

引用格式:杨术刚,蔡明玉,张坤峰,等.CO₂-水-岩相互作用对CO₂地质封存体物性影响研究进展及展望[J].油气地质与采收率,2023,30(6):80-91.

YANG Shugang, CAI Mingyu, ZHANG Kunfeng, et al. Research progress and prospect of CO₂-water-rock interaction on petrophysical properties of CO₂ geological sequestration[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(6): 80-91.

CO₂-水-岩相互作用对CO₂地质封存体物性影响研究进展及展望

杨术刚^{1,2},蔡明玉^{1,2},张坤峰^{1,2},曹冬冬^{1,2},赵兴雷^{1,2},刘双星^{1,2}

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司, 北京 102206; 2. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206)

摘要:CO₂-水-岩相互作用是CO₂地质封存的核心问题,CO₂的注入打破了岩石-地层水化学平衡,引发的地层水化学性质改变、原生矿物溶蚀和次生矿物沉淀,会导致储层和盖层岩石孔隙度、润湿性、力学性质等物性变化并进而影响CO₂的注入能力、封存效率以及封存安全性与稳定性。从CO₂-水-岩相互作用机制出发,系统阐述了CO₂-水-岩相互作用对地层岩石孔隙度、渗透率、润湿性、力学性质的影响研究进展。研究表明,CO₂-水-岩相互作用导致岩石孔隙度和渗透率的变化与其初始孔渗特征和矿物组成密切相关,岩石孔渗特征的改变直接影响储层的注入能力与封存潜力和盖层的封闭能力。润湿性的变化与初始亲水亲油特征有关,CO₂-水-岩相互作用通常会减弱亲水岩石而增强亲油岩石的水润湿性,进而影响多相流体在岩石孔隙中的微观分布与渗流特征。由于胶结物溶蚀以及溶蚀孔的形成,CO₂-水-岩相互作用会引起岩石损伤,抗压强度、抗拉强度、弹性模量等力学参数减小,一定程度上影响封存安全性。碳中和背景下,微米尺度孔隙、深地微生物介导、非纯CO₂或工业尾气注入、封存全周期等情景下的CO₂-水-岩相互作用及岩石物性响应仍有待深入研究。

关键词:CO₂地质封存;CO₂-水-岩相互作用;孔隙度;渗透率;润湿性;力学特性

文章编号:1009-9603(2023)06-0080-12

DOI:10.13673/j.pgre.202301014

中图分类号:TE82

文献标识码:A

Research progress and prospect of CO₂-water-rock interaction on petrophysical properties of CO₂ geological sequestration

YANG Shugang^{1,2}, CAI Mingyu^{1,2}, ZHANG Kunfeng^{1,2}, CAO Dongdong^{1,2}, ZHAO Xinglei^{1,2}, LIU Shuangxing^{1,2}

(1. CNPC Research Institute of Safety and Environment Technology, Beijing City, 102206, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Beijing City, 102206, China)

Abstract: The CO₂-water-rock interaction is the core issue of CO₂ geological sequestration. The injection of CO₂ disrupts the chemical balance of rock-formation water, and the changes in the chemical properties of formation water, primary mineral dissolution, and secondary mineral precipitation will lead to changes in the physical properties of reservoir and caprock, such as porosity, wettability, and mechanical properties and thus directly affect the CO₂ injection capacity, sequestration efficiency, and sequestration security and stability. Based on the mechanism of CO₂-water-rock interaction, this paper systematically expounds on the research progress of the effects of CO₂-water-rock interaction on porosity, permeability, wettability, and mechanical properties of formation rocks. The results show that the change in rock porosity and permeability caused by CO₂-water-rock interaction is closely related to its initial porosity and permeability characteristics and mineral composition, and the change of rock porosity and permeability characteristics directly affects the injection capacity and sequestration potential of the reservoir and the sealing capacity of the caprock. The change in wettability is related to the initial hydrophilic and oil-philic characteristics. The CO₂-water-rock interaction usually

收稿日期:2023-01-15。

作者简介:杨术刚(1993—),男,四川广元人,工程师,博士,从事气田采出水回注、CO₂地质封存、地下水环境保护等方面的研究工作。E-mail: yshugang@cnpc.com.cn。

通信作者:刘双星(1990—),男,河南洛阳人,高级工程师,博士。E-mail: liushuangxing@cnpc.com.cn。

基金项目:中国石油科学研究与技术开发项目“高含盐污水低成本脱盐外排与回注风险监控技术研究”(2021DJ6602)、“高效贫水吸收剂开发与采出水回注协同CO₂封存技术研究”(2021DQ03-A2)和“低分压气体吸附过程渗流强化机理研究(以二氧化碳为例)”(RISE2022KY06)。

weakens the water wettability of the hydrophilic rocks and enhances that of the oil-philic rocks, thus affecting the microscopic distribution and seepage characteristics of the multiphase fluids in the pores of the rocks. Due to the dissolution of cement and the formation of dissolution holes, the CO₂-water-rock interaction will cause rock damage, and the mechanical parameters such as compressive strength, tensile strength, and elastic modulus will decrease. To a certain extent, the security of sequestration is affected. Under the setting of carbon neutrality, the CO₂-water-rock interaction and rock physical property response under the scenarios of micro-nano-scale pore, deep microbial mediation, impure CO₂ or industrial tail gas injection, and full sequestration cycle still need to be further studied.

Key words: CO₂ geological sequestration; CO₂-water-rock interaction; porosity; permeability; wettability; mechanical property

人类活动持续高强度排放CO₂是导致全球气候变暖的主要原因^[1-2]。为应对全球气候变化这一全人类共同面临的严峻挑战,削减CO₂排放量已成为世界共识,多数国家先后提出了“碳中和”承诺。CO₂地质利用与封存以其巨大的减碳潜力和潜在的经济效益而备受各国关注,是公认的控制全球气候变暖的有效措施之一,同时也是保障能源安全、促进可持续发展的重要选择。据《中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)年度报告(2021)》,全球陆上CO₂地质封存潜力为 $6 \times 10^{12} \sim 42 \times 10^{12}$ t,海洋理论地质封存潜力为 $2 \times 10^{12} \sim 13 \times 10^{12}$ t,分别为2021年全球能源燃烧与工业过程CO₂排放量(363×10^{12} t)的165~1 157倍和55~358倍^[3]。为推动CO₂地质利用与封存技术的规模化发展,美国、加拿大、挪威、阿尔及利亚、澳大利亚、中国等国家先后启动建设了十万吨级或百万吨级CO₂地质驱油封存或咸水层封存示范项目,全球CO₂封存能力约为 $4\ 000 \times 10^4$ t/a,预计2050年将达到 36×10^{12} t/a^[3-4]。

CO₂地质利用与封存技术的规模化应用面临诸多科学与技术问题,包括但不限于CO₂地质封存多相流体与地质体的长时耦合和互馈作用机制、封存地质体结构透明化表征及量化选址与封存潜力定量评估、储层可注入性与长期安全性评价、泄漏风险监测-评价与控制以及封存数值模拟等。其中,CO₂-水-岩相互作用是地质封存的核心科学问题^[5]。注入地层中的CO₂与地层水及岩石之间的地球化学反应将直接导致原生矿物的溶蚀与次生矿物的沉淀,从而影响地层水的组成以及岩石的矿物组成、孔隙度、渗透率、润湿性以及力学性质等物性,并最终影响CO₂注入效率、封存容量以及封存的长期安全性和稳定性^[5-6]。目前,已公开发表的CO₂地质封存相关研究进展以场地选址^[7-9]、封存机理与封存潜力评价方法^[9-11]、盐析^[4, 12-13]、矿物溶解与沉淀化学反应以及反应动力学模拟与参数取值^[6, 14-15]、封存过程力学问题数值模拟^[16]、环境风险评价方法以及泄漏风险监测方法为主^[17-20],CO₂-水-岩相互作用对地层

物性影响研究综述报道相对较少。为此,在简要介绍CO₂-水-岩相互作用机理的基础上,系统回顾了CO₂-水-岩相互作用对孔隙度、渗透率、润湿性以及岩石力学性质影响规律的研究进展,梳理了研究问题并提出了后续研究方向,以期CO₂地质封存选址、注入工艺优化与封存安全评估提供有益参考。

