DOI 10.3969/j.issn.2095-4107.2026.05.007

CO_2 对含水孔隙沥青质吸附与聚集行为影响分子动力学模拟

杨珊珊[1,2]，宁正福[1,2]，张一帆[1,2]

（1. 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；2. 中国石油大学（北京）石油工程学院，北京 102249）

摘 要：采用分子动力学方法，构建钠基蒙脱石（Na-MMT）/伊利石混合黏土矿物狭缝孔模型，研究不同含水饱和度和 $m(CO_2)/m$（沥青质）下多组分流体的分布、扩散及相互作用特征。结果表明：水分子优先吸附于黏土矿物表面的亲水位点和层间阳离子附近，形成连续水膜，其中 Na^+ 表现出较 K^+ 更强的水化能力，Na-MMT 侧水分子吸附更明显。水膜占据孔隙有效空间，CO_2 的优先富集位置向水膜外侧迁移，促使在水—沥青质界面富集。随 $m(CO_2)/m$（沥青质）增大，CO_2 与沥青质近程接触增强，沥青质扩散能力降低；水分子占据和 CO_2 竞争吸附减少沥青质在伊利石表面吸附，较高的 CO_2 分子数量和水膜产生的空间排挤效应增强沥青质局部聚集。该结果可为含水油藏 CO_2 驱过程中沥青质吸附与聚集行为调控及开发方案优化提供参考。

关 键 词：混合黏土矿物；含水饱和度；水膜；CO_2；沥青质；吸附；聚集；分子动力学

中图分类号：P624；TE311 **文献标识码**：A **文章编号**：2095-4107(2026)05-0100-11

0 引言

黏土矿物广泛分布于煤层、泥页岩等沉积储层，层间孔、粒间孔及矿物表面纳米孔隙是无机孔隙体系的重要组成部分[1]。因具有较大的比表面积、丰富的纳米孔结构和表面活性位点，黏土矿物表面具有良好的吸附性能[2-3]。富黏土沉积储层中普遍存在原生水或束缚水，水分子优先占据黏土矿物表面活性位点，从而改变孔隙流体分布[4-5]。沥青质是原油中相对分子质量较大、结构复杂且含有多种极性官能团的重质组分，易在储层孔隙中发生分子缔合、聚集及吸附沉积[6]。CO_2 注入后可溶解于原油，促使原油膨胀和黏度降低，从而改善流体流动性，是提高原油采收率的重要方法之一[7]。CO_2 通过与储层矿物表面的分子之间相互作用在纳米孔隙中吸附，为地质封存提供基础条件[8]。CO_2 注入可能破坏原油胶体体系的稳定性，减少胶质对沥青质的分散作用，诱发沥青质颗粒聚集沉积[9]，在细小孔喉处形成桥塞堵塞，也可吸附于孔喉表面并缩小有效孔径，降低储层渗透性，对储层物性造成不利影响[10]。

人们研究 CO_2 驱油过程中的沥青质沉积问题。陈龙龙等[11]和乞照等[12]利用不同注入压力下的岩心驱替实验，分析沥青质沉积特征及其对储层渗透性的影响。石磊等[13]利用 CO_2 吞吐及核磁共振等实验，研究沥青质沉积对致密砂岩油藏孔隙结构和储层物性的损害特征。实验结果易受原油组成、岩心孔隙结构、矿物组成及实验条件等因素影响，不同研究对沥青质沉积的认识存在差异。分子模拟可突破实验尺度限制，能够从分子层面揭示 CO_2、沥青质与矿物表面之间的相互作用[14-15]。Kuznicki T 等[16]和王鹏等[17]采用分子动力学（MD）方法，研究沥青质分子的微观聚集特征。Li B 等[18]采用 MD 方法，研究 CO_2 在沥青质缔合体系中的溶解行为。黄世军等[19]采用 MD 方法，研究 CO_2 注入对干酪根有机孔中页岩油重质组分分布规律的影响。

现有研究从体相溶剂、重质组分缔合及有机质纳米孔等体系，揭示沥青质聚集、CO_2 溶解及限域吸附规律，但模型界面和流体组成差异较大，对含水混合黏土矿物孔隙中的 CO_2 注入影响沥青质吸附和聚集

收稿日期：2025-06-03；**编辑**：任志平 贺紫娇

基金项目：国家自然科学基金项目（51974330）；国家自然科学基金联合基金项目（U19B6003-03-04）

作者简介：杨珊珊（1998—），女，博士研究生，主要从事非常规油气渗流理论方面的研究。

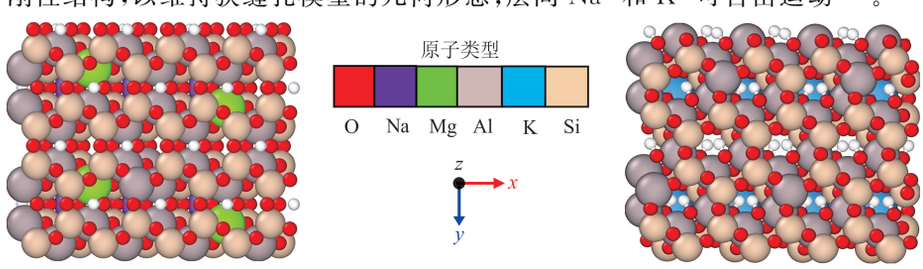
通信作者：宁正福，E-mail：ningzhengfu313@163.com

行为缺乏认识。采用分子动力学方法，构建含水混合黏土矿物狭缝孔模型，研究不同含水饱和度和 $m(CO_2)/m$(沥青质)下水分子、CO_2 与沥青质在孔隙中的吸附、扩散和空间分布行为，揭示水膜形成、阳离子水化和 CO_2 界面富集对沥青质吸附及局部聚集的分子尺度影响规律。

1　模型和方法

1.1　混合黏土矿物狭缝孔模型

蒙脱石(MMT)单位晶胞参考 Skipper N T 等[20]提出的原子位置坐标构建，结构式为 $Na_{0.75}(Si_{7.75}Al_{0.25})(Al_{3.5}Mg_{0.5})O_{20}(OH)_4$。在 MMT 单胞基础上，沿 x、y、z 方向建立 4×2×1 的钠基蒙脱石(Na-MMT)超晶胞(见图 1(a))，进行类质同象替代[21]：铝氧八面体上的每 8 个 Al 原子有 1 个被 Mg 原子取代；硅氧四面体上的每 32 个 Si 原子有 1 个被 Al 原子取代。6 个 Na^+ 被置于层间区域，以平衡类质同象替代产生的负电荷。将 Na-MMT 超晶胞沿 Miller 指数($h=0$、$k=0$、$l=1$)的晶面进行切割，生成 Na-MMT 解理面。伊利石单位晶胞参考 Drits V A 等[22]提出的几何构型构建。选择 1M 型伊利石作为泥页岩沉积的主要黏土矿物[23]，构建的伊利石超晶胞由 8 个单胞组成(见图 1(b))。类质同象替代表现在硅氧四面体片层上的平均每 8 个 Si 原子有 1 个被 Al 原子取代，层间负电荷由 K^+ 平衡。经过类质同象替代后的伊利石晶胞结构式为 $K_{0.5}Al_{2.5}Si_{3.5}O_{12}H_2$。经过切割获得伊利石解理面。Na-MMT 和伊利石的晶面间距分别为 1.235 和 1.002 nm，分别与文献的晶面间距为 1.229[24]和 1.000 nm 接近[22]，表明所构建黏土矿物模型具有良好的结构合理性。在相同孔径和流体条件下，对比两类黏土矿物界面对孔隙流体行为的影响，将 Na-MMT 解理面和伊利石解理面作为孔壁表面，构建孔宽为 2 nm 的混合黏土矿物狭缝孔模型(见图 2)，以突出纳米限域条件下的界面相互作用。通过结构优化获得稳定构象，优化和模拟过程中，黏土矿物层保持刚性结构，以维持狭缝孔模型的几何形态；层间 Na^+ 和 K^+ 可自由运动[25]。



