

DOI: 10.11779/CJGE20230443

深埋复杂条件下钠蒙脱石水化的分子动力学模拟研究

王跃鹏^{1,2,3}, 唐世斌¹, 刘向君², 王培峰⁴, 高永伟⁴, 杨 赞⁴, 梁利喜²

(1. 大连理工大学建设工程学院, 辽宁 大连 116024; 2. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500; 3. 陕西寒湘能源科技有限公司, 陕西 西安 710032; 4. 中国石油集团川庆钻探工程有限公司钻采工程技术研究院, 陕西 西安 710018)

摘 要: 黏土矿物水化作用引发的岩石结构解体现象与边坡滑坡、隧道塌方及钻井井壁坍塌等工程安全问题息息相关。为揭示深埋复杂条件下钠蒙脱石水化机理, 运用分子模拟技术, 开展了不同埋藏深度条件下钠蒙脱石水化过程的分子动力学模拟实验, 验证了钠蒙脱石的水化膨胀特性, 实现了对水化过程中关键物理化学参数的定量分析。模拟结果表明, 晶层间距随着层间含水率的增加而阶梯型上升, 呈现分层现象。随着埋藏深度和层间含水率增加, 钠蒙脱石体积增大, 而密度相应减小。层间含水率增加, 促进氢键增多, 并显著提升水分子和 Na^+ 离子的自扩散系数。深埋条件下, 水分子及 Na^+ 离子自扩散系数较常温常压显著增大。随着水分子层数的递增, Na-Ow 、 Na-Hw 、 Ow-Hw (水分子间), Ow-Ow 以及 Os-Hw 的主峰峰值, 呈现出逐渐减弱的趋势, 而在不同埋藏深度条件下, 这些主峰峰值则表现出差异性。随着水分子层数的增加, 水的聚合程度先增加后有所降低, Na^+ 离子的配位数降低、聚合程度下降、离子水化数和水化半径变小。随着埋藏深度的增加, 水的聚合程度差别很小, Na^+ 离子对应水化特征仅有微小降低趋势。该研究成果可用于指导石油钻井、煤层安全开采、边坡稳定性评估及隧道工程开挖等关键领域的理论分析与工程实践。

关键词: 钠蒙脱石; 水化机理; 分子动力学模拟; 径向分布函数; 自扩散系数; 离子配位数

中图分类号: TU443

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2025)03-0599-09

作者简介: 王跃鹏(1991—), 男, 汉族, 陕西潼关人, 博士, 助理研究员, 主要从事非常规油气井壁稳定、水力压裂、二氧化碳地质封存及数值模拟高性能计算等方面研究工作。E-mail: wangyuepeng91@126.com。

Molecular dynamics simulation of sodium montmorillonite hydration under complex buried conditions

WANG Yuepeng^{1,2,3}, TANG Shibin¹, LIU Xiangjun², WANG Peifeng⁴, GAO Yongwei⁴, YANG Yun⁴, LIANG Lixi²

(1. School of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 3. Shaanxi Hanxiang Energy Technology Co., Ltd., Xi'an 710032, China; 4. Drilling & Production Engineering Technology Research Institute, CNPC Chuankang Engineering Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: The phenomenon of rock structure disintegration caused by the hydration of clay minerals is closely related to engineering safety problems such as slope landslide, tunnel collapse and borehole collapse. In order to reveal the hydration mechanism of sodium montmorillonite under deep and complex burial conditions, molecular dynamics simulations on the hydration process of sodium montmorillonite at different burial depths were carried out by using molecular simulation techniques, verify the hydration expansion characteristics of sodium montmorillonite, and realize the quantitative analysis of key physical and chemical parameters in the hydration process. The simulation results show that with the increase of interlayer water content, the crystal layer spacing rises in a step pattern and presents a stratification phenomenon. With the increase of burial depth and interlayer water content, the volume of sodium montmorillonite increases, while the density decreases correspondingly. The increase of interlayer water content promotes the increase of hydrogen bonds, and significantly increases the self-diffusion coefficients of water molecules and Na^+ ions. The self-diffusion coefficients of water molecules and Na^+ ions in deep buried complex conditions are significantly higher than those at normal temperature and pressure. With the increase of water molecular layer, the main peaks of Na-Ow , Na-Hw , Ow-Hw , Ow-Ow and Os-Hw showed a tendency to gradually weaken, and the peak values of these main peaks were different under different burial depths. Simultaneous, the degree of water polymerization first increased and then decreased, the

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52374080, 41772151)

收稿日期: 2023-05-22

coordination number, the polymerization degree, the ionic hydration number and hydration radius of Na^+ ions decreased. With the increase of burial depth, the degree of water polymerization is little different, and the hydration characteristics of Na^+ ions only decrease slightly. The research results can be used to guide the theoretical analysis and engineering practice such as oil drilling, coal seam mining, slope stability evaluation and tunnel excavation.

Key words: sodium montmorillonite; hydration mechanism; molecular dynamics simulation; radial distribution function; self-diffusion coefficient; ionic coordination number

0 引言

黏土矿物普遍存在于泥岩、页岩等沉积岩中,遇水易发生水化,破坏岩石内部结构,削弱其原有的稳定性与强度,增加隧道大变形,煤矿巷道失稳,钻井井壁缩径、坍塌等风险,特别是蒙脱石主导的缩径地层,其吸水膨胀后仍保持高连接力,阻碍钻井作业。在油气、地热资源开发的水力压裂过程中,黏土矿物水化膨胀及运移可能损害地层,降低产量。此外,此类水化作用还与边坡稳定、地基处理等地表工程安全息息相关。

黏土矿物水化作用分表面水化和渗透水化两阶段,前者受晶层表面电荷和阳离子吸附影响。当前研究多集中于物理实验的渗透水化^[1-3],探讨岩石强度损伤、微观结构变化等^[4],而对微观尺度岩石水化损伤的动力学表征不足。分子模拟作为微观与宏观连接的桥梁,在黏土矿物水化微观机制研究上应用广泛。然而,现有模拟如 Skipper^[5]、赵红华等^[6]、徐加放等^[7]开展的蒙脱石水化膨胀分子模拟中对部分原子坐标和晶格参数进行约束且限于常温层间水分子微观结构变化,缺乏对深埋复杂条件下蒙脱石水化膨胀的全面讨论。

矿物内羟基与层间水分子间氢键作用复杂,相互运动影响现状^[8],因此模拟时固定蒙脱石部分原子坐标和晶格参数欠妥。Cygan 等^[9]提出的 ClayFF 力场,解除黏土晶片刚性约束,允许原子自由移动,更贴近实际。虽有研究^[10-11]探索高温对蒙脱石水化影响。但深埋条件下还需综合考量高温高压耦合作用。

