中国页岩油储量大、分布广、开发潜力巨大<sup>[1-2]</sup>,  
技术可采资源量仅次于美国和俄罗斯,位居世界第  
三位<sup>[3]</sup>。随大庆GL页岩油的发现,页岩油赋存状态

与形式研究,页岩孔隙中吸附态与游离态页岩油定  
量评价等问题亟待解决。松辽盆地GL凹陷页岩油  
为典型的陆相页岩油,且资源潜力巨大<sup>[4]</sup>,页岩有机

收稿日期:2021-11-13。

第一作者简介:宋书伶(1996—),女,硕士,助理工程师,从事油气田开发理论与技术研究。地址:湖北省武汉市东西湖区中国石化石油机械股份有限公司三机分公司,邮政编码:430040。E-mail:1664788730@qq.com

基金项目:国家自然科学基金“致密油储层孔隙结构跨尺度多源融合及重构”(51774090)。

质类型主要为 I 型,青一段压力系数大于 1.20<sup>[5]</sup>,上覆地层压力大于 30 MPa<sup>[6]</sup>。根据青一段泥页岩样品核磁共振总孔径分布曲线可以看出研究区泥页岩样品孔径主要分布区间为 3~50 nm,孔径小于 10 nm 的微孔的孔隙体积占比较多<sup>[7]</sup>。黏土矿物演化程度高<sup>[8-9]</sup>,埋深超过 1 650 m 后,黏土矿物趋向稳定,转化过程中析出石英,脆性增大<sup>[5,10]</sup>,X 射线衍射岩石矿物含量实测结果显示青一段泥页岩含长英质成分一般为 55%~70%<sup>[11]</sup>。

由于常规物理实验难以实现页岩油藏在纳米尺度上的高温高压环境,无法从微观尺寸展示页岩油吸附机理,因此,页岩油赋存状态的研究需要借助微观数值模拟方法,例如分子动力学方法<sup>[7]</sup>和格子玻尔兹曼方法<sup>[12]</sup>。WANG 等<sup>[13-14]</sup>利用分子动力学方法模拟页岩油在石墨烯和石英孔隙中的吸附,得出页岩油在纳米孔隙中呈多层不均匀对称吸附,在孔隙尺度小于某一阈值时流体均为吸附态,且较重的烃流体更易吸附在壁面。吴春正等<sup>[15]</sup>分析了原油中沥青质、树脂、芳香烃及饱和烷烃在羟基化石英壁面的吸附,研究表明温度升高孔隙内吸附减少。郭蒙蒙<sup>[16]</sup>建立了正戊烷和白云石模型,在整个吸附过程中,范德华作用势起主要作用,白云石的吸附能力大于石英的吸附能力。TIAN 等<sup>[17]</sup>模拟了多组分页岩油在高岭石壁面和页岩油在干酪根内的溶胀及吸附规律,研究表明吸附能力由大到小依次为黏土矿物、有机质、石英,并且随着干酪根 O/C 比的升高,溶胀油量越低,页岩油吸附量越高。

作为有效勘探开发页岩油的第 3 个关键科学问题,赋存机理研究可以推测不同赋存状态(吸附、游离、溶解)所占比例,以及为其相互转化条件和定量表征方法提供理论基础<sup>[18]</sup>。目前对页岩油吸附的研究主要为单一的孔隙壁面组分,但实际储层中除有机质外还含有硅质、钙质等组分,为进一步接近真实储层情况,本研究同时考虑了有机质和硅质,利用分子动力学模拟方法研究了页岩油在孔隙中的赋存规律。

## 1 孔隙模型构建与模拟过程

### 1.1 孔隙模型构建

页岩油孔隙壁面有机质成分干酪根类型较多且结构复杂,为简便起见并提高计算效率,目前大多数

学者采用石墨烯对有机质结构进行近似代替<sup>[19-20]</sup>。为避免壁面与壁面之间影响,采用 6 层石墨烯作为有机质纳米狭缝的固体壁面,石墨烯层的层间距为 0.335 nm。建立 2.95 nm×2.56 nm×4.50 nm 的长方体盒子,盒子的  $x$ 、 $y$  方向的长度与壁面长度一致,盒子  $z$  方向的高度代表模拟模型的初始孔隙尺寸。模拟时取正辛烷( $C_8H_{18}$ )代表页岩油分子,为确保密度的合理性,页岩孔隙流体盒子内放置 145 个正辛烷分子。最后将代表分子流体的盒子与石墨烯模型结构进行组合既完成了微观尺度下页岩油在有机质壁面吸附特征研究所需分子结构模型的建立。石英壁面采用石英晶胞的(10 $\bar{1}0$ )切面,以同样的方法建立尺寸为 2.95 nm×3.24 nm×5.92 nm 的流体盒子,两侧壁面各加 1.5 nm 真空层, $z$  方向总厚度为 12.4 nm 的石英狭缝模型,初始模型如图 1、图 2 所示。

在研究石英孔隙中流体赋存规律时还考虑了壁面润湿性的影响,采用改变石英壁面羟基数量比例来改变润湿性的方法<sup>[21]</sup>。如图 3 所示构建了 4 种不同润湿性的石英表面模型。构建过程如下:首先选择  $\alpha$ - $SiO_2$  晶面作为石英壁面,体系表面为 78.56 nm×86.43 nm,然后对原始晶面进行不同程度的羟基化修饰,接着采用 AmorphousCell 模块构建“水滴”模型,最后将不同润湿性表面与“水滴”模型进行组合得到石英-水滴模型。经过平衡模拟验证羟基比例越高,石英壁面水润湿越强。

