

# CO<sub>2</sub> 在深部咸水层中的埋存机制研究进展

李海燕, 彭仕宓, 许明阳, 罗超, 高阳

中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

**摘要** 目前,在深部咸水层中实施 CO<sub>2</sub> 地质埋存的减排处理,是减缓温室效应最有效的现实选择。CO<sub>2</sub> 在咸水层中的埋存机制主要包括构造圈闭埋存、残余气埋存、溶解埋存和矿物埋存 4 种基本方式。构造圈闭埋存是 CO<sub>2</sub> 向上运动到致密隔层受到遮挡后,在地质体中聚集,形成 CO<sub>2</sub> 气相埋存,构造圈闭埋存包括闭合构造和开放构造,闭合构造的优势是可以有效限制储层中自由 CO<sub>2</sub> 的横向和纵向运移,缺点是气水接触面被限制在一个十分小的接触区域中,从而限制了 CO<sub>2</sub> 溶解,开放构造的优势是 CO<sub>2</sub> 和周围地层水大面积接触,有利于 CO<sub>2</sub> 溶解,缺点是需要对一个很大的区域进行精细表征以确定可能的气体泄漏路径并进行区域监控;残余气埋存是由于驱替和吸吮相渗滞后,部分 CO<sub>2</sub> 以残余气形式被埋存起来;溶解埋存是 CO<sub>2</sub> 溶解在水中,与水中的钙、镁、铁等离子发生反应生成碳酸盐矿物,实现 CO<sub>2</sub> 圈闭埋存;矿物埋存是 CO<sub>2</sub> 与储层岩石发生缓慢的化学反应形成碳酸盐矿物或 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,实现 CO<sub>2</sub> 埋存。各种埋存方式随埋存时间不同,发挥的作用不同,埋存安全性级别也各不相同。本文对咸水层 CO<sub>2</sub> 埋存机制进行深入研究,以期指导中国咸水层 CO<sub>2</sub> 埋存工程顺利进行。

**关键词** CO<sub>2</sub>; 咸水层; 碳封存; 埋存机制

**中图分类号** TE122.23

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.02.010

## CO<sub>2</sub> Storage Mechanism in Deep Saline Aquifers

LI Haiyan, PENG Shimi, XU Mingyang, LUO Chao, GAO Yang

College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

**Abstract** The storage of CO<sub>2</sub> into saline aquifers is the best way to mitigate the green house effect. The storage of CO<sub>2</sub> in deep saline aquifers mainly concerns the water storage, the residual gas storage, the dissolved storage and the mineral storage. The hydrodynamic trap is formed by the upward movement of CO<sub>2</sub> to dense layers, which is trapped and aggregated in the geological body. The hydrodynamic traps include the open and the enclosed traps. The advantage of an enclosed trap is that the migration of CO<sub>2</sub> is confined both horizontally and vertically, and the disadvantage is that the dissolution is restricted by the limited gas-water contact area. The advantage of an open trap is the significant quantity of CO<sub>2</sub> dissolution caused by a large area of gas-water contact, and the disadvantage is the need of fine characterization of a large area to determine the possible gas leakage path and the need of regional monitoring. Due to the lag of the displacement and sucking phase permeability, a part of CO<sub>2</sub> is stored as the residual gas to form the residual gas trap. The CO<sub>2</sub> dissolved in water reacts with the ions of calcium, magnesium and iron, to generate carbonate minerals, and to form the dissolved storage. The mineral storage formed by the slow chemical reactions between CO<sub>2</sub> and reservoirs rocks would generate carbonate minerals or bicarbonate ions. With different storage durations, the various storage methods play different roles, and the storage security levels also vary. The study of the storage mechanism of CO<sub>2</sub> in saline aquifers will provide some guidance for China's CO<sub>2</sub> sequestration project.

**Keywords** carbon dioxide; saline aquifer; carbonate storage; storage mechanism

### 0 引言

目前,工业生产和人类生活中大量使用化石燃料(煤、石油、天然气),使得 CO<sub>2</sub> 排放量日益增加,由此引起的温室效

应导致全球气候温度升高,严重影响人的生活和生态环境。CO<sub>2</sub> 减排已经成为广泛的国际行动。欧美国家及日本的经验表明,地质埋存是实现 CO<sub>2</sub> 减排的有效措施之一<sup>[1]</sup>。

收稿日期:2012-10-09;修回日期:2012-12-31

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2011CB707302);国家自然科学基金青年科学基金项目(41202181);中石油科技创新基金项目(2012D-5006-0106);中国石油大学(北京)基金项目(KYJJ2012-01-27)

作者简介:李海燕,讲师,研究方向为油藏开发地质、咸水层碳封存,电子信箱:lihaiyan3790@vip.sina.com

据美国能源部能源信息署统计, 中国大陆地区 2003 年  $\text{CO}_2$  排放量为 35.41 亿 t, 为仅次于美国的第二大排放国。预计到 2030 年, 中国的  $\text{CO}_2$  总排放量将达 67.0 亿 t, 约占全世界的 17.6%, 成为第一大排放国<sup>[2]</sup>, 因此, 中国必须开展  $\text{CO}_2$  地质埋存方面的研究调查工作。可用于  $\text{CO}_2$  地下埋存的场地主要有油气田、沉积盆地内的咸水层和无商业开采价值的深部煤层等<sup>[3-6]</sup>, 其中深部咸水层分布广、面积大, 埋存  $\text{CO}_2$  时间可达地质尺度, 具有巨大的埋存潜力。由于  $\text{CO}_2$  的埋存机制对埋存地点及埋存方式的选择和埋存量的计算至关重要, 因此, 本文重点阐述  $\text{CO}_2$  在咸水层中埋存机制的研究进展。

适合  $\text{CO}_2$  地质埋存的地下咸水层一般是指在一定深度下(至少 800m, 以保证  $\text{CO}_2$  为超临界状态)被微咸或半咸水充填的具有较高孔渗特性的岩层。这些充填的咸水( $\text{NaCl}$  质量浓度为  $32 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ )不适合工业和农业使用, 更不适于人类饮用。世界大部分沉积盆地都可以发现这些咸水层, 其中大约有 2%~3% 的有效空间可用于  $\text{CO}_2$  埋存。