1 CO₂-水-岩相互作用机理

CO₂地质封存按封存位置可分为陆上封存和海洋封存,按照封存地质体类型则分为深部咸水层封存、枯竭油气藏或开采后期油气藏封存以及不可开采煤层封存^[6, 21]。在前述适宜封存CO₂的地质体中,深部咸水层封存容量占比约为98%,且分布广泛并与含油气盆地分布基本相同,是目前最具潜力的封存场所;油气藏因构造完整、地质物探资料详实且兼具提高采收率,是适合CO₂地质封存的早期选择。近年来研究发现,近地表广泛分布的基性、超基性岩石(如玄武岩、橄榄岩)碳酸盐化固碳也具有巨大的CO₂封存潜力,且经济投入低、泄漏风险小、封存更加安全,为CO₂地质封存提供了一种新途径,已受到国际社会的广泛关注^[22-23]。

储层与盖层是CO₂地质封存最基本的物质条件,储层提供容纳CO₂的孔隙空间,盖层则阻止CO₂向上泄漏至浅层含水层或地表^[5]。储层的注入性与盖层的封闭性是衡量CO₂地质封存项目成败的关键。适宜规模化实施CO₂地质封存的地质体,储层分布广、厚度大、孔隙度与渗透率高,上覆与下伏盖层厚度大、渗透率低,且无贯通性的裂缝或断裂。储层岩性通常为砂岩、白云岩、灰岩、玄武岩以及煤等,以石英、长石、方解石为主要矿物;盖层一般为页岩、泥岩、泥灰岩、粉砂质泥岩或泥质粉砂岩等超低渗透岩石,以石英和黏土矿物为主^[5, 24-25]。注入地下的CO₂,因地质体类型的不同,其封存机理主要包括:①构造封存;②残余封存;③溶解封存;④矿化封存;⑤水动力封存;⑥吸附封存^[5, 21, 26]。无论何种

形式的封存,都伴随着复杂的CO₂-水-岩相互作用过程。

注入的CO₂部分在地层水中发生溶解并生成碳酸,碳酸电离产生H⁺,HCO₃⁻和CO₃²⁻(表1)。研究表明,CO₂在地层水中的溶解度与地层水矿化度、CO₂注入压力以及地层温度密切相关,表现为CO₂溶解度随压力增加而增大,随地层温度、地层水矿化度的增加而显著降低,其中温度为影响CO₂溶解度的主控因素,压力次之,矿化度对CO₂溶解度的影响最小^[14, 27-28]。CO₂的溶解改变了原始地层水的酸碱平衡环境,生成的碳酸根将与地层水中的钙、镁、钡、铁等金属离子发生反应并生成沉淀(表1)。WANG等研究表明,地层水中的钙离子浓度对CO₂的矿化捕获至关重要^[29]。此外,酸性流体会

与岩石中的方解石、白云石、长石以及黏土等矿物发生溶解反应,并生成石英、高岭石、片钠铝石等次生矿物^[6, 14, 21](表2)。随着温度的升高或溶液pH值的降低或溶液盐度的增加,矿物的溶蚀溶解作用加剧,热力学性质不稳定的矿物(如方解石)的溶蚀速率远大于热力学性质稳定的矿物(如黏土和石英)^[30-31]。方解石、白云石、铁白云石在酸性环境中发生全等溶解,而长石、黏土等矿物在酸性环境中发生非全等溶解,伴随有新矿物生成。原生矿物的溶解、次生矿物的沉淀以及微粒迁移将直接导致孔隙度、渗透率、润湿性以及力学性质等岩石物性的变化,进而改变储层的可注性与盖层的封闭性,最终影响封存地质体的长期稳定性与安全性。

表1 常见CO₂-地层水化学反应方程式

Table1 Common chemical reaction equations of CO₂-formation water

| 序号 | 反应方程式 | 次生矿物 |
|----|---|------|
| 1 | $\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{l})\leftrightarrow\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ | / |
| 2 | $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})\leftrightarrow\text{H}^+(\text{aq})+\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ | / |
| 3 | $\text{HCO}_3^-\leftrightarrow\text{H}^+(\text{aq})+\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ | / |
| 4 | $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})+\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})\rightarrow\text{CaCO}_3(\text{s})$ | 方解石 |
| 5 | $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})+\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})\rightarrow\text{FeCO}_3(\text{s})$ | 菱铁矿 |
| 6 | $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})+\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})\rightarrow\text{MgCO}_3(\text{s})$ | 菱镁矿 |
| 7 | $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})+\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})\rightarrow\text{BaCO}_3(\text{s})$ | 毒重石 |
| 8 | $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})+\text{Mg}^{2+}(\text{aq})+2\text{HCO}_3^-(\text{aq})\rightarrow\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s})+2\text{H}^+(\text{aq})$ | 白云石 |
| 9 | $\text{Na}^+(\text{aq})+\text{Al}^{3+}(\text{aq})+2\text{H}_2\text{O}+\text{HCO}_3^-(\text{aq})\leftrightarrow\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(\text{s})+3\text{H}^+(\text{aq})$ | 片钠铝石 |

2 CO₂-水-岩相互作用对地层物性影响规律

2.1 孔隙度-渗透率

CO₂-水-岩相互作用对孔隙度的影响表现为双重作用。一方面,诸如方解石、白云石、黏土以及长石等矿物在CO₂与地层水的作用下会发生溶蚀并形成大量溶蚀孔,甚至形成次级溶蚀通道,从而导致岩石孔隙结构的变化以及孔喉半径与孔隙度的增加;另一方面,CO₂的注入会导致地层水中原生结垢离子沉淀,此外,硅酸盐矿物或碳酸盐胶结物的溶蚀同时伴随有高岭石、片钠铝石、石英等矿物晶体的生成和黏土颗粒的释放,此类沉淀物或悬浮物随地层流体的运动会堵塞岩石孔喉和局部孔隙,进而影响岩石的孔隙度和渗流半径^[14, 32-33]。当岩石的孔隙度、孔喉半径以及曲折度中的任意一个发生变化时,据Kozeny-Carman渗透率公式可知^[34],岩石的渗透率也将发生改变。

此外,CO₂连续注入会使地层水发生类似的干燥作用,当地层水浓度不断增加而达到过饱和时将产生析盐现象,析出的盐会堵塞孔隙而影响地层孔隙度和渗透率;CO₂注入导致地质体一定范围内应力场的变化也会间接影响地层岩石的孔隙度与渗透率^[12-13, 16]。

鉴于砂岩、碳酸盐岩、泥页岩3种岩石在地层中分布的广泛性,现有文献中关于CO₂-水-岩相互作用对岩石孔隙度和渗透率的影响研究,主要聚焦于静态溶蚀反应与动态驱替条件下砂岩、碳酸盐岩与泥页岩的孔隙度和渗透率演化以及碳酸盐岩裂隙的溶蚀扩展,并结合核磁共振、CT、高压压汞、扫描电镜等分析方法对孔隙度以及孔隙微观形貌的变化予以量化或刻画^[32, 35-38]。由于实验研究的时间尺度限制,岩石-流体地球化学反应、流体多相渗流等相关数学模型,结合TOUGHREACT和GEM等数值模拟软件,常被用于模拟十年、千年乃至万年时间尺度下的岩石孔隙度与渗透率演化^[13, 39-40]。