综上,需迫切开展深埋复杂条件下的钠蒙脱石水化分子动力学模拟,以揭示其水化膨胀机理,从微观尺度定量表征其不同埋藏深度条件下的水化膨胀。利用 Materials Studio 分子模拟软件,无约束模拟深埋复杂条件下钠蒙脱石水化,采用柔性 SPC 水模型,定量分析层间水分子分布、晶层间距、水和离子的传导与分布特征等关键参数,阐明水化膨胀过程及微观损伤机理,为工程的稳定性评估提供理论支撑。

1 模型的构建及模拟细节

建模与模拟体系时,采用 ClayFF 力场精准刻画钠

蒙脱石、水与离子间的相互作用。

1.1 ClayFF 力场介绍

在 ClayFF 力场中,总势能包括库仑静电势能、范德华势能、键伸缩势能和键角弯曲势能,即

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Electrostatic}} + E_{\text{VDW}} + E_{\text{Bond}} + E_{\text{Angle}} \quad (1)$$

体系中原子 i 和 j 之间的非键结相互作用能可通过以下势能公式计算:

$$E_{\text{non-bond}}(r_{ij}) = E_{\text{Electrostatic}} + E_{\text{VDW}} \\ = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i \neq j} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

对于不同原子间 L-J 参数 σ_{ij} 和 ϵ_{ij} 由 Lorentz-Berthelot 混合规则获得,即用算术平均计算 σ_{ij} 、几何平均计算 ϵ_{ij} :

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中: E_{Total} 为总势能 (kcal/mol); $E_{\text{Electrostatic}}$ 为库仑静电势能 (kcal/mol); E_{VDW} 为范德华势能 (kcal/mol); E_{Bond} 为键伸缩势能 (kcal/mol); E_{Angle} 为键角弯曲势能 (kcal/mol); $E_{\text{non-bond}}(r_{ij})$ 为非键结相互作用能 (kcal/mol); e 为基本电荷; q_i 和 q_j 为原子对的电荷; ϵ_0 为真空介电常数, 8.85×10^{-12} F/m (近似值); r_{ij} 为原子 i 和 j 间的距离 (Å); σ_{ij} 为尺度参数 (Å); ϵ_{ij} 为能量参数 (kcal/mol); σ 为原子间的平衡距离 (Å); ϵ 为势阱深度 (kcal/mol)。

1.2 钠蒙脱石分子模型的构建

为增加研究普适性,本研究聚焦于广受学者关注的 Wyoming 蒙脱石。此蒙脱石属单斜晶系,晶格参数 $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99^\circ$, $a \approx 5.23$ Å, $b \approx 9.06$ Å, c 值受层间水分子数量变动影响。图 1(a), (b) 分别展示了钠蒙脱石单晶胞的多面体堆积模型及球棍模。

基于理想蒙脱石取代模式,构建的超晶胞由 8 个单元晶胞沿 $4a \times 2b \times 1c$ 排列,空间群为 P1,晶胞 a , b 轴位于 xy 平面, z 轴垂直此面,采用三维周期性边界条件, XOY 平面的尺寸大小为 20.92 Å \times 18.12 Å。参考 Viani 等的研究^[12],钠蒙脱石模型化学式确定为 $\text{Na}_{0.75}(\text{Si}_{7.75}\text{Al}_{0.25})(\text{Al}_{3.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 。

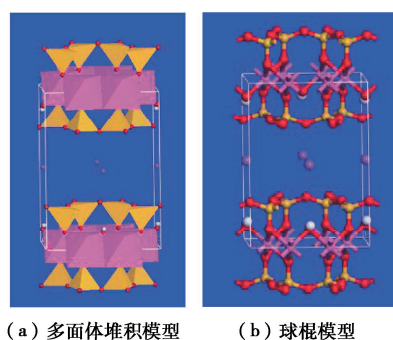


图1 钠蒙脱石的单晶胞模型

Fig. 1 Single crystal cell model of sodium montmorillonite

采用 Metropolis 算法构建吸附水分子的钠蒙脱石模型, 水分子以全原子形式呈现, 并选用 SPC 柔性水分子模型, 其中 O—H 键长为 1.0 Å, H—O—H 的键角为 149.47°。

1.3 几何优化和退火处理参数

对吸附水分子后的钠蒙脱石超晶胞模型进行几何优化, 收敛精度为精细 (Fine) 级, 收敛标准: 原子均方根力为 $0.005 \text{ kcal/mol} \cdot \text{Å}$, 能量偏差为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ kcal/mol}$, 均方根位移为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ Å}$; 晶胞的均方根应力为 0.005 GPa, 最大迭代次数为 4.0×10^4 次。随后, 为克服局部能量陷阱, 实施了结构弛豫, 包括 5 次循环, 每循环含 5 次升温, 初始温度为 298 K, 中间循环温度达 500 K, 每周期 5 000 步, 总计 2.5×10^5 步。此过程在 NVT 系综下进行, 采用 Nose 控温器进行退火动力学模拟, 时间步长设为 0.5 fs, 总耗时 125 ps。

1.4 动力学模拟参数

鉴于中深部泥岩、煤系地层埋深大, 面临高温高压等复杂地质环境, 本研究针对埋深至 2.5 km 以内钠蒙脱石-水-离子体系进行分子动力学模拟。

依据 De Siqueira 等^[13]对埋藏深度的设定方法, 1.5 km 与 2.5 km 埋深分别对应 30 MPa/70℃与 50 MPa/100℃的温压条件。

模拟过程设置总时长为 500 ps, 每个周期动力学步数为 5000 步, 总步数为 1.0×10^6 步, 时间步长为 0.5 fs。库仑静电力采用 Ewald 求和法, 精度为 0.001 kcal/mol, 电荷采用力场分配; 范德华力采用 Atom based 法, 截断半径为 12.5 Å, 键齿宽度为 1 Å, 缓冲宽度为 0.5 Å; 控温器选择 Nose, Q ratio 为 0.01; 恒压器选择 Berendsen, Decay constant 为 0.1 ps。最后 100 ps 数据用于统计平均, 计算水化特征参数。模拟采用周期性边界条件, 并应用 Smart Minimizer 算法求解牛顿运动方程。

2 讨 论

2.1 几何优化

几何优化过程中体系总能量变化如图 2 所示。由图 2 可知, 蒙脱石体系总能量在几何优化初期快速下降后趋于平稳, 约 200 步时满足收敛标准, 优化完成, 即确定系统最稳定几何构象。