据国际能源署 (IEA) 和政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 评价的世界储层  $\text{CO}_2$  埋存量, 其中以深部咸水层(或称为咸水层)埋存潜力最大, 为 400~10000Gt<sup>[7]</sup>。而且: (1) 深部咸水层一般含盐度较高, 不能作为水资源加以利用; (2) 咸水层圈闭构造发育更普遍; (3) 咸水层中存在着适于  $\text{CO}_2$  储存的大型圈闭构造。

咸水层  $\text{CO}_2$  埋存过程是一个复杂的水文地质作用过程, 其埋存机制有构造圈闭埋存、残余气埋存、溶解埋存和矿物埋存等。

## 1 构造圈闭埋存机制

有利于封存  $\text{CO}_2$  的地下圈闭与封存油气的圈闭类似, 盖层将上浮的流体封盖在一个区域里, 且能部分或完全限制流体运移出圈闭(图 1)<sup>[8]</sup>。单斜构造和地质圈闭是咸水层  $\text{CO}_2$  封

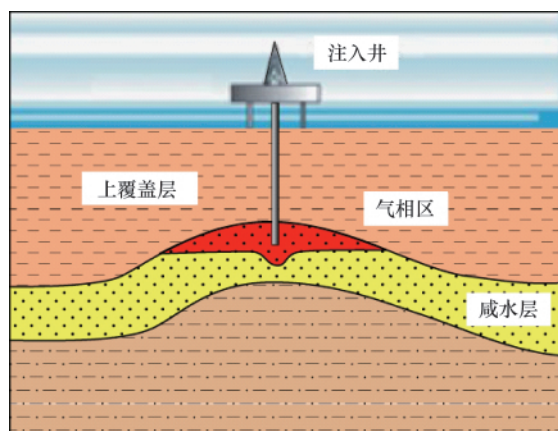


图 1  $\text{CO}_2$  构造圈闭埋存

Fig. 1 Structural trapping of  $\text{CO}_2$

存的两种基本地质体, 地质体的密封性是  $\text{CO}_2$  安全封存的基本要求。在咸水层中, 如果储层没有完全封闭, 且层内流体流

速较低, 则比较有利于  $\text{CO}_2$  的水动力捕集。 $\text{CO}_2$  在注入过程中, 由于注入气体和储层盐水密度差及储层非均质性等因素的影响, 在浮力作用下  $\text{CO}_2$  向上运动, 到达致密隔层受到遮挡后, 便在不同规模的地质体中聚集, 形成  $\text{CO}_2$  气相封存。依据咸水层的构造形态可以对  $\text{CO}_2$  横向和纵向的扩散情况进行评估或预测。一般有闭合构造和开放构造两种基本的封存形态。

### 1.1 闭合构造(背斜圈闭)

$\text{CO}_2$  在单个地下体积单元内浮动, 被周围的非渗透岩石限制在一定空间内。构造圈闭的一个优势是有效限制了储层中自由  $\text{CO}_2$  的横向和纵向运移, 这对封存能力和风险分析都十分有利。构造圈闭的主要不足是很可能因为圈闭几何形态和储层厚度的原因而形成一個很高且封闭的  $\text{CO}_2$  垂直气柱, 这个气柱将在上覆的盖层岩石上形成巨大的浮力, 改变盖层毛细管力和构造完整性; 第二个不足是将气-水接触面限制在一个十分狭小的区域中, 从而限制了  $\text{CO}_2$  的溶解。闭合构造的封存中, 需要对背斜圈闭及其下倾的两翼和边缘挠曲的几何形态进行评估。

### 1.2 开放构造

通常所说的开放咸水层允许  $\text{CO}_2$  发生横向自由扩散, 前提是储层中没有横向的非渗透边界(分块区域)。注入的  $\text{CO}_2$  最初会因浮力作用向上迁移到储层的盖层之下, 在盖层下方, 气体发生横向扩散。因此, 形成了  $\text{CO}_2$  和周围地层水接触的大型区域, 该区域的形成有利于  $\text{CO}_2$  的溶解, 是一个非常有利的封存进程。大型封存范围的主要不足是, 它需要对一个很大的区域进行精细表征以确定可能的气体泄漏路径(尤其是断层, 也有可能是附近上覆岩层中的高渗沉积夹层, 或者是封存之前或进行中泄漏的浅层气体)并进行区域监控。

在构造圈闭埋存方式下, 气相密度相对较小, 埋存潜力较小, 在地质体顶部聚集也增大了泄漏的可能性。随时间推移,  $\text{CO}_2$  会逐渐溶解在水体中。构造圈闭方式下  $\text{CO}_2$  埋存量的计算以容积法为基础, 其理论埋存量可用下式计算<sup>[9]</sup>

$$M_{\text{自由气}} = \rho_{\text{CO}_2}(p, T) \cdot V_{\text{trap}} \cdot \phi \cdot (1 - S_{\text{wat}}) \quad (1)$$

其中,  $V_{\text{trap}}$  为图 1 中咸水层上部气相区体积,  $\text{m}^3$ ;  $M_{\text{自由气}}$  为  $\text{CO}_2$  水力埋存量,  $\text{kg}$ ;  $\rho_{\text{CO}_2}(p, T)$  为  $\text{CO}_2$  密度,  $\text{kg/m}^3$ , 是储层温度和压力的函数;  $\phi$  为储层孔隙度, 小数;  $S_{\text{wat}}$  为束缚水饱和度, 小数。

## 2 残余气埋存机制

咸水层  $\text{CO}_2$  埋存体系中, 水是润湿相,  $\text{CO}_2$  则是非润湿相。注入过程中,  $\text{CO}_2$  在浮力和水动力作用下向上方和侧向流动, 地层水逐渐饱和  $\text{CO}_2$ 。最初,  $\text{CO}_2$  在岩石孔隙中是连续存在的, 随着运移  $\text{CO}_2$  饱和度减小, 连续的  $\text{CO}_2$  在许多点分离。一旦非润湿相的  $\text{CO}_2$  从连续体中分离出来, 占有巨大孔隙空间的  $\text{CO}_2$  泡沫由于界面张力的作用不能通过瓶颈状的孔隙, 这种捕集机制称为残余气(毛细管)捕集(图 2)<sup>[10]</sup>。驱替过程中气相相对渗透率的变化遵循图 3 所示的  $\text{CO}_2$  驱替过程路

