

引用格式:张玉鹏, 彭勃, 陈晓倩, 等. 高岭石纳米限域下页岩油赋存与流动机制的分子动力学研究[J]. 油气藏评价与开发, 2026, 16(2): 363-373.
ZHANG Yupeng, PENG Bo, CHEN Xiaoqian, et al. Molecular dynamics study on occurrence and flow mechanisms of shale oil under kaolinite nanoconfinement[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2026, 16(2): 363-373.
DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2025391

高岭石纳米限域下页岩油赋存与流动机制的分子动力学研究

张玉鹏¹, 彭勃^{1,2}, 陈晓倩¹, 王泽滕¹, 王瑞琪¹, 孙宁静¹, 程凯¹, 孙盈盈³

(1. 中国石油大学(北京), 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249; 3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100089)

摘要:厘清页岩油在黏土矿物纳米孔隙中的微观赋存状态与流动迁移特征,对提升非常规油藏开发效率具有重要意义。针对页岩储层中广泛存在的高岭石矿物及其界面效应,采用分子动力学模拟方法构建晶间纳米缝隙模型,模拟研究烷烃类页岩油组分在高岭石纳米孔中的赋存形态与动力学行为。研究设置不同孔径(1~8 nm)、储层温度(335.15~435.15 K)、地层压力(15~50 MPa)和驱替力大小工况,系统分析孔径、温度、压力、驱替作用等多影响因素对页岩油分子密度分布、扩散性能和界面滑移行为的影响,揭示孔隙结构、温度、压力、驱替作用下页岩油在高岭石孔隙内的演化机制。模型结果显示:高岭石纳米孔径增大促使页岩油分子在孔隙中心区域由吸附态向游离态转变,吸附层厚度与单位面积吸附量同步升高,在靠近孔壁区域形成“类固层”结构。温度升高增强分子热运动,减弱分子与孔壁之间的作用能,扩散系数提升超3倍,表明热采可有效提升页岩油的流动性。压力升高强化液-固相互作用与分子聚集趋势,分子运动受限,导致体系整体扩散能力下降约30%。在驱替作用下,页岩油呈现明显的边界滑移特征,滑移长度和平均流速随驱替力增强显著增加,揭示出驱替力可有效突破纳米限域对分子运动的限制,增强宏观流动响应。尽管流动状态变化显著,但孔壁处吸附层结构整体保持稳定,体现出黏土表面对分子层具有较强的稳定吸附能力,揭示了高岭石纳米孔隙中页岩油分子的典型赋存-运移协同机制,明确了不同热力驱动条件下分子结构与输运参数的变化规律,为黏土孔隙中的吸附控制、扩散受限与滑移渗流研究提供了分子尺度理论支撑。研究成果可为页岩油热采、驱替等提高采收率技术方案的优化提供模型基础和关键微观参数依据。

关键词:高岭石; 纳米孔隙; 页岩油; 分子动力学模拟; 吸附能力; 流动规律

中图分类号:TE311

文献标识码:A

Molecular dynamics study on occurrence and flow mechanisms of shale oil under kaolinite nanoconfinement

ZHANG Yupeng¹, PENG Bo^{1,2}, CHEN Xiaoqian¹, WANG Zeteng¹, WANG Ruiqi¹, SUN Ningjing¹, CHENG Kai¹, SUN Yingying³

(1. China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100089, China)

Abstract: To improve the development efficiency of unconventional reservoirs, it is essential to clarify the microscopic occurrence states and flow migration characteristics of shale oil in clay mineral nanopores. Focusing on the widely distributed kaolinite in shale reservoirs and its interfacial effects, an intercrystalline nanoslit model was constructed through simulations of molecular dynamics (MD) to investigate the occurrence forms and dynamic behaviors of alkane components of shale oil in kaolinite nanopores. Simulations were conducted under different pore sizes (1-8 nm), reservoir temperatures (335.15-435.15 K), formation pressures (15-50 MPa), and driving forces. The influences of pore structure, temperature, pressure, and driving force on the density distribution, diffusion performance, and interfacial slip behavior of shale oil molecules were systematically analyzed, revealing the evolution mechanisms of shale oil in kaolinite pores under these

收稿日期:2025-09-17。

第一作者简介:张玉鹏(1999—),男,在读博士研究生,主要从事页岩油赋存特征与流动迁移机理研究、二氧化碳地质封存与利用技术及油气田化学工程方面的研究。地址:北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京),邮政编码:102249。E-mail: yupeng_zhang2023@163.com

通信作者简介:彭勃(1969—),男,教授,博士研究生导师,主要研究方向为油气田化学与工程、碳捕获与封存技术、石油石化污染物控制与处理、物理化学等研究工作。地址:北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京),邮政编码:102249。E-mail: cbpeng@cup.edu.cn

基金项目:国家级重大专项“中国油气行业CCUS产业化发展战略研究”(CAS20200415);省部级科技重大专项“典型地区二氧化碳封存潜力主控参数处理”(2023080);北京市科技重大专项“二氧化碳捕集与驱油技术研发”(Z191100004619002);国家能源集团重大科研项目“榆林化工百万吨级CCUS不同地质条件选址及关键技术研究”(GJNY-22-24);中国石油天然气集团有限公司—中国石油大学(北京)战略合作科技专项“准噶尔盆地玛湖中下组合和吉木萨尔陆相页岩油高效勘探开发理论及关键技术研究”(ZLZX2020-01-08)。

effects. The results showed that increasing kaolinite nanopore size promoted the transition of shale oil molecules in the pore center from adsorbed to free states. The thickness of the adsorption layer increased simultaneously with the adsorption amount per unit area, forming a quasi-solid layer near the pore surface. Elevated temperature enhanced molecular thermal motion, weakened the interaction energy between molecules and the pore surface, and increased the diffusion coefficient by more than 3 times, indicating that thermal recovery could effectively improve shale oil mobility. Increased pressure strengthened liquid-solid interactions and molecular aggregation, restricting molecular motion and reducing the system's overall diffusion capacity by approximately 30%. Under driving forces, shale oil exhibited pronounced interfacial slip, with slip length and average flow velocity increasing significantly with driving force, demonstrating that driving forces could effectively break through the limitations of nanoconfinement on molecular motion and enhance macroscopic flow response. Despite significant changes in flow states, the adsorption layer near the pore surface remained generally stable, reflecting the strong and stable adsorption capacity of clay surfaces for molecular layers. This study reveals the typical occurrence-migration synergistic mechanism of shale oil molecules in kaolinite nanopores and clarifies the variation patterns of molecular structure and transport parameters under different thermal and driving conditions. These insights provide molecular-scale theoretical support for the study of adsorption-controlled, diffusion-limited, and slip-dominated transport flow in clay pores and supply key microscopic parameters and model framework for optimizing thermal recovery and displacement strategies to enhance shale oil recovery.

Keywords: kaolinite; nanopores; shale oil; molecular dynamics simulation; adsorption capacity; flow pattern

在全球能源需求持续增长和常规石油资源日益枯竭的背景下,化石能源在世界能源供给体系中不可或缺^[1-2]。近年来,页岩油逐渐成为应对能源危机的重要资源与战略选择^[3]。页岩油以纳米级孔隙为主要赋存空间,孔隙结构复杂且组成多样,赋存与流动行为表现出显著特殊性,直接影响高效开发^[4-7]。因此,揭示纳米限域条件下页岩油的赋存与流动机制已成为研究热点。页岩储层孔隙结构复杂、非均质性强,既包含有机质(如干酪根),也包含无机矿物(如石英、黏土矿物等),孔隙类型多样,包括有机孔、晶间孔、粒间孔及次生溶蚀孔等^[8-9]。其中黏土矿物作为主要组分,种类繁多、性质各异,其在影响页岩油赋存状态与流动性方面的作用尚未全面揭示^[10]。明确黏土矿物对页岩油赋存与流动行为的影响,对于高效开采页岩油资源具有重要意义。

