

北塘凹陷新近系馆陶组的 CO₂-EATER 实验研究

李义曼^{1,2}, 庞忠和¹, 杨峰田^{1,3}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所工程地质力学重点实验室, 北京 100029
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130021

摘要 地热尾水回灌率低是目前中国沉积盆地砂岩储层中-低温地热资源可持续开发利用的瓶颈。基于利用 CO₂ 提高地热回灌率, 即 CO₂-EATER (CO₂-Enhanced Aquifer Thermal Energy Recovery) 概念模式, 以黄骅拗陷中部北塘凹陷新近系馆陶组砂岩热储层为例, 利用高温高压反应釜实验模拟了反应时间为 10d, 温度为 100°C, 压力为 10MPa 人工注入 CO₂ 条件下, 水-岩-CO₂ 相互作用及其对储层水化学组分及矿物组成的改变和对孔隙度及渗透率可能的影响。结果表明, CO₂ 注入后, 储层水的 pH 值从 7.7 下降到 6.3, 储层水的 HCO₃⁻、Ca、Mg、Na 和 K 等组分显著增加。这是由于 CO₂ 溶解于水, 形成了酸性环境, 储层中长石类矿物和方解石发生溶解而释放出金属阳离子。地层水的 δ¹⁸O_{H₂O} 和 δ²H_{H₂O} 分别发生了 3.5‰ 和 3‰ 的负漂移, 表明人工 CO₂ 的注入促进了水-岩反应。X 衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 分析结果也证实了长石类矿物的溶解, 这对改善储层具有一定意义, 也说明 CO₂-EATER 模式可能适合于北塘凹陷新近系馆陶组。

关键词 北塘凹陷; 馆陶组; 地热水回灌; CO₂-EATER; 水-岩-CO₂ 相互作用

中图分类号 P641.3

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.27.001

CO₂-EATER Model on Guantao Formation of Beitang Sag

LI Yiman^{1,2}, PANG Zhonghe¹, YANG Fengtian^{1,3}

1. Key Laboratory of Engineering Geomechanics, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. College of Environmental and Resources, Jilin University, Changchun 130021, China

Abstract Low reinjectivity of geothermal waste water has become the bottle-neck for sustainable use of low-medium temperature geothermal resources widely found in sedimentary basins of China. Based on conceptual model of CO₂-EATER (CO₂-Enhanced Aquifer Thermal Energy Recovery). Tertiary sandstone reservoir of Guantao formation in Beitang sag of the Middle of Huanghua Depression is taken as a testing example. Water-rock-CO₂ reaction at a temperature of 100°C and a pressure of 10MPa is carried out for 10d using high temperature & high pressure Parr, to understand the corresponding effects on component changes of formation water and minerals as well as formation porosity and permeability. Results show that after CO₂ injection, pH dropped from original 7.7 to 6.3 and components like HCO₃⁻, Ca, Na and K showed significant rise. The reason is that dissolved CO₂ forming acidic conditions and cations like K, Ca and Na were released into formation water due to dissolution of feldspar and carbonate minerals, which are also confirmed by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) results. Water isotopes results also indicate that artificial CO₂ addition into

收稿日期: 2013-04-15; 修回日期: 2013-06-14

基金项目: 《科技导报》博士生创新研究计划资助项目 (kjdb2011004); 国家高技术研究发展计划 (863 计划) “十二五”项目 (2011AA050604)

作者简介: 李义曼, 博士研究生, 研究方向为水-岩相互作用, 电子信箱: yimanli2011@gmail.com; 庞忠和 (通信作者), 研究员, 研究方向为水同位素和水-岩相互作用, 电子信箱: z.pang@mail.iggcas.ac.cn

formation water accelerates water-rock interaction and leads to "Reversed oxygen-shifts" of $\delta^{18}O_{H_2O}$ and $\delta^2H_{H_2O}$ by 3.5‰ and 3‰, respectively. It can be concluded that CO_2 injection can stimulate the geothermal reservoirs and CO_2 -EATER model is feasible for Tertiary Guantao formation of Beitang sag.