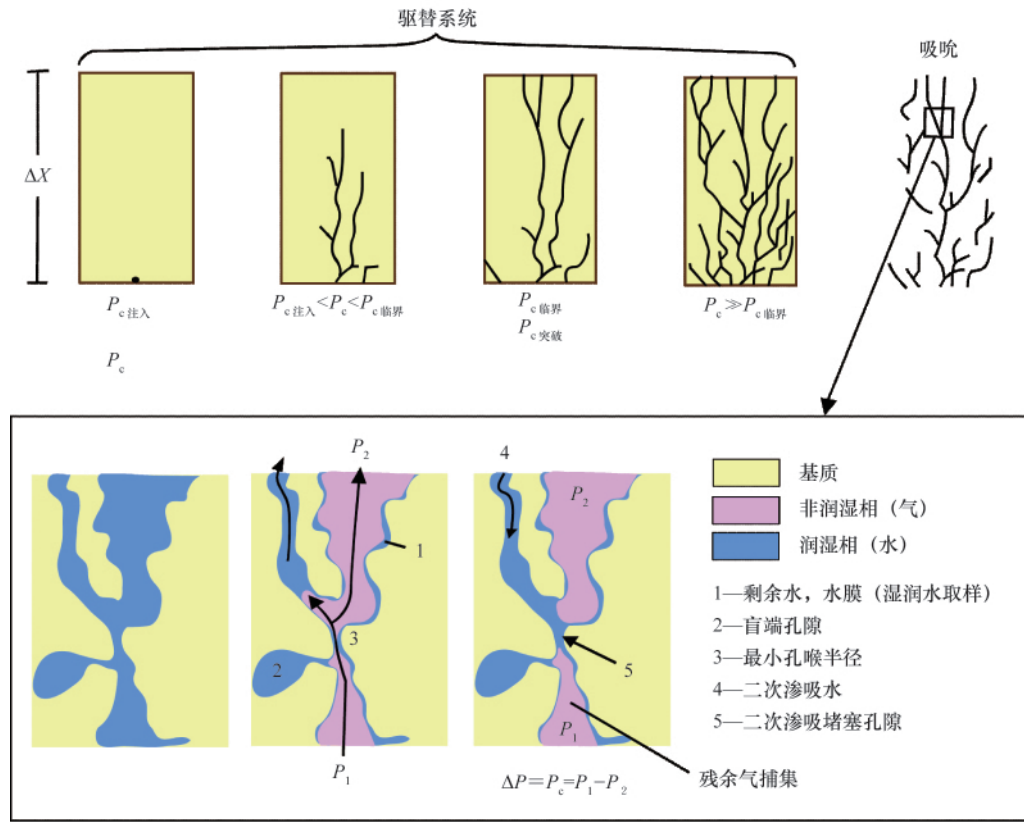


图2 驱替和吸吮相渗滞后

Fig. 2 Lag of permeability of displacement and suck

径,在流动前缘后端,盐水回退,重新饱和孔隙,气相相对渗透率的变化遵循图3的CO<sub>2</sub>吸吮过程路径。由于存在驱替和吸吮相渗滞后现象,残余气相饱和度不能恢复到驱替过程中的0.15,而只能恢复到吸吮过程中的0.30,导致部分CO<sub>2</sub>以残余气形式圈闭。残余气圈闭是一种较为稳定的封存方式。

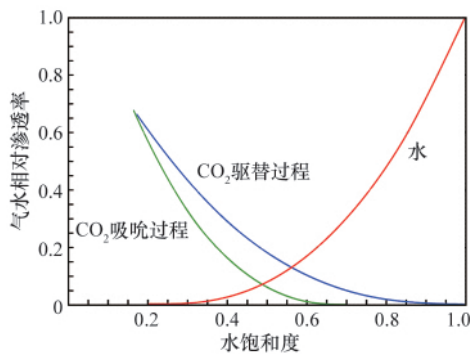
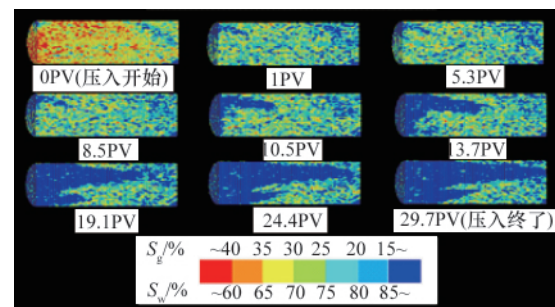


图3 气水两相相对渗透率的变化过程

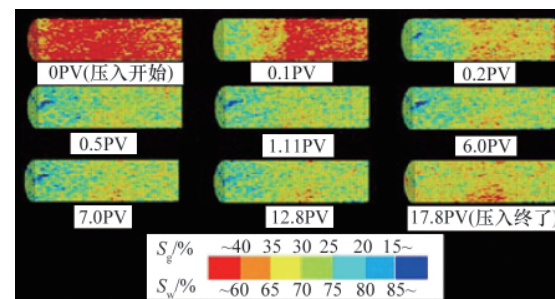
Fig. 3 Change of relative permeability of CO<sub>2</sub> and water phase

排替过程(超临界的CO<sub>2</sub>注入)和吸入过程(重新注入水)可以通过X射线的CT系统进行可视化(图4)<sup>[10]</sup>,其中,颜色越红代表含气饱和度越高,颜色越蓝代表含水饱和度越



(a) Berea 砂岩

(a) Berea sandstone



(b) Tako 砂岩

(b) Tako sandstone

图4 用X射线CT系统观测砂岩吸入过程中的残余气饱和度

Fig. 4 Residual gas saturation during sucking process in sandstones observed by X-ray CT system

高。从两个区块砂岩吸入过程中的残余气饱和度变化来看,随着水的重新注入,其残余气饱和度逐渐降低,而含水饱和度逐渐升高。

残余气圈闭方式下  $\text{CO}_2$  埋存量的计算以容积法为基础,理论埋存量可用下式计算<sup>[8]</sup>

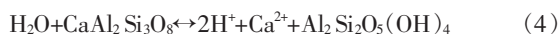
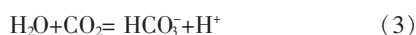
$$M_{\text{残余气}} = \rho_{\text{CO}_2}(p, T) \cdot \Delta V_{\text{trap}} \cdot \phi \cdot S_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

其中,  $M_{\text{残余气}}$  为  $\text{CO}_2$  残余气埋存量, kg;  $\Delta V_{\text{trap}}$  为残余圈闭体积,  $\text{m}^3$ ;  $S_{\text{CO}_2}$  为  $\text{CO}_2$  残余饱和度, 小数。