表2 常见CO₂-地层水-岩石矿物化学反应方程式
Table2 Common chemical reaction equations of CO₂-formation water-rock minerals

| 序号 | 矿物名称 | 反应方程式 | 次生矿物 |
|----|------|---|-------------|
| 1 | 方解石 | $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ | 完全溶解 |
| 2 | 白云石 | $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ | 完全溶解 |
| 3 | 铁白云石 | $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 0.7\text{Fe}^{2+} + 0.3\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ | 完全溶解 |
| 4 | 铁云母 | $\text{KFe}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 3\text{Fe}^{2+} + 3\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | 石英 |
| 5 | 钾长石 | $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$ | 高岭石 |
| 6 | 钠长石 | $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^- + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{SiO}_2$ | 高岭石、石英 |
| 7 | 钠长石 | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2 + 3\text{SiO}_2$ | 片钠铝石、石英 |
| 8 | 钠沸石 | $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{SiO}_2$ | 片钠铝石、石英、高岭石 |
| 9 | 钙长石 | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | 高岭石、方解石 |
| 10 | 钙长石 | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{Na}^+ + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2 + 3\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}^+$ | 片钠铝石、石英、方解石 |
| 11 | 高岭石 | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 2\text{Na}^+ \rightarrow \text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}^+$ | 片钠铝石、石英 |
| 12 | 伊利石 | $\text{K}_{0.85}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.35}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8.4\text{H}^+ \rightarrow 2.35\text{Al}^{3+} + 0.85\text{K}^+ + 0.25\text{Mg}^{2+} + 5.2\text{H}_2\text{O} + 3.4\text{SiO}_2$ | 石英 |
| 13 | 蒙脱石 | $\text{Ca}_{0.17}\text{Mg}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 1.66\text{Al}^{3+} + 0.16\text{Ca}^{2+} + 0.34\text{Mg}^{2+} + 4\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ | 石英 |
| 14 | 绿泥石 | $(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 2.5\text{Fe}^{2+} + 2.5\text{Mg}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{AlO}_2^-$ | 石英 |
| 15 | 橄榄石 | $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{MgCO}_3$ | 蛇纹石、菱镁矿 |
| 16 | 蛇纹石 | $2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{MgCO}_3 + \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | 菱镁矿、滑石 |
| 17 | 滑石 | $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{MgCO}_3 + 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 菱镁矿、石英 |

2.1.1 砂岩

砂岩储层主要由石英、长石组成,含部分碳酸盐矿物和少量黏土矿物。当CO₂注入后,矿物的溶解与次生矿物的生成、迁移对砂岩的孔渗特征具有显著影响^[33]。部分学者通过开展CO₂-水-砂岩静态相互作用实验或饱和碳酸水砂岩渗流实验或CO₂驱替实验并结合核磁共振分析表明,由于方解石与黏土等矿物的溶蚀,砂岩的孔隙度和渗透率均有所增加,增加幅度与CO₂注入压力、CO₂注入速率、实验温度等相关^[32, 38, 41]。例如,LIN等研究发现,当CO₂注入压力从15 MPa增至25 MPa时,由于地层水中的CO₂溶解度增加,矿物溶蚀作用加剧,CO₂-水-岩相互作用后砂岩孔隙度增幅从3%增至6.2%,渗透率增幅从25.5%增至34.4%;当CO₂注入压力为15 MPa,温度从44 °C增至64 °C,由于CO₂溶解度降低,矿物溶蚀变缓,砂岩孔隙度增幅从3.0%降至1.7%,渗透率增幅先减小后增大,总体增幅介于20.3%~35%^[38]。另一方面,CO₂-水-岩相互作用引发的次生矿物沉淀和黏土颗粒运移而堵塞孔喉也可能导致砂岩渗透率下降^[32, 36, 42]。于志超等基于动态驱替实验的研究结果表明,在历经约151 h的饱和CO₂水驱实验后,由于高岭石等次生矿物和碳酸盐胶结物溶解释放的黏土颗粒堵塞了孔隙,致使岩

孔隙体积、孔隙度和气测渗透率分别下降3%、2.5%和4%^[36]。ZHAO等研究了不同压力(15~25 MPa)、不同温度(50, 100 °C)条件下CO₂-水-岩相互作用对砂岩孔隙度、孔隙结构和渗透率的影响,发现在120 h的反应后,砂岩孔隙度、平均孔隙直径和渗透率均有不同程度降低,分析表明,方解石、铁白云石、赤铁矿等矿物的沉淀,减少了岩石小孔喉与大孔喉的分布,继而使得渗透率降低,且压力越大、温度越高,渗透率下降幅度越大^[32]。

从文献分析结果来看,CO₂注入砂岩储层引发的原生矿物溶蚀、次生矿物沉淀与迁移是导致变化的根本原因,影响因素包括但不限于初始孔渗特征、矿物组成、地层水成分、实验温度以及CO₂注入压力。储层岩石渗透率下降将影响CO₂的注入能力和封存潜力,反之孔隙度和渗透率提高将有助于增强CO₂注入能力和封存潜力^[43]。

2.1.2 碳酸盐岩

全球很多大型油气藏、深部咸水层的储层岩性为碳酸盐岩,通常具有分布广泛、层厚、孔隙度大、渗透率高等特点,是实施CO₂地质封存的理想地层^[44]。碳酸盐岩以灰岩和白云岩为主,灰岩以方解石为主要成分,含少量白云石、石英等碎屑矿物和黏土矿物;白云岩以白云石为主要矿物,含部分石

英、长石、方解石和黏土矿物。由表2可知,碳酸盐岩中的方解石、白云石遇酸性水将发生全等溶解,强烈的水-岩相互作用将改变碳酸盐岩的孔隙度和渗透率。

与砂岩类似,CO₂-水-碳酸盐岩相互作用对孔隙度和渗透率的影响也表现为两种趋势,增大或减小均有可能发生,其变化幅度与孔隙结构、地层水组成、温度、润湿性等因素有关。IZGEC等结合CT研究了CO₂注入碳酸盐岩岩心后的孔隙度、渗透率变化,并探讨了渗流方向、流速、盐度、温度、CO₂-盐水同注和非均质性的影响,分析表明,岩心的渗透率增加和减小均有发生,其变化趋势取决于岩心孔隙分布、盐水组成以及热动力学条件,当盐水浓度降低时,孔隙度和渗透率下降不明显^[35]。LUQUOT等通过开展富含CO₂流体在灰岩样品中的反应渗流实验,建立了方解石溶蚀条件下的灰岩孔隙度随时间变化方程,并提出了考虑灰岩溶蚀下的渗透率-孔隙度的经验关系式^[45]。SEYYEDI等研究发现饱和CO₂的盐水-碳酸盐岩相互作用将会增加矿物晶粒的粗糙度以及小孔与大孔的比例、减小中孔的体积。孔隙结构的变化导致岩石毛细管压力的降低,并最终减小CO₂封存潜力、增加CO₂泄漏风险^[46]。WANG等研究了CO₂-盐水-岩石相互作用对白云岩孔隙结构、孔隙度和渗透率的影响,发现矿物溶解通常发生在高渗透率通道,在小孔中发现矿物的沉淀,但样品的孔隙度和渗透率整体只有略微增加^[47]。AL-YASERI等结合CT成像探究了亲水、亲油两种类型的灰岩岩心样品在CO₂驱替前后的孔隙度和渗透率变化,结果表明矿物的大量溶解导致灰岩样品在CO₂驱替后孔隙度、渗透率显著增加,其中亲水样品增幅更大^[48]。

鉴于碳酸盐岩地层广泛发育裂隙,CO₂注入后碳酸盐岩裂隙溶蚀扩展规律吸引了众多学者的研究^[49]。DENG等开展了CO₂酸化的盐溶液反应渗流前后白云质灰岩裂隙宽度变化规律研究,并结合CT扫描重构裂隙三维模型,结果发现裂隙的宽度显著增加,局部增幅达1~3倍,裂隙水力性质的改变受矿物溶解体积和裂隙几何特征发展的限制^[50]。DENG等以灰岩样品为例,研究了不同CO₂分压下形成的酸化盐水在注入灰岩裂隙后因地球化学反应导致的裂隙水动力学性质变化,对于反应性强的流体,裂隙的通道化会加快,溶蚀导致的裂隙渗透率演化更快,对应裂隙渗透率将大幅增加^[51]。WANG等以柴达木盆地灰岩为例,研究了CO₂地质

封存条件下,灰岩裂隙在不同温度、CO₂分压以及注入速度下注入饱和CO₂水溶液后的溶解扩展过程,建立了灰岩裂隙水力裂隙张开宽度与反应溶蚀时间的函数关系式^[52]。此外,矿物溶蚀除了引起碳酸盐岩裂隙接触面积、几何形态、水动力学性质发生变化外,还会影响裂隙的机械强度^[49, 53]。