近年来,页岩油在纳米孔隙中的赋存与流动研究取得进展,主要依赖于图像分析、岩石物理表征、地球化学实验、渗流实验、数值模拟和分子动力学模拟等多种技术^[11-13]。图像分析和显微表征揭示了页岩油存在吸附态与游离态2种赋存形式^[14-15]。溶胀与吸附实验表明黏土矿物对页岩油具有明显吸附能力,平均吸附量介于19.56~25.67 mg/g^[16]。随着页岩油赋存与流动机制研究的不断深入,实验技术手段已可探测储层孔隙结构、流体赋存状态及可动性,但在分子尺度、吸附层演化及流体-固体分子间作用机制等方面仍存在直接观测困难。分子动力学模拟方法基于分子力学与经典动力学原理,可追踪粒子运动轨迹并精确表征界面作用,已成为研究纳米限域流体行为的重要手段^[17-18]。分子动力学模拟研究发现:正辛烷在石墨烯和石英纳米孔隙中更容易吸附在润湿度较低的壁面^[16,19];纳米级有机质狭缝与二氧化硅矿物狭缝中的吸附对比发现石墨烯的吸附能力是石英的1.31倍^[20];滑移长度和有效黏度可以有效表征纳米孔隙

中烷烃的流动行为^[21];石英和石墨烯等理想刚性壁面体系的分子模拟可揭示孔径、润湿性与外力对吸附、扩散和滑移的调控规律^[22-23]。然而,对于页岩储层中普遍存在的自生黏土矿物——高岭石,其复杂表面结构、电荷分布、极性官能团对页岩油分子赋存与流动的影响仍缺乏系统研究。

结合高岭石的结构特性实验与理论研究成果^[14,16],采用分子动力学模拟方法,系统分析了高岭石纳米孔隙中页岩油的赋存状态与流动行为,重点分析了孔径、温度、压力及驱替作用等多因素对分子行为的调控作用。研究旨在填补高岭石孔隙特征-多场因素-分子行为之间的关联机理空白,为揭示纳米效应对页岩油赋存和流动的调控规律提供理论依据,为页岩油高效开发提供新思路与参考。

1 模型的建立与模拟方法

模拟过程基于美国Sandia(桑迪亚)国家实验室开发的LAMMPS(大规模原子分子并行模拟器)^[24],所用力场为验证可靠性的OPLS(优化液体模拟势能函数)通用力场。相关研究表明,该力场在小分子烷烃热力学性质及界面行为模拟中具有良好表现^[25-26],可准确描述纳米限域下烷烃与无机壁面之间的相互作用。

1.1 模型的建立

页岩无机质黏土矿物成分繁多且结构复杂,难以从微观尺度对其结构进行准确解析。为模拟页岩中典型黏土矿物孔隙结构,研究选用国际普遍使用的高岭石构建双层晶间狭缝模型^[20-21],并对其采用clayFF力场进行模拟。模型的初始结构由Packmol和Moltemplate程序生成^[27-28],沿z方向(001)晶面切割构建单壁面结构,添加

0.1 nm 真空层,沿 x,y,z 方向分别进行 $12 \times 6 \times 2$ 超胞扩展,形成单层盒子,尺寸为 $12.35 \text{ nm} \times 5.36 \text{ nm} \times 1.28 \text{ nm}$ 。下壁面结构通过旋转 180° 后与上壁面组合,构建对称型孔隙体系。为确保壁面厚度大于力场截断半径,设置不同孔径(1、2、4、6、8 nm),其中,6 nm 模型用于后续温度、压力与驱替力影响分析(图1)。页岩油选取正癸烷分子,参考美国 NIST 标准数据库确定正癸烷密度,并依据孔隙体积计算分子数量,构建页岩油体系。

1.2 模拟过程

模拟体系首先通过共轭梯度法进行能量最小化,获得稳定构型。使用 Nosé-Hoover 温度耦合方法^[26]控制体系温度,时间步长设定为 1 fs。周期性边界条件作用于 x,y,z 三个方向。非键势能由范德华作用和静电相互作用进行描述:范德华作用采用 12-6 型 Lennard-Jones 势,截断半径设为 1.4 nm,静电相互作用通过 PPPM(在分子动力学里高效计算长程库仑相互作用的方法)。

$$U = U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Coul}$$

$$= 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

式中: U 为粒子 i 和粒子 j 之间的总势能,单位 kcal/mol; $U_{LJ}(r_{ij})$ 为粒子 i 和粒子 j 之间的范德华相互作用势能,单位 kcal/mol; r_{ij} 为 i 和粒子 j 之间的实际距离,单位 nm; ϵ_0 表示真空介电常数; U_{Coul} 为粒子 i 和粒子 j 之间的静电相互作用势能,单位 kcal/mol; ϵ_{ij} 为粒子 i 和粒子 j 之间的势阱深度,表示两粒子间相互作用势能的最小值,单位 kcal/mol; σ_{ij} 为当两粒子间势能为零时间距,代表粒子间的有效直径,单位 nm; q_i 和 q_j 分别表示位点 i 与位点 j 的电荷,均以 e 为单位表示。

页岩油体系与窄缝体系通过 Lorentz-Berthelot 混合规则计算,其中,相互作用距离参数与能量参数由下式确定:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3)$$

式中: ϵ_i 和 ϵ_j 分别为位点 i 和位点 j 的“自参数”,单位 kcal/mol; σ_i 和 σ_j 分别为位点 i 和位点 j 的“自参数”,单位 nm。

体系经 NVT 正则系综弛豫平衡后开始采集数据^[29-31],在 LAMMPS 模拟器上进行模拟,模拟总时间为 15 ns,数据采集窗口为 5 ns,采样间隔 1 ps。模拟流体的

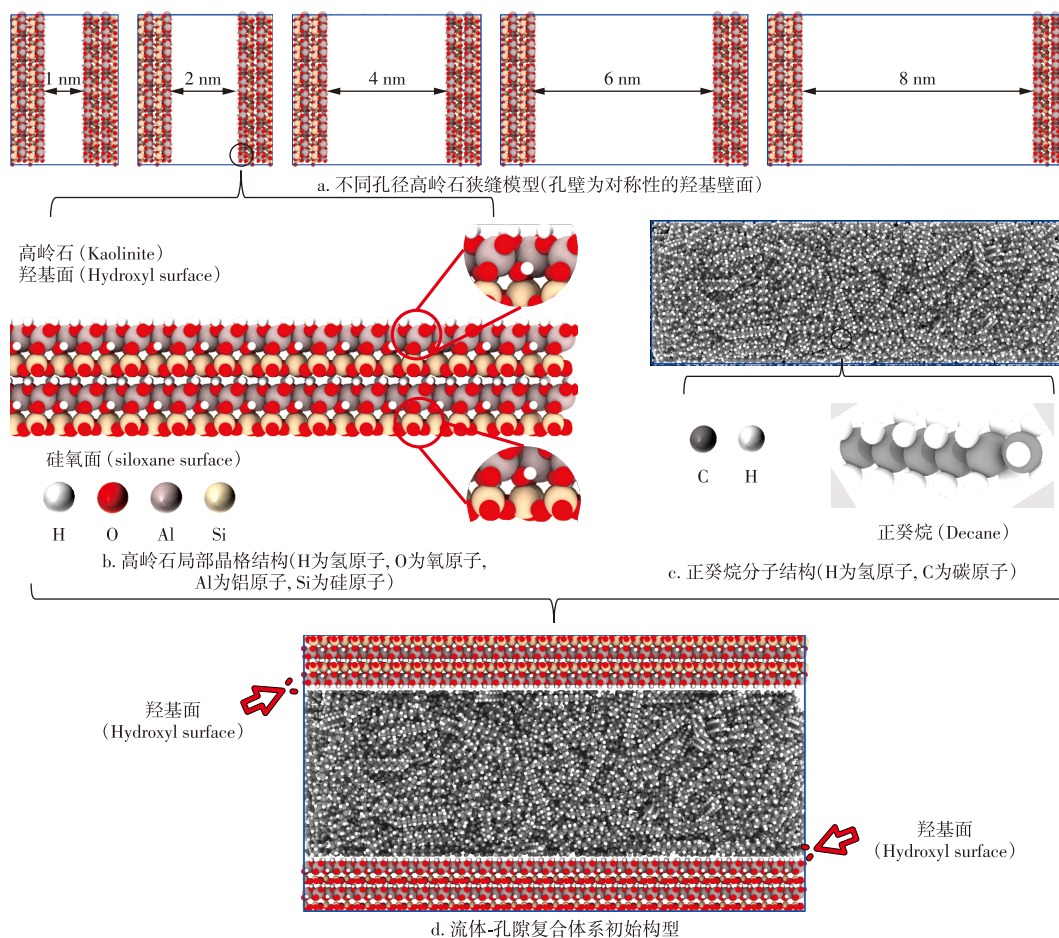


图1 不同模拟构型示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of different simulation configurations