Keywords Beitang sag; Guantao formation; Geothermal water reinjection; CO_2 -EATER; water-rock- CO_2 interaction

0 引言

能源和环境是当今人类面临的两大主要问题,中国地热也面临着前所未有的机遇和挑战——节能环保, CO_2 减排,绿色能源^[1]。中国沉积盆地的中低温地热资源丰富,目前地热直接利用居世界首位^[1-3]。随着经济的快速发展,地热资源开发利用规模逐渐增大,但大部分地热井长期以来以单井形式开采,造成地热储层水位持续下降,目前天津地区新近系热储层水位降幅达 1.8~5.5m/a^[4]。为保证地热资源可持续开发利用以及避免尾水直接排放导致的各种环境问题,需要进行地热回灌。

地热回灌即将地热尾水通过人工加压或自然回灌方式注入到开采中的热储层,实现地热资源的可持续开发利用以及避免环境污染等负效应。天津地区作为中国中低温地热资源利用的一面旗帜,其地热回灌研究始于 20 世纪 80 年代初,目前碳酸岩的回灌问题已基本解决,但砂岩储层回灌率低仍旧是该区地热可持续发展的瓶颈,特别是新近系砂岩热储层的回灌问题^[5-9]。研究表明,导致地热回灌率低的主要因素包括物理和化学两个方面,很多学者从物理角度分析了导致回灌率低的原因,也采取了一些解决措施,但效果不佳^[6,7,10]。国外针对砂岩热储的回灌,普遍采用加压方式,但成本较高。庞忠和等根据多年地热及 CO_2 地质封存领域的科研经验,提出利用 CO_2 提高地热回灌率(CO_2 -Enhanced Aquifer Thermal Energy Recovery, CO_2 -EATER)概念模式^[11-15],即以 CO_2 为化学激活剂,通过水-岩- CO_2 相互作用使砂岩热储层中的钙质胶结物发生溶解,达到改善储层孔隙度和渗透率的目的,进而提高地热尾水的回灌率,同时实现部分 CO_2 的地质封存。

本文试图以北塘凹陷新近系馆陶组砂岩热储层为例,通过开展实际储层温度和压力条件下的 CO_2 -水-岩相互作用实验和模拟,探讨储层对 CO_2 注入的地球化学响应和储层物性可能的变化及其对回灌率的影响。

1 研究区概况

北塘凹陷位于渤海湾盆地中部黄骅坳陷的中部,发育于燕山褶皱带结晶基底之上,北以汉沽断裂与燕山褶皱带相邻,西靠沧县隆起,东以涧南潜山构造带与南堡凹陷相隔,南以海河断裂为界^[16-18],如图 1 所示。断裂将北塘凹陷划分为构造、沉积和石油地质特征明显不同的 3 个区,即夹于沧县、茶淀-新河村、汉沽、海河断裂之间的西部分区;夹于汉沽、北塘、茶淀-新河村和涧南断层之间的北部分区;夹于北塘、海河和茶淀-新河村断层之间的南部分区。西部分区以发育褶皱为特征;北部分区发育一系列北东向断裂,受来自东南方向的挤压力影响形成了一系列北东向延伸的潜山断裂构造

带和向斜构造相间排列;南部分区远离隆起区,西部受古地形和沉积压实作用影响,形成一系列断鼻构造带;而东部由于涧南、海河断裂的活动导致掀斜作用,形成沿海河断裂上盘分布的掀斜(反转)构造,北部为深陷区。

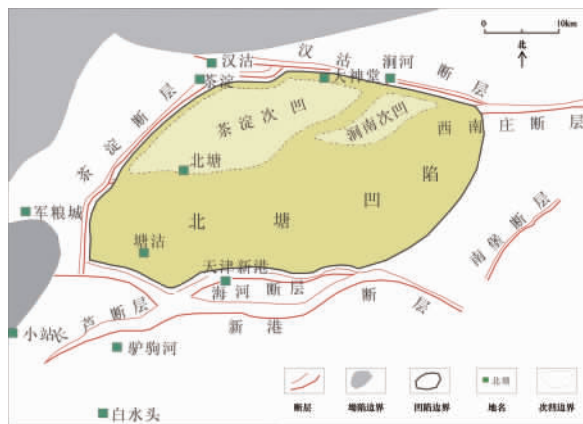


图 1 北塘凹陷构造位置分布

Fig. 1 Schematic of structure location of Beitang sag, Huanghua Depression

北塘凹陷面积约 2300km²,包括陆上和海域两部分,除三叠系、泥盆系和志留系缺失外,从太古界到新生界的其他地层均有发育。区内地热资源主要包括雾迷山组碳酸盐岩溶热储、古近系东营组,新近系馆陶组和明化镇组砂岩热储。其中碳酸盐岩溶热储的地热尾水回灌问题已经基本解决,新近系砂岩热储层的回灌问题则亟待解决。