2.1.3 泥页岩

泥质岩是地壳表层分布最广的岩石,约为沉积岩总量的三分之二,其中,泥页岩完整度高、厚度大,常作为CO₂地质封存的盖层并决定了封存的长期安全稳定性^[24, 54]。CO₂-水-岩之间的地球化学反应引起的泥页岩孔渗特征、裂隙扩展等变化,将改变CO₂在盖层中的扩散能力与突破压力,并最终影响CO₂地质封存工程的长期稳定性。

泥页岩孔隙度低,渗透率低,黏土矿物含量高,CO₂-水-岩相互作用引发的孔隙度和渗透率变化同样呈现两种趋势,绿泥石、伊利石等黏土矿物的溶蚀会增加孔隙度和渗透率,而方解石、铁白云石等矿物的沉淀会减小孔隙度与渗透率。

基于TOUCHREACT数值模拟软件,董建兴等探究了CO₂进入泥岩盖层后,CO₂-水-岩相互作用对泥岩渗透率的影响,模拟结果表明,CO₂溶解致使地层水pH值降低,导致泥岩矿物组分和渗透率发生改变^[55]。当模拟时间尺度为5 000 a时,泥岩盖层底部和顶部渗透率分别增加10%和6.7%,而中部渗透率降低了约6.7%。结合室内实验与数值模拟,田海龙研究表明CO₂-咸水-岩石相互作用下奥长石、绿泥石和伊利石的溶解会导致泥岩盖层孔隙度增加,而方解石、铁白云石和菱铁矿的沉淀则会使盖层孔隙度小幅度减小,此外,盖层渗透率和孔隙度的非均质分布会促进CO₂在盖层内的垂向迁移^[56-57]。徐永强等开展了90 °C,10 MPa条件下的CO₂-模拟压裂液-页岩相互作用实验,研究发现,超临界CO₂的存在会使页岩矿物溶蚀作用加剧,促使孔隙变大并产生更多的微孔,导致页岩样品孔隙度增大^[58]。CO₂-水-岩导致的孔隙度和渗透率变化也与矿物组成、反应时间相关,对于孔隙度、渗透率相对较高且富含碳酸盐矿物的页岩,随着反应时间的增加,CO₂-水-岩反应更加强烈,矿物溶蚀会产生大量溶蚀孔,对优先渗流通道的溶蚀和扩展起积极作用,并导致页岩的孔隙度和渗透率显著增加^[59-61]。此外,结合封存场地地质数据,XIAO等建立了盖层反应-运移-地质力学耦合模型,探究CO₂侵入非均质盖层时的化学-力学响应,表明矿物沉淀导致储层-盖层界面

处岩石孔隙度最高下降约25%,盖层的密封性进一步提高^[62]。SORAI结合方解石溶解对CO₂地质封存盖层密封性能的影响进行研究,提出了方解石溶蚀量与渗透率的定量关系式^[63]。

2.2 润湿性

岩石润湿性指液体在分子间作用力、静电力等的作用下在岩石表面的扩散现象,是岩石-流体界面相互作用的宏观表现。润湿性与岩石矿物组成及表面粗糙度、流体性质以及温度、压力等条件密切相关,并决定了多相流体在岩石孔隙中的微观分布、相对渗透率、毛细管压力和突破压力以及储层CO₂残余封存和构造封存的潜力,进而影响CO₂地质封存的长期安全性^[53, 64-65]。多孔介质的毛细管压力或突破压力可用拉普拉斯方程表示^[66-67]。

岩石润湿性的强弱通常用接触角和黏附功表征,鉴于黏附功可通过接触角和气-液界面张力计算得到,故而常用平衡接触角测量法来测定岩石的润湿性^[68-70]。此外,部分学者也采用岩石自吸法、岩心驱替法、Amott润湿指数和USBM润湿指数法、核磁共振等方法来研究表征岩石的润湿性^[67, 71]。

平衡接触角测量法研究CO₂-水-岩相互作用对岩石润湿性影响通常分为两种情形。

第一种是CO₂-水-岩体系在高温高压反应釜中反应特定时间后,取出岩石在室温常压环境下测定反应前后空气-水-岩石接触角变化。例如,周佩等测定了不同温度、压力条件下油藏砂岩-CO₂-水相互作用前后的接触角变化,表明岩心片在与CO₂作用后,接触角降低,变得更加亲水^[69]。唐博文以鄂尔多斯盆地页岩为例,探究了不同温度、压力下超临界CO₂作用后页岩润湿性变化规律,表明在超临界CO₂作用后页岩表面水润湿性均有所减小^[72]。FATAH等研究了不同时间、压力、温度、矿物组成条件下超临界CO₂-页岩相互作用对空气-水-页岩接触角的影响,研究发现,富含石英页岩在超临界CO₂作用后,仍能维持强亲水性,而富含黏土页岩在超临界CO₂作用,其润湿性由水湿转变为CO₂润湿^[73]。温度的升高加速了CO₂-页岩相互作用,但整体对页岩的润湿性影响很小。CO₂-水-页岩相互作用对润湿性的影响主要源于页岩表面黏土矿物和碳酸盐矿物减少^[67]。

第二种则是通过高温高压接触角测定仪直接测定地层温压条件下CO₂-溶液-岩石接触角,并探究温度、CO₂相态、CO₂注入压力、盐水浓度、矿物组成等因素对润湿性的影响^[66, 74]。WANG等测量了不

同相态CO₂-盐水-不同矿物接触角,研究发现当CO₂相态从超临界态或液态过渡至气态时,接触角减小^[75]。IGLAUER等测定了不同温度、压力条件下的CO₂-盐水-页岩接触角,当温度从50℃增至70℃,接触角增加约15°;当温度为70℃时,CO₂-盐水-页岩接触角随CO₂注入压力的增加而显著增加,当压力为20 MPa时,接触角达70°^[64]。肖娜等采用高温高压界面张力/接触角测定仪研究了35℃条件下CO₂注入压力对水在石英表面接触角的影响,发现当CO₂注入压力从0.1 MPa增至7.2 MPa时,水在石英表面的接触角从22.4°升至44.6°,但随着CO₂注入压力从7.2 MPa升至15 MPa时,接触角略有减小,仍大于5.4 MPa时的接触角^[68]。美合日阿依·穆太力普测量了水/盐水在不同相态CO₂下在不同岩石表面的接触角,发现当CO₂从气态或液态转变为超临界态时,岩石润湿性由亲水向疏水转变^[76]。此外,BABAN等利用耦合核磁共振的动态驱替实验装置,采用润湿指数法,测量了砂岩-CO₂-盐水系统的润湿性,表明CO₂的存在,无论是溶解态还是作为独立的超临界态,会显著降低砂岩的亲水性,使其从强亲水(润湿指数约为1)变为弱亲水(润湿指数为0.26)^[71]。

故此,CO₂-水-岩相互作用对岩石润湿性的影响主要源于岩石表面矿物组成变化,变化规律与影响程度取决于岩石初始润湿特征以及CO₂相态、压力、温度、溶液组成和作用时间^[77]。对于亲水岩石,CO₂-水-岩相互作用通常会降低其润湿性,表现为接触角增大,而对于疏水亲油岩石,CO₂-水-岩相互作用通常会增强其水润湿性,表现为接触角减小。

2.3 岩石力学性质

CO₂-水-岩相互作用背景下的岩石力学行为是CO₂地质封存的关键科学问题之一^[78]。储盖层岩石力学稳定性关系CO₂长期封存的安全性,当CO₂注入地层后,CO₂聚集压力下或CO₂-水-岩相互作用导致的矿物溶蚀与沉淀、孔隙结构变化而引发的岩石力学损伤、岩石变形规律以及岩石力学特性演化机理等科学问题受到广泛关注。

从文献来看,CO₂-水-岩相互作用对岩石力学性质的影响聚焦于相态、压力、温度、溶液、浸泡时间等不同影响因素下CO₂-水-岩相互作用前后岩石单轴/三轴抗压强度、抗拉强度、残余强度等强度性质以及弹性模量、泊松比等变形性质的变化规律。李四海等探究了CO₂-水-岩相互作用对致密砂岩抗张强度的影响,研究表明,当砂岩在地层水、CO₂注入