流动行为时,对模型内构成正癸烷($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$)的每一个拟原子施加一个 x 方向的外力(表1)。模拟外部驱动力,该驱动力的大小参考了已有研究中在石英窄缝中辛烷流动研究中对辛烷分子施加外力的设定,确保模拟条件具备合理性与可比性^[21]。设置驱动力可以更好地模拟流体在实际开发中因外部扰动能(如注热、气体驱替等)引起的流动行为,模拟得到的数据,采用VMD软件后处理^[32]。

表1 高岭石与正癸烷力场参数

Table 1 Force field parameters for kaolinite and $n\text{-decane}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)

类别	原子	连接方式	Q/e	$\epsilon/(\text{kcal/mol})$	σ/nm
高岭石	Al	-Al-	1.575	$1.329\ 8\times 10^{-6}$	0.427 13
	Si	-Si-	2.100	$1.840\ 5\times 10^{-6}$	0.330 20
	O	-O-	-1.050	0.155 40	0.316 55
	O	-OH	-0.950	0.155 40	0.316 55
	H	-OH	0.425	0	0
正癸烷	C	$\text{CH}_3\text{-}$	-0.180	0.066 00	0.350 00
	C	$\text{-CH}_2\text{-}$	-0.120	0.066 00	0.350 00
	H	H-C	0.060	0.026 29	0.250 00

注: Q 为电荷,单位 e ; ϵ 为能量参数,单位 kcal/mol ; σ 为2个原子的范德华半径之和,单位 nm 。

1.3 模拟参数分析

1.3.1 密度分布

计算高岭石窄缝中烷烃的密度分布时,将 z 方向划分为厚度为0.05 nm的单元格,统计局部质量密度为:

$$\rho_{\text{mass}}(z) = \frac{\sum M_i}{A\Delta z N_A} \quad (4)$$

式中: $\rho_{\text{mass}}(z)$ 为局部质量密度,单位 mg/nm^3 ; M_i 为粒子的摩尔质量,单位 g/mol ; A 为模型的横截面积,单位 nm^2 ; Δz 为单元格厚度,单位 nm ; N_A 为阿伏伽德罗常数。

单位面积吸附量计算公式为:

$$C_{\text{adsorption}} = \frac{1}{S} \int_{z_1}^{z_2} \rho(z) dz \quad (5)$$

式中: $C_{\text{adsorption}}$ 为单位面积吸附质量,单位 mg/nm^2 ; S 为壁面面积,单位 nm^2 ; z_1 和 z_2 为吸附层起止位置,单位 nm ; d 为微分; z 为壁面法向距离,单位 nm 。

1.3.2 相互作用能

页岩油与壁面之间的相互作用可以直观地反映页岩油的吸附能力,相互作用能的计算公式为^[33]:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - E_{\text{fluid}} - E_{\text{wall}} \quad (6)$$

式中: $E_{\text{interaction}}$ 为相互作用能,单位 kJ/mol ; E_{total} 为壁面和原油系统的能量,单位 kJ/mol ; E_{fluid} 为仅含流体时的体系能量,单位 kJ/mol ; E_{wall} 为仅含壁面时的体系能量,单位 kJ/mol 。

1.3.3 径向分布函数

径向分布函数用于刻画特定原子对之间的空间分布概率,研究统计高岭石壁面-OH与正癸烷中- CH_3/C 之间的径向分布函数:

$$g(r) = \frac{N(r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho} \quad (7)$$

式中: $g(r)$ 为径向分布函数,描述粒子在距离 r 附近的概率密度; $N(r + \Delta r)$ 为距离在 r 与 $r + \Delta r$ 范围内的粒子平均数目, r 为距离参考粒子的径向距离,单位 nm ; Δr 为壳层厚度,即径向间隔,单位 nm ; ρ 为整体系统的密度,单位 nm^{-3} 。

1.3.4 均方位移

通过计算分子重心在模拟时间内的位移均值,评估其运动能力。 S_{MSD} 和扩散系数的公式如下:

$$S_{\text{MSD}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (8)$$

根据Einstein关系,分子扩散系数 D 为:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\partial}{\partial t} (S_{\text{MSD}}) \quad (9)$$

式中: S_{MSD} 为均方位移,描述粒子平均运动能力的度量,单位 nm^2 ; n 为参与统计的粒子数目; $r_i(t)$ 为第 i 个粒子在时间 t 时刻的位置矢量,单位 nm ; $r_i(0)$ 为第 i 个粒子在初始时刻的位置矢量; D 为扩散系数,单位 m^2/s ; t 为时间,单位 10^{-9} s 。

1.3.5 速度分布曲线

将纳米孔隙划分为多个微元,提取速度剖面并用拟合公式描述流速分布:

$$v(z) = ax^2 + bx + c \quad (10)$$

式中: a 为二次多项式的系数,控制曲线“弯曲程度/曲率”(抛物线开口大小与方向); b 为一次多项式的系数,控制曲线整体的“倾斜”; c 为当 z 为0时的速度,即峰值速度,单位 m/s 。 x 为空间位置坐标,通常是孔壁法向距离(从壁面到孔中心的距离),单位 nm 。

1.3.6 滑移长度和黏度

在壁面处取速度剖面的切线,把这条切线向壁面外侧(或内侧)延长,直到速度外推到0的位置;从壁面到这个“外推零速点”的距离就是滑移长度,计算公式为:

$$L_s = -\frac{v(z_{\text{surf}})}{(dv/dz)_{z_{\text{surf}}}} \quad (11)$$

式中: L_s 为滑移长度,单位 nm ; v 为速度,单位 nm/s ; z_{surf} 为固体壁面的位置。

经典 Poiseuille 方程可以用来描述 2 个高岭石壁面 (宽度为 w) 内不可压缩层状流体的稳态速度剖面。有效黏度与视黏度公式分别为:

$$\eta_{\text{eff}} = -nF/2a \quad (12)$$

$$\eta_{\text{app}} = \frac{1}{1 + 6L_s/d} \eta_{\text{eff}} \quad (13)$$

式中: η_{eff} 为有效黏度, 单位 $\text{mPa}\cdot\text{s}$; n 为孔隙中组成分子的粒子数; F 为流体处于稳态流动, 每摩尔粒子所受的黏性阻力与外加驱动力大小相等方向相反, 且与流动方向相反, 单位 $\text{Kcal}/(\text{mol}\cdot\text{nm})$; η_{app} 为视黏度, 单位 $\text{mPa}\cdot\text{s}$; d 为高岭石窄缝尺寸, 单位 nm 。

1.4 力场验证

选取正癸烷 ($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$) 为代表组分, 在 300~450 K 的温度条件下, 开展体相正癸烷的密度与黏度模拟, 验证所采用力场参数与分子模型的可靠性。将图 2 模拟值与 NIST 数据库中对应的实验数据进行对比, 其中, 密度模拟值与实验值高度吻合, 最大偏差不超过 2.5%, 黏度在整体趋势上与实验结果一致, 偏差在允许范围内, 这说明研究中所采用的分子模型与力场参数能够准确刻画目标体系在不同热力条件下的物性行为, 可为后续纳米孔隙中页岩油赋存与流动模拟提供可靠模型参数依据。

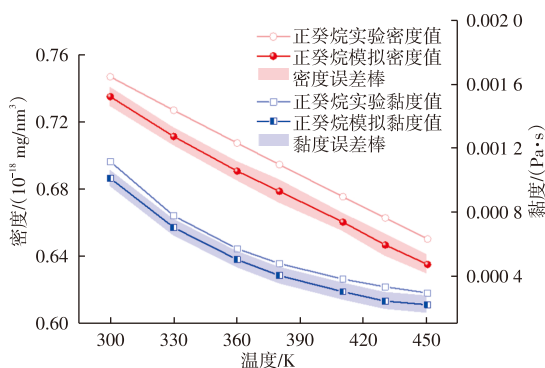


图2 OPLS 力场下正癸烷在不同温度 (300~450 K) 下密度与黏度的模拟值与实验值对比

Fig. 2 Comparison of simulated and experimental density and viscosity of n -decane under OPLS force field at different temperatures (300~450 K)