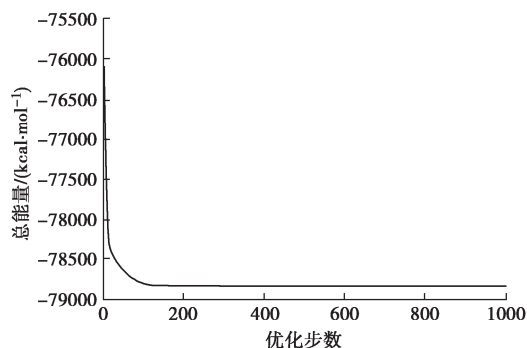


图2 钠蒙脱石几何优化过程中能量的改变

Fig. 2 Energy changes during geometric optimization of sodium montmorillonite

在模拟过程中解除所有束缚, 几何优化显著影响钠蒙脱石体系:

(1) 晶体参数变化

几何优化后, 钠蒙脱石体系的 a , b , c 轴及 α , β , γ 角发生变化, 硅氧四面体和铝氧八面体由形状规则, 转为不规则多面体, 其中 c 值相对 a 和 b 的变化较大, 说明晶体主要沿 c 轴方向发生膨胀; β 相对 α 和 γ 变化更多, 说明晶胞优化后倾斜加剧。

(2) 能量变化

钠蒙脱石优化前后的总能量变化如图 3, 钠蒙脱石几何优化后键结势能和非键结势能随水分子数的变化规律如图 4。

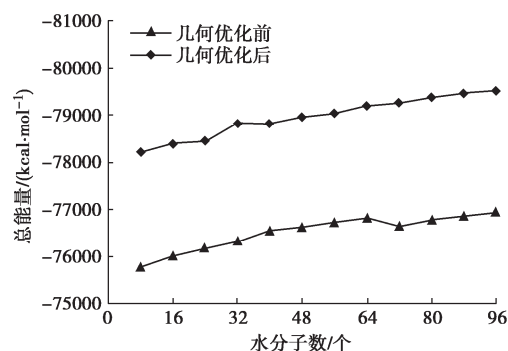


图3 钠蒙脱石几何优化前后能量分析

Fig. 3 Energy analysis of sodium montmorillonite before and after geometric optimization

由图 3 可知, 优化处理前, 当吸附 64 个水分子时系统达到局部能量低谷; 优化后, 系统总能量随水分子数量的增多而稳步下降。深入分析模拟数据, 发现优化显著降低了总能量、键结势能及非键结势能, 而范德华力势能有所提升, 这归因于结构紧凑性的增强。

此外, 优化后出现键角弯曲势能, 同时键伸缩势能与库仑静电势能均有所减少, 但库仑静电势能始终占据主导地位。此现象可解释为 ClayFF 力场下, 由于共价键只存在于水分子与八面体羟基中, 导致共价能量贡献相对较小, 从而使得库仑静电作用成为能量构成中的最大因素。

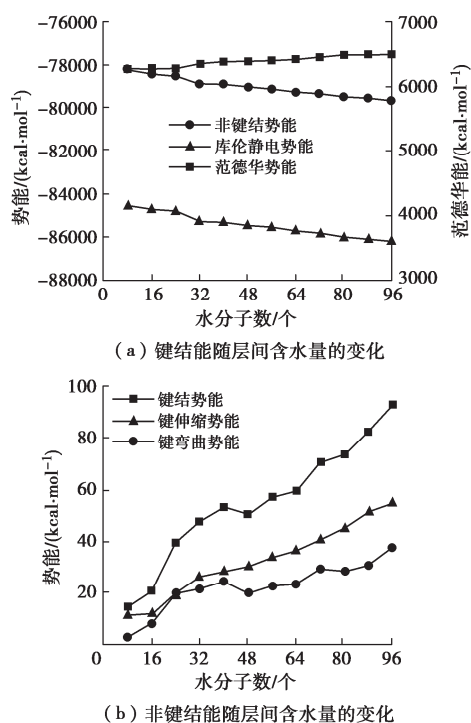


图4 几何优化后体系中势能随层间含水率的变化

Fig. 4 Variation of potential energy with interlayer water content after geometric optimization

由图4可知, 优化后的钠蒙脱石体系随着层间含水率的增加, 系统展现出特定的能量变化趋势: 键结势能、键伸缩势能和键角弯曲势能均稳步上升; 而库仑静电势能则逐渐降低, 范德华势能逐渐增加, 非键结势能因库仑效应的减弱而总体下降。此外, 层间水分子的排列变得随机且不规则, 层间钠离子亦从建模时的 z 轴正中央向蒙脱石片层趋近。这一动态变化揭示了体系通过水和蒙脱石片层间的能量交换、逐步向能量最低的稳定构型演化的过程。

2.2 水分子浓度图谱的变化

钠蒙脱石在不同水分子吸附量下展现出独特的分层排列现象, 这一特性通过图5直观展示。具体而言, 当吸附32个水分子时(图5(a)), 水分子集中分布于晶层正中, 形成单一峰值, 表明1层水分子的紧密排列。随着吸附量增至64个水分子(图5(b)), 主峰裂开为2个对称的次峰且峰值降低, 表示水分子由中心向晶层上下片层移动, 分布趋于分散。进一步增加至96个水分子(图5(c)), 则出现3个沿 z 轴的

峰值, 水分子分层更为显著, 上下层呈对称分布, 形成3层水分子结构, 有力验证了钠蒙脱石吸水膨胀及其内部水分子的分层排列特性。值得注意的是, 即便在复杂深埋环境中, 含水分子的钠蒙脱石仍能保持此类分层现象。