(a) Na-MMT　　(b) 伊利石

图 1　黏土矿物超晶胞模型

Fig. 1 Supercell models of clay minerals

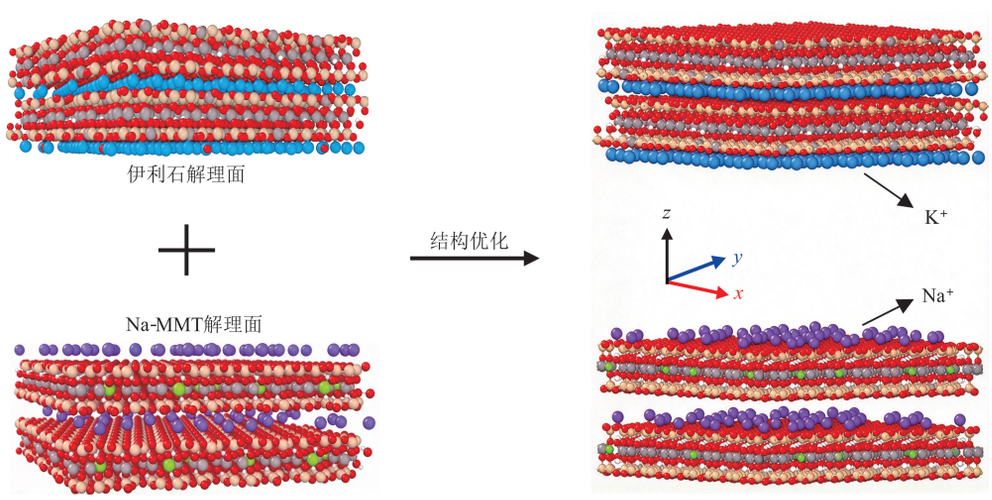


图 2　混合黏土矿物狭缝孔模型构建过程

Fig. 2 Construction process of the mixed-clay-mineral slit-pore model

利用 Materials Studio 中 Sorption 模块的 Fixed loading 任务，向混合黏土矿物狭缝孔中加载不同数量的水分子，以表征黏土矿物中的原生水。含水饱和度定义为水分子所占体积与孔隙有效体积之比。为表征不同含水程度下孔隙流体行为的差异，设置含水饱和度分别为 24.9%、38.1%和 51.5%，分别代表较低、中等和较高含水状态，对应预载水分子数量分别为 320、475 和 640 个。在 NVT 系综下开展 2 ns 的 MD 模拟，以获得预载水分子的平衡态。

1.2　CO_2—沥青质混合体系模型

选用 Goual L 等[26]构建的沥青质模型，分子式为 $C_{51}H_{55}NOS$，具有多环芳香核、外围脂肪侧链，以及 N、O、S 等杂原子官能团，能够较好体现沥青质的吸附和聚集行为。利用 Materials Studio 中的 Amorphous Cell(AC)模块构建 CO_2—沥青质混合体系模型(见图 3)。模拟体系中 $m(CO_2)/m$(沥青质)分别设置为 1.0∶1.0、1.5∶1.0 和 2.0∶1.0(见表 1)，表征不同 CO_2 注入强度下与沥青质的相互作用特征。混合体系经过几何结构优化后开展 NPT 系综下的 MD 模拟，储层条件下的温度和压力分别设置为 333.15 K 和 25 MPa。NPT 弛豫后混合体系密度趋于稳定，随 $m(CO_2)/m$(沥青质)增大，体系平衡密度逐渐降低。将 CO_2—沥青质混合体系内置于混合黏土矿物狭缝孔，获得混合黏土矿物—H_2O—CO_2—沥青质体系初始构型。

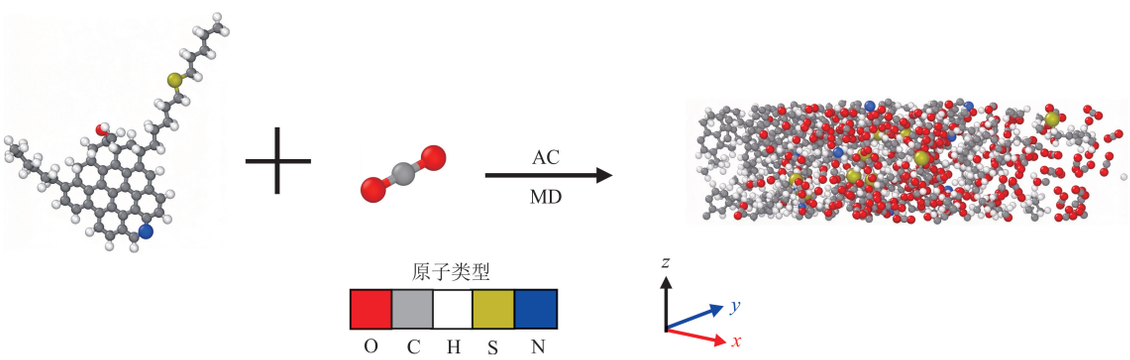


图 3　CO_2—沥青质混合体系模型构建过程

Fig. 3 Construction process of the CO_2-asphaltene mixed-system model

表 1　CO_2—沥青质混合体系各组分分子数和平衡密度

Table 1 Molecular numbers and equilibrium densities of the CO_2-asphaltene mixed systems

$m(CO_2)/m$(沥青质)	CO_2 分子数/个	沥青质分子数/个	体系平衡密度/(g·cm^{-3})
1.0∶1.0	154	10	0.836
1.5∶1.0	186	8	0.821
2.0∶1.0	204	6	0.793