2 页岩油在不同影响因素下的微观赋存特征

2.1 页岩油微观赋存特征

高岭石纳米孔隙中页岩油的赋存状态随孔径、温度和压力等物理条件变化显著。图 3 显示了不同工况下正癸烷的质量密度分布曲线, 图 4 为对应的密度云图分布, 表 2 则汇总了吸附层厚度和单位面积吸附量的变化情况。

在孔径为 1~8 nm 时, 系统中出现明显的吸附-游离双态分布, 吸附层数量与厚度均显著增加, 外层密度峰值从 $1.13\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^3$ 增至 $1.51\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^3$, 为体相密度 ($0.658\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^3$) 的 2.294 倍, 表明形成“类固层”高密结构。页岩油吸附层密度随孔径增大而变化的趋势与前人针对其他无机矿物孔隙的分子模拟结果相一致^[34-35]。单位面积吸附量随孔径从 $0.384\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^2$ 提升至 $1.243\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^2$ (表 2)。温度升高时 (图 3b、图 4b), 分子热运动增强, 吸附能力下降。外层密度峰值由 $1.72\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^3$ 降至 $1.39\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^3$, 对应单位面积吸附量由 $1.305\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^2$ 降至 $1.194\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^2$ (表 2)。尽管多层吸附结构仍存在, 但吸附层密度减弱, 说明温度上升促使页岩油从壁面解吸向孔隙中心迁移。在不同压力条件下 (图 3c、图 4c), 系统密度分布形态整体稳定。外层密度峰值由 $1.61\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^3$ 升至 $1.73\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^3$, 单位面积吸附量略有增加, 介于 $(1.251\sim 1.307)\times 10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^2$ (表 2), 显示压力可增强液-固作用, 但其对吸附层结构的敏感性弱于孔径和温度^[36]。

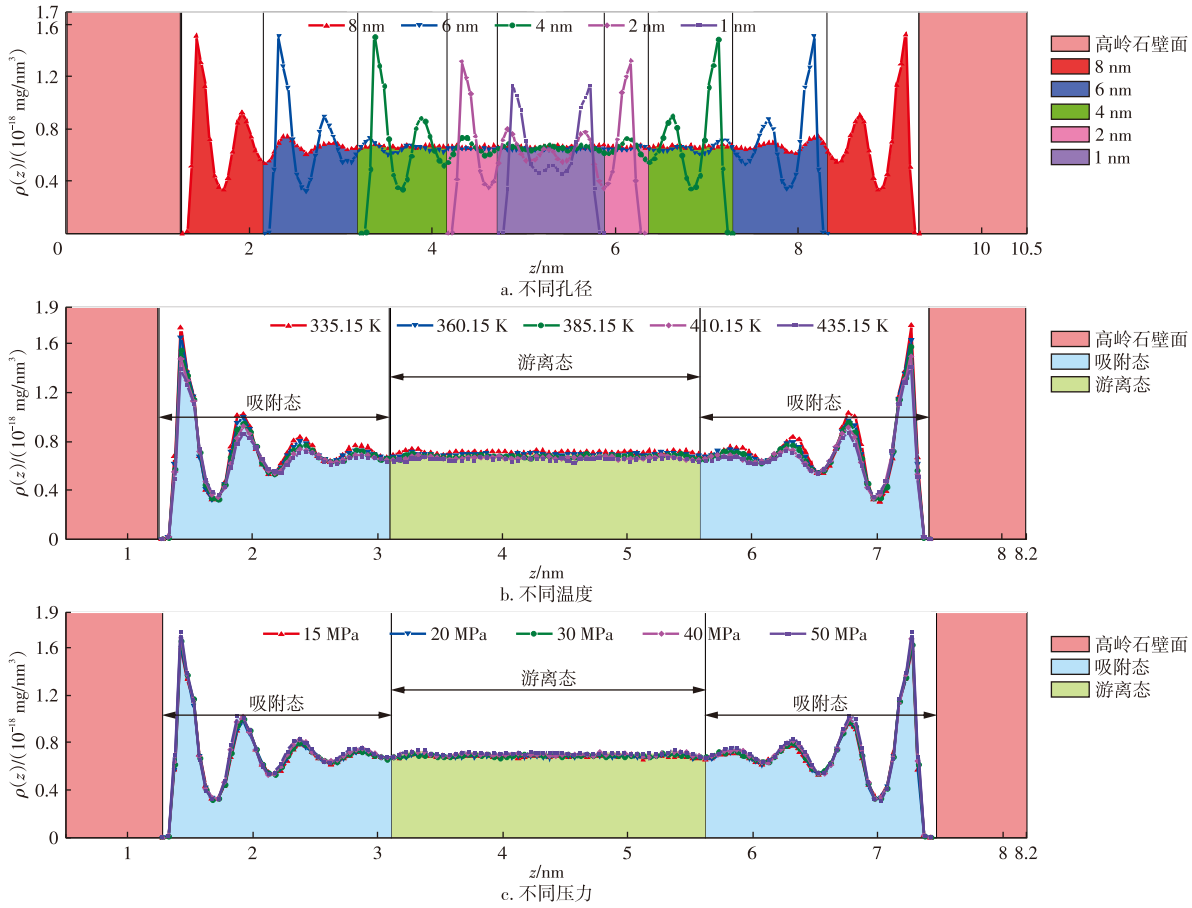
2.2 页岩油微观赋存机理

图 5 显示了不同孔径、温度和压力条件下页岩油分子与高岭石壁面之间的相互作用能 ($E_{\text{interaction}}$) 及分子内聚能 (E_{fluid}) 的变化趋势。随着孔径由 1 nm 增至 8 nm (图 5a), $E_{\text{interaction}}$ 值先减小后趋于稳定, 从 $-4\ 937.66 \text{ kJ}/\text{mol}$ 下降至 $-6\ 137.80 \text{ kJ}/\text{mol}$, 说明页岩油分子与壁面之间的相互作用增强后达到饱和。与此同时, E_{fluid} 由 $-2\ 471.53 \text{ kJ}/\text{mol}$ 大

表 2 不同条件下高岭石壁面对正癸烷的吸附能力

Table 2 Adsorption capacity of kaolinite surfaces for n -decane under different conditions

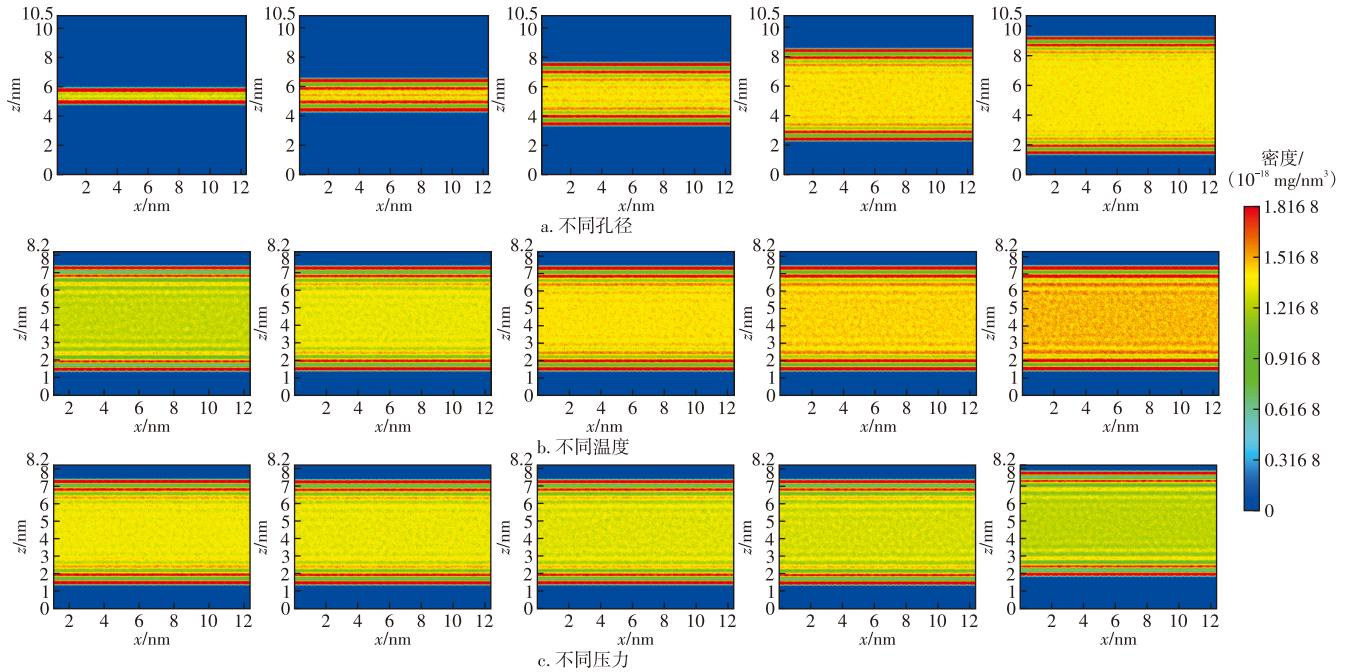
不同孔径			不同温度			不同压力		
孔径/nm	吸附层厚度/nm	单位面积吸附量/ ($10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^2$)	温度/K	吸附层厚度/nm	单位面积吸附量/ ($10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^2$)	压力/MPa	吸附层厚度/nm	单位面积吸附量/ ($10^{-18} \text{ mg}/\text{nm}^2$)
1	0.58	0.384	335.15	1.85	1.305	15	1.82	1.251
2	1.09	0.721	360.15	1.85	1.276	20	1.82	1.258
4	1.85	1.186	385.15	1.85	1.248	30	1.82	1.274
6	1.86	1.193	410.15	1.85	1.221	40	1.82	1.289
8	1.89	1.243	435.15	1.85	1.194	50	1.82	1.307