### 1.2 模拟过程

采用美国 Sandia(桑迪亚)国家实验室的模拟器 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively

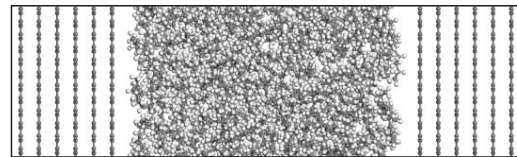


图 1 石墨烯正辛烷初始模型  
Fig. 1 Initial model of n-octane in graphene

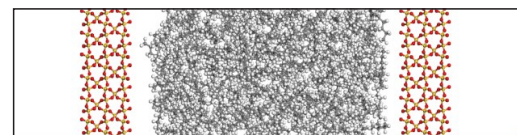


图 2 石英正辛烷初始模型  
Fig. 2 Initial model of n-octane in quartz

Parallel Simulator,大规模原子分子并行模拟器)进行页岩油吸附模拟<sup>[22]</sup>,可对系统使用不同的力场和边界条件,并对系统所有有着相互作用力的原子、分子做牛顿力学方程积分来达到更新粒子速度和位移的目的<sup>[23]</sup>。利用LAMMPS软件开展页岩油吸附模拟时,石墨烯壁面和页岩油分子采用OPLS-AA力场(全原子力场),石英壁面采用ClayFF力场,计算静电能采用PPPM算法,计算截距为1.2 nm,不同分子间力参数遵循Lorentz-Berthelot混合规则。首先采用共轭梯度法进行能量最小化更新原子位置使模型稳定,然后采用Nose-Hoover控温、控压方法进行NPT(常温常压)模拟,模拟温度为353 K,模拟压力为30.7 MPa。以时间步长0.5 fs共运行8 ns,采用最后2 ns每隔1 000步输出一个数据并做统计分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 赋存特征

分子动力学模拟直接得到的是各个原子的运动轨迹,因此,需要利用统计热力学方法将模拟结果转换为宏观物理量<sup>[23]</sup>。从孔隙壁面处每隔0.08 nm划分一个小层,取1 000个数据的平均值作为每小层的密度值,便得到正辛烷分子在孔隙中的密度分布情况(图4),模拟平衡后正辛烷分子在石英孔隙中密度呈不均匀分布,在靠近壁面处液-固相互作用较强导致密度波动幅度较大,越靠近孔隙中央波动幅度越平稳,整个孔隙中密度分布关于中心对称。从图4b可看出正辛烷分子在壁面处有明显的4个吸附层,每个吸附层的厚度均在0.4~0.5 nm,第一吸附层的密度

峰值为1.27 g/cm<sup>3</sup>与其他吸附层有较明显的分离现象,约为孔隙中央流体密度0.716 g/cm<sup>3</sup>的1.77倍,在石墨烯孔隙中数值达到2.98倍,因此,可以认为第一吸附层几乎以固体形式存在,开采难度较大。该模型中孔隙中央流体密度0.716 g/cm<sup>3</sup>与美国国家标准技术研究院(NIST)<sup>[24]</sup>公布的实验结果0.686 g/cm<sup>3</sup>误差为4.37%,验证了模拟结果的可靠性。以有效直径为5.5 nm石英孔隙为例,孔隙中存在4个吸附层,吸附态页岩油占体积比为64.71%。

固-液相互作用包括范德华力和静电力,这在力场表现形式上可以看出,由于力的作用导致在远离壁面的方向吸附现象逐渐减弱。在吸附层内烷烃分子的存在形式也具有一定特征,如图5所示在远离壁面方向按吸附层划分4个区域,分别为第一、二、三、四吸附层,在靠近壁面处的第一吸附层内烷烃分子的取向分布参数为-0.42,说明分子更倾向于平行于壁面,这与DO等研究结论一致<sup>[25]</sup>,越靠近孔隙中央吸附层的取向参数越趋近于0,说明靠近孔隙中央分子越自由分布。均方位移描述扩散能力,随远离壁面方向分子扩散能力逐渐增加并最终保持不变,并且分子在平行方向的扩散能力大于分子在垂直壁面