1.3　参数设置

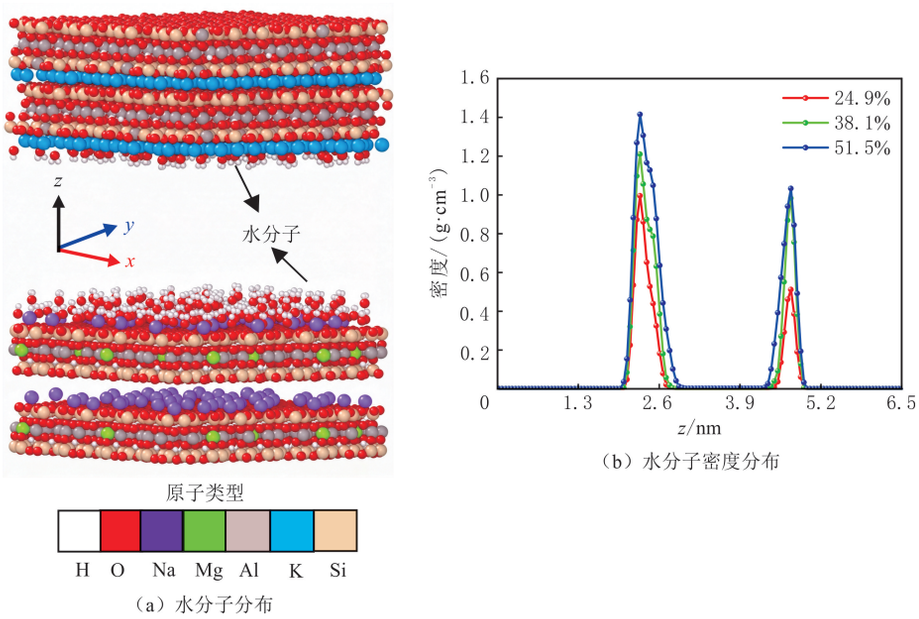
对混合黏土矿物—H_2O—CO_2—沥青质体系初始构型进行结构优化，消除模型中可能存在的不合理接触。采用 COMPASS 力场描述体系中各组分之间的相互作用[27-28]。非键相互作用中，采用 Ewald 方法计算长程静电相互作用力，采用 Atom-based 方法处理范德华相互作用力。为避免边界效应，体系在 x、y、z 方向采用周期性边界条件[29]。在 NVT 系综下开展平衡分子动力学(EMD)模拟，利用 Nosé-Hoover 控温器，将体系温度控制在 333.15 K，模拟步长为 1 fs，总模拟时间为 4 ns，前 3 ns 用于体系充分弛豫并达到稳定状态，选取后 1 ns 平衡阶段轨迹进行统计。

2　CO_2 对沥青质吸附与聚集行为的影响

2.1　水分子分布与阳离子水化

含水饱和度为 24.9%时，水分子在混合黏土矿物狭缝孔中的分布见图 4(a)，水分子主要富集在混合黏土矿物狭缝孔表面。不同含水饱和度下的水分子密度分布见图 4(b)，水分子在矿物表面形成明显的吸附层，且 Na-MMT 侧密度峰值更高。随含水饱和度的增大，水分子密度峰值和峰宽逐渐增大，说明混合

黏土矿物表面的亲水位点和层间阳离子为水分子提供优势吸附位置，水分子随含水饱和度增大而逐渐形成连续的表面水膜结构。

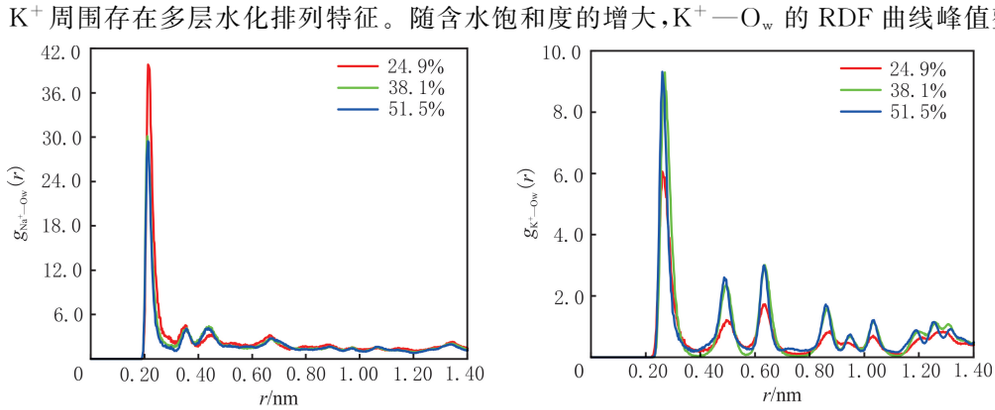


（a）水分子分布　　（b）水分子密度分布

图 4　水分子在混合黏土狭缝孔中的分布

Fig. 4 Distribution of water molecules in the mixed-clay-mineral slit pore

层间阳离子与水中氧原子的径向分布函数（RDF）见图 5，其中 r 表示层间阳离子与水中氧原子之间的距离，径向分布函 $g_{Na^+—O_w}(r)$ 和 $g_{K^+—O_w}(r)$ 分别表示 $Na^+—O_w$ 和 $K^+—O_w$ 的径向分布函数。由图 5 可知，RDF 曲线存在明显的第一峰，表明 Na^+ 和 K^+ 周围形成水化结构，水分子可通过氧原子与层间阳离子发生离子—偶极相互作用[30]。$Na^+—O_w$ 的 RDF 曲线第一峰出现在 0.22 nm 处，$K^+—O_w$ 的 RDF 曲线第一峰出现在 0.28 nm 处，前者峰值远高于后者，说明 Na^+ 与水中氧原子之间作用距离更短，局部束缚作用更强。与 K^+ 相比，Na^+ 半径较小、电荷密度较高，具有更强的水化能力，是水分子在 Na-MMT 侧吸附程度更强的主要原因。随含水饱和度增大，$Na^+—O_w$ 的 RDF 曲线第一峰值降低，表明低含水饱和度下有限的水分子优先围绕 Na^+ 分布，第一水化层内的水分子局部富集程度较高，RDF 曲线第一峰较强；当水分子数量增加时，Na^+ 第一水化层逐渐趋于饱和，部分水分子逐渐向矿物表面扩展，第一水化层内水分子的局部富集程度降低，RDF 曲线第一峰值下降。$K^+—O_w$ 的 RDF 曲线在不同含水饱和度下表现多个振荡峰，说明 K^+ 周围存在多层水化排列特征。随含水饱和度的增大，$K^+—O_w$ 的 RDF 曲线峰值整体增大，