注: $\rho(z)$ 为z方向局部质量密度,单位 10^{-18} mg/nm³;z为沿z方向的距离,单位nm。

图3 高岭石纳米孔隙中正癸烷质量密度分布曲线合密度云图分布

Fig. 3 Mass density distribution curves and density contour plots of n-decane in kaolinite nanopores



注:z为z方向的长度,单位nm;x为沿x方向的距离,单位nm。

图4 不同条件下烷烃的密度云图分布

Fig. 4 Density contour plots of alkanes under different conditions

幅下降至-45 045.36 kJ/mol,表明体系中页岩油分子的聚集能力显著增强,吸附态比例下降,游离态比例提升,吸附层数

增加,展现出多层吸附的赋存状态。当温度升高(图5b), $E_{interaction}$ 从-6 868.95 kJ/mol 上升至-5 834.16 kJ/mol,显示

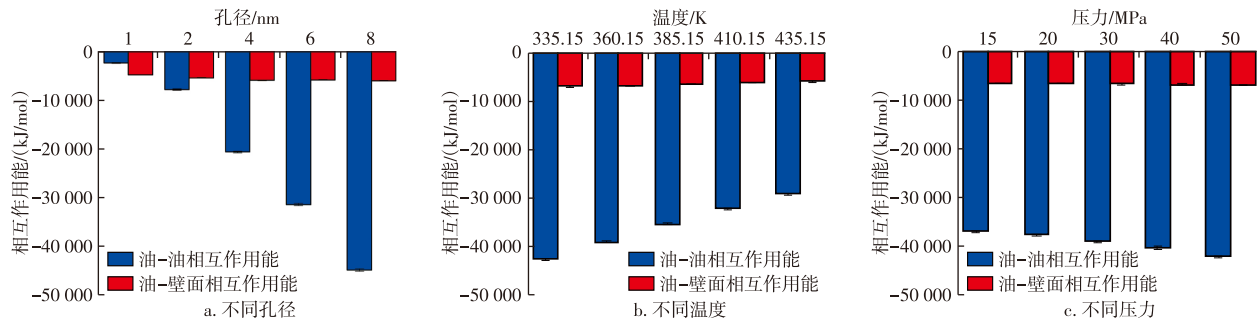


图5 不同条件下正癸烷分子间及其与高岭石壁面间的相互作用能变化

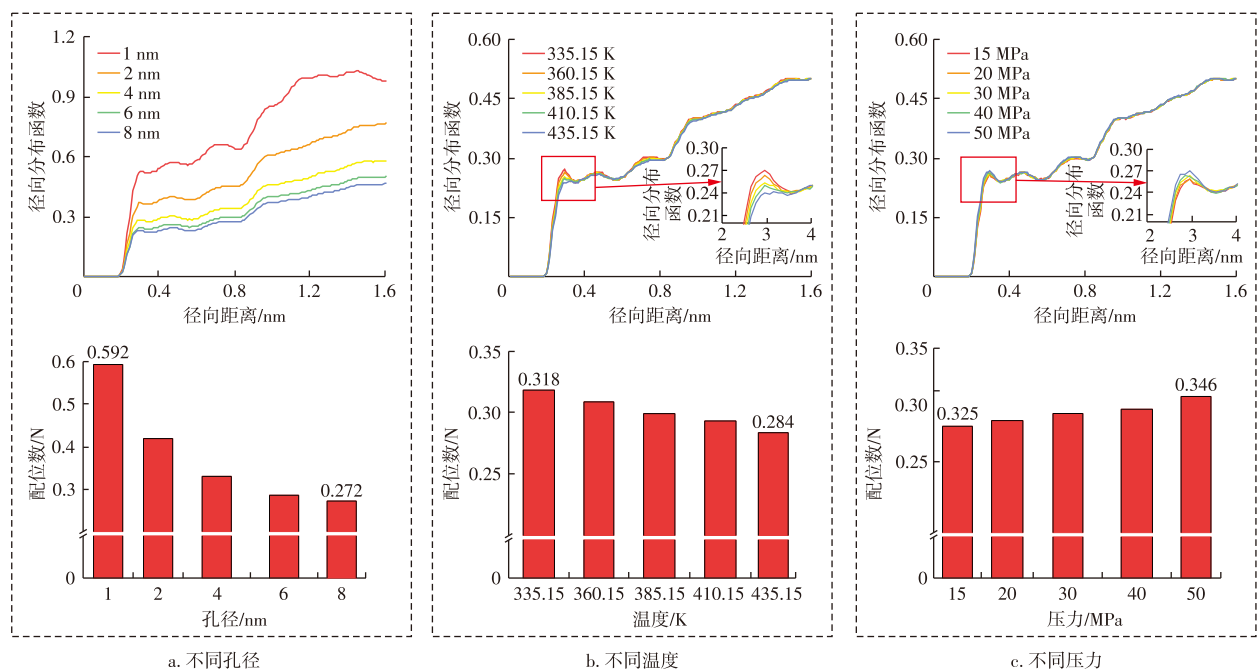
Fig. 5 Variations in interaction energy between n-decane molecules and between n-decane and kaolinite surfaces under different conditions

油分子与壁面之间的吸附作用被热运动削弱。 E_{fluid} 由-43 055.87 kJ/mol升至-29 250.55 kJ/mol,表明分子聚集性下降,系统整体呈现更分散、更易流动的状态,验证了热采条件下页岩油脱附能力增强的微观机制。在压力升高的情况下(图5c), $E_{interaction}$ 略微下降(-6 410.09 kJ/mol到-6 832.43 kJ/mol),说明外部压力有助于增强油-壁面相互作用; E_{fluid} 由-37 218.39 kJ/mol降低至-42 473.03 kJ/mol,表明页岩油分子在压缩驱动下更易发生聚集,赋存状态趋于稳定但流动性降低。

图6展示了高岭石壁面-OH基团与正癸烷中-CH₃/C原子之间的径向分布函数(RDF)及配位数的变化。随着孔径增大(图6a),RDF峰值减弱,配位数由0.592降至0.272,反映出壁面-OH与油分子之间的空间关联程度降低,吸附程度减弱;在温度升高时(图6b),RDF峰值逐渐

降低,配位数由0.318下降至0.284,显示热运动削弱了吸附亲和力;在压力增加条件下(图6c),RDF峰值增强,配位数由0.325升至0.346,说明压力促使油分子向孔壁靠近,强化吸附能力。孔径增大会促使赋存形态从吸附主导转向游离堆积,温度升高有助于赋存解离和流动性提升,而压力则增强了吸附与聚集,表现出较强的“压缩吸附”特征。