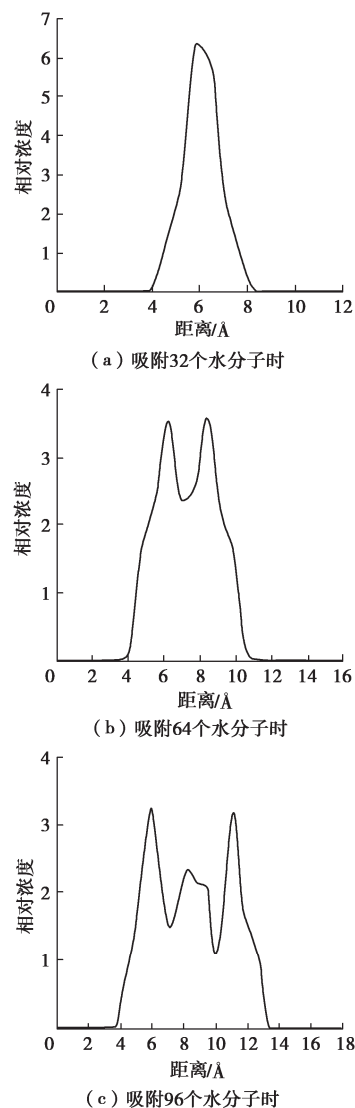


图5 水分子沿 z 轴浓度分布

Fig. 5 Concentration distribution of water molecules along z axis

2.3 含层间水分子蒙脱石晶层的微观结构

在埋藏深度为1.5 km的条件下, 图6展示了吸附1层与2层水分子的钠蒙脱石模型从初始到最终状态的构象变化。研究揭示, 蒙脱石层间 Na^+ 位置受四面体和八面体电荷分布的影响, 部分离子直接停留在置换处的上方, 或在其附近徘徊运动, 此现象在0 km与2.5 km埋藏深度下同样显著。

当蒙脱石层间形成明显的1层水化层时, 水分子分布在层间域中间部位, 而阳离子 Na^+ 则趋近硅氧表面, 呈外球络合状态。水化层增至2层时, 水分子逐渐发生自扩散, 向蒙脱石片层表面迁移, 此时 Na^+ 表

现出内球络合和外球络合并存的特性, 进一步丰富了蒙脱石层间结构的复杂性。

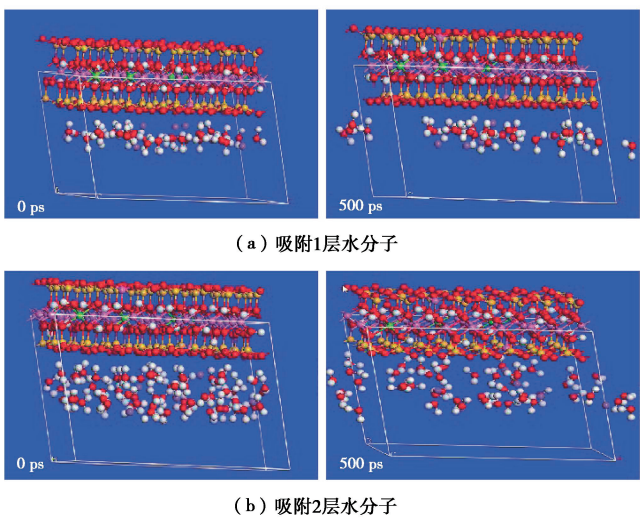


图 6 吸附 1, 2 层水分子钠蒙脱石的分子动力学模拟过程
Fig. 6 Molecular dynamics simulation process of sodium montmorillonite adsorbed 1, 2 layer of water molecules

2.4 晶层间距、体积、密度的变化

图 7 展示了深埋复杂条件下, 钠蒙脱石的 d_{001} 晶层间距随层间含水率变化的规律: 间距随着含水率增加呈阶梯型上升, 显现出清晰的分层效应。当埋藏深度在 0 至 2.5 km 变化时, 蒙脱石晶体的晶层间距有增大的趋势, 但幅度很小。深入分析这一变化, 发现晶层间距受埋藏深度及伴随深度增温的影响有限, 温度是主导晶层间距增大的关键, 随深度增加而升高的地层压力, 却对晶层间距产生微小且相反的减小作用^[8]。

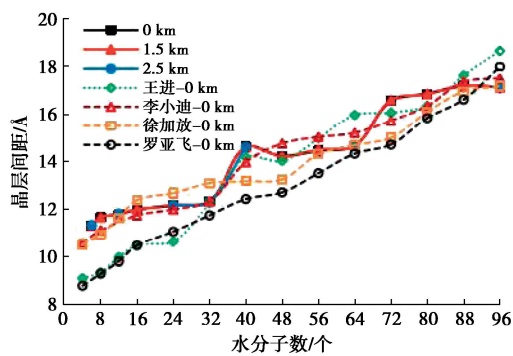


图 7 钠蒙脱石 d_{001} 晶层间距与吸附水分子个数的关系
Fig. 7 The relationship between d_{001} layer spacing of sodium montmorillonite and the number of adsorbed water molecules

本研究揭示了在吸附不同数量水分子 (32, 64, 96 个) 时 d_{001} 晶层间距的变化, 并与徐加放等^[7]、况联飞^[8]、罗亚飞^[10]、李小迪^[14]、王进^[15]的研究成果进行系统对比, 详见表 1。

表 1 结果显示, 在吸附 32 个水分子时, 本研究结果和况联飞^[8]、李小迪^[14]的数据基本吻合, 低于徐加

放等^[7], 略高于罗亚飞^[10]和王进^[15]; 吸附 64 个水分子时, 则与徐加放等^[7]、况联飞^[8]的模拟结果相近, 低于李小迪^[14]和王进^[15]的模拟结果, 略高于罗亚飞^[10]; 而吸附 96 个水分子时, 则与徐加放等^[7]的数据吻合, 高于况联飞^[8], 但低于罗亚飞^[10], 李小迪^[14]及王进^[15]。这是由于不同学者在进行分子模拟时, 所设定的模拟环境 (如温度、压力) 和参数 (如力场、计算精度)、模型构建与初始条件 (模型的精细程度、初始水分子和阳离子的分布状态以及边界条件) 差异等都会影响模拟结果的准确性, 如徐加放等^[7]、罗亚飞^[10]、李小迪^[14]、王进^[15]使用 UFF 力场, 截断半径为 9 Å; 况联飞^[8]和本研究都使用 ClayFF 力场, 截断半径分别为 8.5 Å 和 12.5 Å。

表 1 不同埋藏深度条件下钠蒙脱石的 d_{001} 晶层间距对比
Table 1 Comparison of d_{001} crystal layer spacing of sodium

montmorillonite at different burial depths							
水分子层	埋藏深度/km	d_{001} 晶层间距/Å					
		本研究	徐加放等 ^[7]	况联飞 ^[8]	罗亚飞 ^[10]	李小迪 ^[14]	王进 ^[15]
1	0	12.318	13.087	12.348	11.741	12.33	12.260
	1.5	12.321	—	—	—	—	—
	2.5	12.328	—	—	—	—	—
2	0	14.641	14.680	14.634	14.508	15.19	15.955
	1.5	14.652	—	—	—	—	—
	2.5	14.664	—	—	—	—	—
3	0	17.141	17.185	16.358	18.000	17.52	18.657
	1.5	17.145	—	—	—	—	—
	2.5	17.154	—	—	—	—	—

