

页岩干酪根平均分子结构模型的构建方法

施砍园¹⁾, 陈君青^{2,3)}, 庞雄奇¹⁾, 惠沙沙¹⁾

1) 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京, 102249;

2) 中国石油大学(北京)理学院能源交叉学科基础研究中心, 北京, 102249;

3) 中国石油大学(北京)理学院油气光学探测技术重点实验室, 北京, 102249

关键词: 页岩; 干酪根; 平均分子结构模型; 分子动力学模拟

页岩中的主要有机成分是干酪根。一个真实的干酪根分子结构模型是利用分子动力学研究页岩有机质微观性质的基础。前人多建立二维干酪根模型, 对三维干酪根结构模型的建立较少。因此, 很有必要介绍一种建立页岩干酪根的三维分子结构模型的详细步骤。笔者等基于构建出的南堡页岩干酪根的二维分子结构模型, 利用分子动力学模拟的手段, 根据干酪根的密度, 将 10 个二维结构组合在一块建立起真实的三维干酪根分子结构模型。建立过程中利用实验和模拟技术的优势, 为建立真实的三维干酪根分子结构模型提供了一种系统的方法, 为今后在分子尺度上研究页岩的性质提供了可靠的基础。

1 干酪根的三维结构模型的构建方法

渤海湾盆地是中国最重要的生烃地区之一。页岩样品取自于中国渤海湾盆地南堡凹陷(袁红旗等, 2021; 付广和梁木佳, 2022)。样品为灰黑色, 深度为 4108.9 m, 属于东三段。通过镜质体反射率测量实验得出 R_o 为 0.63%, 处于成熟阶段, 且该样品为 II 型干酪根。首先要根据元素分析、 ^{13}C NMR、FT-IR 和 XPS 实验得到该样品的页岩干酪根结构参数, 然后根据结构参数建立起二维干酪根模型(图 1)。

基于图 1 所示的二维化学结构, 使用 Materials Studio (MS) 进行几何优化及动力学运行, 以构建南堡页岩干酪根的三维分子结构模型。

整个构建过程中首先需要对二维结构进行几

何优化以及退火模拟, 然后对退火后的二维结构模型再次进行几何优化。之后对再次优化后的模型进行分子能量计算, 选择能量最低的构型作为最终的二维结构模型。接下来利用 MS 软件构建一个周期性边界条件的立方体晶胞, 对其进行动力学计算, 直到体系的密度与实验得出的干酪根密度一致以及体系的能量最低, 便得到了最终的干酪根三维结构模型。整个分子动力学模拟的过程采用 MS 软件中的 Focite 模块完成, 具体的计算步骤以及参数设置如下:

(1) 对二维结构进行几何优化。选择 COMPASS II 力场, 以 Fine 的计算精度运行几何优化。使用 Smart 算法, 收敛标准为 $\text{Energy} < 10^{-4} \text{ kJ/mol}$, $\text{Force} < 0.005 \text{ kJ/mol/\AA}$, $\text{Stress} < 0.05 \text{ GPa}$, 最大迭代次数为 10000 次(丁皓姝, 2021)。

(2) 对几何优化后的二维结构进行退火模拟。以 Fine 的计算精度运行退火模拟任务。使用 Nose 算法, 退火循环次数为 20 次, 初始温度设置为 300 K, 加热速率为 5 K/循环, 动力学计算步数为 500/循环, 总步数为 100000 步。系综选择为 NVT, 步长为 1 fs。

(3) 对退火后的二维结构模型再次进行几何优化。以 Fine 的计算精度运行几何优化任务;

(4) 计算二维结构模型的分子能量。运行动力学计算, 计算精度为 Fine。系综选择为 NVT, 计算温度为 300 K, 步长为 1 fs, 总模拟时间为 50 ps, 步数为 50000。能量计算采用 COMPASS II 力场, 计算精度为 Fine。

(5) 构建一个周期性边界条件的立方体晶胞。

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号: 42102145)的成果。

收稿日期: 2023-12-10; 改回日期: 2024-01-17; 责任编辑: 李明。DOI: 10.16509/j.georeview.2024.sl.176

作者简介: 施砍园, 男, 1996 年生, 博士研究生, 主要从事油气成藏机理研究; Email: shikycup@163.com。通讯作者: 陈君青, 女, 1987 年生, 博士, 副教授, 主要从事能源物理研究; Email: chenjq@cup.edu.cn。