新近系馆陶组砂岩储层岩石粒度自下而上呈现粗-细-粗的变化特征,总体上为大段砂包泥的特点,辫状河的特征较为明显。主要矿物成分为岩屑、长石及石英,分选差,颗粒以次棱角状-次圆状为主。研究表明,馆陶组地层底界深度一般为 1100~3000m,具有很好的稳定性和连续性,其中下段含水性最好,储层孔隙度为 33.6%~38.7%,渗透率达 1.165~2.003 μm^2 。储层水采样测试表明,馆陶组储层流体为中性偏碱性水,平均 pH 值 7.7,矿化度为 0.8~1.5g/L,属于微咸水,水化学类型以 $HCO_3 \cdot Cl-Na$ 型或者 $Cl \cdot HCO_3-Na$ 型为主^[18]。

馆陶组储层水的氢氧稳定同位素分析结果表明,其 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 为 -7.5‰~-10‰, $\delta^2H_{H_2O}$ 为 -71.0‰至 -73.6‰^[15],证明馆陶组地层水均来源于大气降水,且存在 +2.5‰的氧漂移,这可能是储层中水与碳酸盐岩发生水-岩相互作用导致的,间接证明了馆陶组储层中存在少量碳酸盐矿物,为 CO_2 -EATER 模式的实施提供了可能性。

2 实验设计

2.1 样品描述

实验采用的岩样是北塘凹陷东南部的新近系馆陶组岩芯,于2009年6月取自天津生态城区的一口地热井,样品取样深度约为1800m。全岩X衍射(XRD)分析表明其平均矿物组分为石英61.2%、钾长石14.1%、钠长石18.9%、方解石

1.2%、黏土矿物4.6%,其中黏土矿物包括蒙脱石85%、伊利石6%以及高岭石9%。用于反应的水样是馆陶组的地层水,取自TGR28井,位于塘沽区河滨公园,其pH值为7.7,水化学类型为HCO₃-Na,矿化度为1431mg/L,具体水化学组分见表1。实验中水样质量为300g,岩芯样品质量为35g(含水率为15%),水:岩=10:1,反应时间共计10d。

表1 水-岩-CO₂反应前后地层水化学组分变化

Table 1 Chemical components before and after water-rock-CO₂ reaction

类别	pH 值	单位/(mg·L ⁻¹)								δ ¹⁸ O _{H₂O} /‰	δ ² H _{H₂O} /‰	
		F	Cl	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca	Mg	Na			K
反应前	7.7	5.4	381.4	36	322.4	361.5	9.8	0.7	492	3.2	-9.1	-72.0
反应后	6.3	1.4	382.7	0	412.2	599.5	44.6	13.4	502	7.4	-12.6	-75.2

2.2 实验装置和步骤

考虑到要尽可能模拟储层温度和压力条件下的水-岩-CO₂相互作用,实验采用了改进的美国Parr公司的Parr 4575A

型号的高温高压反应釜装置(图2)。该装置主要由反应腔(500mL)、控制系统(压力、温度和搅拌转速控制器)和增压泵组成。反应釜可承受的最高温度为500℃,最大压力为34.5MPa。

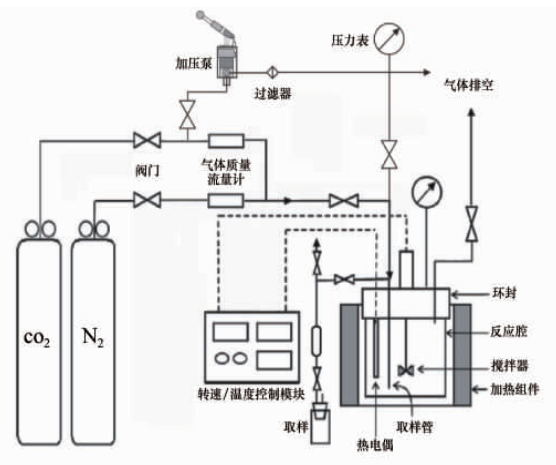


图2 水-岩-CO₂反应实验装置流程及实物

Fig. 2 Experimental setting diagram of Parr instrument for water-rock-CO₂ reaction