（a）$Na^+—O_w$　　（b）$K^+—O_w$

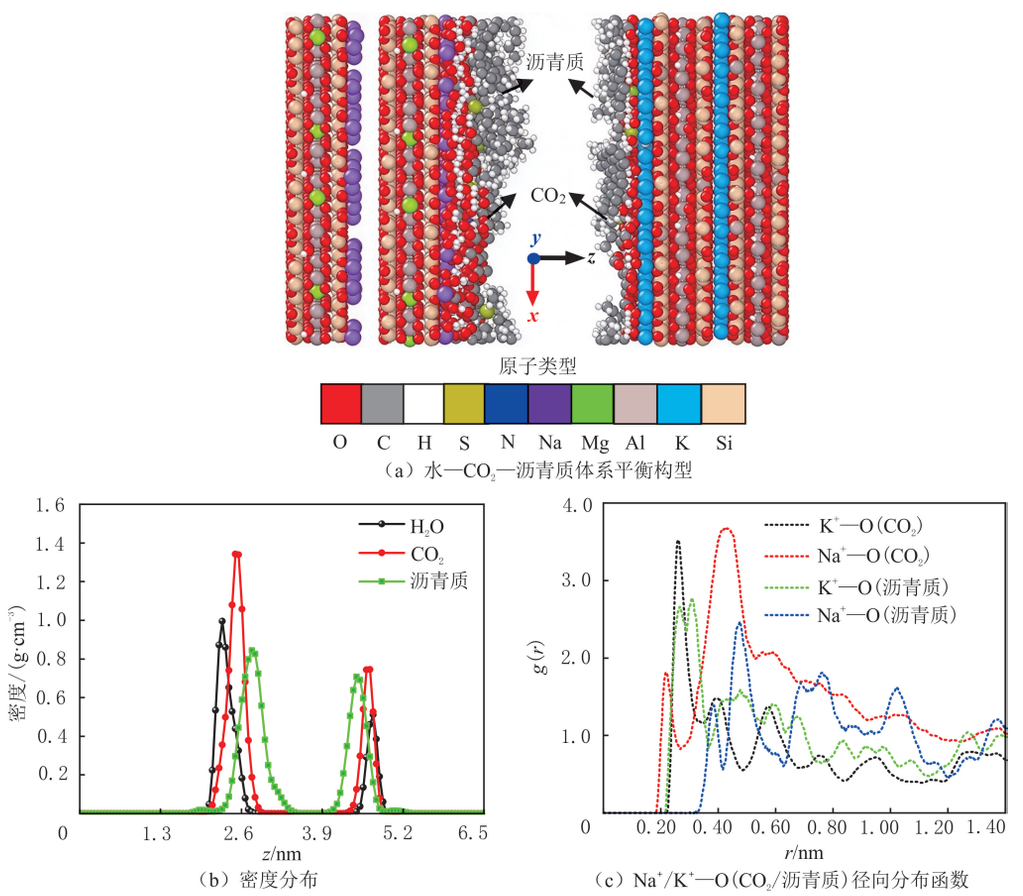
图 5　不同含水饱和度下混合黏土矿物层间阳离子与水中氧原子径向分布函数

Fig. 5 Radial distribution functions between interlayer cations and oxygen atoms of water at different water saturations

说明水分子数量的增加使得 K^+ 附近的局部水化特征更明显，与关于层间阳离子影响黏土矿物水化结构的认识[30]一致。Na^+ 与 K^+ 水化能力差异导致混合黏土孔隙两侧水分子吸附程度不同。

2.2 CO_2 吸附与扩散

$m(CO_2)/m$(沥青质)为 1.0∶1.0、含水饱和度为 24.9%时，水分子、CO_2 和沥青质的体系平衡构型、密度分布及 RDF 见图 6。由图 6 可知，含水黏土矿物中的各组分在孔隙中的密度分布差异与竞争吸附效应有关。水分子优先吸附于阳离子活性位点，形成连续水膜；CO_2 密度峰主要分布在水—沥青质界面处。沥青质分子尺寸较大、结构复杂，空间分布更易受矿物表面作用和孔隙限域效应的影响，主要在近壁外侧区域发生局部富集。RDF 曲线(图 6(c))表明，K^+—O(CO_2)的 RDF 曲线第一峰出现在 0.25 nm 处，峰位小于 Na^+—O(CO_2)的 RDF 曲线第一峰的，说明体系中 K^+ 与 CO_2 分子的近程关联更明显，与 Na^+ 较强的水化能力有关。Na^+ 周围形成的致密水膜对 CO_2 产生空间阻碍。K^+—O(沥青质)的 RDF 曲线在短距离范围内出现明显峰值，表明 K^+ 与沥青质中的含氧官能团之间存在较强的近程关联。



(a) 水—CO_2—沥青质体系平衡构型

(b) 密度分布

(c) Na^+/K^+—O(CO_2/沥青质)径向分布函数

图 6　水—CO_2—沥青质体系平衡构型、密度分布和径向分布函数

Fig. 6 Equilibrium configuration, density distributions, and radial distribution functions of the water-CO_2-asphaltene system

不同 $m(CO_2)/m$(沥青质)和含水饱和度下的 CO_2 密度分布见图 7(a-c)，CO_2 在 Na-MMT 侧和伊利石侧形成明显的近壁吸附层。随 $m(CO_2)/m$(沥青质)的增大，CO_2 在 Na-MMT 侧和伊利石侧密度峰值逐渐增大，说明 CO_2 分子数量的增加在混合黏土狭缝孔表面增强吸附程度。Na-MMT 侧 CO_2 密度峰值较高，表明 CO_2 在近壁区域具有更明显的局部富集，主要发生在水膜外侧或水—沥青质界面区域。不同含水饱和度下，CO_2 密度峰的位置和峰值发生变化，表明预吸附水分子影响 CO_2 在矿物表面的吸附行为。随含水饱和度的增大，水分子逐渐占据矿物表面的优势吸附位点并形成水膜，CO_2 难以直接接近矿物表面，密度峰位偏移。水膜对孔隙有效空间的占据增强 CO_2 在水—沥青质界面处富集，CO_2 密度峰值总体表现升高趋势[5]。$m(CO_2)/m$(沥青质)为 2.0∶1.0、含水饱和度为 38.1%时，CO_2 密度峰值在 Na-MMT

侧出现局部降低的现象，峰值低于伊利石侧的。这与水分子对孔隙空间的重新分配有关，Na-MMT 侧水膜厚度增大，CO_2 被水膜阻隔，难以接近 Na-MMT 表面，转向伊利石侧扩散并形成更强的吸附峰。伊利石侧 CO_2 密度峰值随含水饱和度的增大而整体呈升高趋势，与关于含水黏土纳米孔中水膜影响 CO_2 近壁吸附的认识[5]一致。不同黏土矿物界面引起 CO_2 在孔隙两侧的差异化分布。

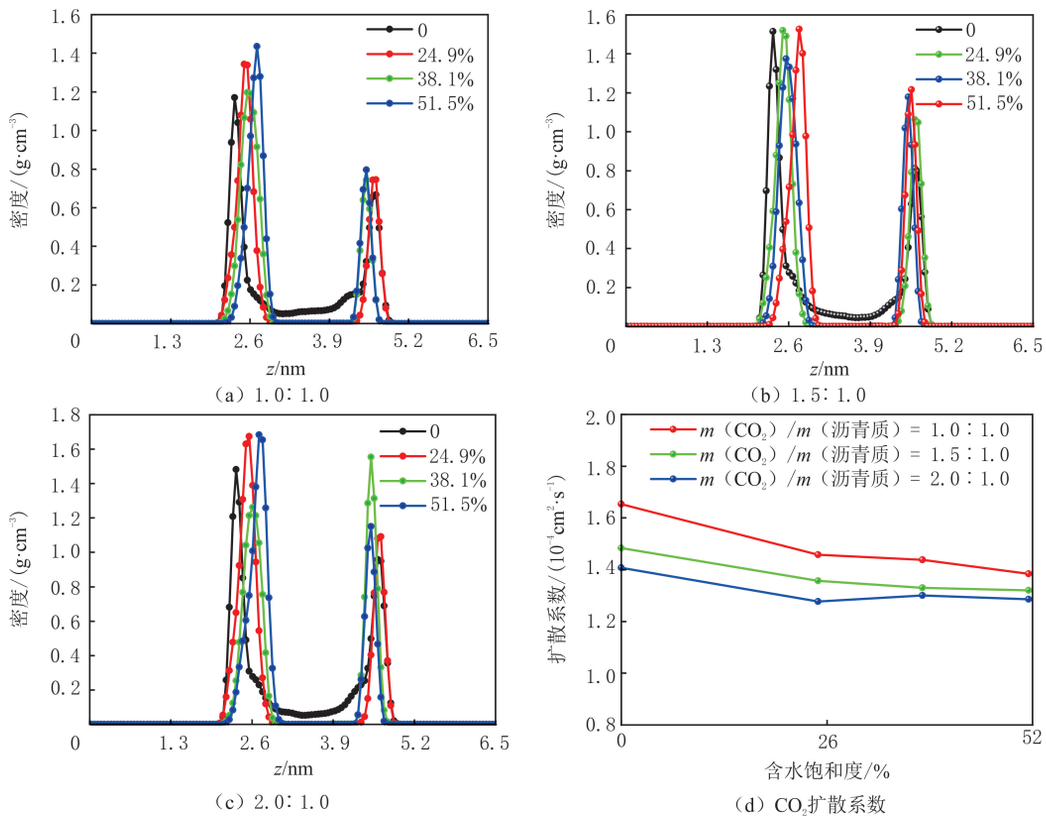


图 7　不同 $m(CO_2)/m$(沥青质)下 CO_2 密度分布和扩散系数

Fig. 7 CO_2 density distributions and diffusion coefficients at different CO_2/asphaltene ratios