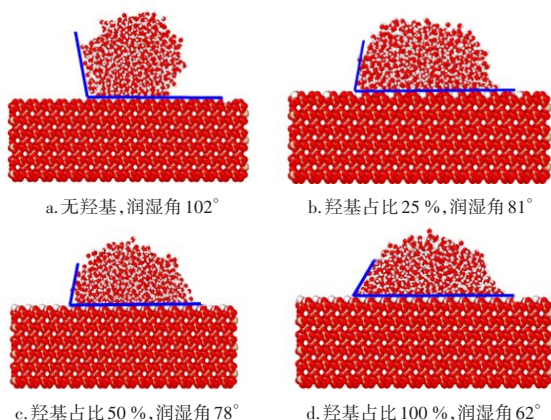


图3 不同羟基比例石英水润湿

Fig. 3 Quartz water wetting with different hydroxyl ratio

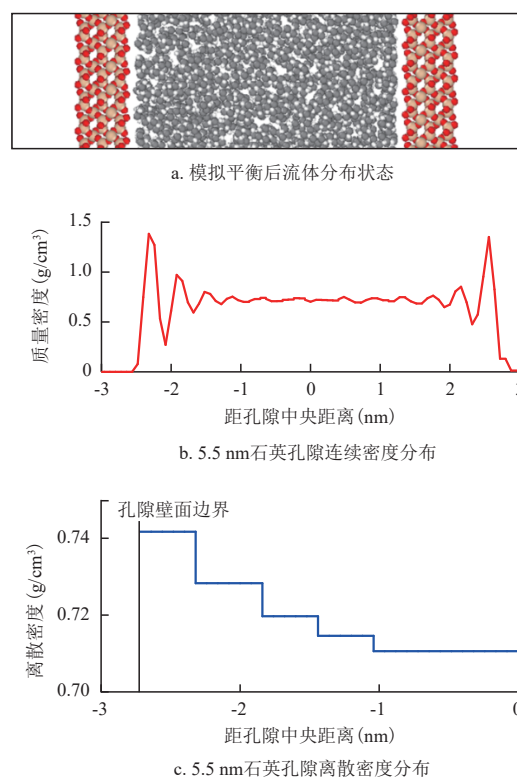


图4 密度分布

Fig. 4 Density distribution

方向的扩散能力,原因为烷烃分子在垂直于壁面方向的运动受到固-液相互作用力的约束。

## 2.2 影响因素分析

### 2.2.1 孔隙尺寸

图6为不同石墨烯孔隙尺寸下烷烃分子的密度分布。随着孔隙尺寸的增加,吸附层数逐渐增加,并且在达到稳定吸附层数前,已形成吸附层的密度峰值小于已形成吸附层和正在形成吸附层共存时的密度峰值(红线小于黑点)。随孔隙尺度的增大吸附层优先形成,表明在一定孔隙尺寸范围内只有吸附态页岩油存在,对于正辛烷分子最小孔隙直径为3.84 nm,这与王森<sup>[23]</sup>采用分子动力学计算得到的3.88 nm和WANG等<sup>[26-27]</sup>采用低压CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>气体吸附方法测得的游离油赋存的孔径下限可能为4 nm的结果基本一

致。在页岩油储层中小于3.84 nm孔隙所占有的储量为现有技术条件下无法采出的储量。

随石墨烯孔隙尺寸的进一步增加,除第一吸附层密度峰值逐渐增加然后趋于稳定,吸附层数也逐渐增加到5个明显吸附层和不明显的2~3个吸附层并保持稳定,吸附层厚度不随孔隙尺寸变化。如图7所示,当孔隙直径大于30 nm时,吸附层密度峰值没有明显变化,对比不同宽度的孔隙内第一吸附层的峰值密度发现30 nm孔隙内该数值(2.74 g/cm<sup>3</sup>)为体相流体密度(0.759 g/cm<sup>3</sup>)的3.61倍,再次说明页岩油在孔隙中有“类固层”存在。由于页岩储层中存在的孔隙尺寸和微裂缝尺寸会超出模拟范围50 nm,因此,可由模拟模型的质量密度分布预测出更大孔隙尺寸中第一吸附层的平均密度,此密度约为孔隙体相流体的1.78倍。