新近系馆陶组地层属于未固结好的砂岩地层,实验前用工具自岩芯敲下30g砂岩样(较破碎,砂粒状),装入反应腔中,再装入300mL馆陶组地层水样。将装好岩样和水样的反应腔封闭好,然后将冷却搅拌器和加热炉的进水口接好,检查各阀门是否处于应有状态,准备好后,开启控制装置电源,按设计要求调整反应温度和搅拌速度,待温度升至设定温度100℃后,用增压泵通过CO₂气瓶输入液态CO₂至设定压力10MPa。

2.3 实验条件

实验所用岩芯所处的地层温度为70℃、压力为18MPa,为了促进化学反应的进行,将本次水-岩-CO₂相互作用的温度设定为100℃;考虑到压力对化学反应的影响较小,本实验压力设定为10MPa,搅拌速度为每秒100转。根据Duan等^[19]

的CO₂溶解度计算模型,对于温度为100℃,压力为10MPa,盐度(按照NaCl计算)约为0.024mol/kg的地层水,CO₂溶解度约为0.7771mol/kg,全部地层水可溶解的CO₂量约为0.233mol。根据气体状态方程,实际注入CO₂量约为0.645mol,说明在设定的温度和压力条件下,人工注入的CO₂量是足够的,有利于保证水-岩-CO₂相互作用实验的正常进行,实验过程中每天08:00和20:00分别对温度和压力进行监测。

2.4 反应样品采集及测试

反应前将水样装入20mL和500mL样品瓶用于分析其水化学组分,将岩芯样品装入样品袋用于XRD和扫描电镜(SEM)分析。反应结束后,待釜体冷却至常温,缓慢释放釜内剩余的CO₂气体,防止速度过快部分水样被CO₂带出,待釜内压力基本为0时,即可打开釜体,将水样倒入干净的500mL



烧杯中。反应后水样中存在少量黏土矿物使水样较浑浊,为方便测试,先将其用定性滤纸(8层)过滤,过滤后的水样分别装入20mL(用于氢氧同位素分析)和250mL样品瓶(用于水化学组分分析)。同时将釜体中反应后的岩芯样用勺子取出放置于干净的玻璃皿中,置于烘箱中50℃烘10h,并将烘干样品装入样品瓶待用。

水样的K、Na、Ca、Mg、F、Cl、SO₄²⁻、HCO₃⁻等组分在核工业北京地质研究院分析测试中心,利用离子色谱DIONEX-500和滴定仪785DMP检测。水样的氢氧同位素比值在中国科学院地质与地球物理研究所水同位素与水-岩反应实验室Picarro-i仪器上测试。岩芯样品进行XRD和SEM分析,分别在中国科学院地质与地球物理研究所元素分析实验室和扫描电镜实验室进行。

3 结果与讨论

3.1 反应前后地层水化学变化

反应后地层水的化学组分分析如表1所示。由表1可知,水化学组分发生了显著变化,特别是HCO₃⁻、Ca、Mg、Na和K等组分,与已有的关于CO₂-水-岩相互作用实验结果基本一致^[20-22]。CO₂注入10d后,储层流体的pH值下降约1.4,这是大量CO₂溶解于水生成碳酸导致的。HCO₃⁻、Ca、K和Mg含量显著增加(图3),分别从初始的361.5、9.8、3.2和0.7mg/L增加