不同 $m(CO_2)/m$(沥青质)和含水饱和度下的 CO_2 分子扩散系数见图 7(d)。由图 7(d)可知，CO_2 扩散系数随 $m(CO_2)/m$(沥青质)的增大而降低，表明 CO_2 分子迁移能力减弱，与 CO_2 在近壁区域和沥青质周围的局部富集增强有关。随含水饱和度的增大，CO_2 扩散系数总体呈降低趋势，尤其在低含水饱和度下下降较明显；$m(CO_2)/m$(沥青质)为 2.0∶1.0、含水饱和度为 38.1%时，扩散系数出现小幅回升，与 CO_2 在孔隙中的重新分布对应。说明水膜的逐渐连续化使得部分 CO_2 在矿物表面附近发生迁移，从而在一定程度上缓解扩散受限程度。

2.3　CO_2—沥青质相互作用

不同含水饱和度和 $m(CO_2)/m$(沥青质)下，CO_2 碳原子与沥青质碳原子的 RDF 见图 8。由图 8 可知，各体系 RDF 在 0.30～0.40 nm 处出现明显第一峰，说明 CO_2 分子与沥青质分子之间存在非键相互作用。在无水条件下，RDF 第一峰随 $m(CO_2)/m$(沥青质)增大而增强，表明随 CO_2 分子数量增加，CO_2 与沥青质分子的近程接触增强，影响沥青质分子之间的聚集状态。含水饱和度为 24.9%时，三种 $m(CO_2)/m$(沥青质)下的峰值整体高于无水条件的，说明低含水饱和度下的水分子占据孔隙空间，促进 CO_2 与沥青质接触。含水饱和度为 38.1%时，$m(CO_2)/m$(沥青质)为 2.0∶1.0 体系的峰值最低，说明过量的 CO_2 未继续富集于沥青质周围，而向伊利石侧近壁区域重新分布，是扩散系数略有增大的主要原因(见图 7(d))。含水饱和度为 51.5%时，$m(CO_2)/m$(沥青质)差异减小，表明高含水饱和度下的水分子占据大量孔隙空间，限制 CO_2 与沥青质的接触。

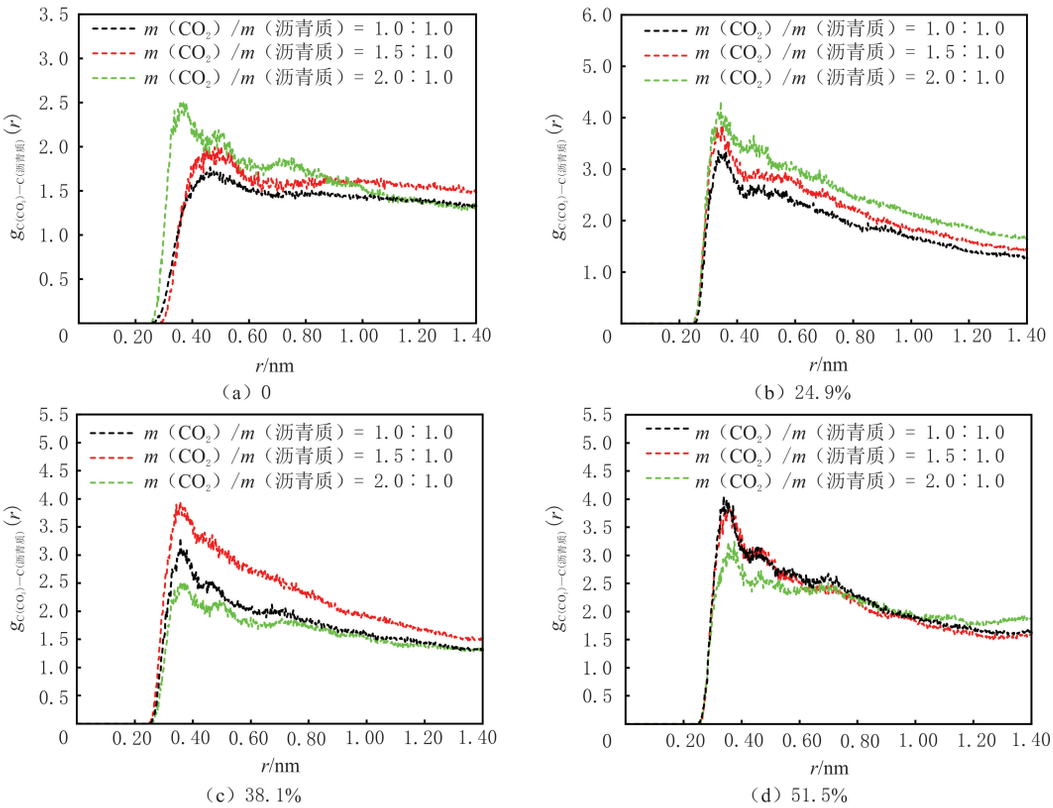


图 8　不同含水饱和度下 CO_2 碳原子与沥青质碳原子径向分布函数

Fig. 8 Radial distribution functions between CO_2 carbon atoms and asphaltene carbon atoms at different water saturations