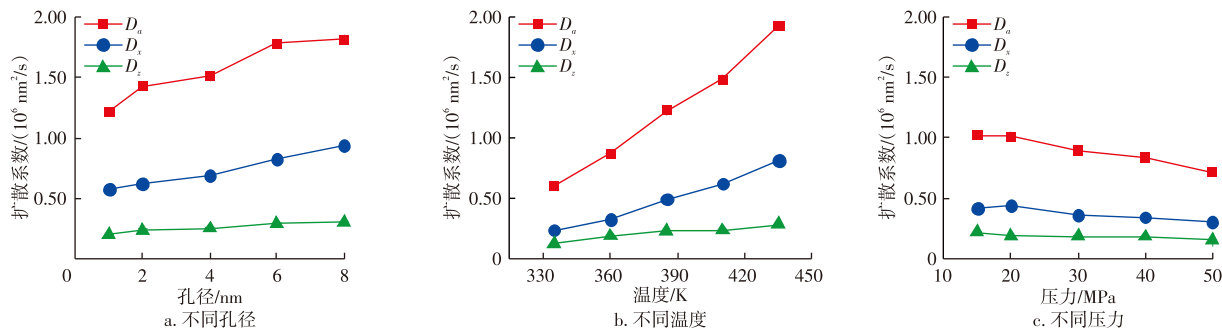
图7展示了不同条件下页岩油在高岭石纳米孔隙内的分子扩散系数在不同方向上的变化。总体扩散系数由 $1.22 \times 10^6 \text{ nm}^2/\text{s}$ 增至 $1.82 \times 10^6 \text{ nm}^2/\text{s}$,提升约1.49倍,反映孔径扩大消弱了限域效应(图7a),增强分子迁移自由度,3个方向扩散规律为 $D_a > D_x > D_z$,表明孔壁对z方向的限制最强,表现出明显的各向异性特征。温度升高同样促进扩散(图7b),当温度从335.15 K升至435.15 K,总体



注:径向分布函数描述高岭石壁面-OH与正癸烷中-CH₃/C之间的空间分布关系;配位数表示OH基团周围-CH₃/C原子的平均数,反映分子间的亲和力。

图6 正癸烷分子与高岭石壁面-OH基团之间的径向分布函数与配位数分析

Fig. 6 Radial distribution function and coordination number analysis between n-decane molecules and -OH groups on kaolinite surfaces under different conditions



注: D_a 为总体扩散系数; D_x 、 D_z 分别为沿 x 、 z 方向的扩散系数;孔壁对 z 方向扩散具有显著抑制效应。

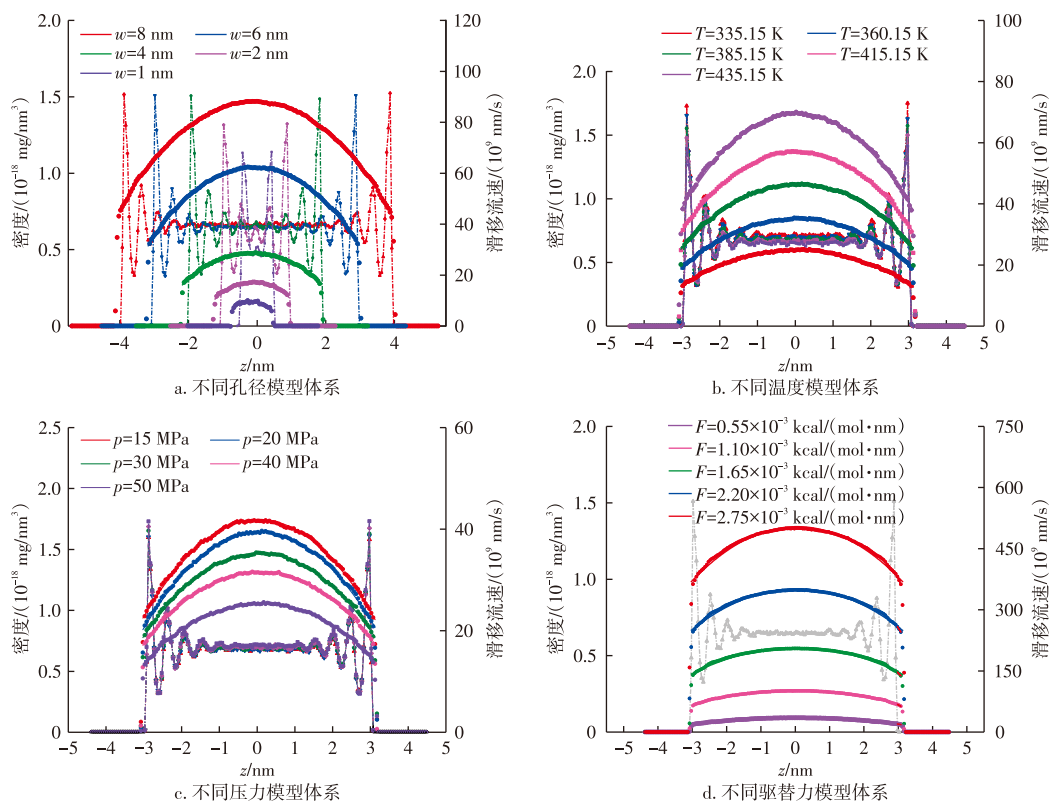
图7 不同条件下页岩油分子在高岭石纳米孔隙中的扩散系数变化

Fig. 7 Variations in diffusion coefficient of shale oil molecules in kaolinite nanopores under different conditions

扩散系数值从 $0.608 \times 10^6 \text{ nm}^2/\text{s}$ 提升至 $1.930 \times 10^6 \text{ nm}^2/\text{s}$, 提升3.18倍。升温增强分子热运动并削弱壁面吸附,显著提高扩散效率,验证了热采在微观尺度改善可动性的有效性。压力作用则相反(图7c),当压力由15 MPa升至50 MPa时,总体扩散系数由 $1.02 \times 10^6 \text{ nm}^2/\text{s}$ 下降至 $0.712 \times 10^6 \text{ nm}^2/\text{s}$,下降幅度约为30%,较高压力增强分子与壁面之间的相互作用,导致局部吸附和聚集,从而限制整体扩散能力。总体而言,孔径与温度对扩散具有促进作用,而压力通过抑制分子运动发挥负面影响,体现了热力学条件对纳米限域扩散行为的显著调控效应。

3 受限空间内页岩油流动规律

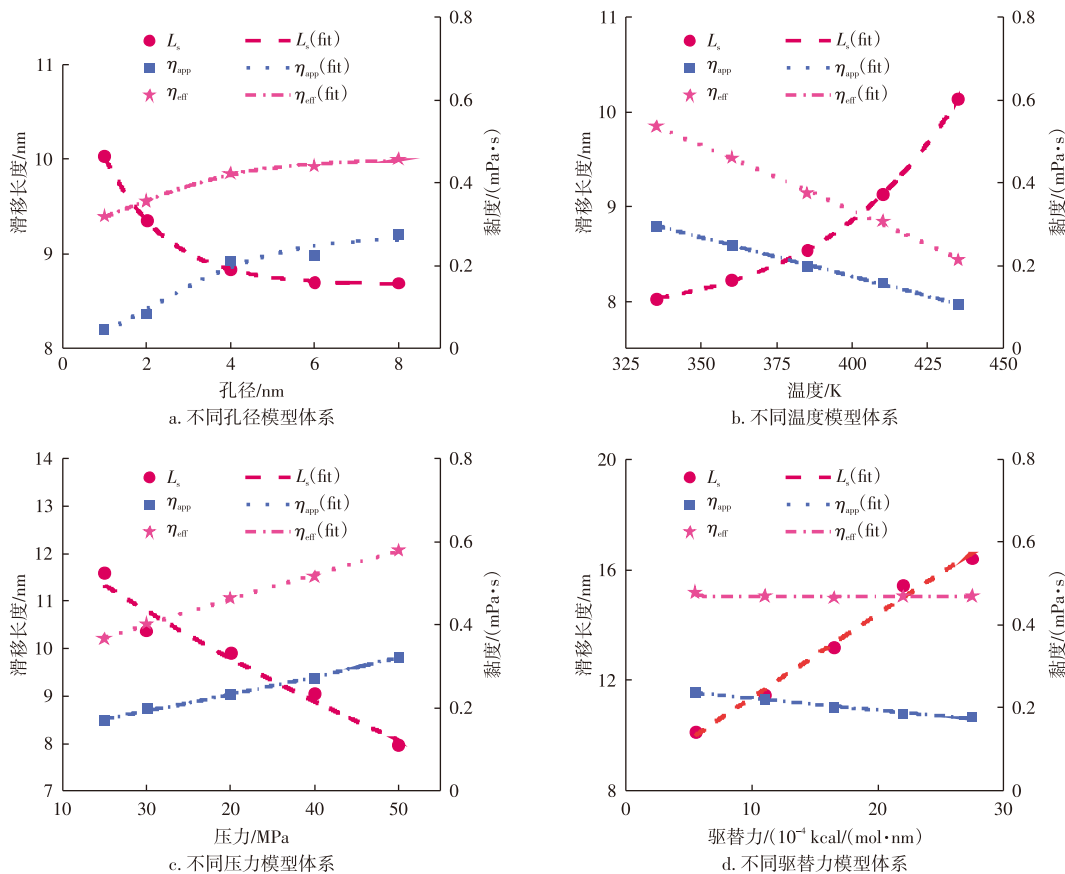
页岩油在高岭石纳米孔隙中的流动规律受孔径、温度、压力及外力驱动等多因素控制(图8、图9)。页岩油的流动速度随着孔径增大呈现显著提升趋势,孔径从1 nm增至8 nm时,滑移流速从 $17.72 \times 10^9 \text{ nm/s}$ 增至 $41.92 \times 10^9 \text{ nm/s}$ 。较大孔径削弱了分子与孔壁的作用力,降低流动阻力,增强了分子运动自由度和流动效率(图8a)。温度升高同样显著促进流动(图8b),升温增强分子热运动,削弱壁面吸附,促进分子脱附与迁移,从而提