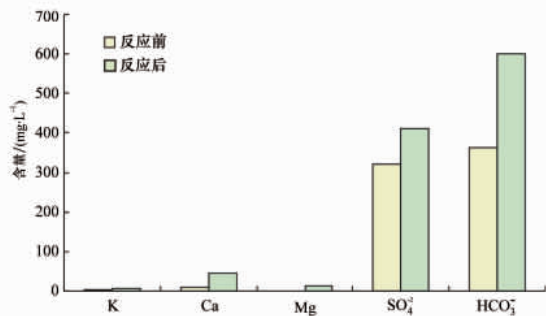
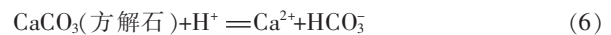
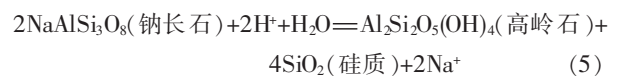
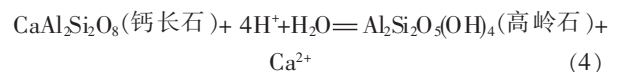
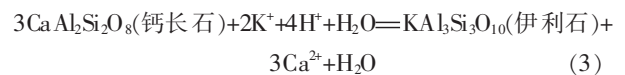
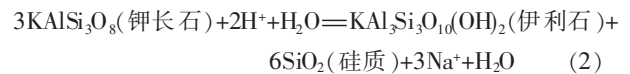
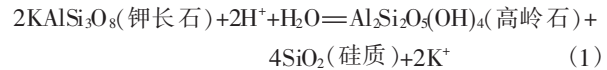


图3 CO₂注入前后地层水中水化学组分含量
Fig. 3 Typical hydrogeochemical compositions before and after CO₂ injection

3.2 水同位素变化

研究表明,大量CO₂注入到储层后,储层中H₂O和CO₂会发生氧同位素交换,导致δ¹⁸O_{H₂O}发生负漂移,这在Frio试验^[25],Ketzin^[27]、Weyburn^[28]的CO₂注入项目以及室内水-岩-CO₂反应实验^[29-30]中都被观察到。研究中观察到显著的地层水δ¹⁸O_{H₂O}负漂移(表1,图5),从初始的-9.05‰减小到-12.59‰,负漂移千分值达3.5‰,这是由于大量的CO₂加入后,其相对贫化的氧同位素与地层水中相对富集的氧同位素发生了交换,导致水-岩-CO₂相互作用后地层水氧同位素发生负漂移。另一个有趣的现象是,δ²H_{H₂O}也发生了负漂移,从初始的-72.0‰减小到-75.2‰,这在已发表文献中没有论述过,原因还有待讨论,可能与超临界条件下氢同位素的分馏有关。

到599.5、44.6、7.4和13.4mg/L,水溶液中的保守组分如F和Cl等变化较小。这些离子组分的变化可能是由于CO₂注入促进了储层低pH值环境的形成,加快了储层矿物组分中长石类矿物和钙质胶结矿物的溶解作用,释放出K、Na和Ca等金属元素,使其在水溶液中的含量增加。根据黄可等^[23,24]的研究,钾长石、钙长石和钙质胶结物的溶解反应如式(1)~式(6)所示:



微量元素如Sr、Al和Zn等也表现出增加趋势(图4),这可能是CO₂注入后,促进了储层的地球化学反应,导致储层矿物在溶解和沉淀过程中将部分微量元素甚至是重金属元素(Zn、Mn等)释放到地层水中^[25,26],对储层地层水造成污染,具体反应机理还需要进一步的实验和模拟研究。

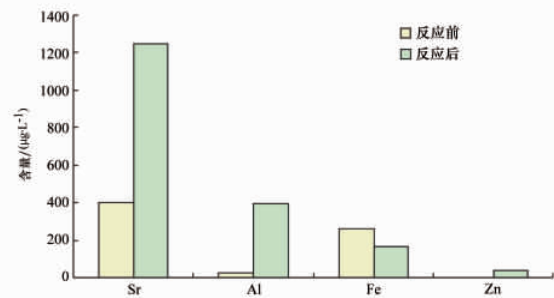


图4 CO₂注入前后地层水中微量元素含量
Fig. 4 Typical microelements before and after CO₂ injection

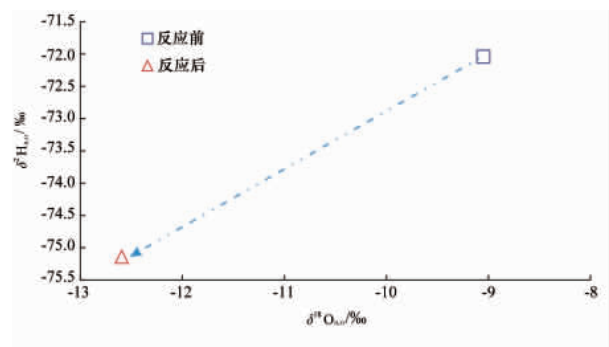


图5 CO₂注入前后地层水同位素变化
Fig. 5 Changes of water isotopes before and after CO₂ injection