### 3 溶解埋存机制

注入至地下地质构造稳定咸水层的  $\text{CO}_2$ , 在化学反应发生的早期阶段, 以溶解为主。溶解量的大小取决于存储介质的温度、压力和盐度的变化。通常情况下,  $\text{CO}_2$  在咸水层中的溶解度会随着压力的增大、温度的降低以及盐度的增加而增大, 同时与地层水接触有关。

咸水层是一个巨大的水体,  $\text{CO}_2$  溶解在水中, 与水中的 Ca、Mg、Fe 等离子发生反应, 生成碳酸盐矿物, 从而实现  $\text{CO}_2$  溶解圈闭, 这是埋存  $\text{CO}_2$  的最有效方法。以  $\text{Ca}^{2+}$  为例:



计算咸水层  $\text{CO}_2$  溶解埋存潜力时, 可依据  $\text{CO}_2$  在地层咸水中的溶解度:

$$M_{\text{溶解}} = Ah\phi\rho_w X_s^{\text{CO}_2} \quad (6)$$

其中,  $M_{\text{溶解}}$  为咸水层  $\text{CO}_2$  溶解埋存量, kg;  $A$  为储层面积,  $\text{m}^2$ ;  $h$  为储层厚度, m;  $\rho_w$  为埋存深度条件下饱和  $\text{CO}_2$  的咸水密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $X_s^{\text{CO}_2}$  为咸水层  $\text{CO}_2$  质量溶解度, 是地温、压力、矿化度的函数,  $\text{kg}/\text{kg}$ 。

$\text{CO}_2$  咸水溶液的各种物理及化学特性变化决定了  $\text{CO}_2$  的溶解过程及运动规律, 影响溶解埋存潜力计算结果的准确性。在注入  $\text{CO}_2$  之前, 咸水层中含有少量  $\text{CO}_2$ , 这部分初始碳容量是在初始的自然条件下地层水所溶解的无机碳的量。在地层条件下要测量或计算初始碳容量比较困难, 因为所有样品都是在地表进行分析, 这时水样品已经析出很多气体。Bachu 和 Adams<sup>[1]</sup> 的计算表明, 在不考虑咸水含水层原有碳含量的情况下, 计算所得的  $\text{CO}_2$  储存容量稍微偏大, 但可忽略。实验表明: 在一定的盐度和深度条件下, 假设咸水层均质性较强并给予充足的溶解时间, 那么  $1\text{m}^3$  地层水大约可溶解 20~60kg 的  $\text{CO}_2$ ; 如果持续注入 25 年, 那么将有 10%~25% 的  $\text{CO}_2$  被地层水溶解。

在溶解埋存量的计算过程中, 咸水层  $\text{CO}_2$  溶解度及饱和  $\text{CO}_2$  的咸水密度都是压力的函数, 必须准确确定咸水层埋存上限压力。上限压力也称为突破压力, 实质是上覆盖层的毛管压力。对于突破压力的试验确定方法和试验流程 Li 等<sup>[11]</sup> 已作了有效的探讨。水中的含盐量影响  $\text{CO}_2$  的溶解度, 含盐量

愈高, 溶解度愈低。 $X_s^{\text{CO}_2}$  由 Krichevsky-Kasarnovsky 方程、Enick 和 Klara 经验公式确定。 $\text{CO}_2$  溶解于地层水会使地层水密度略有提高, 关于  $\text{CO}_2$  咸水溶液密度的确定, 可利用在日本长岗市岩野原进行  $\text{CO}_2$  咸水溶液的各种物理及化学特性变化实验中获得的  $\text{CO}_2$  咸水溶液密度状态方程式得到<sup>[11]</sup>。

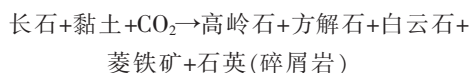
### 4 矿物埋存机制

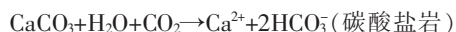
随着  $\text{CO}_2$  溶解量和存储时间的增加,  $\text{CO}_2$  将会与现场流体和岩石发生化学反应, 形成所谓的矿物埋存。自从挪威的 Sleipner 于 1996 年开展咸水层碳封存以来, 关于  $\text{CO}_2$ -水-岩石的相互作用研究就开始了<sup>[12,13]</sup>, 最初的研究是针对  $\text{CO}_2$  对围岩的长期影响及地质尺度时间的地球化学模拟, 后来考虑的因素逐渐增加, 如针对特定的化学反应开展实验, 并分析注入的  $\text{CO}_2$  受浮力和重力的影响, 在超临界状态和溶解状态如何与围岩发生化学反应<sup>[14-16]</sup>。通过  $\text{CO}_2$ -水-岩反应实验, 探讨了反应前后 pH 值、溶液中各种离子和总矿化度的变化。Ketzner 等<sup>[17]</sup> 选取巴西南部 Parana 盆地二叠系 Rio Bonito 组封存  $\text{CO}_2$  咸水层砂岩附近的煤矿采集的岩样进行了模拟实验。Fischer 等<sup>[18]</sup> 应用岩心、铸体、能谱、电镜研究德国 Ketzin 注入试验中矿物反应前后的组成及变化。Xue 等<sup>[19]</sup> 选取日本 Nagaoka 小型  $\text{CO}_2$  封存试验场的不同粒度岩样进行岩心驱替实验, 用工业 CT 扫描仪扫描了实验过程中随着压力的增加气、水饱和度的不同分布, 分析  $\text{CO}_2$  在咸水层中的 4 种封存机制, 并指出岩石的孔隙度影响咸水层的碳封存容量, 渗透率影响  $\text{CO}_2$  的注入速度, 但对  $\text{CO}_2$ -水-岩的相互作用机制没有影响。赵仁保等<sup>[9]</sup> 利用三轴岩石实验系统及  $\text{CO}_2$  和水两相流驱替岩心的实验装置研究了  $\text{CO}_2$  溶蚀对储层岩石矿物组分、孔隙结构及力学性能的影响。Bacci 等<sup>[20]</sup> 通过岩心驱替实验, 在真空中将反应后的溶液过滤、烘干, 应用电感相互作用等离子体-原子发射光谱(ICP-AES) 分析了沉淀物的元素含量, 并总结了孔隙度、渗透率随着盐类的沉淀而减小的特征。