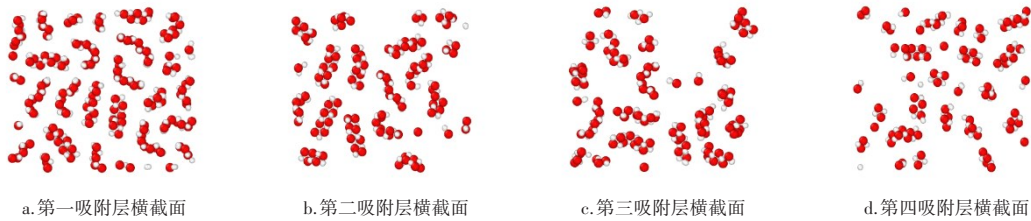


图5 吸附层横截面

Fig. 5 Adsorption layer cross section

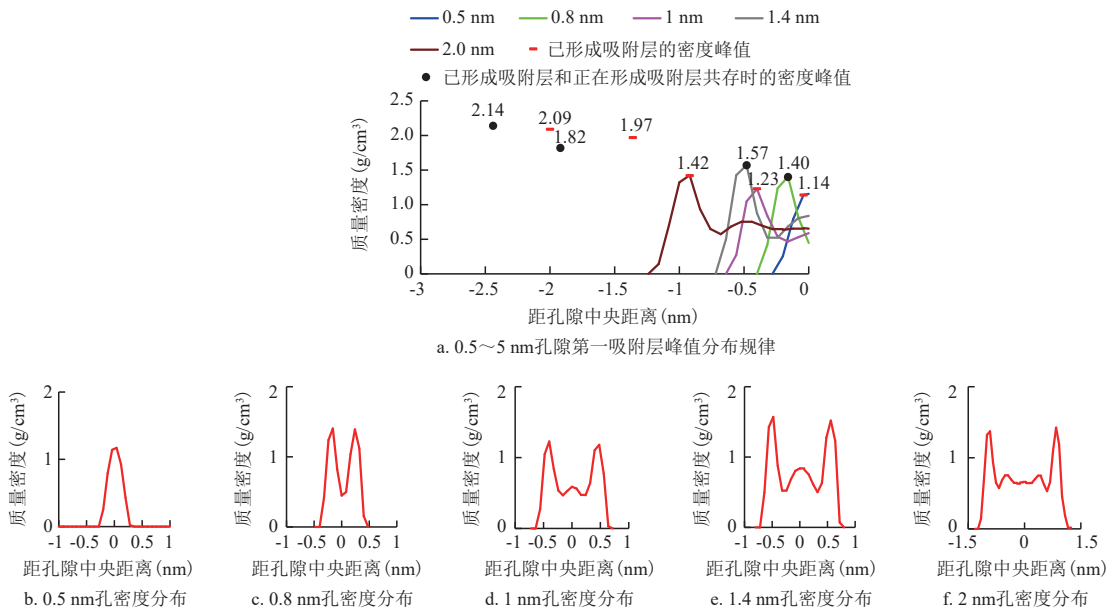


图6 0.5 ~ 5 nm 石墨烯孔隙尺寸中密度分布

Fig. 6 Distribution of density in pore size of 0.5 ~ 5 nm graphene

### 2.2.2 温度

模拟过程以353 K为基准温度,在同样压力条件下设计另外4个温度,如图8所示,在石英孔隙中随温度升高烷烃分子吸附峰值降低,第一吸附层密度峰值与体相流体的密度比由2.10:1降低到1.85:1,平均密度比由1.10:1降低到1.01:1。计算体系范德华能,当体系温度为323 K时范德华能为-401.87 kJ/mol,当温度上升到383 K范德华能为383 kJ/mol。如图9所示,温度上升体系范德华能降低导致烷烃分子在孔隙中扩散能力增强,分子解吸增加。矿场实施热力采油技术可有效提高最终采收率。

### 2.2.3 压力

模拟过程以30.7 MPa为基准压力,在相同温度条件下设计另外4个压力,如图10所示,在石英孔隙中,随着压力的升高,烷烃分子吸附峰值稍有升高但没有发生明显变化,第一吸附层密度峰值与体相流体的密度比保持在1.93:1,平均密度比保持在1.10:1。当体系压力为25.7 MPa时,范德华能为340.16 kJ/mol;当压力上升到35.7 MPa时,范德华能为-1136.21 kJ/mol。如图11所示,压力上升使得体系范德华能增加,从而导致烷烃分子在孔隙中扩散

能力减弱,分子解吸减少。在模拟条件下,正辛烷的饱和蒸气压为23.34 kPa,模拟压力远远大于饱和蒸气压,导致烷烃分子在纳米孔隙中发生毛管凝聚现象<sup>[28]</sup>,主要以液态形式存在的烷烃分子随压力变化的解吸现象并不明显。

### 2.2.4 页岩油组分

设置2种各类分子个数相同的分子组合:组合1为正戊烷(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)、正辛烷(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)、正十二烷(C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>);为避免碳链的影响,组合2选择主要组成原子个数相同的正辛烷(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)、支链辛烷3,3-二甲基己烷

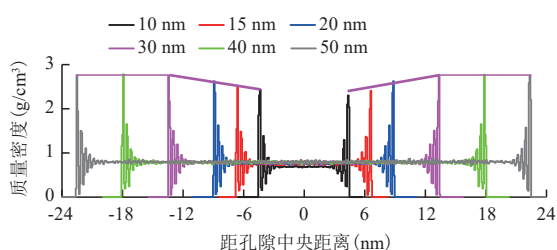


图7 10~50 nm不同石墨烯孔隙尺寸中密度分布  
Fig. 7 Density distribution of different graphene pore sizes in 10 ~ 50 nm

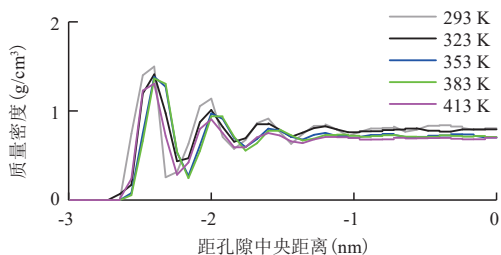


图8 不同温度下密度分布  
Fig. 8 Density distribution at different temperatures

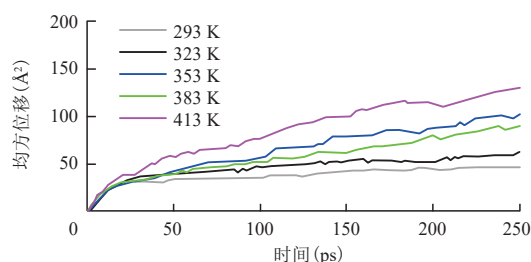


图9 不同温度下均方位移(MSD)规律  
Fig. 9 Mean square displacement (MSD) at different temperatures

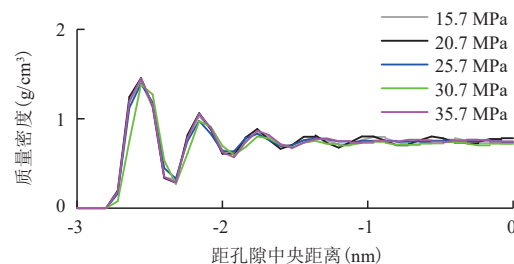


图10 不同压力下密度分布  
Fig. 10 Density distribution under different pressures

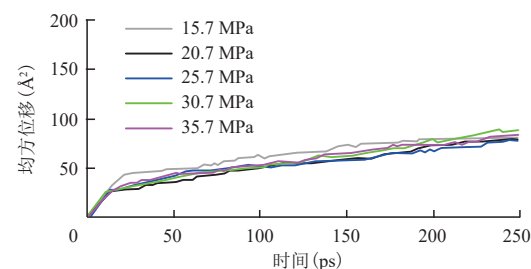


图11 不同压力下均方位移(MSD)规律  
Fig. 11 Mean square displacement (MSD) at different pressures