在不同埋藏深度下, 对吸附不同数量水分子 (32, 64, 96 个) 时 d_{001} 晶层间距的变化钠蒙脱石体系的体积和密度变化进行统计, 详见表 2。分析后可知, 水分子数目一定时, 随着埋藏深度增加, 体积和密度变化不大。在埋藏深度一定时, 随着水分子层的增大, 体积增大, 密度降低, 验证了蒙脱石吸水膨胀的过程。

表 2 不同埋藏深度条件下钠蒙脱石超晶胞的体积、密度变化
Table 2 Variations in volume and density of sodium montmorillonite supercells at different burial depths

类型	水分子层	埋藏深度/km			
		本研究	王进 ^[15]		
体积/ Å ³	1	4593.67	4601.23	4606.58	4190.07
	2	5466.54	5476.63	5484.37	5929.38
	3	6394.43	6407.38	6417.46	6940.46
密度/ (g·cm ⁻³)	1	2.34	2.33	2.33	2.563
	2	2.14	2.14	2.13	1.972
	3	1.98	1.98	1.97	1.823

2.5 氢键

对钠蒙脱石吸水膨胀过程中的氢键进行分类统计, 结果见表 3。可知, 钠蒙脱石黏土矿物的八面体羟基氢仅与其附近的四面体-八面体共用氧原子以及

极少表面桥氧原子形成氢键，其总氢键数目基本保持稳定，与层间含水率无关，有稍微波动是因为对所有原子解除束缚，有个别氢键增加或减少。

钠蒙脱石吸水膨胀时，水分子首先进入蒙脱石晶层间与蒙脱石片层表面桥氧形成氢键，促使蒙脱石层间域扩张。随着片层表面氧原子与水分子间的氢键趋于饱和，水分子间开始逐步形成氢键配位，伴随总氢键数目激增，此时晶层层距缓慢增加，同时补偿阳离子发生水化。在吸附水到达一定密实度后，继续吸入的水分子导致晶层间距迅速增大，形成第 2 个水化层。在此阶段，蒙脱石片层表面剩余的桥氧原子继续作为氢键受体接纳新水分子，直至其所有氢键位点被占据。随后，新进入晶层间的水分子则主要通过相互之间氢键配位，促使晶层间距呈线性增长趋势。随着层间水分子层数的递增，氢键数量显著上升，这主要归因于层间水分子与蒙脱石表面桥氧之间形成的氢键增加和层间水分子间的氢键作用的增加。

表 3 不同含水率钠蒙脱石体系的氢键统计表

Table 3 Statistical table of hydrogen bonds of sodium montmorillonite systems with different water contents

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
6	18.4	45	34	0	11	11
8	24.5	49	34	1	14	15
12	36.8	53	33	2	18	20
16	48.9	62	33	7	22	29
24	73.4	86	37	15	33	48
32	97.9	98	39	26	32	58
40	122.3	106	32	37	36	73
48	146.8	123	30	50	43	93
56	171.3	146	37	67	42	109
64	195.7	168	38	84	46	130
72	220.2	171	34	102	35	137
80	244.7	192	38	114	40	154
88	269.1	214	43	131	41	172
96	293.6	218	35	139	44	183

注：*a* 为水分子数，*b* 为含水率(mg/g)，*c* 为氢键总数量，*d* 为蒙脱石晶层间的氢键，*e* 为水分子间的氢键，*f* 为蒙脱石晶层与水分子间的氢键，*g* 为蒙脱石晶层与层间水及水分子之间的氢键。

2.6 水和离子的传导与分布特征

不同埋藏深度钠蒙脱石水化过程中层间水分子和离子的分布特征，可通过自扩散系数和径向分布函数进行描述。

(1) 自扩散系数

在常温常压环境下，针对钠蒙脱石层间在吸附 1，2，3 层水分子时，计算了 Na⁺和水分子的自扩散系数，并将所得数据与其他学者的研究成果进行了对比，结果显示出良好的吻合度，参见表 4。进一步对埋藏深度分别为 1.5，2.5 km 的条件，我们模拟并计算了 Na⁺和水分子的自扩散系数，参见表 5。

根据表 4，5 的数据分析，可得到以下结论：随层间含水率的增大，水分子与 Na⁺的自扩散系数呈现上

升趋势，但受限于 *zz* 方向扩散的抑制，这些系数仍小于相同地层条件下的 NaCl 溶液。这是由于蒙脱石晶层间水分子数量增多后，带电的蒙脱石片层表面对水分子及 Na⁺的束缚逐渐减小，特别在 Na⁺浓度降低时，促进了层间传导能力的增强。进一步观察发现，在相同含水率和地层环境下，钠蒙脱石中层间水分子的自扩散系数要高于 Na⁺，这是因为 Na⁺受蒙脱石四面体和八面体同晶置换后产生的负电荷吸引。此外，当埋藏深度 2.5 km 以内时，水分子和 Na⁺的自扩散系数相较于常温常压环境显著提升，暗示地层条件下蒙脱石水化作用更为活跃，水分子和 Na⁺更容易进入蒙脱石晶层，加剧岩石强度的劣化过程。

表 4 常温常压环境下层间水分子和 Na⁺的自扩散系数

Table 4 Self-diffusion coefficients of interlayer water molecules and Na⁺ ions at ambient temperature and pressure

层间水分子自扩散系数/(10 ⁻¹⁰ m ² ·s ⁻¹)							
水分子层	本研究	赵红华等 ^[6]	况联飞 ^[8]	李小迪 ^[14]	王进 ^[15]	Zheng 等 ^[16]	Chang 等 ^[17]
1	2.78	0.018	2.425	1.33	0.49	2.22	2.5
2	7.27	0.66	5.342	4.57	2.5	7.37	14
3	10.50	0.63	9.873	9.06	4.4	10.81	13
NaCl	12.12	—	16.187	—	—	—	—
Na ⁺ 自扩散系数/(10 ⁻¹⁰ m ² ·s ⁻¹)							
水分子层	本研究	赵红华等 ^[6]	况联飞 ^[8]	李小迪 ^[14]	王进 ^[15]	Zheng 等 ^[16]	Chang 等 ^[17]
1	0.38	0.03	0.47	0.08	0.14	0.07	0.37
2	2.79	0.06	2.577	1.51	0.58	1.85	6.1
3	3.36	0.16	3.642	2.38	0.53	2.21	1.8
NaCl	6.36	—	8.25	—	—	—	—