由于矿化过程中有新矿物的产生, 矿物埋存被认为是目前最持久、最稳定的埋存方式。溶解的  $\text{CO}_2$  与岩石中的矿物质发生化学反应形成离子类物质, 经过数百万年,  $\text{CO}_2$  将转化为坚固的碳酸盐矿物(碎屑岩储层)或  $\text{HCO}_3^-$  离子(碳酸盐岩储层), 从而将  $\text{CO}_2$  永久地埋存起来。 $\text{CO}_2$  溶解的化学反应式如下:



$\text{CO}_2$  在地层水中的溶解量随温度和盐度的增加而减少。当  $\text{CO}_2$  和地层水共同占据同一个孔隙空间时, 这种溶解反应速度很快, 一旦地层水达到饱和, 溶解率就会下降。溶解了  $\text{CO}_2$  的地层水, 酸性会微弱增强, 容易与含镁或含钙的碎屑岩和碳酸盐岩产生化学反应, 形成碳酸盐类或其他稳定的矿物质<sup>[9]</sup>。其主要化学反应式如下:



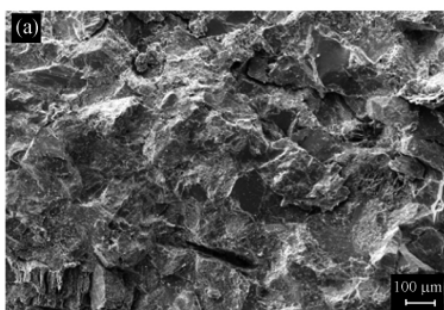


通常条件下,碎屑岩储层对  $\text{CO}_2$  的存储一般要比碳酸盐岩储层优越,但由于碳酸盐岩储层并不由纯碳酸盐矿物组成,上述两种化学反应都可能发生。这也是油气藏和咸水层中  $\text{CO}_2$  储存最主要的原理和方式。

影响  $\text{CO}_2$  矿物埋存的因素众多,储层水的组成、矿物岩石组成、体系温度、压力、固液界面张力、流体流速等在矿化过程中都发挥作用,准确评价矿物埋存潜力尚需进行深入研究。为了对  $\text{CO}_2$  咸水层矿物埋存机制进行更加深入的研究,国内外学者通过实际取心进行室内化验,通过化验总结出

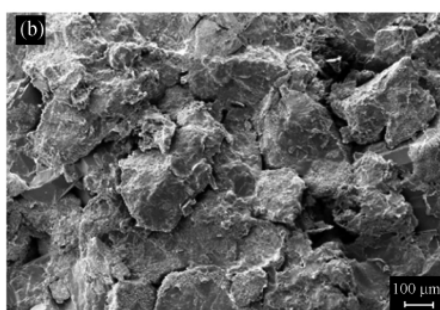
$\text{CO}_2$  与岩石相互作用的机制。

赵仁宝等<sup>[19]</sup>对长庆油田含碳酸盐岩心与  $\text{CO}_2$  作用过程中对其矿物组成、孔隙结构及力学性能的影响进行实验,经过 10 天的驱替,长庆中富 xx 井岩心中的方解石组分大大降低,方解石含量由实验前的 23.7% 降为驱替后的 1.2%,石英、斜长石及黏土含量增加是由于它们与  $\text{CO}_2$  基本不反应,而岩样溶蚀后总质量降低,导致含量增大。把 8-1 岩心溶蚀前后进行电镜扫描,从图 5(a)~图 5(d) 看出,溶蚀后岩心的内部结构发生了明显的变化。首先,  $\text{CO}_2$  溶液注入后岩心孔隙及次生孔隙的平均半径都增大了,岩心的粒间孔隙由驱替前的 10~



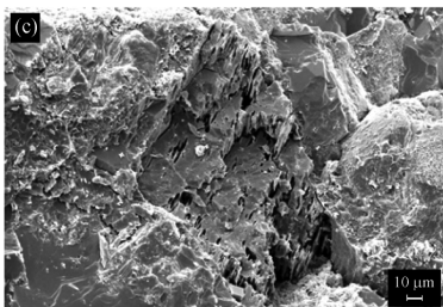
(a) 岩心全貌,样品致密,粒间孔隙,粒间孔隙 10~30 μm,连通差,放大 300 倍(溶蚀前)

(a) Overview of core, tight sample with intergranular pores, 10~30mm, bad connectivity, magnified 300 times (before corrosion)



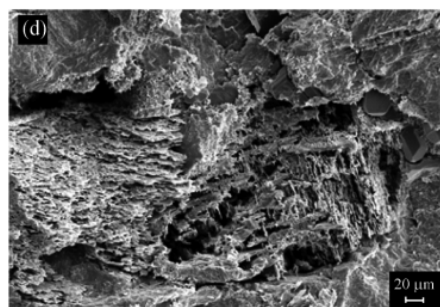
(b) 岩心全貌,样品较疏松,30~100μm,连通较好,放大 300 倍(溶蚀后)

(b) Overview of core, loose sample with intergranular pores, 30~100mm, relatively good connectivity, magnified 300 times (after corrosion)



(c) 岩心长石淋滤,次生孔隙 1~10μm 放大 1580 倍(溶蚀前)

(c) Feldspar leaching core, secondary pores, 1~10μm, magnified 1580 times (before corrosion)



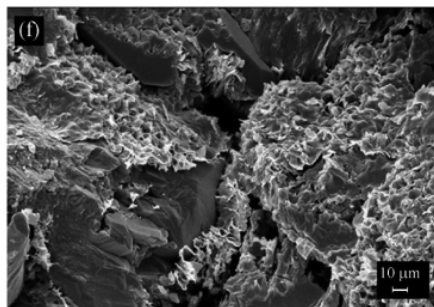
(d) 岩心长石淋滤,次生孔隙 10~40μm 放大 907 倍(溶蚀后)

(d) Feldspar leaching core, secondary pores, 10~40μm, magnified 907 times (after corrosion)



(e)  $\text{CO}_2$  溶液驱替前天然岩心扫描电镜图(粒间片状云母,放大 1360 倍)

(e) Natural core SEM image before  $\text{CO}_2$  solution displacement (micaceous lamellar in pores, magnified 1360 times)



(f)  $\text{CO}_2$  溶液驱替后天然岩心扫描电镜图(石英加大 III 级,粒表蜂窝状 I/S 混层、叶片状绿泥石,放大 2980 倍)

(f) Natural core SEM image after  $\text{CO}_2$  solution displacement (III grade of quartz augment, alveolate I/S mixed layer and foliated chlorite on grain surface, magnified 2980 times)