( $C_8H_{18}$ )、环烷烃 1,2-二甲基环己烷( $C_8H_{16}$ )、正己酸( $C_6H_{12}O_2$ )。在单石墨烯孔隙和石英孔隙中, $C_{12}H_{26}$ 在壁面处的吸附数量明显高于 $C_8H_{18}$ 和 $C_5H_{12}$ , $C_8H_{18}$ 的吸附密度大于 $C_5H_{12}$ 吸附密度。烷烃分子碳链越长越容易吸附在孔隙壁面,吸附层厚度仍均为0.4~0.5 nm,烷烃分子在吸附层更倾向于平行于壁面,说明页岩油在孔隙中吸附与分子链长无关而与分子宽度有关。另外 LIU<sup>[29]</sup>由沥青质与干酪根之间的PMF曲线得出沥青质的吸附厚度为0.5 nm也验证了本模型的猜测。

在石墨烯孔隙组合2中代表极性化合物的正己酸主要赋存于第一吸附层,支链辛烷主要吸附在第二吸附层,第二、第三吸附层主要以环己烷为主,正辛烷分子在各吸附层中都不占优势;在石英孔隙组合2中壁面附近第一、二、三吸附层中正己酸吸附分子个数明显高于其他3种,环己烷吸附个数高于支链烷烃,正辛烷主要吸附在第三、第四吸附层,可见极性化合物更易吸附在孔隙壁面。通过式(1)计算各模型“页岩油”与“孔隙壁”结合能表征液-固相互作用大小,石墨烯壁面与流体结合能:正己酸>环己烷>正十二烷>支链辛烷>正辛烷>正戊烷;石英壁面与流体结合能:正己酸>正十二烷>支链辛烷>正辛烷>环己烷>正戊烷,计算结果也表明碳链越长结合能越高,极性越强结合能越高。

$$E = [E_{\text{solid-liquid}} - (E_{\text{solid}} + E_{\text{liquid}})] / E_{\text{liquid}} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{solid-liquid}}$ 体系总能量; $E_{\text{solid}}$ 固体壁面的能量; $E_{\text{liquid}}$ 页岩油流体的能量。

如图12所示(曲线左侧为石英壁面,右侧为石墨烯壁面),在石墨烯和石英组合壁面孔隙中,第一吸附层 $C_{12}$ 明显吸附于石墨烯壁面,在石英壁面处 $C_8$ 吸附较多,两侧壁面均为 $C_8$ 大于 $C_5$ ,且石英壁面吸附 $C_8$ 、 $C_5$ 量大于石墨烯壁面。如图13所示(曲线左侧为石墨烯壁面,右侧为石英壁面),在组合2中,正己酸偏向于石墨烯壁面的第一吸附层,由于两壁面竞争吸附,在石英壁面处正己酸吸附不占优势而环己烷吸附量较明显,仍然表现为碳链越长、极性越高越易吸附。调研文献得页岩油中轻组分倾向于分布在游离体积中,而这种非均质密度分布影响着油田产出流体组成<sup>[30-31]</sup>。在孔隙中央的体相流体中轻质组分的运移受到壁面约束较小,因此,油田首先生产较轻流体,随着轻烃的消耗,重烃对产量的贡献越来越大。

## 2.2.5 润湿性

已经证明通过改变石英壁上羟基占比可改变润湿性,如图14所示,随着石英壁面亲水性的增加,烷烃分子在壁面处的吸附量逐渐减少,吸附峰值由 $1.38 \text{ g/cm}^3$ 减少到 $1.10 \text{ g/cm}^3$ ,体相流体密度 $0.695 \text{ g/cm}^3$ 基本保持不变。在页岩油储层中有机质含量的减少或石英亲水矿物的增加都会使页岩油吸附量减少。

如图15所示(曲线左侧为石墨烯壁面,右侧为石英壁面),在组合壁面中,随着石英壁面润湿程度的增加,石墨烯壁面与同尺度单石墨烯壁面相比吸附减少8.29%、11.86%、20.74%、16.59%,石英壁面与同尺度单石英壁面相比吸附增加-2.22%、1.85%、

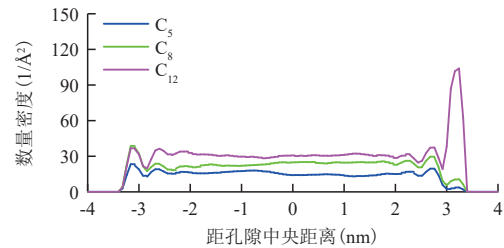


图12 不同碳链长度烷烃在组合壁面密度分布  
Fig. 12 Density distribution of alkanes with different carbon chain lengths on combined wall

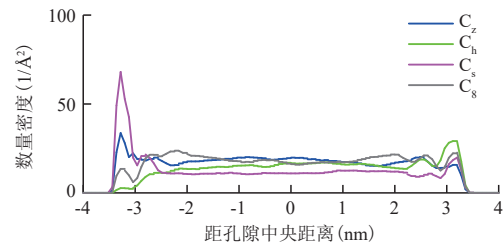


图13 不同极性烷烃在组合壁面密度分布  
Fig. 13 Density distribution of alkanes with different polarity on combined wall