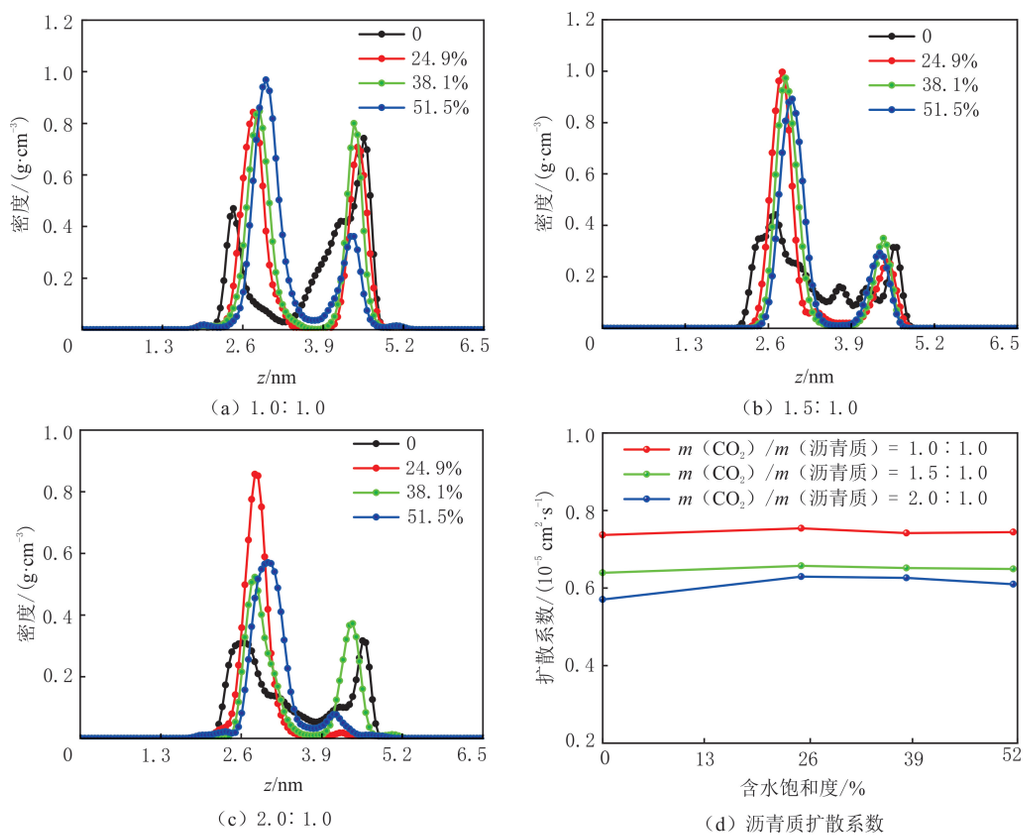
2.4　沥青质吸附与局部聚集

不同 $m(CO_2)/m$(沥青质)和含水饱和度下的沥青质密度分布见图 9(a-c)，表明在孔壁附近存在明显的表面吸附特征。随 $m(CO_2)/m$(沥青质)的增大，Na-MMT 侧沥青质密度峰相较于伊利石侧的强度更高，说明沥青质在近壁区域具有更明显的表面富集特征。伊利石侧沥青质密度峰随 CO_2 分子数量增加而明显减弱，CO_2 的密度峰同步增强(见图 7(a-c))，表明 CO_2 更易占据伊利石侧表面吸附空间，减少沥青质表面富集。在不同含水饱和度下，在 Na-MMT 侧，含水体系中的沥青质保持较明显的吸附特征，说明水分子虽占据部分表面位点，但也促使沥青质在近壁外侧局部富集。伊利石侧沥青质密度峰随含水饱和度升高而整体减弱，尤其在较高 $m(CO_2)/m$(沥青质)下更为明显，表明水分子优先占据伊利石侧亲水表面及 K^+ 水化区域，减少沥青质与伊利石表面的直接接触。CO_2 在伊利石侧的吸附增强占据沥青质的可吸附空间，沥青质的吸附受更明显的抑制。

不同 $m(CO_2)/m$(沥青质)和含水饱和度下的沥青质分子扩散系数见图 9(d)。由图 9(d)可知，沥青质扩散系数远低于 CO_2 的，与沥青质相对分子质量大、π—π 堆积等非键相互作用较强有关[31]。随 $m(CO_2)/m$(沥青质)的增大，沥青质扩散系数降低，表明 CO_2 分子数量增加，沥青质吸附和聚集程度增强，分子扩散能力受到抑制；随含水饱和度的增大，沥青质扩散系数整体变化较小且趋于平稳，说明含水饱和度对沥青质整体扩散能力的影响弱于 $m(CO_2)/m$(沥青质)的影响。

沥青质分子含有多个稠合芳环，芳香结构之间近程关联度反映分子之间局部聚集趋势。不同含水饱和度和 $m(CO_2)/m$(沥青质)下的沥青质芳香结构之间 RDF 见图 10。由图 10 可知，各 RDF 曲线在 0.36～0.38 nm 处出现明显主峰，与沥青质芳香结构近程堆积距离相近[32]，说明沥青质分子芳香结构之间存在显著的近程相互作用和局部聚集。随 $m(CO_2)/m$(沥青质)的增大，主峰强度整体增大，表明较高 CO_2 分子数量下芳香结构之间近程关联度更高，沥青质分子局部聚集趋势增强，说明沥青质扩散系数随 CO_2 分子数量增加而降低的变化趋势(见图 9(d))。这与 CO_2 改变沥青质周围局部环境及孔隙空间分布有

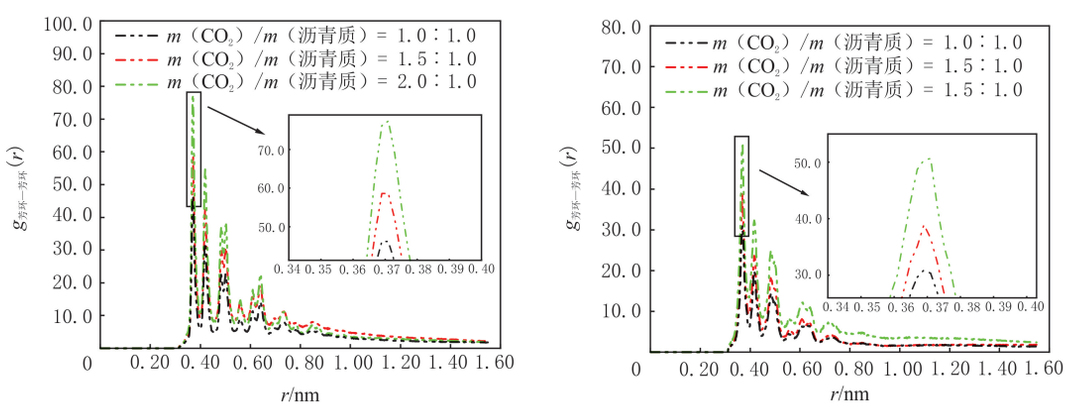
关，部分芳香结构在限域空间内更易发生近程接触。无水条件下，沥青质芳香结构之间近程相互作用较强，说明缺少水分子吸附和空间屏蔽时，沥青质更易通过 π—π 堆积形成局部聚集，沥青质以分子聚集体形式分布在孔隙中，在矿物表面的密度峰相对较弱（见图 9(a-c)）。在含水饱和度分别为 24.9%和 38.1%时，水分子对孔隙空间的占据减少部分芳香结构之间的直接接触；随含水饱和度升高，水膜产生空间排挤作用，沥青质分子在局部区域重新聚集，从而增强芳香结构之间近程相互作用，与关于沥青质芳香结构近程堆积的认识[31-32]一致。水膜空间排挤与 CO_2 竞争吸附促使沥青质表面吸附减弱的同时局部聚集增强。含水程度和 CO_2 分子数量共同影响沥青质的吸附与局部聚集。对于含水油藏 CO_2 驱，较高含水条件下水膜的空间排挤可能增强沥青质局部聚集，应关注油藏含水程度，合理控制 CO_2 作用强度，以降低沥青质聚集及孔隙堵塞风险。沥青质具有结构异质性，后续可引入多种沥青质分子及复杂原油组分，研究吸附与聚集规律。