图 5  $\text{CO}_2$  对岩心的溶蚀前后对比图

Fig. 5 Core samples before and after  $\text{CO}_2$  corrosion

30 $\mu\text{m}$  增加为 30~100 $\mu\text{m}$ , 次生孔隙由驱替前的 1~10 $\mu\text{m}$  增加为 10~40 $\mu\text{m}$ , 即产生了不同程度的溶蚀扩孔作用, 提高了岩心的渗透能力。其次, 由于矿物组分的溶解导致了岩石中石英晶体加大, 溶蚀后没有观测到片状云母, 粒间的方解石胶结物可能转化为蜂窝状 I/S 混层 (图 5(e)~图 5(f))。

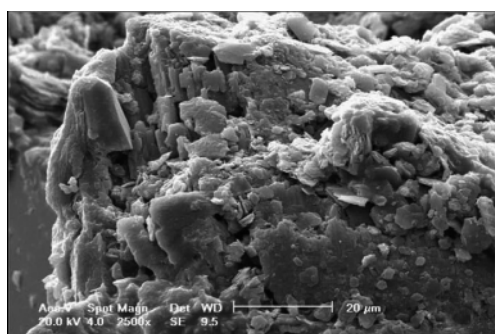
研究表明:  $\text{CO}_2$  水溶液对岩心的溶蚀作用非常明显, 与方解石、长石及黏土矿物均发生不同程度的反应。从岩心观察看,  $\text{CO}_2$  对岩石的溶蚀主要受岩石的结构、流体组成及外部动力条件的影响, 在  $\text{CO}_2$  溶液波及到的区域内, 岩石的层理面或微裂缝一般是溶蚀反应较快的部位, 压力释放时这些部位微裂纹的产生及扩展的几率最大, 从而导致裂纹的扩展甚至断裂, 主应力也有一定的控制作用; 而在稳定水体环境控制的块状构造的岩心中, 在所研究的时间范围内, 只观察到  $\text{CO}_2$  的溶蚀导致岩心孔隙变大、并产生次生孔隙的现象。从电镜扫描结果看,  $\text{CO}_2$  的溶蚀效应导致岩心视渗透率增大。因此, 对于具有较好密封性能的泥岩盖层或隔层, 由于  $\text{CO}_2$  有可能沿着层间隔层或微裂缝窜至盖层, 或由于上浮力及溶解扩散作用等因素与盖层接触, 并发生溶蚀反应, 从而可能使盖层变成可渗透层, 导致盖层的密封效果变差。

国外学者 Ketzer 等也对咸水层中  $\text{CO}_2$ -岩石的相互作用机制进行了室内实验<sup>[3]</sup>, 对咸水层中  $\text{CO}_2$  的矿物埋存机制研究具有重要意义。他们选取巴西南部 Parana 盆地二叠系 Rio

Bonito 组埋存  $\text{CO}_2$  咸水层砂岩附近的煤矿采集的岩样进行了模拟实验, 其砂岩的主要成分为含长石砂岩和石英砂屑岩, 主要碎屑组分为单晶石英颗粒和钾长石, 主要成岩组分包括: 石英次生加大 (2%)、高岭土 (9%)、嵌晶和块状方解石胶结物 (2%), 孔隙度为 9%~11%。

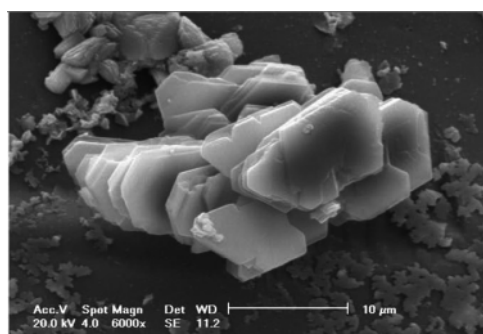
通过在 200 $^{\circ}\text{C}$  高温下进行 100h 的模拟实验, 发现在  $\text{CO}_2$  溶解及与岩石矿物反应的过程中, 压力从 10~15MPa 降低到 6MPa, pH 值从 7 降到 5。通过反应后的岩样和从去离子水中过滤出来 (真空中操作) 沉淀物的分析表明, 在  $\text{CO}_2$  埋存过程中, 既发生了溶解作用, 又发生了化学沉淀作用。在 3 组岩样中, 全部发生了钾长石的溶解作用, 因为在岩石颗粒的裂隙面上观察到很多溶蚀坑。尤其是 2 号岩样, 由于含有较多的方解石胶结物, 所以溶解作用比较普遍, 导致岩石颗粒彻底崩解 (图 6)。除了溶解作用, 在岩样和从溶液中过滤出来的矿物中还观察到了各种沉淀物, 如自形的高岭土 (可能是地开石), 葡萄状的蛋白石, 片状的黄铁矿, 各种结构 (球丛状、块状、针状和蠕虫状) 的纯方解石和铁方解石 (图 7)。

研究表明, 在埋存过程中, 地层骨架颗粒发生了溶解作用, 特别是钾长石和斜长石。这些颗粒的溶解导致在反应初期地层水 pH 值的明显下降, 因为  $\text{CO}_2$  很快溶解在未饱和的去离子水中。由于长石的溶解作用, 在酸性环境中产生的硅酸和游离的  $\text{Al}^{3+}$  生成了高岭土沉淀 (高岭石和地开石的同



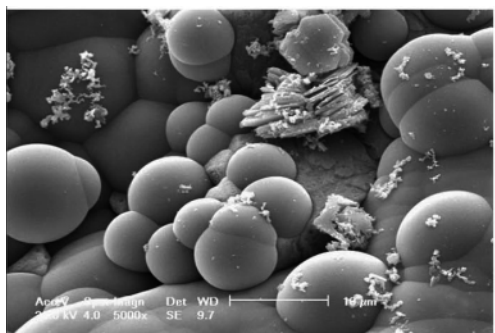
(a) 钾长石的溶解图 (样品 3)

(a) Solution of potassium feldspar (sample 3)