注: ω 为孔径,单位nm; T 为温度,单位K; p 为压力,单位MPa; F 为驱动力,单位 $\text{kcal}/(\text{mol} \cdot \text{nm})$; z 为 z 方向的长度,单位nm。

图8 不同体系下高岭石纳米孔内烷烃的速度曲线

Fig. 8 Velocity profiles of alkanes in kaolinite nanopores under different systems



注: L_s 为滑移长度, 单位 nm; η_{app} 为视黏度, 单位 mPa·s; η_{eff} 为有效黏度, 单位 mPa·s; $L_s(fit)$ 为滑移长度拟合; $\eta_{app}(fit)$ 为视黏度拟合; $\eta_{eff}(fit)$ 为有效黏度拟合。

图9 不同体系下高岭石纳米孔内烷烃的滑移长度、视黏度、有效黏度

Fig. 9 Slip length, apparent viscosity, and effective viscosity of alkanes in kaolinite nanopores under different systems

升整体流动性,在 335.15 K 至 435.15 K 时滑移流速增幅约 2.8 倍,从 10.87×10^9 nm/s 提升至 30.15×10^9 nm/s。验证了热采技术在微观尺度的有效性。相比之下,压力升高则表现出抑制效应(图 8c),当压力从 15 MPa 增至 50 MPa 时,滑移流速从 17.72×10^9 nm/s 下降至 10.60×10^9 nm/s,下降幅度显著。高压环境强化了分子间及分子与壁面的吸附与作用,增加局部束缚,从而降低流体流动能力。外力驱动的作用尤为突出(图 8d),随着驱替力增大,滑移流速最高提升约 2.8 倍,表明驱替力可有效克服界面滑移阻力,显著提高流动效率,但对分子吸附状态影响有限。

研究进一步揭示了不同条件下的滑移长度、有效黏度和视黏度特征,结果表明:孔径增大使滑移长度由 1.013 nm 减少至 0.869 nm(图 9a),说明孔隙尺寸越小非达西流动效应越强,页岩油流动能力越小;温度升高导致流体的有效黏度下降(图 9b);压力升高则使有效黏度增加(图 9c),表明压力增强了流体的黏滞性并抑制流动;驱替力变化对黏度影响不大,但能显著增加滑移长度(图 9d),进一步证明外力可有效改善纳米限域下的流动性能。

综上所述,页岩油在纳米孔隙中的流动行为表现为:

孔径增大、温度升高和外力驱动均有利于提高流动性,而高压则增强分子作用并限制流动。该规律揭示了多物理条件对流动的耦合作用机制,为热采与驱替等提高采收率方法的微观机制提供了理论依据。

图 10 直观展示了高岭石纳米孔隙中页岩油赋存与流动机制的多因素影响特征,揭示了孔径、温度、压力与驱替力对油-壁相互作用及微观行为的调控路径。四类因素均通过改变油-壁面作用能与分子排布方式,进而影响页岩油的吸附状态与流动能力。其中,孔径作为结构性因素,决定了油-壁接触面积和分子排列空间;温度与压力作为热力学因素,分别增强分子热运动或致密分布,从而调节界面相互作用;驱替力则作为外在动力因素,通过强制流动改变滑移与扩散特征。四者共同作用于油-壁面,协同调控吸附层结构、扩散性能与滑移行为,构成页岩油在纳米孔隙中赋存-运移演化机制的核心机制(图 10a)。基于模拟结果,图 10b 进一步总结了多因素条件下页岩油吸附与流动的耦合演化过程,为认识纳米限域体系中的流动机理提供了系统框架。

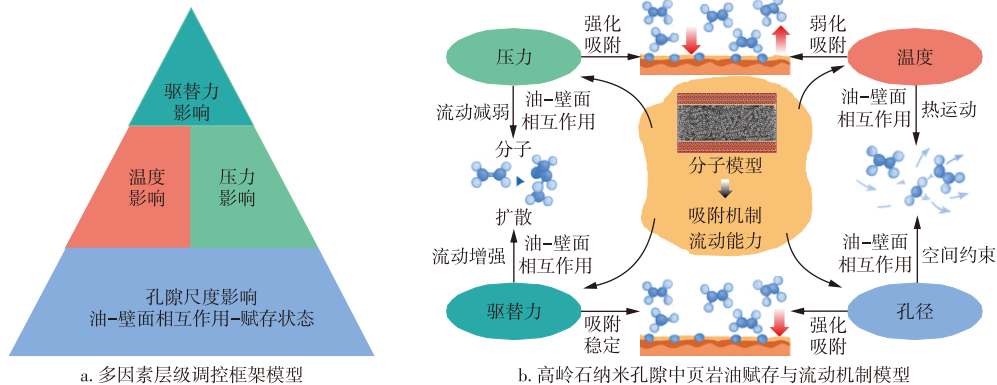


图10 高岭石纳米孔隙中页岩油赋存与流动机制的多因素调控模型

Fig. 10 Multi-factor regulatory model of shale oil occurrence and flow mechanisms in kaolinite nanopores

4 结论

研究基于分子动力学模拟方法,结合高岭石矿物结构特性,系统分析了正癸烷在高岭石纳米孔隙中的赋存状态与流动行为,重点探讨了孔径、温度、压力及驱替力等因素的影响规律,主要结论如下:

1) 孔径变化显著影响页岩油的赋存状态。随着孔径由1 nm增大至8 nm,油分子由吸附态逐步向游离态过渡,形成“类固层”结构,吸附层密度峰值增高,单位面积吸附量随之增加。

2) 温度升高(335.15~435.15 K)弱化油-壁面作用,导致吸附能力减弱,同时分子热运动增强,扩散系数提升超过3倍,扩散能力显著增强。

3) 在15~50 MPa压力范围内,高压环境增强分子间聚集趋势,页岩油分子的扩散系数降低约30%,整体流动性受到抑制。

4) 驱替力的施加可有效克服纳米限域下的流动阻力,提升滑移流速,增幅最高提升约2.8倍,驱替过程对吸附结构影响较小,主要通过增强动能促进流动行为,从而提升整体流动性。

5) 构建了多物理场(孔径、温度、压力、驱替力)作用下的油-壁面调控模型,明确了各因素的功能层级:孔径为界面构型基础,温度与压力为热力内因,驱替力为外部动力源,四者协同作用于油-壁面,控制赋存结构与流动响应。

参考文献

- [1] DHINESH B, ANNAMALAI M. A study on performance, combustion and emission behaviour of diesel engine powered by novel nano nerium oleander biofuel[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 196: 74-83.
- [2] SUN S, LIANG S, LIU Y, et al. A review on shale oil and gas characteristics and molecular dynamics simulation for the fluid behavior in shale pore[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 376:

- 121507.
- [3] LIU J L, XIE R H, GUO J F. Numerical investigation of T_2 -based and T_2 -based petrophysical parameters frequency-dependent in shale oil[J]. *Energy*, 2024, 313: 133788.
- [4] MANFRONI M, BUKKENS S G F, GIAMPIETRO M. Securing fuel demand with unconventional oils: A metabolic perspective[J]. *Energy*, 2022, 261: 125256.
- [5] 蔡潇, 高玉巧, 何希鹏, 等. 陆相页岩层系纹层组合特征及烃类富集机制: 以苏北盆地溱潼凹陷古近系阜宁组二段为例[J]. *石油勘探与开发*, 2025, 52(6): 1315-1327.
CAI Xiao, GAO Yuqiao, HE Xipeng, et al. Lamina combination characteristics and hydrocarbon enrichment mechanism of continental shale formations: A case study of the second member of the Paleogene Funing Formation in the Qintong Sag, Subei Basin, China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2025, 52(6): 1315-1327.
- [6] SOLARIN S A, GIL-ALANA L A, LAFUENTE C. An investigation of long range reliance on shale oil and shale gas production in the U. S. market[J]. *Energy*, 2020, 195: 116933.
- [7] WANG Y F. Nanogeochemistry: Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers[J]. *Chemical Geology*, 2014, 378(1): 1-23.
- [8] 徐杰, 高潮, 刘刚. 鄂尔多斯盆地陆相页岩储层微观孔隙结构特征及发育控制因素[J]. *科技通报*, 2020, 36(2): 17-23.
XU Jie, GAO Chao, LIU Gang. Characteristics and controlling factors of microscopic pore structure of continental shale gas in Ordos Basin [J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2020, 36(2): 17-23.
- [9] FENG Q, XU S, XING X, et al. Advances and challenges in shale oil development: A critical review[J]. *Advances in Geo-Energy Research*, 2020, 4(4): 406-418.
- [10] 张琬璐, 荆晓明. 海安凹陷曲塘次凹阜二段页岩油形成条件研究 [J]. *非常规油气*, 2024, 11(6): 34-43.
ZHANG Wanlu, JING Xiaoming. A study on formation conditions of shale oil in Second Member of Funing Formation in Qutang Sub-sag, Haian Sag[J]. *Unconventional Oil & Gas*, 2024, 11(6): 34-43.
- [11] 王鸣川, 王燃, 岳慧, 等. 页岩油微观渗流机理研究进展[J]. *石油实验地质*, 2024, 46(1): 98-110.
WANG Mingchuan, WANG Ran, YUE Hui, et al. Research progress on microseepage mechanism of shale oil[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2024, 46(1): 98-110.

- [12] 孔政,程紫燕,乔俊程,等.东营凹陷牛庄洼陷古近系不同纹层组合富碳酸盐页岩的微观储渗能力[J].中国石油大学学报(自然科学版),2025,49(2):68-81.
KONG Zheng, CHENG Ziyang, QIAO Juncheng, et al. Microscopic storage and seepage capacities in laminated carbonaceous shale of Paleogene in Niuzhuang Sub-Sag, Dongying Sag. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2025, 49(2): 68-81.
- [13] LI Z, LEI Z, SHEN W, et al. A comprehensive review of the oil flow mechanism and numerical simulations in shale oil reservoirs[J]. Energies, 2023, 16(8): 3516.
- [14] 王学军,宁方兴,郝雪峰,等.古近系页岩油赋存特征:以济阳坳陷为例[J].科学技术与工程,2017,17(29):39-48.
WANG Xuejun, NING Fangxing, HAO Xuefeng, et al. Paleogene shale oil occurrence features: A case of Jiyang depression[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(29): 39-48.
- [15] 支东明,唐勇,杨智峰,等.准噶尔盆地吉木萨尔凹陷陆相页岩油地质特征与聚集机理[J].石油与天然气地质,2019,40(3):524-534.
ZHI Dongming, TANG Yong, YANG Zhifeng, et al. Geological characteristics and accumulation mechanism of continental shale oil in Jimusaer sag, Junggar Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 524-534.
- [16] 李政,包友书,朱日房,等.页岩油赋存特征、可动性实验技术及研究方法进展[J].油气地质与采收率,2024,31(4):84-95.
LI Zheng, BAO Youshu, ZHU Rifang, et al. Progress in experimental techniques and research methods for shale oil occurrence characteristics and mobility[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2024, 31(4): 84-95.
- [17] LU Y B, YANG F, BAI T A, et al. Shale oil occurrence mechanisms: A comprehensive review of the occurrence state, occurrence space, and movability of shale oil[J]. Energies, 2022, 15(24): 9485.
- [18] FREEMAN R. A handbook of nuclear magnetic resonance[M]. Harlow: Longman Scientific & Technical, 1987.
- [19] 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.
- [20] 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 slit[J]. Geological Science and Technology Information, 2018, 37(3): 202-209.
- [21] WANG S, JAVADPOUR F, FENG Q H. Molecular dynamics simulations of oil transport through inorganic nanopores in shale[J]. Fuel, 2016, 171: 74-86.
- [22] 黄涛,程林松,曹仁义,等.页岩油在无机矿物表面赋存运移特征的分子动力学模拟[J].西安石油大学学报(自然科学版),2022,37(4):42-48.
HUANG Tao, CHENG Linsong, CAO Renyi, et al. Molecular dynamics simulation of occurrence and migration characteristics of shale oil on inorganic mineral surface[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2022, 37(4): 42-48.
- [23] 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其页岩油赋存状态[J].岩性油气藏,2024,36(6):160-168.
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.
- [24] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(1): 1-19.
- [25] DONG X H, XU W J, LIU H Q, et al. Molecular insight into the oil displacement mechanism of CO₂ flooding in the nanopores of shale oil reservoir[J]. Petroleum Science, 2023, 20(6): 3516-3529.
- [26] ETHA S A, DESAI P R, SACHAR H S, et al. Wetting dynamics on solvophilic, soft, porous, and responsive surfaces[J]. Macromolecules, 2021, 54(2): 584-596.
- [27] CHEN G, ZHANG J, LU S, et al. Adsorption behavior of hydrocarbon on illite[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(11): 9114-9121.
- [28] NOSÉ S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81(1): 511-519.
- [29] BROWN W M, KOHLMAYER A, PLIMPTON S J, et al. Implementing molecular dynamics on hybrid high performance computers-particle-particle particle-mesh[J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(3): 449-459.
- [30] 李言浩,马沛生,王延儒.由气体黏度提供 Lennard-Jones(12-6)势能参数[J].化学工程,2003,31(1):53-56.
LI Yanhao, MA Peisheng, WANG Yanru. Potential parameter for Lennard-Jones(12-6) potential by gas viscosity[J]. Chemical Engineering(China), 2003, 31(1): 53-56.
- [31] LORENTZ H A. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase[J]. Annalen der Physik, 1881, 248(1): 127-136.
- [32] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33-38.
- [33] 王璐,张一帆,刘逸盛,等.页岩储层原油赋存特征及CO₂-原油竞争吸附机制分子动力学[J].中国石油大学学报(自然科学版),2023,47(4):128-136.
WANG Lu, ZHANG Yifan, LIU Yisheng, et al. Molecular dynamics analysis on occurrence characteristics of shale oil and competitive adsorption mechanism of CO₂ and oil[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2023, 47(4): 128-136.
- [34] 王永诗,李政,王民,等.渤海湾盆地济阳坳陷陆相页岩油吸附控制因素[J].石油与天然气地质,2022,43(3):489-498.
WANG Yongshi, LI Zheng, WANG Min, et al. Factors controlling lacustrine shale oil adsorption in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(3): 489-498.
- [35] 李俊乾,卢双舫,张婕,等.页岩油吸附与游离定量评价模型及微观赋存机制[J].石油与天然气地质,2019,40(3):583-592.
LI Junqian, LU Shuangfang, ZHANG Jie, et al. Quantitative evaluation models of adsorbed and free shale oil and its microscopic occurrence mechanism[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 583-592.
- [36] ZHOU J, WANG W C. Adsorption and diffusion of supercritical carbon dioxide in slit pores[J]. Langmuir, 2000, 16(21): 8063-8070.