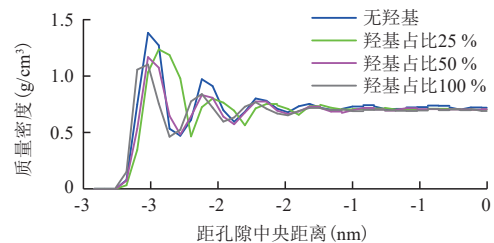


图14 不同润湿石英壁面烷烃密度分布  
Fig. 14 Alkane density distribution on different wetted quartz walls

11.625%、18.18%。两壁面互相影响且石英壁面润湿度越高烷烃分子越容易吸附,这与单石英壁面吸附规律相反。

在组合壁面中(左侧石墨烯壁面,右侧石英壁面)仍为 $C_{12}$ 明显吸附于石墨烯壁面第一吸附层, $C_8$ 吸附在石英壁面处,两侧壁面均为 $C_8$ 大于 $C_5$ ,随润湿度的增加 $C_{12}$ 在石英壁面处吸附量逐渐增多但仍低于石墨烯壁面。在组合2中变化较为明显如图16、图17所示随石英壁面润湿度增加,正己酸逐渐由石墨烯壁面吸附转移为石英壁面吸附且在两壁面吸附量最多,环己烷则逐渐由石英壁面吸附转移为石墨

烯壁面吸附。由计算得到结合能的值可以得知正己酸在无羟基石英壁面的结合能小于石墨烯壁面,但随羟基比例增加,正己酸在石英壁面的结合能逐渐增大且超过正己酸在石墨烯壁面的结合能。而环己烷由于正己酸和支链辛烷的竞争吸附逐渐在石英壁面解吸,吸附到结合能相差不多的石墨烯壁面。

### 3 结论

1) 正辛烷分子在石英孔隙中为不均匀对称分布,壁面附近存在较明显的4个吸附层,吸附层厚度与烷烃分子宽度相关,厚度均为0.4~0.5 nm,且在吸附层内分子更倾向于平行于壁面。

2) 孔隙中吸附层优先形成,在小于3.84 nm孔隙中只有吸附态页岩油存在,当孔隙直径大于30 nm时,吸附层密度峰值没有明显变化。

3) 压力对烷烃分子的吸附量几乎没有影响,温度越高烷烃分子在纳米有机质孔隙中的吸附态体积分数越小。

4) 石墨烯壁面与流体结合能:正己酸>环己烷>正十二烷>支链辛烷>正辛烷>正戊烷;石英壁面与流体结合能:正己酸>正十二烷>支链辛烷>正辛烷>环己烷>正戊烷。从模拟得到的流体分布结果看烷烃分子碳链越长、分子极性越高越容易吸附在孔隙壁面。

5) 石英壁面羟基占比增加,石英壁面亲水性增加,烷烃分子在壁面处的吸附量逐渐减少。

6) 在组合壁面中由于两壁面互相影响,石英壁面润湿度越高正辛烷分子越容易吸附,这与单石英壁面吸附规律相反。

7) 在组合壁面混合组分模型中,由于壁面与流体之间结合能的差异,出现正己酸逐渐由石墨烯壁面吸附转移为石英壁面吸附,环己烷则逐渐由石英壁面吸附转移为石墨烯壁面吸附的现象。

#### 参考文献

[1] 孙焕泉,蔡勋育,周德华,等.中国石化页岩油勘探实践与展望[J].中国石油勘探,2019,24(5):569-575.  
SUN Huanquan, CAI Xunyu, ZHOU Dehua, et al. Practice and prospect of Sinopec shale oil exploration[J]. China Petroleum Exploration, 2019, 24(5): 569-575.

[2] 袁凌荣,孔令辉,商建霞,等.乌石凹陷东区流沙港组成岩作用及次生孔隙发育特征[J].石油地质与工程,2020,34(6):33-37.  
YUAN Lingrong, KONG Linghui, SHANG Jianxia, et al.

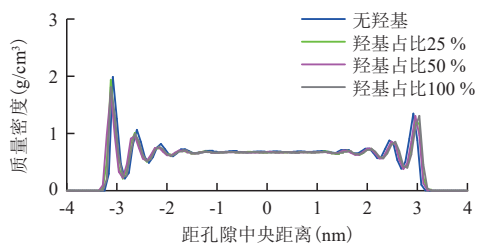


图15 不同润湿组合壁面烷烃密度分布  
Fig. 15 Alkane density distribution of different wetting combination wall

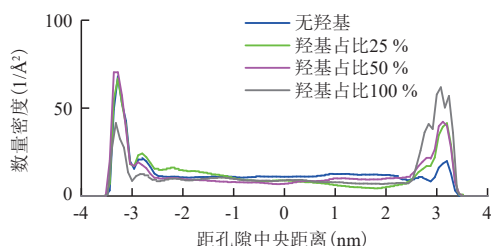


图16 不同润湿组合壁面正己酸密度分布  
Fig. 16 Density distribution of n-hexanoic acid on different wetting combinations

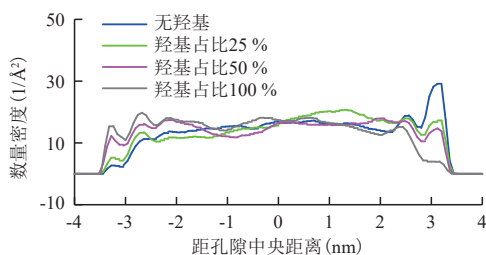


图17 不同润湿组合壁面环己烷密度分布  
Fig. 17 Density distribution of cyclohexane on different wetting combinations