3.3 反应前后矿物组分分析

根据表 2,CO₂注入后,水-岩-CO₂反应导致储层的石英以及蒙脱石、高岭石、绿泥石和伊利石等黏土矿物含量增加,钾长石和钠长石的含量下降,这可能是由于 CO₂注入后,降低了储层流体的 pH 值,促进了长石类矿物和钙质胶结物的溶解,可能的化学反应如式(1)~式(6)所示。对反应后的矿物组分进行 SEM 观察,结果与 XRD 测试结果基本一致,硫铁矿在 XRD 结果中未被检测出,在电镜下观测到少量硫铁矿晶体(图 6(a));在钾长石表面发现少量黏土矿物(图 6(b)),从形状看与绿泥石较像,能谱分析也证明其可能是绿泥石,这与钾长石的溶解反应结果有一定差异,有待进一步分析。

表 2 水-岩-CO₂反应前后岩芯样品组分变化
Table 2 Core components before and after water-rock-CO₂ reaction

类别	矿物组分/%							
	石英	钾长石	钠长石	方解石	蒙脱石	伊利石	高岭石	绿泥石
反应前	61.2	14.1	18.9	1.2	3.5	0.7	0.2	0.2
反应后	75	6.6	12.1	0	4.5	1.1	0.4	0.4

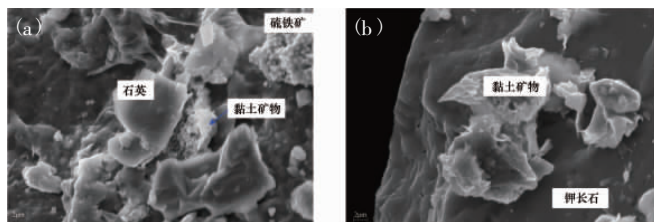


图 6 CO₂注入后矿物组分扫描电镜分析结果
Fig. 6 SEM results of core samples after water-rock-CO₂ interaction

4 结论

天津地区新近系馆陶组水-岩-CO₂反应实验探讨了 CO₂-EATER 的可能性。前期关于研究区的地球化学背景值调查以及岩芯样品的矿物组分分析表明,馆陶组砂岩储层中存在少量的碳酸盐胶结物。反应后水样中的化学组分和矿物组分分析结果表明,储层中的长石类硅酸盐矿物和方解石发生了溶解作用,有利于改善储层物性条件,即孔隙度和渗透率。水同位素数据也进一步证明 CO₂与水的同位素交换,说明人工 CO₂注入能有效促进储层的水-岩反应。水-岩-CO₂反应也导致了诸如蒙脱石和伊利石等黏土矿物增加,可能会降低孔隙度和渗透率,进而影响储层的回灌率。本实验为静态实验,只能反映 CO₂注入前后储层条件下地层水和岩石组分的变化特征,其导致的溶解反应和沉淀反应的综合作用效果还不明确,这些变化对储层孔隙度和渗透率的改善还需进一步驱替实验的验证。

参考文献(References)