注：表中—表示文献中未列出该数据。

表 5 埋深 1.5，2.5 km 下层间水分子和 Na⁺的自扩散系数

Table 5 Self-diffusion coefficients of interlayer water molecules and Na⁺ ions buried at depths of 1.5 km and 2.5 km

埋藏深度	水分子层	层间水分子自扩散系数/(10 ⁻¹⁰ m ² ·s ⁻¹)	Na ⁺ 自扩散系数/(10 ⁻¹⁰ m ² ·s ⁻¹)
1.5 km	1	3.27	0.10
	2	10.27	1.47
	3	17.79	6.53
	NaCl	35.37	21.69
2.5 km	1	14.62	4.13
	2	18.50	6.92
	3	28.34	6.67
	NaCl	45.03	18.36

(2) 径向分布函数

研究钠蒙脱石在不同埋藏深度(0~2.5 km)下原子间的径向分布函数，可了解层间 Na⁺的微观水化结构特征包括其配位数、水化数和水化半径等。这些特征通过 1~3 水分子层内 Na⁺-Ow，Na⁺-Hw，Ow-Ow，Ow-Hw，Os-Hw，Hw-Hw 等径向分布函数得以量化，相关数据详见表 6~9。

表 6 层间原子 Na⁺-Ow 和 Na⁺-Hw 的径向分布函数

Table 6 Radial distribution functions of Na⁺-Ow and Na⁺-Hw in interlayer atoms

深度/ km	水分 子层	Na ⁺ -Ow主峰		Na ⁺ -Ow次峰		Na ⁺ -Hw主峰	
		r/Å	g(r)	r/Å	g(r)	r/Å	g(r)
0	1	2.33	33.08	4.61	2.57	3.01	9.35
	2	2.35	21.76	4.67	2.85	3.01	7.47
	3	2.33	14.69	4.55	2.45	2.99	6.21
	NaCl	2.37	8.98	4.25	1.49	3.01	3.13
1.5	1	2.35	22.74	4.75	2.58	3.03	11.02
	2	2.41	18.82	4.49	2.95	3.01	7.79
	3	2.39	18.34	4.65	1.95	3.01	6.02
	NaCl	2.39	8.17	4.25	1.54	3.01	3.40
2.5	1	2.35	24.04	4.61	3.07	2.99	8.86
	2	2.35	19.32	4.67	3.05	3.03	7.77
	3	2.35	15.46	4.63	2.27	3.05	5.93
	NaCl	2.41	8.20	4.65	1.51	2.97	3.15

表 7 Na⁺-Ow 和 Na⁺-Hw 主峰与已有研究对比分析

Table 7 Comparative analysis of the main peaks of Na⁺-Ow and Na⁺-Hw in this simulation and previous studies

水分 子层	Na ⁺ -Ow主峰的r/Å			Na ⁺ -Hw 主峰的 r/Å	
	本研究	赵红华等 ^[6]	王进 ^[15]	本研究	赵红华等 ^[6]
	ClayFF (NPT)	UFF (NVE)	UFF (NVE)	ClayFF (NPT)	UFF (NVE)
1	2.33	2.20	2.25	3.01	2.84
2	2.35	2.28	2.55	3.01	2.92
3	2.33	2.28	2.45	2.99	2.92

表 8 水分子间原子 Ow-Ow 和 Ow-Hw 的径向分布函数

Table 8 Radial distribution functions of Ow-Ow and Ow-Hw of water intermolecular atoms

深度/ km	水分 子层	Ow-Hw主峰		Ow-Hw次峰		Ow-Ow主峰	
		r/Å	g(r)	r/Å	g(r)	r/Å	g(r)
0	1	1.79	3.39	3.31	3.28	2.77	6.58
	2	1.73	2.86	3.29	3.03	2.75	5.93
	3	1.73	2.79	3.25	2.96	2.77	5.62
	NaCl	1.77	1.60	3.25	1.57	2.77	2.99
1.5	1	1.79	3.13	3.27	3.20	2.73	6.44
	2	1.71	2.82	3.31	3.00	2.71	5.62
	3	1.79	2.41	3.33	2.51	2.79	4.79
	NaCl	1.75	1.36	3.25	1.48	2.73	2.65
2.5	1	1.81	2.80	3.29	3.11	2.81	6.08
	2	1.79	2.39	3.31	3.05	2.75	5.08
	3	1.77	2.24	3.31	2.65	2.75	5.04
	NaCl	1.75	1.19	3.29	1.44	2.73	2.59

Na⁺-Ow 与 Na⁺-Hw 径向分布函数均展现双峰特性, 于远距离渐近 1, 揭示了 Na⁺周围环境的特定分布。表 6 数据表明, Na⁺-Ow 主峰峰位先于 Na⁺-Hw 出现, 说明 Na⁺周围氧原子较氢原子有更高的出现概率, 这促使水分子主要以 Ow 与 Na⁺结合, 形成水合钠离子。此现象归因于 Na⁺与 Ow 因所带电荷相反而相互吸引, 拉近了距离; 相反, 与带相同电荷的 Hw 则因排斥而相对较远。随着水化层数增加, Na⁺的水化程度增强, 但 Na⁺-Ow、Na⁺-Hw 的峰值均有所下降, 尽管仍高于 NaCl 溶液的相应值, 这表明与周围水分子的结合强度减弱, Na⁺周围水分子无序程度增强, 但整体有序性仍高于 NaCl 溶液。此外, 随着埋藏深度的增加, Na⁺-Ow 与 Na⁺-Hw 峰值虽有所减小, 但幅度

小于水分子层变化引起的峰值下降, 说明埋藏深度对钠蒙脱石水化有一定影响, 但弱于层间含水率的影响。

由表 7 可知, 在常温常压环境下, Na⁺-Ow 主峰峰位在吸附 1, 2, 3 层水分子时为 2.33 Å, 2.35 Å, 2.33 Å。这些值均大于赵红华等^[6]的研究结果, 而相较于王进^[15]的研究结果, 1 层时偏大, 2 和 3 层时则偏小。对于 Na⁺-Hw 主峰, 吸附 1, 2 层时均位于 3.01 Å, 3 层时略降至 2.99 Å, 这些值均高于赵红华等^[6]的模拟数据。随着埋藏深度的增加, Na⁺-Ow 与 Na⁺-Hw 峰值位置在小范围内呈现波动趋势。

由表 8 可知, 随着水分子层数递增, Ow-Hw 主峰强度虽减弱但仍显著高于 NaCl 溶液。随着埋藏深度的增加, 主峰峰值有变小的趋势。主峰代表 Ow 原子与相邻水分子中 Hw 原子的分布几率, 其变化揭示了埋藏条件对水分子间结构及分布模式的复杂影响。