- Diagenesis and secondary pore development characteristics of Liushagang formation in the east of Wushi sag[J]. *Petroleum Geology & Engineering*, 2020, 34(6): 33–37.
- [3] 杨雷, 金之钧. 全球页岩油发展及展望[J]. *中国石油勘探*, 2019, 24(5): 553–559.  
YANG Lei, JIN Zhijun. Global shale oil development and prospects[J]. *China Petroleum Exploration*, 2019, 24(5): 553–559.
- [4] 孙龙德. GL页岩油(代序)[J]. *大庆石油地质与开发*, 2020, 39(3): 1–7.  
SUN Longde. Gulong shale oil (Preface)[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2020, 39(3): 1–7.
- [5] 孙龙德, 刘合, 何文渊, 等. 大庆GL页岩油重大科学问题与研究路径探析[J]. *石油勘探与开发*, 2021, 48(3): 453–463.  
SUN Longde, LIU He, HE Wenyuan, et al. An analysis of major scientific problems and research paths of Gulong shale oil in Daqing Oilfield, NE China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2021, 48(3): 453–463.
- [6] 郑建东, 王春燕, 章华兵, 等. 松辽盆地古龙页岩油储层七性参数和富集层测井评价方法[J]. *大庆石油地质与开发*, 2021, 40(5): 87–97.  
ZHENG Jiandong, WANG Chunyan, ZHANG Huabing, et al. Logging evaluating method of seven property parameters and enriched layers for Gulong shale oil reservoir in Songliao Basin [J]. *Daqing Petroleum Geology and Development*, 2021, 40(5): 87–97.
- [7] 田善思. 页岩储层孔隙微观特征及页岩油赋存与可动性评价[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019.  
TIAN Shansi. Micro-pore characteristics of shale reservoirs and evaluation of shale oil occurrence and movability[D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2019.
- [8] 刘娜娜. 南川地区龙马溪组优质页岩段微观孔隙结构特征[J]. *石油地质与工程*, 2021, 35(4): 21–25.  
LIU Nana. Micro pore structure characteristics of high quality shale section of Longmaxi formation in Nanchuan area[J]. *Petroleum Geology & Engineering*, 2021, 35(4): 21–25.
- [9] 程垒明. 吉木萨尔凹陷页岩油水平井地质工程一体化三维压裂设计探索[J]. *石油地质与工程*, 2021, 35(2): 88–92.  
CHENG Leiming. Exploration of geological engineering integrated 3D fracturing design for horizontal wells in Jimsar shale oil reservoirs[J]. *Petroleum Geology & Engineering*, 2021, 35(2): 88–92.
- [10] 黄帅博. 焉耆盆地四十里城地区储层特征及孔隙演化[J]. *石油地质与工程*, 2020, 34(2): 28–32.  
HUANG Shuaibo. Reservoir characteristics and pore evolution in Sishilicheng area of Yanqi basin[J]. *Petroleum Geology & Engineering*, 2020, 34(2): 28–32.
- [11] 柳波, 吕延防, 冉清昌, 等. 松辽盆地北部青山口组页岩油形成地质条件及勘探潜力[J]. *石油与天然气地质*, 2014, 35(2): 280–285.  
LIU Bo, LU Yanfang, RAN Qingchang, et al. Geological conditions and exploration potential of shale oil in Qingshankou Formation, Northern Songliao Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2014, 35(2): 280–285.
- [12] 李向哲. 页岩气在变截面纳米孔道中的流动机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.  
LI Xiangzhe. Lattice Boltzmann simulations about shale gas flow in contracting nanochannels[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [13] WANG S, JAVADPOUR F, FENG Q H. Molecular dynamics simulations of oil transport through inorganic nanopores in shale [J]. *Fuel*, 2016, 171: 74–86.
- [14] WANG S, FENG Q H, JAVADPOUR F, et al. Oil adsorption in shale nanopores and its effect on recoverable oil-in-place[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 147: 9–24.
- [15] 吴春正, 薛海涛, 卢双舫, 等. 页岩油在纳米级狭缝中吸附特征的分子动力学模拟[J]. *地质科技情报*, 2018, 37(3): 202–209.  
WU Chunzheng, XUE Haitao, LU Shuangfang, et al. Molecular dynamics simulation of adsorption characteristics of shale oil in nanoscale slits[J]. *Bulletin Geological Science and Technology*, 2018, 37(3): 202–209.
- [16] 郭蒙蒙. 致密油吸附和流动特征的分子模拟研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.  
GUO Mengmeng. A molecular simulation study on adsorption and flow characteristics of tight oil[D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2018.
- [17] TIAN S S, XUE H T, LU S F, et al. Molecular simulation of oil mixture adsorption character in shale system[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(9): 6198–6209.
- [18] 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.
- [19] AMBROSER R J, HARTMAN R C, DIAZ-CAMPOS M, et al. Shale gas-in-place calculations part I: New pore-scale considerations[J]. *SPE Journal*, 2012, 17(1): 219–229.
- [20] MOSHER K, HE J J, LIU Y Y, et al. Molecular simulation of methane adsorption in micro- and mesoporous carbons with applications to coal and gas shale systems[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 109: 36–44.
- [21] 焦红岩, 董明哲, 刘仲伟, 等. 水环境下甲烷在不同润湿性石英表面吸附行为的分子动力学模拟[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 38(5): 178–183.  
JIAO Hongyan, DONG Mingzhe, LIU Zhongwei, et al. Molecular dynamics simulation of methane adsorption with presence of water on different wettability quartz surface[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2014, 38(5): 178–183.
- [22] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19.
- [23] 王森. 页岩油微尺度流动机理研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.  
WANG Sen. Microscale flow mechanisms of oil in shale[D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2016.