- 汪集旸. 从世界地热看我国地热能开发利用问题[C]/郑克桢, 韩振华. 科学开发中国地热资源: 科学开发中国地热资源高层研讨会论文集. 北京: 地质出版社, 2009: 3-6.
Wang Jiyang. Discussions on geothermal energy exploration and utilization of China, from the point of world geothermal energy[C]/Zheng Keyan, Han Zhenhua. Scientific Exploitation of Chinese Geothermal Energy: Proceedings of Workshop on Chinese Geothermal Energy Exploration Scientifically. Beijing: Geology Press, 2009: 3-6.
- 庞忠和, 汪集旸. 中国地热科学的若干新进展: 纪念李四光倡导中国地热能开发利用 40 周年[C]/中国地热能: 成就与展望——李四光倡导中国地热能开发利用 40 周年纪念大会暨中国地热发展研讨会论文集. 北京: 地质出版社, 2010: 48-55.
Pang Zhonghe, Wang Jiyang. Several progresses on Chinese geothermal science: For 40 years memory of proposing exploration and utilization of Chinese geothermal energy by Lisiguang[C]/Chinese Geothermal Energy: Achievements and Prospects—Proceedings of Symposium on Chinese Geothermal Resources Development. Beijing: Geology Press, 2010: 48-55.
- 汪集旸. 能源环境危机下的地热能开发[J]. 科技导报, 2012, 30(4): 3.
Wang Jiyang. Science & Technology Review, 2012, 30(4): 3.
- 林黎, 王连成, 赵苏民, 等. 天津地区孔隙型热储层地热流体回灌影响因素探讨[J]. 水文地质工程地质, 2008, 35(6): 125-128.
Lin Li, Wang Liancheng, Zhao Sumin, et al. Hydrogeology and Engineering Geology, 2008, 35(6): 125-128.
- 林建旺, 刘小满, 高宝珠, 等. 天津地热回灌试验分析及存在问题[J]. 河南理工大学学报, 2006, 25(3): 200-203.
Lin Jianwang, Liu Xiaoman, Gao Baozhu, et al. Journal of Henan Polytechnic University, 2006, 25(3): 200-203.
- 林建旺, 赵苏民. 天津地区馆陶组热储回灌量衰减原因探讨[J]. 水文地质工程地质, 2010, 37(5): 133-136.
Lin Jianwang, Zhao Sumin. Hydrogeology and Engineering Geology, 2010, 37(5): 133-136.
- 马凤如, 林黎, 王颖萍, 等. 天津地热资源现状与可持续性开发利用问题[J]. 地质调查与研究, 2006, 29(3): 223-228.
Ma Fengru, Lin Li, Wang Yingping, et al. Geological Survey and Research, 2006, 29(3): 223-228.
- 刘雪玲, 朱家玲. 新近系砂岩地热回灌堵塞问题的探讨[J]. 水文地质工程地质, 2009, 36(5): 138-141.
Liu Xueling, Zhu Jialing. Hydrogeology and Engineering Geology, 2009, 36(5): 138-141.
- 何满潮, 刘斌, 姚磊华, 等. 地下水回灌过程中渗透系数研究[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2002, 32(4): 374-377.
He Manchao, Liu Bin, Yao Leihua, et al. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2002, 32(4): 374-377.
- 高宝珠, 曾梅香. 地热对井运行系统中回灌井堵塞原因浅析及预防措施[J]. 水文地质工程地质, 2007, 34(2): 75-80.
Gao Baozhu, Zeng Meixiang. Hydrogeology and Engineering Geology, 2007, 34(2): 75-80.
- 庞忠和, 杨峰田, 段忠丰. 二氧化碳地质封存技术发展现状与展望[C]. 第二届废物地下处置学术研讨会, 甘肃敦煌, 9.24-27, 2008.
Pang Zhonghe, Yang Fengtian, Duan Zhongfeng. Status and prospects of CO₂ sequestration technology[C]. The 2nd Wastes Disposal Underground Symposium, Dunhuang, Ganshu, September 24-27, 2008.
- Pang Z H, Yang F T, Li Y M, et al. Integrated CO₂ sequestration and geothermal development: Saline aquifers in Beitang depression, Tianjin,