钠蒙脱石体系中 Ow-Hw 径向分布函数的关键特征: 主峰位于 1.71~1.81 Å, 与况联飞^[8]的研究值 1.81 Å 相近, 相较于王进^[15]报道的 0.80~0.90 Å 显著偏大, 而小于赵红华等^[6]的 2.60 Å, 次峰则处于 3.25~3.31 Å 区间内。进一步分析显示, 随着埋藏深度的递增, 各水化层的主次峰峰位趋于集中, 且 Ow-Hw 峰值因水分子层数及埋藏深度的增加而呈现递减趋势, 尤以层数增加导致的降幅更为显著。此外, 层间水相较于 NaCl 溶液展现出更高的峰值与谷值, 表明层间水的聚合程度更高, 黏度大, 扩散能力小。

钠蒙脱石在不同埋藏深度下, Ow-Ow 径向分布函数主峰位于 2.71~2.81 Å, 峰值介于 4.79~6.58, 高于赵红华等^[6]模拟的 2.60~2.68 Å 及王进^[15]报道的 2.60~2.70 Å。这一差异可能与研究所采用的力场模型及埋藏深度有关。值得注意的是, 随着层间水分子数的增加, Ow-Ow 主峰峰值逐渐降低, 但仍保持高于 NaCl 溶液中的峰值水平。此外, 随着埋藏深度的加深, 主峰峰位虽有微小波动, 但峰值明显减小。

经表 9 数据分析, Hw-Hw 径向分布特征显著, 主峰位于 1.61 Å, 次峰则出现在 2.49~2.53 Å 区间内。埋藏深度不变, 水分子层数递增条件下, 主峰和次峰强度均趋于减弱。反之, 固定水分子层时, 随着埋藏深度的加深, 主峰强度减弱, 次峰则在小范围内波动。埋藏深度在 0~2.5 km 内, Os-Hw 次峰集中于 1.77~1.83 Å, 以 1.81 Å 为主, 主峰出现在 3.15~3.31 Å。水分子层数的增加同样导致主峰、次峰的峰强减弱, 而埋藏深度的变化对径向分布函数的影响则较为微弱, 表现为函数曲线近乎重合。水分子及其羟基分别与钠蒙脱石表面羟基、氧原子形成氢键, 其强度随着水分子与钠蒙脱石表面距离的增大而降低。

通过积分 Ow-Hw 径向分布函数, 量化了钠蒙脱石中水分子的聚合程度, 详见表 10。随着含水率的增加, 水分子的聚合程度先增加后有所降低, 这表明钠

表 9 Hw-Hw 和 Os-Hw 层间原子间径向分布函数

Table 9 Radial distribution functions of Hw-Hw and Os-Hw in interlaminar atoms of sodium montmorillonite									
深度/ km	水分 子层	Hw-Hw主峰		Hw-Hw次峰		Os -Hw次峰		Os -Hw主峰	
		<i>r</i> /Å	<i>g</i> (<i>r</i>)	<i>r</i> /Å	<i>g</i> (<i>r</i>)	<i>r</i> /Å	<i>g</i> (<i>r</i>)	<i>r</i> /Å	<i>g</i> (<i>r</i>)
0	1	1.61	16.44	2.53	2.72	1.81	0.93	3.29	1.50
	2	1.61	11.32	2.49	2.63	1.77	0.68	3.29	0.97
	3	1.61	8.05	2.53	2.37	1.81	0.41	3.29	0.86
	NaCl	1.61	3.26	2.51	1.34	—	—	—	—
1.5	1	1.61	17.83	2.51	2.92	1.83	0.74	3.31	1.57
	2	1.61	9.36	2.53	2.55	1.79	0.62	3.15	1.02
	3	1.61	7.23	2.51	2.16	1.81	0.54	3.33	0.88
	NaCl	1.61	3.13	2.51	1.22	—	—	—	—
2.5	1	1.61	17.18	2.51	2.32	1.81	0.63	3.23	1.56
	2	1.61	9.95	2.51	2.41	1.77	0.58	3.15	1.13
	3	1.61	7.34	2.49	2.26	1.81	0.35	3.23	0.74
	NaCl	1.61	2.82	2.53	1.19	—	—	—	—

蒙脱石在富水条件下仍具有进一步水化的潜力。钠蒙脱石层间水的聚合程度始终高于相同条件下 NaCl 溶液中水聚合程度，且几乎不受埋藏深度的影响。

表 10 钠蒙脱石体系中层间水的聚集程度

Table 10 Concentration of interlayer water in sodium montmorillonite system						
水分 子层	埋藏深度/km					
	0	1.5	2.5	0	1.5	2.5
				归一化		
1	20.09	20.35	20.12	1.11	1.12	1.11
2	20.60	20.59	20.55	1.14	1.14	1.13
3	20.36	20.23	20.28	1.12	1.12	1.12
NaCl	18.15	18.13	18.12	1.00	1.00	1.00

对 Na⁺-Ow 径向分布函数在水化壳半径范围内积分得到其相应配位数，但与 Na⁺配位的水分子并非全部水化，引入水化因子进行描述^[7]，同时根据离子水化半径^[7]的定义，可以计算 Na⁺的水化半径。埋藏深度为 0~2.5 km 时，钠蒙脱石中 Na⁺离子的配位数，水化数及水化半径，具体数值详见表 11。

表 11 钠蒙脱石的水化参数

Table 11 Hydration parameters of sodium montmorillonite				
来源	水分子层	配位数	水化数	水化半径/Å
本研究 (0 km)	1	6.74	4.69	3.39
	2	5.19	3.58	3.18
	3	4.75	3.28	3.14
本研究 (1.5 km)	1	6.56	4.53	3.36
	2	5.10	3.52	3.16
	3	5.18	3.57	3.07
本研究 (2.5 km)	1	6.55	4.52	3.32
	2	5.06	3.49	3.10
	3	4.85	3.34	3.03
徐加放等 ^[7] (0 km)	1	8.05	5.57	3.41
	2	5.97	4.12	3.09
	3	5.26	3.36	3.00
况联飞 ^[8] (0 km)	1	6.27	—	—
	2	5.43	—	—
	3	3.87	—	—
李小迪 ^[14] (0 km)	1	9.47	6.54	3.97
	2	7.67	5.29	3.71
	3	6.07	4.19	3.43
黄小娟等 ^[18] (0 km)	1	9.47	6.54	3.97
	2	7.67	5.29	3.71
	3	6.07	4.19	3.43