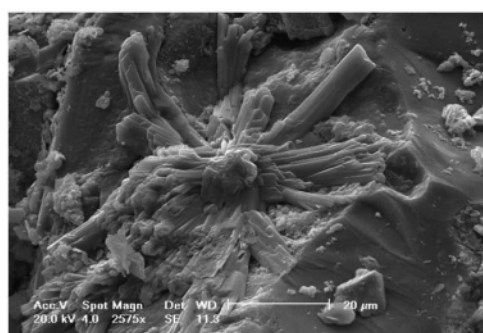
(b) 排列有序的高岭石/排列无序的地开石

(b) Ordered kaolinite / disordered dickite



(c) 具有葡萄状结构的蛋白石

(c) Opal with botryoidal structure

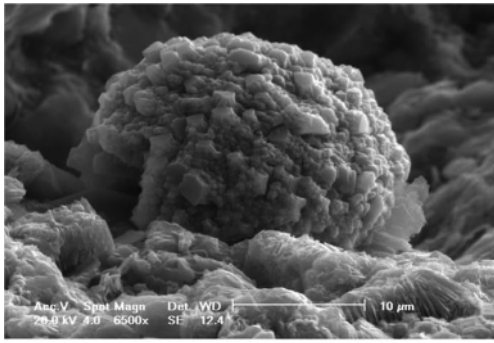


(d) 土石膏的叶片 (样品 2)

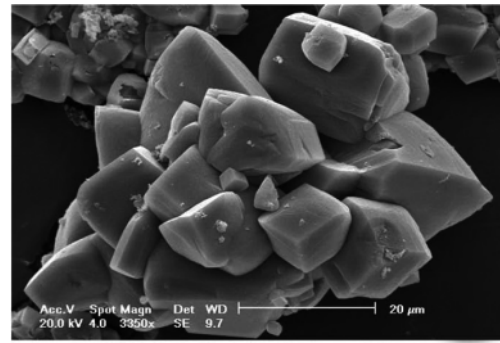
(d) Blades of gypsum (sample 2)

图 6 高压状态下与  $\text{CO}_2$  发生反应岩样的 SEG 图像

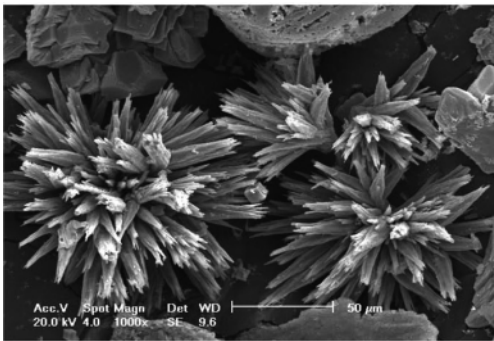
Fig. 6 SEG pictures of reaction of  $\text{CO}_2$  and core samples under high pressure



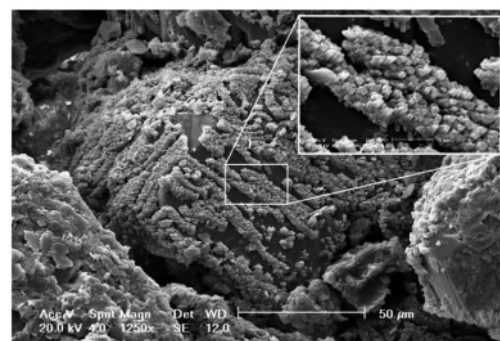
(a) 球状集合体 (样品 3)  
(a) Globular aggregate (sample3)



(b) 块状结晶方解石 (样品 3)  
(b) Massive crystalline calcite (sample3)



(c) 针状结晶方解石 (样品 3)  
(c) Needle-like crystalline calcite (sample3)

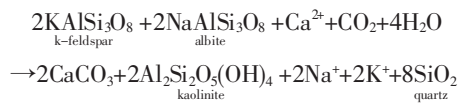


(d) 碎屑颗粒中沉淀出微晶方解石 (样品 1)  
(d) Crystallite calcite deposited from clastic particles (sample1)

图 7 在高压状态下与 CO<sub>2</sub> 发生反应生成的方解石的 SEG 图像

Fig. 7 SEG pictures of calcite produced by reaction of CO<sub>2</sub> and core samples under high pressure

质异象体)。较低的 pH 值和未饱和的溶液促进了方解石胶结物的大量溶解。随着 Ca<sup>2+</sup>浓度的增加,导致发生再沉淀作用,产生了纯净的端方解石和铁方解石。反应方程式如下:



4 种封存机制的封存特性及封存潜力如表 1。咸水层 CO<sub>2</sub> 的 4 种封存机制作用并不孤立,它们在封存时间内都在起一定作用。随着时间尺度的改变,各种机制作用之间存在转化,

表 1 咸水层 CO<sub>2</sub> 封存特性及潜力

Table 1 Burying property and potential of CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers

封存方式	封存特性	封存潜力
构造圈闭封存	依靠咸水浮力埋存在构造或地层圈闭顶部	储层规模,潜力巨大
残余气封存	埋存于空间与骨架颗粒间隙,最终溶解在地层水中	井点规模,潜力大
溶解封存	溶解在地层水中	井点规模,潜力大
矿物封存	与骨架矿物发生化学反应,形成新的矿物	井点规模,潜力较大

所发挥的作用权重也相应地发生变化,而且封存的安全性在不同的机制作用下也不一样。图 8 反映了各种机制在不同时间尺度下发挥作用相对大小及封存安全性级别的变化<sup>[8]</sup>。在 CO<sub>2</sub> 注入到咸水层期间,注入压力和浮力促使 CO<sub>2</sub> 渗透到咸水层上部聚集,形成气相区,埋存以自由气圈闭为主,在此期

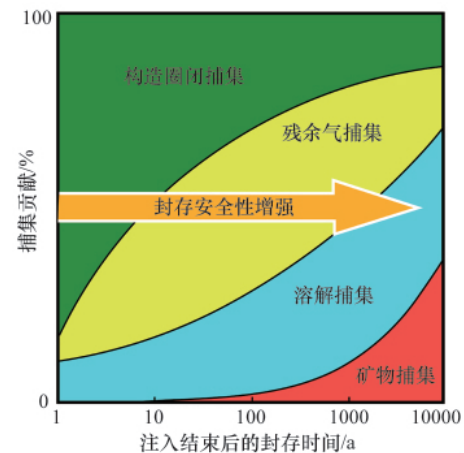


图 8 咸水层中 CO<sub>2</sub> 封存机制演化示意图

Fig. 8 Evolution of CO<sub>2</sub> storage mechanism in saline aquifers

间,由于气相密度小,所埋存的量也相对比较小,而且气相CO<sub>2</sub>也增大了泄漏的危险性,埋存的安全性级别较低。在咸水层底部以超临界状态注入CO<sub>2</sub>,可以减少自由气圈闭机制的作用。注入结束后的长时间尺度内,水动力作用使游离态的CO<sub>2</sub>与水溶液大面积接触,溶解埋存、残余气埋存逐渐成为CO<sub>2</sub>咸水层埋存的主要机制,安全级别也逐渐提高。矿物埋存具有最高的安全级别,但需要CO<sub>2</sub>水溶液与岩石矿物在很长的时间尺度内充分接触、缓慢反应。