- North China Basin. 2010 [C]. Thirteenth International Symposium on Water-Rock Interaction, Guanajuato, Mexico, August 16-20, 2010.
- [13] Li Y M, Pang Z H, Yang F T, et al. Modelling the geochemical response of CO₂ injection into the Guantao Formation, North China Basin. 2010 [C]. Thirteenth International Symposium on Water-Rock Interaction, Guanajuato, Mexico, August 16-20, 2010.
- [14] 李义曼, 庞忠和, 杨峰田, 等. 北塘凹陷陶组地热水同位素与 CO₂-EATER 的可行性[C]/中国地球物理学会. 中国地球物理年会(第二十七届)论文集. 安徽: 中国科学技术大学出版社, 2011.
- Li Yiman, Pang Zhonghe, Yang Fengtian, et al. Geothermal water isotopes and feasibility of CO₂-EATER for Guantao formation of Beitang Sag [C]/Chinese Geophysical Society. Proceedings of Chinese Geophysical Annual Symposium (the 27th). Anhui: University of Science and Technology of China Press, 2011.
- [15] Pang Z H, Li Y M, Yang F T, et al. Geochemistry of a continental saline aquifer for CO₂ sequestration: the Guantao formation in Bohai Bay Basin, Northern China [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27 (9): 1821-1828.
- [16] 邓荣敬, 柴公权, 杨桦, 等. 北塘凹陷第三系油气藏形成条件与油气分布[J]. 石油勘探与开发, 2001, 28(1): 27-29.
- Deng Rongjing, Chai Gongquan, Yang Hua, et al. Petroleum Exploration and Development, 2001, 28(1): 27-29.
- [17] 方立敏, 罗群. 北塘凹陷断裂特征与油气分布规律[J]. 西安石油学院学报: 自然科学版, 2003, 18(4): 1-6.
- Fang Limin, Luo Qun. Journal of Xi'an Petroleum Institute: Natural Science Edition, 2003, 18(4): 1-6.
- [18] 张福利. 黄骅坳陷中、北区构造特征与油气分布规律[D]. 北京: 中国石油大学, 2007.
- Zhang Fuli. Structural feature and the law of oil-gas reservoir distribution in middle-north area of Huanghua depression[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2007.
- [19] Duan Z H, Sun R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533K and from 0 to 2000bar[J]. Chemical Geology, 2003, 193(3-4): 257-271.
- [20] Yu Z, Liu L, Yang S Y, et al. An experimental study of CO₂-brine-rock interaction at in situ pressure-temperature reservoir conditions [J]. Chemical Geology, 2012, 326-327: 88-101.
- [21] Kharaka Y K, Cole D R, Thordsen J J, et al. Gas-water-rock interactions in sedimentary basins: CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 89 (1): 183-186.
- [22] Mito S, Xue Z, Takashi O. Case study of geochemical reactions at the Nagaoka CO₂ injection site, Japan[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(3): 309-318.
- [23] 黄可可, 黄思静, 佟宏鹏, 等. 长石溶解过程的热力学计算及其在碎屑岩储层研究中的意义[J]. 地质通报, 2009, 28(4): 474-482.
- Huang Keke, Huang Sijing, Tong Hongpeng, et al. Geological Bulletin of China, 2009, 28(4): 474-482.
- [24] 张萌. 鄂尔多斯盆地上古生界碎屑岩次生孔隙形成机制的热力学计算和溶解实验模拟研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2007: 141-146.
- Zhang Meng. For the characteristic of the dissolution of primary minerals related to clastic diagenesis thermodynamics model and dissolution experiment modeling effort for secondary porosity forming mechanism of upper Paleozoic, Ordos basin [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2007: 141-146.
- [25] Kharaka Y K, Cole D R, Hovorka S D, et al. Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins[J]. Geology, 2006, 34(7): 577-580.
- [26] Birkholzer J, Apps J, Zheng L G, et al. Research project on CO₂ geological storage and groundwater resources [R]. USA: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2008.
- [27] Myrtilinen A, Becker V, van Geldern R, et al. Carbon and oxygen isotope indications for CO₂ behaviour after injection: First results from the Ketzin site(Germany)[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4(6): 1000-1006.
- [28] Emberley S, Hutcheon I, Shevalier M, et al. Geochemical monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage at the Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 29(9-10): 1393-1401.
- [29] Johnson G, Mayer B, Nightingale M, et al. Using oxygen isotope ratios to quantitatively assess trapping mechanisms during CO₂ injection into geological reservoirs: The Pembina case study[J]. Chemical Geology, 2011, 283(3): 185-193.
- [30] Johnson G, Mayer B. Oxygen isotope exchange between H₂O and CO₂ at elevated CO₂ pressures: Implications for monitoring of geological CO₂ storage[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(7): 1184-1191.

(责任编辑 王媛媛)



《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约2000字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbjb@cast.org.cn。