压力为 20 MPa、温度为 80 °C 的反应罐中浸泡 24 h 后,由于碳酸盐矿物和长石等发生溶蚀,岩石胶结程度降低,导致砂岩垂直层理方向抗张强度降幅为 3.95%,而平行层理方向抗张强度降幅达 21%^[79]。FOROUTAN 等研究了两块砂岩样品在不同环压、孔隙压力下经富 CO₂ 盐溶液动态驱替后的力学性质和水力学性质变化,研究发现,以 $8.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$ 的恒定流速驱替 2 d 后,由于矿物的溶蚀,两块砂岩样品的力学性质均出现了不同程度的弱化,其中环压为 40 MPa 时的动态驱替实验后,力学性质变化最为明显,两块砂岩样品的平均杨氏模量分别下降 31.3% 和 15.3%,平均体积模量分别降低 26.8% 和 22.7%,而平均泊松比分别增加 19.5% 和 25.3%^[80]。ZHANG 等将直接 CT 扫描与离散元法相结合研究了 CO₂ 注入后灰岩的力学性质变化,发现通入超临界 CO₂ 后,岩石样品的最大压应力将从饱和盐水时的 17.2 MPa 降至 14.8 MPa,表明向碳酸盐岩储层注入 CO₂ 会影响基质岩石的机械强度^[81]。AN 等基于超临界 CO₂ 注入后引起岩石力学损伤的蚀变动力学实验,提出岩石弱化系数并建立动力学方程,基于岩石蚀变指数和损伤程度之间的正相关关系,结合动力学方程计算得到的理论蚀变指数分析了不同条件下的岩石力学损伤规律^[82]。WANG 等采用多场耦合数值模拟软件 TOUGH2,探讨了 CO₂ 注入砂岩含水层产生的力学响应对 CO₂ 地质封存效率的影响^[83]。

相比于砂岩与灰岩,CO₂-水-页岩相互作用对页岩力学性质的影响更显著。ZHANG 等研究了温度为 45 °C 时页岩与不同流体相互作用持续 7 d 后的力学性质变化,结果表明页岩与单轴抗压强度相比初始值下降 5% ~ 32%,其中 CO₂-盐水-页岩相互作用导致的单轴抗压强度降幅最大^[84]。ZOU 等测试了温度为 80 °C、CO₂ 注入压力为 20 MPa 时不同时间下 CO₂-盐溶液-页岩相互作用后岩石抗拉强度的变化,研究发现,矿物溶蚀形成了大量的溶蚀孔使岩石产生了力学损伤,对于龙马溪组页岩,反应 0.5 h 后层理面抗拉强度降低 7.9%,168 h 后降低 71.3%,而对于方解石填充的裂隙页岩,反应 0.5 h 后层理面抗拉强度降低 3.9%,168 h 后降低 48.2%^[59]。卢义玉等研究了不同相态 CO₂-页岩、不同相态 CO₂-水-页岩相互作用对页岩力学特性和变形规律的影响,发现相比于 CO₂ 作用前的样品,CO₂ 作用后的页岩单轴抗压强度和弹性模量均有不同程度降低,且超临界 CO₂ 作用后的页岩单轴抗压强度的降幅比气态

CO₂ 更明显^[77]。当水存在时,由于矿物溶解、溶蚀加剧,CO₂-水的耦合作用对页岩力学性质的弱化更显著。

综合分析可知,CO₂-水-岩相互作用会使岩石抗压强度、抗拉强度等力学性质产生不同程度的下降,其原因主要归因于以下几个方面:①矿物溶蚀或沉淀导致岩石胶结程度降低;②矿物溶蚀形成溶蚀孔导致岩石力学损伤;③产生伴生裂纹;④黏土矿物的膨胀或收缩影响岩石力学性质^[42, 59, 79, 85]。

3 研究展望

不同条件下 CO₂-水-岩相互作用对岩石孔隙度、渗透率、润湿性和力学性质的影响研究主要是基于岩心尺度的动态驱替实验和静态溶蚀实验,并结合矿物组成分析、孔隙结构分析、CT 扫描、接触角测试、三轴力学实验等,应用场景包括了不同地质体、不同地层温度与压力、不同注入工艺等,研究方法表征技术趋于成熟。结合 CO₂ 地质封存规模化、效益化发展需求,后续 CO₂-水-岩相互作用及岩石物性响应研究需聚焦于尺度的延伸和场景的拓展。

目前,多数 CO₂-水-岩相互作用的研究集中在体相溶液,对于低渗透或致密储层以及盖层岩石,孔径可低至 10 nm 以下,地层水通常受限在微纳米尺度孔隙、晶界和裂隙中。研究表明,在固定温度下,微米级和纳米级孔隙中纯组分的饱和压力显著降低,临界温度和临界压力会发生偏移。微纳米孔隙对流体物性的影响必然会导致在其中的物理和化学反应的改变。在 CO₂ 地质封存过程中,微纳米尺度多孔介质中的流体热力学性质、界面性质和化学反应差异使得 CO₂ 溶解、矿物溶蚀/沉淀导致的孔隙度和渗透率变化、流体在岩石壁面的润湿性和毛细管力变化等均与常规认识不同。微纳米尺度 CO₂-水-岩长时间相互作用对以扩散为主导的低渗透盖层和以对流为主的高渗透储层的孔隙度-渗透率、润湿性以及岩石力学性质的影响仍是后续研究需深入探讨的方向。此外,鉴于 CO₂ 地质封存工程的区域性和长周期性,CO₂ 注入-运移-封存全周期过程中地层尺度下的储层、盖层物性演化仍有待深入研究。

为降低 CO₂ 捕集成本,非纯 CO₂ 地质封存或工业尾气地质封存已引起众多学者的研究兴趣。二氧化硫、氮氧化物、氮气、氧气等杂质气体的存在,将不同程度影响 CO₂ 的溶解、扩散和运移,非纯

CO₂或工业尾气注入情景下储盖层岩石孔隙度-渗透率与润湿性演化、杂质气体组分及含量对储层注入性与盖层岩体封闭性影响规律有待深入开展研究。此外,鉴于CO₂地质封存项目的复杂地层环境以及地质体中广泛存在的微生物,深地微生物介导下的微生物-CO₂-水-岩多界面反应对岩石物性影响、温度-渗流-地球化学反应-地质力学四场耦合作用下储层、盖层岩石力学损伤变形规律等也是后续CO₂地质封存理论研究的重点攻关方向。

4 结论

CO₂-水-岩相互作用引发的原生矿物溶蚀会增大岩石孔隙度、渗透率,而次生矿物的沉淀与迁移引起的孔喉堵塞会降低岩石孔隙度与渗透率,变化幅度与岩石初始物性、地层条件以及CO₂注入压力等因素密切相关。岩石润湿性变化主要取决于岩石初始润湿性。对于疏水岩石,CO₂-水-岩相互作用将增强其水润湿性,而对于亲水岩石,CO₂-水-岩相互作用引起的表面矿物组成与表面电势变化将减弱其水润湿性。

CO₂-水-岩相互作用对岩石的抗压强度、抗拉强度、弹性模量等力学性质影响集中表现为弱化或损伤,其变化程度与注入的CO₂相态与压力、溶液组成、反应温度及时间等因素相关。微纳米尺度孔隙、深地微生物介导、非纯CO₂或工业尾气注入、封存全周期、多场耦合等情景下的CO₂-水-岩相互作用及其对地层岩石物性影响将是后续重要研究方向。