(下转第51页)

- 化特征及其古气候意义[J]. 沉积学报, 1997, 15(1): 66-71.
- WANG Suiji, HUANG Xingzheng, SUI Jincai, et al. Evolutional characteristics and their paleoclimate significance of trace elements in the Hetaoyuan Formation, Biyang Depression[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(1): 66-71.
- [27] 宋明水. 东营凹陷南斜坡沙四段沉积环境的地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2005, 25(1): 67-73.
- SONG Mingshui. Sedimentary environment geochemistry in the shasi section of southern ramp, Dongying Depression[J]. Mineralogy and Petrology, 2005, 25(1): 67-73.
- [28] LIU B, SONG Y, ZHU K, et al. Mineralogy and element geochemistry of salinized lacustrine organic-rich shale in the Middle Permian Santanghu Basin: Implications for paleoenvironment, provenance, tectonic setting and shale oil potential[J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 120: 104569.
- [29] 张建国, 姜在兴, 刘立安, 等. 渤海湾盆地沾化凹陷沙河街组三段下亚段细粒沉积岩岩相特征与沉积演化[J]. 石油学报, 2021, 42(3): 293-306.
- ZHANG Jianguo, JIANG Zaixing, LIU Lian, et al. Lithofacies and depositional evolution of fine-grained sedimentary rocks in the lower submember of the Member 3 of Shahejie Formation in Zhanhua sag, Bohai Bay Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(3): 293-306.
- [30] 逢淑伊, 操应长, 梁超. 渤海湾盆地东营凹陷沙四上亚段—沙三下亚段岩相特征及沉积环境——以樊页1井为例[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(4): 799-809.
- PANG Shuyi, CAO Yingchang, LIANG Chao. Lithofacies characteristics and sedimentary environment of Es<sup>4u</sup> and Es<sup>3l</sup>: A case study of Well FY1 in Dongying sag, Bohai Bay Basin[J]. Oil&Gas Geology, 2019, 40(4): 799-809.
- [31] 魏巍, Thomas J. Algeo, 陆永潮, 等. 古盐度指标与渤海湾盆地古近系海侵事件初探[J]. 沉积学报, 2021, 39(3): 571-592.
- WEI Wei, Thomas J. Algeo, LU Yongchao, et al. Paleosalinity Proxies and Marine Incursions into the Paleogene Bohai Bay Basin Lake System, Northeastern China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2021, 39(3): 571-592.
- [32] RICHMAN R, MULLEN M J, PETRE J E, et al. A practical use of shale petrophysics for stimulation design optimization: all shale plays are not clones of the Barnett Shale[C]// Paper SPE-115258-MS presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA, September 2008.
- [33] 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.
- [34] KANG Y S, SHANG C J, ZHOU H, et al. Mineralogical brittleness index as a function of weighting brittle minerals—from laboratory tests to case study[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 77: 103278.
- [35] 王茂林, 程鹏, 田辉, 等. 页岩油储层评价指标体系[J]. 地球化学, 2017, 46(2): 178-190.
- WANG Maolin, CHEN Peng, TIAN Hui, et al. Evaluation index system of shale oil reservoirs[J]. Geochimica, 2017, 46(2): 178-190.

(编辑 李青)

(上接第38页)

- [24] National Institute of Standards and Technology. Thermophysical properties of fluid systems[EB/OL]. (2011-09-28)[2021-10-08]. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [25] DO D D, DO H D. Adsorption of flexible n-alkane on graphitized thermal carbon black: analysis of adsorption isotherm by means of GCMC simulation[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(7): 1977-1986.
- [26] WANG M, YANG J X, WANG Z W, et al. Nanometer-scale pore characteristics of lacustrine shale, Songliao Basin, NE China[J]. PLoS ONE, 2015, 10(8): e0135252.
- [27] 王民, 马睿, 李进步, 等. 济阳坳陷古近系沙河街组湖相页岩油赋存机理[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(4): 789-802.
- WANG Min, MA Rui, LI Jinbu, et al. Occurrence mechanism of lacustrine shale oil in the Paleogene Shahejie Formation of Jiyang Depression, Bohai Bay Basin, China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(4): 789-802.
- [28] CUI X N, YANG E L, SONG K P, et al. Phase equilibrium of hydrocarbons confined in nanopores from a modified Peng-Robinson equation of state[C]// Paper SPE-191547-MS presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA, September 2018.
- [29] YANG Y F, Liu J, Yao J, et al. Adsorption behaviors of shale oil in kerogen slit by molecular simulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387 (C): DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124054>.
- [30] FREEMAN C M, MORIDIS G J, MICHAEL G E, et al. Measurement, modeling, and diagnostics of flowing gas composition changes in shale gas wells[C]// Paper SPE-153391-MS presented at the SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Mexico City, Mexico, April 2012.
- [31] TINNI A, SONDERGELD C H, RAI C S. Hydrocarbon storage mechanism in shale reservoirs and impact on hydrocarbon production[C]// Paper URTEC-2697659-MS presented at the SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference, Austin, Texas, USA, July 2017.

(编辑 顾丽媛)