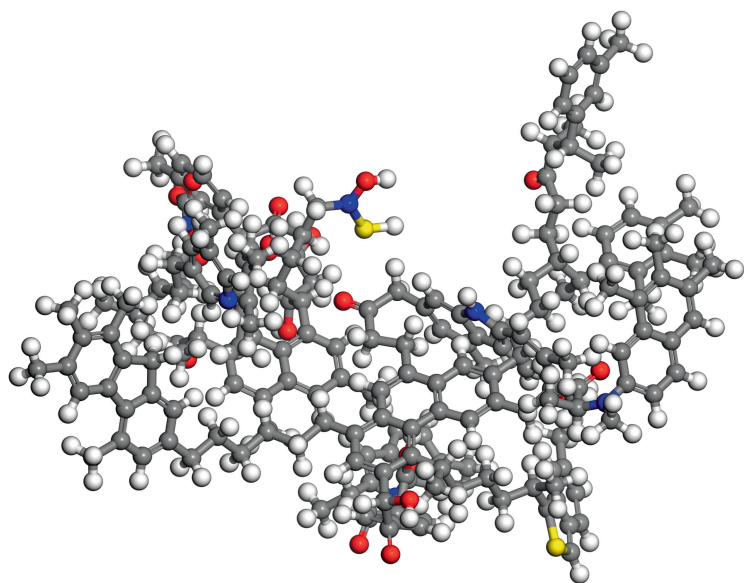


图 1 页岩干酪根二维分子结构模型图

通过 Amorphous Cell 模块的 Construction 任务将 10 个能量最低的二维结构模型放到一个具有周期性边界条件的立方体盒子中, 密度设置为 0.4 g/cm^3 。之后对该立方体盒子进行几何优化得到初始的三维分子构型。

(6) 对初始的三维结构进行动力学计算得到体系密度随温度的变化特征。首先进行系综为 NVT 的模拟, 控温函数为 Andersen, 温度为 1000 K; 然后进行系综为 NPT 的模拟, 控压函数为 Berendsen, 温度分别是 900 K、700 K、500 K、400 K 和 298 K, 压力是常压 0.01 MPa。上述均采用 COMPASS II 力场, 时间步长为 1 fs, 模拟时间为 100 ps, 计算步数为 10000。最终在温度将为 298 K 时, 得到密度为 1.106 g/cm^3 , 分子体系的总能量是最低值, 此时该体系的总能量为 13216.5 kcal/mol, $3.6 \text{ nm} \times 3.6 \text{ nm} \times 3.6 \text{ nm}$ 。

2 干酪根三维结构模型的验证

(1) 最终得出的三维干酪根结构模型在 298 K 下的密度为 1.106 g/cm^3 。我们通过实验测得的干酪根密度为 1.182 g/cm^3 , 与已建立的三维干酪根模型的密度 1.106 g/cm^3 相似, 证实了我们模型的可靠性。

(2) 通过 CO_2 吸附实验可以得到干酪根的 CO_2 吸附量。同时, 我们建立的干酪根模型也可以在分子动力学模拟中使用巨正则蒙特卡罗模拟方法来分析 CO_2 的吸附量。蒙特卡罗是一种模拟方法, 通过计算随机变量的统计系综平均值来获得解。在分子模拟中, 它可以用于研究气体在纳米孔中的吸附特性。将所建立的三维干酪根模型模拟得到的 CO_2 吸附量与 CO_2 实验得出的吸附量进行比较来对三维结构模型进行验证。经过验证, 发现从我们的干酪根模拟中获得的 CO_2 吸附量与从实验获得的二氧化碳吸附量非常接近, 进一步证实了我们模型的可靠性。

3 结论

(1) 最终构建出的三维干酪根分子结构模型是 10 个二维干酪根单分子结构构建的一个周期性边界条件的立方体晶胞, 密度为 1.106 g/cm^3 , 盒子尺寸为 $3.597 \text{ nm} \times 3.597 \text{ nm} \times 3.597 \text{ nm}$ 。

(2) 该地区页岩干酪根结构主要的特点是由脂肪结构和芳香结构为主体组成的网状结构, 氮元素在干酪根中以吡咯、吡啶和季胺存在, 硫元素以脂肪硫和噻吩存在。

参 考 文 献 / References

- 丁皓姝. 2021. 油页岩中间产物热解及结构特性的研究. 中国石油大学 (北京) 博士学位论文.
- 付广, 梁木桂. 2022. 断裂导向遮挡油气转换时期厘定方法及其应用. 地质学报, 96 (2): 691~698.
- 袁红旗, 曹文瑞, 于英华, 张亚雄. 2021. 断盖配置渗漏油气时期确定方法及其应用. 地质论评, 67(2):420~428.

SHI Kanyuan, CHEN Junqing, PANG Xiongqi, HUI Shasha : Construction method of average molecular structure model for shale kerogen

Keywords : shale; kerogen; average molecular structure model; molecular dynamic simulation