可以看出，随着层间含水率的增加，Na⁺配位数降低，聚合程度下降，水化数和水化半径变小。该规律与徐加放等^[7]、李小迪^[14]及黄晓娟等^[18]的结论吻合，尽管具体数值存在差异，这主要归因于本研究采用了 ClayFF 力场，而前述研究则采用了 UFF 力场。与况联飞^[8]的模拟结果相比，差异源于水分子层中水分子数的不同。进一步分析显示，随着埋藏深度的增加，Na⁺配位数、水化数和水化半径呈下降趋势，这主要是因为低温和高浓度环境更容易形成高配位数结构。

3 结 论

本研究深入探讨了深埋复杂条件下钠蒙脱石的水化膨胀机制，从分子层面量化了其水化膨胀的演化规律，可为工程稳定性评估与治理策略提供理论基础。

(1) 钠蒙脱石 d001 晶层间距随着层间含水率递增，呈现阶梯型扩张，出现明显分层现象，且此晶层间距受埋藏深度的影响有限。

(2) 层间水分子与 Na⁺的自扩散系数随含水率增大而增强，且地层条件较常温常压环境更为显著。随水分子层数增多及埋藏深度增加，Na-Ow、Na-Hw 等峰值趋于减弱，水分子层数增加影响更显著。

(3) 水聚合程度随水分子层增多先升后降，且不同埋深下差异细微。而 Na⁺的配位数、水化数及水化半径则随水分子层和埋藏深度的增加呈下降趋势。

参考文献:

[1] 赖小玲, 叶为民, 刘毅, 等. 高庙子膨润土膨胀力时效性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(3): 574-579. (LAI Xiaoling, YE Weimin, LIU Yi, et al. Experimental investigation on ageing effects on swelling pressure of unsaturated GMZ01 bentonite[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(3): 574-579. (in Chinese))

[2] WANG Y P, LIU X J, LIANG L X, et al. Experimental study

- on the damage of organic-rich shale during water-shale interaction[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, **74**: 103103.
- [3] SUI W B, TIAN Y Y, YAO C H. Investigation of microscopic pore structure variations of shale due to hydration effects through SEM fixed-point observation experiments[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, **45**(5): 955-962.
- [4] 黄叶宁, 邓华锋, 李建林, 等. 水-岩作用下节理岩体剪切力学特性及本构模型[J]. *岩石力学与工程学报*, 2023, **42**(3): 545-557. (HUANG Yening, DENG Huafeng, LI Jianlin, et al. Shear mechanical properties and constitutive model of jointed rock mass under water-rock interaction[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2023, **42**(3): 545-557. (in Chinese))
- [5] 方沁华. 蒙脱石和高岭石的分子动力学模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005. (FANG Qinhu. *Molecular Dynamics Simulation of Montmorillonite and Kaolinite*[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005. (in Chinese))
- [6] 赵红华, 江舒棋, 葛源源, 等. 不同阳离子基蒙脱石吸附水分子的分子动力学模拟分析[J]. *中国科学: 技术科学*, 2019, **49**(6): 703-715. (ZHAO Honghua, JIANG Shuqi, GE Yuanyuan, et al. Molecular dynamics simulation of water molecules adsorption by different cations based montmorillonite[J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2019, **49**(6): 703-715. (in Chinese))
- [7] 徐加放, 顾甜甜, 沈文丽, 等. 无机盐对蒙脱石弹性力学参数影响的分子模拟与实验研究[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2016, **40**(2): 83-90. (XU Jiafang, GU Tiantian, SHEN Wenli, et al. Influence simulation of inorganic salts on montmorillonite elastic mechanical parameters and experimental study[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2016, **40**(2): 83-90. (in Chinese))
- [8] 况联飞. 饱和蒙脱土高压力学特性基本机制多尺度研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013. (KUANG Lianfei. *Multi-scale Study on Basic Mechanism of Mechanical Properties of Saturated Montmorillonite under High Pressure*[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013. (in Chinese))
- [9] CYGAN R T, GUGGENHEIM S, KOSTER VAN GROOS A F. Molecular models for the intercalation of methane hydrate complexes in montmorillonite clay[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(39): 15141-15149.
- [10] 罗亚飞. Na-蒙脱石表面水化抑制机理的分子模拟[D]. 成都: 西南石油大学, 2019. (LUO Yafei. *Molecular Simulation of Hydration Inhibition Mechanism of Na-Montmorillonite Surface*[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019. (in Chinese))
- [11] 杨亚帆, 王建州, 商翔宇, 等. 高温下钙蒙脱石膨胀特性的分子动力学模拟[J]. *物理学报*, 2022, **71**(4): 48-59. (YANG Yafan, WANG Jianzhou, SHANG Xiangyu, et al. Molecular dynamics simulation of swelling properties of Ca-montmorillonite at high temperatures[J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, **71**(4): 48-59. (in Chinese))
- [12] VIANI B E, LOW P F, ROTH C B. Direct measurement of the relation between interlayer force and interlayer distance in the swelling of montmorillonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, **96**(1): 229-244.
- [13] DE SIQUEIRA A, SKIPPER N, COVENEY P, et al. Computer simulation evidence for enthalpy driven dehydration of smectite clays at elevated pressures and temperatures[J]. *Molecular Physics*, 1997, **92**(1): 713829279.
- [14] 李小迪. 典型页岩抑制剂抑制蒙脱石水化机理的分子模拟[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2016. (LI Xiaodi. *Molecular Simulation of Mechanism of Typical Shale Inhibitors Inhibiting Montmorillonite Hydration*[D]. Dongying: China University of Petroleum (Huadong), 2016. (in Chinese))
- [15] 王 进. 蒙脱石层间结构的分子力学和分子动力学模拟研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2005. (WANG Jin. *Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulation of Interlayer Structure of Montmorillonite*[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2005. (in Chinese))
- [16] ZHENG Y, ZAOUI A. How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite[J]. *Solid State Ionics*, 2011, **203**(1): 80-85.
- [17] CHANG F R C, SKIPPER N T, SPOSITO G. Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates[J]. *Langmuir*, 1995, **11**(7): 2734-2741.
- [18] 黄小娟, 徐加放, 丁廷稷, 等. 有机胺抑制蒙脱石水化机理的分子模拟[J]. *石油钻采工艺*, 2017, **39**(4): 442-448. (HUANG Xiaojuan, XU Jiafang, DING Tingji, et al. Molecular simulation on the inhibition mechanism of organic amine to montmorillonite hydration[J]. *Oil Drilling & Production Technology*, 2017, **39**(4): 442-448. (in Chinese))