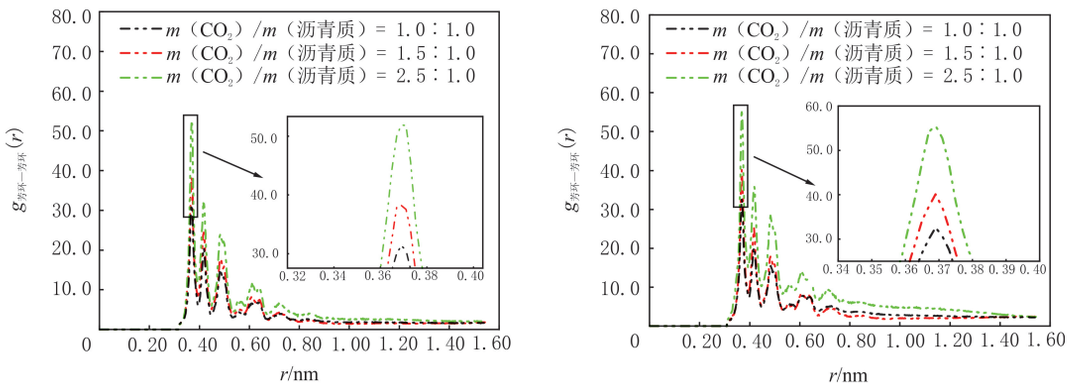
（a）1.0∶1.0　（b）1.5∶1.0　（c）2.0∶1.0　（d）沥青质扩散系数

图 9　不同 $m(CO_2)/m$(沥青质)下沥青质密度分布和扩散系数

Fig. 9 Asphaltene density distributions and diffusion coefficients at different CO_2/asphaltene ratios



（a）0　（b）24.9%



（c）38.1%　　（d）51.5%

图 10　不同含水饱和度下沥青质中芳香结构之间径向分布函数

Fig. 10 Radial distribution functions between aromatic structures in asphaltene at different water saturations

3　结论

（1）水分子在混合黏土矿物孔隙中表现显著的优先吸附与差异化水化特征。黏土矿物表面的亲水位点及层间阳离子促使水分子优先附着并形成连续的水膜。受层间阳离子电荷密度与水化能力差异控制，Na^+ 对水分子的局部束缚作用显著强于 K^+ 的，水分子在 Na-MMT 侧表现更高的吸附密度和更强的局部水化特征。

（2）预吸附水分子占据孔隙有效体积，CO_2 的优先富集位置向水膜外侧迁移，在水—沥青质界面处富集。水分子占据与 CO_2 竞争吸附改变沥青质在矿物表面的富集位置和吸附强度。伊利石侧水分子优先占据亲水表面及 K^+ 水化区域，CO_2 近壁吸附占据沥青质可吸附空间，沥青质表面吸附减弱。随 $m(CO_2)/m$（沥青质）及含水饱和度的增大，CO_2 扩散受限，界面富集和孔隙空间重新分配效应更加明显。

（3）$m(CO_2)/m$（沥青质）的增大增加沥青质芳香结构之间近程接触，促使沥青质局部聚集并抑制扩散，与 CO_2 改变沥青质周围局部环境及孔隙空间分布有关。随含水饱和度增大，水膜产生空间排挤效应，沥青质局部聚集，加剧扩散受限程度。含水油藏 CO_2 驱时，可考虑在较低含水阶段适时开展 CO_2 驱替；同时控制 CO_2 作用强度，以降低沥青质局部聚集及孔隙堵塞风险。

参考文献（References）：

[1] 陈鑫，戚明辉，邓翔，等. 鄂尔多斯盆地南部延长组 7 段泥页岩储层特征及其控制因素[J]. 科学技术与工程，2023，23(22)：9460-9469.
Chen Xin，Qi Minghui，Deng Xiang，et al. Mineral composition characteristics and its controlling factors in shale of Chang 7 Member of Yanchang Formation in the south of Ordos Basin[J]. Science Technology and Engineering，2023，23(22)：9460-9469.

[2] Ji Liming，Zhang Tongwei，Milliken K L，et al. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks [J]. Applied Geochemistry，2012，27(12)：2533-2545.

[3] Wang Weilong，Xiao Jing，Wei Xiaolan，et al. Development of a new clay supported polyethylenimine composite for CO_2 capture[J]. Applied Energy，2014，113：334-341.

[4] 冯东，李相方，王香增，等. 不同含水条件下黏土孔隙分布特征及甲烷吸附能力[J]. 煤炭学报，2017，42(9)：2402-2413.
Feng Dong，Li Xiangfang，Wang Xiangzeng，et al. Pore size distribution characteristic and methane sorption capacity of clay minerals under different water saturation[J]. Journal of China Coal Society，2017，42(9)：2402-2413.

[5] Zhang Mingshan，Jin Zhehui. Molecular simulation on CO_2 adsorption in partially water-saturated kaolinite nanopores in relation to carbon geological sequestration[J]. Chemical Engineering Journal，2022，450：138002.

[6] 刘俊凯，徐鑫，呼苏娟，等. 沥青质沉积方式对储层渗透率的影响[J]. 大庆石油地质与开发，2023，42(2)：91-98.
Liu Junkai，Xu Xin，Hu Sujuan，et al. Impact of asphaltene deposition patterns on reservoir permeability[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing，2023，42(2)：91-98.

[7] Sun Guangyu，Li Chuanxian，Wei Guoqing，et al. Characterization of the viscosity reducing efficiency of CO_2 on heavy oil by a newly

developed pressurized stirring-viscometric apparatus[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017,156:299-306.

[8] Pang Jiangtao, Liang Yunfeng, Mi Fengyi, et al. Nanoscale understanding on CO_2 diffusion and adsorption in clay matrix nanopores: implications for carbon geosequestration[J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(46):20401-20411.

[9] Mahdavi S, Jalilian M, Dolati S. Review and perspectives on CO_2 induced asphaltene instability: fundamentals and implications for phase behaviour, flow assurance, and formation damage in oil reservoirs[J]. Fuel, 2024,368:131574.

[10] 张钧溢,赵凤兰,侯吉瑞,等.CO_2 驱替过程中沥青质沉积及其对原油采收率的影响[J].特种油气藏,2012,19(2):107-109.
Zhang Junyi, Zhao Fenglan, Hou Jirui, et al. Asphaltene deposition and its impact on oil recovery during CO_2 flooding[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2012,19(2):107-109.

[11] 陈龙龙,余华贵,汤瑞佳,等.沥青质沉积对轻质油藏 CO_2 驱的影响[J].油田化学,2017,34(1):87-91.
Chen Longlong, Yu Huagui, Tang Ruijia, et al. Effect of asphalt deposition on CO_2 flooding in light oil reservoir[J]. Oilfield Chemistry, 2017,34(1):87-91.

[12] 乞照,安锴胜,王筱晔,等.CO_2 驱沥青质沉积对致密储层的伤害机理:以鄂尔多斯盆地延长组长 8 储层为例[J].断块油气田,2020,27(3):350-354.
Qi Zhao, An Kaisheng, Wang Xiaoye, et al. Damage mechanism of asphaltene deposition to tight reservoir during CO_2 flooding: taking Chang 8 reservoir of Yanchang Formation in Ordos Basin as an example[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2020,27(3): 350-354.

[13] 石磊.致密砂岩油藏 CO_2 吞吐沥青质沉积对储层的伤害特征[J].油田化学,2022,39(2):343-348.
Shi Lei. Damage characteristics of asphaltene deposition during CO_2 huff and puff in tight sandstone reservoir[J]. Oilfield Chemistry, 2022,39(2):343-348.

[14] 国丽萍,王海洋,石辰子,等.原油及其乳化体系性质受 CO_2 影响的研究进展[J].化工进展,2026,45(4):1977-1984.
Guo Liping, Wang Haiyang, Shi Chenzi, et al. Research progress on the influence of CO_2 on the properties of crude oil and its emulsion systems[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2026,45(4):1977-1984.