参考文献

- [1] 张凯,陈掌星,兰海帆,等.碳捕集、利用与封存技术的现状及前景[J].特种油气藏,2023,30(2):1-9.
ZHANG Kai, CHEN Zhangxing, LAN Haifan, et al. Status and prospects of carbon capture, utilization and storage technology [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2023, 30(2): 1-9.
- [2] 孟新.中国CCUS-EOR项目经济效果及其提升手段研究[J].油气地质与采收率,2023,30(2):181-186.
MENG Xin. Research on economic effect of China's CCUS-EOR projects and its improvement methods [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(2): 181-186.
- [3] 蔡博峰,李琦,张贤,等.中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)年度报告(2021)—中国CCUS路径研究[R].北京:生态环境部环境规划院,等,2021.
CAI Bofeng, LI Qi, ZHANG Xian, et al. Annual report on carbon dioxide capture, utilization and storage (CCUS) in China (2021)-Study on the path of CCUS in China [R]. Beijing: Chinese Academy of Environmental Planning, et al, 2021.
- [4] 胥蕊娜,吉天成,陆韬杰,等.二氧化碳地质封存与增产油/气/热利用技术中关键热质传递问题研究进展[J].清华大学学报:自然科学版,2022,62(4):634-654.
XU Ruina, JI Tiancheng, LU Taojie, et al. Research progress on heat and mass transfer in carbon geological storage and enhanced oil/gas/geothermal recovery technology [J]. Journal of Tsinghua University: Science & Technology, 2022, 62(4): 634-654.
- [5] 王焰新,毛绪美, DONALD Depaolo. CO₂地质储存的纳米尺度流体-岩石相互作用研究[J].地球科学:中国地质大学学报,2011,31(1):163-171.
WANG Yanxin, MAO Xumei, DONALD Depaolo. Nanoscale fluid-rock interaction in CO₂ geological storage [J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2011, 31(1): 163-171.
- [6] 任岚,于志豪,赵金洲,等.碳酸溶蚀对致密砂岩储层流动特征的影响——以鄂尔多斯盆地长6致密砂岩为例[J].大庆石油地质与开发,2023,42(2):50-58.
REN Lan, YU Zhihao, ZHAO Jinzhou, et al. Impact of carbonic acid dissolution on flow characteristics of tight sand-stone reservoir: Taking Chang 6 tight sandstone in Ordos Basin as an example [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2023, 42(2): 50-58.
- [7] 刁玉杰,张森琦,郭建强,等.深部咸水层二氧化碳地质储存场地选址储盖层评价[J].岩土力学,2012,33(8):2422-2428.
DIAO Yujie, ZHANG Senqi, GUO Jianqiang, et al. Reservoir and caprock evaluation of CO₂ geological storage site selection in deep saline aquifers [J]. Rock and Soil Mechanics, 2012, 33(8): 2422-2428.
- [8] 孙亮,陈文颖.CO₂地质封存选址标准研究[J].生态经济,2012,(7):33-38,46.
SUN Liang, CHEN Wenying. A review of selection criteria for the geological sequestration of CO₂ [J]. Ecological Economy, 2012, (7): 33-38, 46.
- [9] 曹默雷,陈建平.CO₂深部咸水层封存选址的地质评价[J].地质学报,2022,96(5):1868-1882.
CAO Molei, CHEN Jianping. The site selection geological evaluation of the CO₂ storage of the deep saline aquifer [J]. Acta Geological Sinica, 2022, 96(5): 1868-1882.
- [10] RAZA A, REZAEI R, BING C H, et al. Carbon dioxide storage in subsurface geologic medium: A review on capillary trapping mechanism [J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2016, 25(3): 367-373.
- [11] 刘廷,马鑫,刁玉杰,等.国内外CO₂地质封存潜力评价方法研究现状[J].中国地质调查,2021,8(4):101-108.
LIU Ting, MA Xin, DIAO Yujie, et al. Research status of CO₂ geological storage potential evaluation methods at home and abroad [J]. Geological Survey of China, 2021, 8(4): 101-108.
- [12] 郭会荣,陈颖,吕万军,等.二氧化碳注入地下咸水层析盐现象研究进展[J].地质科技情报,2013,32(6):144-149.
GUO Huirong, CHEN Ying, LÜ Wanjun, et al. Advance in salt precipitation during the injection of CO₂ into saline aquifers [J]. Geological Science and Technology Information, 2013, 32(6):

- 144-149.
- [13] 崔国栋,潘众,杨昌华,等. 盐水层CO₂埋存时岩石流体综合作用及对选址影响[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(3): 696-707.
- CUI Guodong, PAN Zhong, YANG Changhua, et al. Rock-fluid interactions and their effects on site selection of CO₂ storage in saline aquifer [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2018, 32(3): 696-707.
- [14] 朱子涵,李明远,林梅钦,等. 储层中CO₂-水-岩石相互作用研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(1): 104-112.
- ZHU Zihan, LI Mingyuan, LIN Meiqin, et al. Review of the CO₂-water-rock interaction in reservoir [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2011, 30(1): 104-112.
- [15] 李义曼,庞忠和. 二氧化碳地质封存中的水-岩反应动力学模拟: 进展及问题[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2012, 42(S2): 352-360.
- LI Yiman, PANG Zhonghe. Development and Issue on Kinetic Model of Water-Rock Interaction in CO₂ Geological Sequestration [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2012, 42(S2): 352-360.
- [16] 李小春,袁维,白冰.CO₂地质封存力学问题的数值模拟方法综述[J]. 岩土力学, 2016, 37(6): 1 762-1 772.
- LI Xiaochun, YUAN Wei, BAI Bing. A review of numerical simulation methods for geomechanical problems induced by CO₂ geological storage [J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(6): 1 762-1 772.
- [17] 李琦,蔡博峰,陈帆,等. 二氧化碳地质封存的环境风险评估方法研究综述[J]. 环境工程, 2019, 37(2): 13-21.
- LI Qi, CAI Bofeng, CHEN Fan, et al. Review of environmental risk assessment methods for carbon dioxide geological storage [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(2): 13-21.
- [18] 田宝卿,徐佩芬,庞忠和,等.CO₂封存及其地球物理监测技术研究进展[J]. 地球物理学进展, 2014, 29(3): 1 431-1 438.
- TIAN Baoqing, XU Peifen, PANG Zhonghe, et al. Research progress of carbon dioxide capture and store technique and geophysical monitoring research [J]. Progress in Geophysics, 2014, 29(3): 1 431-1 438.
- [19] 白云云,师洋阳,卢美娟,等. 双碳目标下CO₂地质封存泄露途径及监测方法研究进展[J]. 榆林学院学报, 2021, 31(6): 43-46.
- BAI Yunyun, SHI Yangyang, LU Meijuan, et al. Research progress of CO₂ geological storage leakage path and monitoring method under Dual Carbon Targets [J]. Journal of Yulin University, 2021, 31(6): 43-46.
- [20] 赵兴雷,崔倩,王保登,等.CO₂地质封存项目环境监测评估体系初步研究[J]. 环境工程, 2018, 36(2): 15-20.
- ZHAO Xinglei, CUI Qian, WANG Baodeng, et al. Preliminary study on environmental monitoring assessment system for CO₂ storage projects [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(2): 15-20.
- [21] DE SILVA G P D, RANJITH P G, PERERA M S A. Geochemical aspects of CO₂ sequestration in deep saline aquifers: A review [J]. Fuel, 2015, 155(1): 128-143.
- [22] 张舟,张宏福. 基性、超基性岩: 二氧化碳地质封存的新途径[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2012, 37(1): 156-162.
- ZHANG Zhou, ZHANG Hongfu. Carbonation of Mafic-Ultramafic rocks: A new approach to carbon dioxide geological sequestration [J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2012, 37(1): 156-162.
- [23] 李万伦,徐佳佳,贾凌霄,等. 玄武岩封存CO₂技术方法及其进展[J]. 水文地质工程地质, 2022, 49(3): 164-173.
- LI Wanlun, XU Jiajia, JIA Lingxiao, et al. Research progress on key technologies of CO₂ storage in basalts [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2022, 49(3): 164-173.
- [24] 周银邦,王锐,何应付,等. 咸水层CO₂地质封存典型案例分析及对比[J]. 油气地质与采收率, 2023, 30(2): 162-167.
- ZHOU Yinbang, WANG Rui, HE Yingfu, et al. Analysis and comparison of typical cases of CO₂ geological storage in saline aquifer [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(2): 162-167.
- [25] 王紫剑,唐玄,荆铁亚,等. 中国年封存量百万吨级CO₂地质封存选址策略[J]. 现代地质, 2022, 36(5): 1 414-1 431.
- WANG Zijian, TANG Xuan, JING Tieya, et al. Site selection strategy for an annual million-ton scale CO₂ geological storage in China [J]. Geoscience, 2022, 36(5): 1 414-1 431.
- [26] 许志刚,陈代钊,曾荣树,等.CO₂地下地质埋存原理和条件[J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2009, 31(1): 91-97, 192-193.
- XU Zhigang, CHEN Daizhao, ZENG Rongshu, et al. The theory and conditions of geological storage of CO₂ [J]. Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition, 2009, 31(1): 91-97, 192-193.
- [27] LIU Y, HOU M, YANG G, et al. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 56(2): 125-129.
- [28] 林元华,邓宽海,宁华中,等. 二氧化碳在地层水中的溶解度测定及预测模型[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2021, 45(1): 117-126.
- LIN Yuanhua, DENG Kuanhai, NING Huazhong, et al. CO₂ solubility test in formation water and prediction model [J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science, 2021, 45(1): 117-126.
- [29] WANG Y, ZAN N, CAO X, et al. Geologic CO₂ storage in arkosic sandstones with CaCl₂-rich formation water [J]. Chemical Geology, 2020, 558(6): 119867.
- [30] XU T, APPS J A, PRUESS K. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system [J]. Chemical Geology, 2005, 217(3/4): 295-318.
- [31] 王广华,赵静,张凤君,等. 砂岩储层中CO₂-地层水-岩石的相互作用[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, 44(3): 1 167-1 173.
- WANG Guanghua, ZHAO Jing, ZHANG Fengjun, et al. Interactions of CO₂-brine-rock in sandstone reservoir [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 44(3): 1 167-1 173.