## 5 结论

(1) 咸水层埋存过程是一个复杂的水文地质作用过程,其埋存机制有构造圈闭埋存、残余气埋存、溶解埋存、矿物埋存等。

(2) CO<sub>2</sub>水溶液对地层骨架颗粒的溶蚀作用非常明显,方解石、长石及黏土矿物均发生不同程度的反应,并产生次生孔隙导致视渗透率增大。CO<sub>2</sub>可能沿着层间隔层或微裂缝窜至盖层并发生溶蚀反应,可能使盖层变成可渗透层,导致盖层的密封效果变差。

(3) 各种埋存机制随时间增加发挥作用的权重发生变化,埋存安全性级别也各不相同。CO<sub>2</sub>注入初期以构造圈闭埋存为主,安全级别低;注入结束后的长时间尺度内,溶解埋存、残余气埋存成为控制CO<sub>2</sub>咸水层埋存的主要方式,安全级别也有所提高;矿物埋存具有最高的安全级别,但它需要CO<sub>2</sub>水溶液与岩石矿物在很长的时间尺度内充分接触、缓慢反应。

## 参考文献 (References)

- [1] Bachu S, Adams J J. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: Capacity of deep saline aquifers to sequester CO<sub>2</sub> in solution [J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(20): 3151-3175.
- [2] 张丽华, 潘保芝. 工业废气二氧化碳的地下储藏研究 [J]. *世界地质*, 2005, 24(1): 72-76.  
Zhang Lihua, Pan Baozhi. *Global Geology*, 2005, 24(1): 72-76.
- [3] 李小春, 刘延锋, 白冰, 等. 中国深部咸水含水层CO<sub>2</sub>储存优先区域选择[J]. *岩石力学与工程学报*, 2006, 25(5): 963-968.  
Li Xiaochun, Liu Yanfeng, Bai Bing, et al. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2006, 25(5): 963-968.
- [4] 杨学祥, 杨冬红, 安刚, 等. 连续18年“暖冬”终结的原因[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2005, 35(S1): 137-140.  
Yang Xuexiang, Yang Donghong, An Gang, et al. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2005, 35(S1): 137-140.
- [5] 江怀友, 沈平平, 宋新民, 等. 世界气候变暖及二氧化碳埋存现状与展望[J]. *古地理学报*, 2008, 10(3): 323-328.  
Jiang Huaiyou, Shen Pingping, Song Xinmin, et al. *Journal of Palaeogeography*, 2008, 10(3): 323-328.
- [6] 於俊杰, 郝郑平, 朱玲, 等. 发达国家温室气体减排现状及对我国的启

- 示[J]. *古环境工程学报*, 2008, 2(9): 1281-1288.  
Yu Junjie, Hao Zhengping, Zhu Ling, et al. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(9): 1281-1288.
- [7] Bentham M, Kirby G. CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers [J]. *Oil & Gas Science and Technology - Rev IFP*, 2005, 60(3): 559-567.
- [8] 杨永智, 沈平平, 宋新民, 等. 咸水层温室气体地质埋存机理及潜力计算方法评价[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2009, 39(4): 744-748.  
Yang Yongzhi, Shen Pingping, Song Xinmin, et al. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2009, 39(4): 744-748.
- [9] Pruess K, Xu T F, Apps J, et al. Numerical modeling of aquifer disposal of CO<sub>2</sub>[J]. *SPE Journal*, 2001, 8(1): 49-60.
- [10] Xue Z Q, Mitob S, Kitamura K, et al. Case study: Trapping mechanisms at the pilot-scale CO<sub>2</sub> injection site, Nagaoka, Japan [J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 2057-2062.
- [11] Li S, Dong M. Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rocks: Implications for the security of long-term CO<sub>2</sub> storage in the Weyburn field [J]. *Geofluids*, 2005, 5: 326-334.
- [12] Czernichowski-Lauriol I, Sanjuan B, Rochelle C, et al. Analysis of the geochemical aspects of the underground disposal of CO<sub>2</sub> [M]. Salt Lake City: Academic Press, 1996: 565-585.
- [13] Gunter W D, Wiwchar B, Perkins E H. Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich greenhouse gases: Extension of the time scale of experiment for CO<sub>2</sub>-sequestering reactions by geochemical modeling [J]. *Mineralogy and Petrology*, 1997, 59: 121-140.
- [14] Lindeberg E, Zweigel P, Bergmo P, et al. Prediction of CO<sub>2</sub> dispersal pattern improved by geology and reservoir simulation and verified by time lapse seismic [C]. *Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Cairns, Australia, August 13-16, 2000.
- [15] Pruess K, Garcia J. Multiphase flow dynamics during CO<sub>2</sub> disposal into saline aquifers[J]. *Environmental Geology*, 2002, 42: 282-295.
- [16] Lindeberg E, Bergmo P. The long-term fate of CO<sub>2</sub> injected into an aquifer [C]. Gale J, Kaya Y. *Proceeding of the 6th International Greenhouse Gas Control Technologies*. Kyoto: Elsevier Science Ltd., 2003: 489-494.
- [17] Ketzner J M, Iglesias R, Einloft S, et al. Water-rock-CO<sub>2</sub> interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24: 760-767.
- [18] Fischer S, Liebscher A, Wandrey M, et al. CO<sub>2</sub>-brine-rock interaction - First results of long-term exposure experiments at insitu P-T conditions of the Ketzin CO<sub>2</sub> reservoir [J]. *Geochemistry*, 2010, 70(S3): 155-164.
- [19] 赵仁宝, 孙海涛, 吴亚生, 等. 二氧化碳埋存对地层岩石影响的室内研究[J]. *中国科学: 科学技术*, 2010, 40(4): 378-384.  
Zhao Renbao, Sun Haitao, Wu Yasheng, et al. *Science China: Technology*, 2010, 40(4): 378-384.
- [20] Bacci G, Korre A, Durucan S. Experimental investigation into salt precipitation during CO<sub>2</sub> injection in saline aquifers[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 4450-4456.

(责任编辑 刘志远)