[15] 谢娟,贺文,赵勖丞,等.分子动力学模拟在沥青体系中的应用研究进展[J].化工进展,2024,43(8):4432-4449.
Xie Juan, He Wen, Zhao Xucheng, et al. Research progress on the application of molecular dynamics simulation in asphalt systems [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024,43(8):4432-4449.

[16] Kuznicki T, Masliyah J H, Bhattacharjee S. Molecular dynamics study of model molecules resembling asphaltene-like structures in aqueous organic solvent systems[J]. Energy & Fuels, 2008,22(4):2379-2389.

[17] 王鹏,黄世军,赵凤兰,等.沥青质微观聚集特征的分子动力学研究[J].油气地质与采收率,2021,28(4):77-85.
Wang Peng, Huang Shijun, Zhao Fenglan, et al. Molecular dynamics study of microcosmic aggregation of asphaltenes[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2021,28(4):77-85.

[18] Li Bingfan, Liu Gang, Xing Xiao, et al. Molecular dynamics simulation of CO_2 dissolution in heavy oil resin-asphaltene[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2019,33:303-310.

[19] 黄世军,王鹏,赵凤兰.页岩油注 CO_2 重有机质沉积机理的分子模拟[J].石油科学通报,2024,9(2):307-317.
Huang Shijun, Wang Peng, Zhao Fenglan. Molecular simulation of the mechanism of heavy organic matter deposition during CO_2 injection in shale oil reservoirs[J]. Petroleum Science Bulletin, 2024,9(2):307-317.

[20] Skipper N T, Refson K, McConnell J D C. Computer simulation of interlayer water in 2∶1 clays[J]. The Journal of Chemical Physics, 1991,94(11):7434-7445.

[21] Sainz-Diaz C I, Timon V, Botella V, et al. Isomorphous substitution effect on the vibration frequencies of hydroxyl groups in molecular cluster models of the clay octahedral sheet[J]. American Mineralogist, 2000,85(7/8):1038-1045.

[22] Drits V A, Weber F, Salyn A L, et al. X-ray identification of one-layer illite varieties: application to the study of illites around uranium deposits of Canada[J]. Clays and Clay Minerals, 1993,41(3):389-398.

[23] Drits V A, Zviagina B B, McCarty D K, et al. Factors responsible for crystal-chemical variations in the solid solutions from illite to aluminoceladonite and from glauconite to celadonite[J]. American Mineralogist, 2010,95(2/3): 348-361.

[24] Oueslati W, Ben Rhaiem H, Lanson B, et al. Selectivity of Na-montmorillonite in relation with the concentration of bivalent cation (Cu^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}) by quantitative analysis of XRD patterns[J]. Applied Clay Science, 2009,43(2):224-227.

[25] Lyu Fangtao, Ning Zhengfu, Yang Shanshan, et al. Molecular insights into supercritical methane sorption and self-diffusion in monospecific and composite nanopores of deep shale[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022,359:119263.

[26] Goual L, Sedghi M, Wang Xiaoxiao, et al. Asphaltene aggregation and impact of alkylphenols[J]. Langmuir, 2014,30(19): 5394-5403.

[27] 吕方涛,宁正福,穆中奇,等.粗糙石英纳米孔隙甲烷流动分子模拟[J].东北石油大学学报,2023,47(5):82-91.
Lyu Fangtao, Ning Zhengfu, Mu Zhongqi, et al. Molecular simulation of methane flow in rough quartz nanopores[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2023,47(5):82-91.

[28] Yang Shanshan, Ning Zhengfu, Lyu Fangtao, et al. Molecular dynamics simulation of electric double layer effects on microscopic wettability and enhanced oil recovery in tight sandstone reservoirs[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025,709:136143.

[29] 隋宏光,姚军. 页岩黏土矿物 CH_4/CO_2 吸附规律的分子模拟[J]. 东北石油大学学报,2016,40(2):90-98.
Sui Hongguang, Yao Jun. Molecular simulation of CH_4/CO_2 adsorption in clay minerals[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2016,40(2):90-98.

[30] Boek E S. Molecular dynamics simulations of interlayer structure and mobility in hydrated Li-, Na- and K-montmorillonite clays[J]. Molecular Physics, 2014,112(9/10):1472-1483.

[31] Santos Silva H, Alfarra A, Vallverdu G, et al. Asphaltene aggregation studied by molecular dynamics simulations: role of the molecular architecture and solvents on the supramolecular or colloidal behavior[J]. Petroleum Science, 2019,16(3):669-684.

[32] Carauta A N M, Seidl P R, Chrisman E C A N, et al. Modeling solvent effects on asphaltene dimers[J]. Energy & Fuels, 2005,19(4):1245-1251.

《东北石油大学学报》获评“石油和化工行业高影响力期刊”

2026 年 4 月 23 日,由中国化工情报信息协会主办的石油和化工行业高影响力期刊遴选结果公布,《东北石油大学学报》入选石油和化工行业高影响力期刊总榜,获评“石油和化工行业高影响力期刊”荣誉,同时入选石油和化工行业高影响力学术类期刊子榜,获评“石油和化工行业高影响力学术类期刊”荣誉。





近年来,《东北石油大学学报》评价指标与国际学术影响力稳步提升。学报聚焦油气行业“两深一非”领域,围绕松辽盆地与南海油气地质、陆相页岩油气高效开发、提高油气采收率、储气库高效安全利用等重点方向,刊发全国油田科研院所与高校的最新科技成果,促进学术交流与成果转化,为服务国家能源战略、推动区域经济社会发展提供了有力支撑。

Key words: total petroleum system; capillary force; nanopores; Bond number; Tolman effect; contact angle shift; wettability correction model; self-sealing accumulation; Junggar Basin; Songliao Basin; Ordos Basin

Molecular dynamics simulation of the effects of CO_2 on asphaltene adsorption and aggregation in water-containing pores/2026,50(5):100-110

Yang Shanshan[1,2], Ning Zhengfu[1,2], Zhang Yifan[1,2]

(1. *State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing* 102249, *China*; 2. *College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing* 102249, *China*)

Abstract: A slit-pore model composed of sodium montmorillonite(Na-MMT) and illite was constructed, and molecular dynamics simulations were performed to investigate the distribution, diffusion, and interactions of multicomponent fluids at different water saturations and CO_2/asphaltene mass ratios. The results show that water molecules preferentially adsorb at hydrophilic sites on clay mineral surfaces and around interlayer cations, forming continuous water films. Na^+ exhibits a stronger hydration ability than K^+, and water adsorption is more pronounced on the Na-MMT side. The water films occupy the effective pore space, shifting the preferred enrichment region of CO_2 toward the outer side of the water films and promoting CO_2 accumulation at the water-asphaltene interface. As the CO_2/asphaltene mass ratio increases, short-range contacts between CO_2 and asphaltene are enhanced, while asphaltene diffusion is suppressed. Site occupation by water molecules and competitive adsorption by CO_2 reduce asphaltene adsorption on the illite surface, whereas higher CO_2 contents and the spatial exclusion effect of the water films enhance local asphaltene aggregation. This result can provide a reference for regulating asphaltene adsorption and aggregation and optimizing development strategies during CO_2 flooding in water-bearing reservoirs.

Key words: mixed clay minerals; water saturation; water film; CO_2; asphaltene; adsorption; aggregation; molecular dynamics