- [32] ZHAO A, LIAO X, YIN D. An experimental study for the effect of CO₂-brine-rock interaction on reservoir physical properties [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2015, 88(1): 27-35.
- [33] 邹才能, 吴松涛, 杨智, 等. 碳中和战略背景下建设碳工业体系的进展、挑战及意义[J]. *石油勘探与开发*, 2022, 50(1): 1-16.
ZOU Caineng, WU Songtao, YANG Zhi, et al. Progress, challenge and significance of building a carbon industry system in the context of carbon neutrality strategy [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2022, 50(1): 1-16.
- [34] WANG J, LIU H, WANG L, et al. Apparent permeability for gas transport in nanopores of organic shale reservoirs including multiple effects [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 152(3): 50-62.
- [35] IZGEC O, DEMIRAL B, BERTIN H, et al. CO₂ injection into saline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation [J]. *Transport Porous Media*, 2008, 72: 1-24.
- [36] 于志超, 杨思玉, 刘立, 等. 饱和CO₂地层水驱过程中的水-岩相互作用实验[J]. *石油学报*, 2012, 33(6): 1 032-1 042.
YU Zhichao, YANG Siyu, LIU Li, et al. An experimental study on water-rock interaction during water flooding in formations saturated with CO₂ [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(6): 1 032-1 042.
- [37] 肖娜, 李实, 林梅钦. CO₂-水-岩石相互作用对岩石孔渗参数及孔隙结构的影响——以延长油田35-3井储层为例[J]. *油田化学*, 2018, 35(1): 85-90.
XIAO Na, LI Shi, LIN Meiqin. Effect of CO₂-water-rock interaction on porosity, permeability and pore structure characters of reservoir rock: A case study of 35-3 well in Yanchang oilfield [J]. *Oilfield Chemistry*, 2018, 35(1): 85-90.
- [38] LIN R, YU Z, ZHAO J, et al. Experimental evaluation of tight sandstones reservoir flow characteristics under CO₂-brine-rock multiphase interactions: A case study in the Chang 6 layer, Ordos Basin, China [J]. *Fuel*, 2022, 309: 122167.
- [39] 沈安江, 胡安平, 梁峰, 等. 碳酸盐岩储层模拟与地球化学实验技术进展及应用[J]. *中国石油勘探*, 2022, 27(4): 16-29.
SHEN Anjiang, HU Anping, LIANG Feng, et al. Progress and application of carbonate reservoir simulation and geochemical experiment technology [J]. *China Petroleum Exploration*, 2022, 27(4): 16-29.
- [40] 许天福, 金光荣, 岳高凡, 等. 地下多组分反应溶质运移数值模拟: 地质资源和环境研究的新方法[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2012, 42(5): 1 410-1 425.
XU Tianfu, JIN Guangrong, YUE Gaofan, et al. Subsurface reactive transport modeling: A new research approach for geo-resources and environments [J]. *Journal of Jinlin University: Earth Science Edition*, 2012, 42(5): 1 410-1 425.
- [41] GHOLAMI R, RAZA A. CO₂ sequestration in sandstone reservoirs: How does reactive flow alter trapping mechanisms? [J]. *Fuel*, 2022, 324: 124781.
- [42] 王英伟, 伍顺伟, 覃建华, 等. 超临界CO₂浸泡对玛湖不同黏土矿物含量砂砾岩储层渗透率影响[J]. *油气藏评价与开发*, 2021, 11(6): 837-844.
WANG Yingwei, WU Shunwei, QIN Jianhua, et al. Effects of supercritical CO₂ immersion on permeability of sandy conglomerate reservoir with different clay mineral content in Mahu [J]. *Reservoir Evaluation and Development*, 2021, 11(6): 837-844.
- [43] TANG Y, HU S, HE Y, et al. Experiment on CO₂-brine-rock interaction during CO₂ injection and storage in gas reservoirs with aquifer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127567.
- [44] 王敬霞, 雷磊, 于青春. 我国碳酸盐岩储层CO₂地质储存潜力与适宜性[J]. *中国岩溶*, 2015, 34(2): 101-108.
WANG Jingxia, LEI Lei, YU Qingchun. Evaluation of capacity and suitability of CO₂ geological storage in carbonate formations in basins of China mainland [J]. *Carsologica Sinica*, 2015, 34(2): 101-108.
- [45] LUQUOT L, GOUZE P. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks [J]. *Chemical Geology*, 2009, 265 (1/2): 148-159.
- [46] SEYYEDI M, GIWELLI A, WHITE C, et al. Effects of geochemical reactions on multi-phase flow in porous media during CO₂ injection [J]. *Fuel*, 2020, 269: 117421.
- [47] WANG H, ALVARADO V, BAGDONAS D A, et al. Effect of CO₂-brine-rock reactions on pore architecture and permeability in dolostone: Implications for CO₂ storage and EOR [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 107: 103283.
- [48] AL-YASERI A, YEKEEN N, AL-MUKAINAH H S, et al. Rock-wettability impact on CO₂-carbonate rock interaction and the attendant effects on CO₂ storage in carbonate reservoirs [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 104: 104664.
- [49] ELKHOURY J E, AMELI P, DETWILER R L. Dissolution and deformation in fractured carbonates caused by flow of CO₂-rich brine under reservoir conditions [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 16: S203-S215.
- [50] DENG H, ELLIS B R, PETERS C A, et al. Modifications of carbonate fracture hydrodynamic properties by CO₂-acidified brine flow [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(8): 4 221-4 231.
- [51] DENG H, FITTS J P, CRANDALL D, et al. Alterations of fractures in carbonate rocks by CO₂-acidified brines [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49: 10 226-10 234.
- [52] WANG J, YU Q. Experimental investigations of the process of carbonate fracture dissolution enlargement under reservoir temperature and pressure conditions [J]. *Geofluids*, 2018, 2018: 5971421.
- [53] TENG Y, WANG P, XIE H, et al. Capillary trapping characteristics of CO₂ sequestration in fractured carbonate rock and sandstone using MRI [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 108: 104809.
- [54] 杨术刚, 张坤峰, 刘双星, 等. 页岩渗透率测定方法及影响因素研究进展[J]. *油气地质与采收率*, 2023, 30(5): 31-40.
YANG Shugang, ZHANG Kunfeng, LIU Shuangxing, et al. Research progress on measurement methods and influencing factors of shale permeability [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2023, 30(5): 31-34.

- [55] 董建兴,李义连,杨国栋,等.CO₂-水-岩相互作用对盖层渗透率影响的数值模拟[J].地质科技情报,2012,31(1):115-121.
DONG Jianxing, LI Yilian, YANG Guodong, et al. Numerical simulation of CO₂-water-rock interaction impact on caprock permeability [J]. Geological Science and Technology Information, 2012, 31(1): 115-121.
- [56] 田海龙.CO₂-咸水-岩相互作用对盖层封闭性影响研究——以鄂尔多斯盆地石千峰组泥岩盖层为例[D].长春:吉林大学,2014.
TIAN Hailong. Impacts of CO₂-brine-rock interaction on the caprock sealing efficiency: A case study of Shiqianfeng Formation mudstone caprock in Ordos Basin [D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [57] DENG H, VOLTOLINI M, MOLINS S, et al. Alteration and erosion of rock matrix bordering a carbonate-rich shale fracture [J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51 (15): 8 861-8 868.
- [58] 徐永强,李紫晶,郭冀隆,等.页岩储层-超临界CO₂-模拟压裂液相互作用实验研究及其环境意义[J].地学前缘,2018,25(4):245-254.
XU Yongqiang, LI Zijing, GUO Jilong, et al. Experimental study on the shale reservoir-supercritical CO₂-simulated fracturing fluid interaction and its environmental significance [J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(4): 245-254.
- [59] ZOU Y, LI S, MA X, et al. Effects of CO₂-brine-rock interaction on porosity/permeability and mechanical properties during supercritical-CO₂ fracturing in shale reservoirs [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 49: 157-168.
- [60] ILGEN A G, AMAN M, ESPINOZA D N. Shale-brine-CO₂ interactions and the long-term stability of carbonate-rich shale caprock [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 78: 244-253
- [61] LI S, ZHANG S, XING H, et al. CO₂-brine-rock interactions altering the mineralogical, physical, and mechanical properties of carbonate-rich shale oil reservoirs [J]. Energy, 2022, 256: 124608.
- [62] XIAO T, XU H, MOODIE N, et al. Chemical-mechanical impacts of CO₂ intrusion into heterogeneous caprock [J]. Water Resources Research, 2020, 56: e2020WR027193.
- [63] SORAI M. Effects of calcite dissolution on caprock's sealing performance under geologic CO₂ storage [J]. Transport in Porous Media, 2021, 136(2): 569-585.
- [64] IGLAUER S, AL-YASERI A Z, REZAEI R, et al. CO₂ wettability of caprocks: Implications for structural storage capacity and containment security [J]. Geophysical Research Letter, 2015, 42: 9 279-9 284.
- [65] 杨术刚.页岩中水、氯化钠溶液和液体二氧化碳渗流对比研究[D].北京:中国地质大学(北京),2021.
YANG Shugang. Comparative investigation on flow characteristics of water, NaCl solution and liquid CO₂ in shale [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2021.
- [66] MUTAILIPU M, LIU Y, JIANG L, et al. Measurement and estimation of CO₂-brine interfacial tension and rock wettability under CO₂ sub- and super-critical conditions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 534: 605-617.
- [67] QIN C, JIANG Y, ZHOU J, et al. Influence of supercritical CO₂ exposure on water wettability of shale Implications for CO₂ sequestration and shale gas recovery [J]. Energy, 2022, 242: 122551.
- [68] 肖娜,李实,林梅钦,等.CO₂-水-岩石相互作用对砂岩储集层润湿性影响机理[J].新疆石油地质,2017,38(4):460-465.
XIAO Na, LI Shi, LIN Meiqin, et al. Influence of CO₂-water-rock interactions on wettability of sandstone reservoirs [J]. Xinxiang Petroleum Geology, 2017, 38(4): 460-465.
- [69] 周佩,周志平,李琼玮,等.长庆油田CO₂驱储层溶蚀与地层水结垢规律[J].油田化学,2020,37(3):443-448.
ZHOU Pei, ZHOU Zhiping, LI Qiongwei, et al. Reservoir corrosion and formation water scaling of CO₂ flooding in Changqing oilfield [J]. Oilfield Chemistry, 2020, 37(3): 443-448.
- [70] YANG S, YU Q. The role of fluid-rock interactions in permeability behavior of shale with different pore fluids [J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2022, 150A: 105023.
- [71] BABAN A, AL-YASERI A, KESHAVARZ A, et al. CO₂-brine-sandstone wettability evaluation at reservoir conditions via Nuclear Magnetic Resonance measurements [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2021, 111: 103435.
- [72] 唐博文.不同温压超临界CO₂作用后页岩润湿性变化及影响机理实验研究[D].重庆:重庆大学,2021.
TANG Bowen. Experimental study on wettability changes and influence mechanism of shale after different temperature and pressure supercritical CO₂ treatment [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [73] FATAH A, BENNOUR Z, MAHMUD H B, et al. Surface wettability alteration of shales exposed to CO₂: Implication for long-term integrity of geological storage sites [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2021, 110: 103426.
- [74] JUNG J, WAN J. Supercritical CO₂ and ionic strength effects on wettability of silica surfaces: equilibrium contact angle measurements [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 6 053-6 059.
- [75] WANG S, EDWARDS I M, CLARENS A F. Wettability phenomena at the CO₂-brine-mineral interface: implications for geologic carbon sequestration [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(1): 234-241.
- [76] 美合日阿依·穆太力普.CO₂地质封存气-液-固相界面特性及其对渗流的影响研究[D].大连:大连理工大学,2020.
MEIHERIAYI MUTAILIPU. Gas-liquid-solid interface properties and their effect on the seepage characteristics under CO₂ geological storage conditions [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [77] 卢义玉,周军平,鲜学福,等.超临界CO₂强化页岩气开采及地质封存一体化研究进展与展望[J].天然气工业,2021,41(6):60-73.
LU Yiyu, ZHOU Junping, XIAN Xuefu, et al. Research progress and prospect of the integrated supercritical CO₂ enhanced shale gas recovery and geological sequestration [J]. Natural Gas

- Industry, 2021, 41(6): 60-73.
- [78] 刘明泽,白冰,李小春,等.CO₂-水两相条件下砂岩致裂特征与有效应力模型的试验研究[J].岩石力学与工程学报,2016, 35(2):250-259.
- LIU Mingze, BAI Bing, LI Xiaochun, et al. Experimental study of fracturing characteristics of sandstone under CO₂-water two-phase condition and effective stress model [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2016, 35(2): 250-259.
- [79] 李四海,马新仿,张士诚,等.CO₂-水-岩作用对致密砂岩性质与裂缝扩展的影响[J].新疆石油地质,2019,40(3):312-318.
- LI Sihai, MA Xinfang, ZHANG Shicheng, et al. Experimental investigation on the influence of CO₂-brine-rock interaction on tight sandstone properties and fracture propagation [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2019, 40(3): 312-318.
- [80] FOROUTAN M, GHAZANFARI E, AMIRLATIFI A, et al. Variation of pore-network, mechanical and hydrological characteristics of sandstone specimens through CO₂-enriched brine injection [J]. Geomechanics for Energy and the Environment, 2021, 26: 100217.
- [81] ZHANG Y, ZAHNG Z, ARIF M, et al. Carbonate rock mechanical response to CO₂ flooding evaluated by a combined X-ray computed tomography-DEM method [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 84: 103675.
- [82] AN Q, ZHANG Q, LI X, et al. Experimental study on alteration kinetics for predicting rock mechanics damage caused by SC-CO₂ [J]. Energy, 2022, 259: 125026.
- [83] WANG F, PING S, YUAN Y, et al. Effects of the mechanical response of low-permeability sandstone reservoirs on CO₂ geological storage based on laboratory experiments and numerical simulations [J]. Science of the Total Environment, 2021, 796: 149066.
- [84] ZHANG S, XIAN X, ZHOU J, et al. Mechanical behavior of Longmaxi black shale saturated with different fluids: An experimental study [J]. RSC Advances, 2017, 7: 42 946-42 955.
- [85] BHUIYAN M H, AGOFACK N, GAWEL K M, et al. Micro- and Macroscale consequences of interactions between CO₂ and shale rocks [J]. Energies, 2020, 13(5): 1 167.

编辑 单体珍