

储层中 CO₂—水—岩石相互作用研究进展

朱子涵, 李明远, 林梅钦, 彭 勃, 孙 亮

中国石油大学(北京) 提高采收率研究中心, 北京 102249

摘 要: 本文综述了 CO₂ 对储层渗透率和储层岩石润湿性的影响、CO₂ 与水间的相互作用, 以及 CO₂、水与矿物(石英、硅酸盐和碳酸盐等)之间的相互作用。指出储层物性的改变会直接影响 CO₂ 的封存和 EOR 的效率; 二氧化碳注入储层后, 与地层水、储层岩石之间发生复杂的矿物溶蚀和沉淀作用是改变储层物性的直接原因。本文给出了大量可能发生的化学反应, 讨论了影响反应速率的因素、研究中存在的问题和发展趋势, 为今后实施 CO₂ 封存和 EOR 提供参考。

关 键 词: 二氧化碳; 岩石; 渗透率; 润湿性; 孔隙度

中图分类号: P584 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2011)01-0104-09

Review of the CO₂-Water-Rock Interaction in Reservoir

ZHU Zi-han, LI Ming-yuan, LIN Mei-qin, PENG Bo, SUN Liang

Enhanced Oil Recovery Research Center, China University of Petroleum, Beijing, 102249, China

Abstract: This study presents an overview on some related results, including the effect of CO₂ flooding on permeability and wettability of the reservoir formation, CO₂-water interactions and CO₂-water-minerals (quartz, silicate and carbonate) interactions. The authors consider the efficiency of CO₂ sequestration was controlled by the variations of reservoir properties. After CO₂ having injected into the right reservoir formation, complicated interactions of CO₂-brine-rock are important reason for the change of reservoir properties. This paper presents a large amount of the potential chemical reactions and factors that affect the rate of reactions to provide the reference for further studies on CO₂ sequestration and EOR. In addition, existing problems and the development tendency are also discussed.

Key words: carbon dioxide, rock, permeability, wettability, porosity

地质封存技术是减少 CO₂ 排放的重要途径之一。CO₂ 地质封存的方式包括注入深层咸水层, 注入废弃油气藏, 注入油、气藏提高石油采收率, 注入枯竭煤层, 以及注入煤层提高煤层气的采收率。其中, 以 CO₂ 提高石油采收率(CO₂-EOR) 技术已经成为高压、低渗油藏中一种应用广泛、技术成熟的提高采收率的方法, 同时还能实现 CO₂ 的地质封存, 达到生产“绿色石油”的目的。1 t 石油充分燃烧可释放出约 2.68 t 二氧化碳, 如果用于开采 1 t 石油的 CO₂ 地质封存量为 2.68 t, 这种石油即可称为“绿色石油”: 从其中释放出的 CO₂ 为 0, 所开采的石油 100% “无碳”。研究表明, 由于 CO₂-EOR 技术封存 CO₂ 量有限, 因此仅依靠 CO₂-EOR 技术还不能完

全实现生产“绿色石油”, 需要与其他 CO₂ 地质封存方式联用, 例如注入深层咸水层, 以达到生产“绿色石油”的目的。

地质封存或 EOR 过程中, CO₂ 以超临界或液体注入地下砂岩储层。在地层的压力、温度条件下, CO₂ 会扩散进入砂岩含水层孔隙, 先与地层水形成弱酸性流体, 再与含水层岩石发生复杂的化学反应。CO₂—地层水—岩石之间的反应改变了矿物的组成: 使不稳定矿物溶蚀, 又在次生孔隙中形成新的矿物沉淀, 导致储层物性(渗透率、孔隙度和润湿性)的改变。其中, 含水层渗透率的改变会严重影响 CO₂ 地质封存或 EOR 的效果。含水层渗透率的增加会导致: 1) CO₂ 封存潜力的增大, 有利于封存; 2) 形成

水窜和气窜通道,不利于 CO₂-EOR; 3) 盖层对 CO₂ 封存能力下降,不利于封存。反之,含水层渗透率的降低会导致: 1) 矿物颗粒堵塞孔隙,伤害储层,不利于 CO₂-EOR 或 CO₂ 封存; 2) 不易形成水窜和气窜通道,有利于 CO₂-EOR; 3) CO₂ 固化有利于其长期封存; 4) 井口及附近储层结垢,不利于 CO₂-EOR。

CO₂ 与地层水、储层岩石间的相互作用所引起储层物性的变化不仅与油藏压力、温度、地层水和岩石性质有关,而且与注入地层的 CO₂ 流体的物理化学性质密切相关。因此,有必要系统研究 CO₂ 驱油过程储层物性的变化,建立预测注 CO₂ 前后储层物性的模型和方法,揭示 CO₂ 驱油过程储层物性的变化规律,奠定 CO₂ 驱提高原油采收率技术的优选、实施方案的优化和 CO₂ 封存,以及储层物性变化物理化学模型的基础。

1 CO₂ 对储层渗透率的影响

研究表明,CO₂ 注入储层后会与地层水、矿物发生复杂的作用,引起储层岩石中可溶性矿物的溶蚀和新矿物的沉淀,导致储层渗透率、孔隙度的改变。

1.1 CO₂ 驱增加储层渗透性

矿物的溶蚀会增大岩石孔隙的数量和体积,甚至形成次级溶蚀通道,进而增大岩石的渗透性。碳酸盐岩储层主要由很容易溶解到碳酸溶液中的方解石、白云石、铁白云石、菱镁矿等矿物组成。因此,注入 CO₂ 后,碳酸岩储层会发生严重的溶蚀,使岩石孔隙体积增大,渗透率增高。砂岩储层主要由矿物碎屑(石英、长石等)、碎屑杂基(粘土类矿物)和碳酸盐胶结物组成。注入 CO₂ 后,碳酸盐胶结物的溶蚀最为显著。碳酸盐胶结物主要分布于岩石粒间,在靠近孔道处起粘结作用,因此,较小的溶蚀都会明显改变整个储层的渗透率。文献[1]的作者分别用含有 20% 碳酸盐胶结物的砂岩、白云岩和鲕粒状灰岩,CO₂ 在 6.9 MPa 和 13.8 MPa、20℃和 80℃条件下,研究 CO₂ 的驱替实验表明,在 CO₂ 驱替后,三种岩石的渗透率增大,其中孔隙度相对较小的鲕粒状灰岩渗透率变化最显著。尽管岩石中大尺寸孔隙增加,但岩石整体孔隙度并没有很大变化。岩芯切片观察发现孔隙中矿物的溶蚀有一定的选择性,孔喉处的碳酸盐矿物优先被溶蚀,形成大量次级溶蚀通道,有利于岩石渗透性的增大。驱替后成水的离子分析发现,钙、镁离子浓度明显增加,进一步证实了碳酸盐矿物的溶蚀。他们还认为岩石渗透率的改变与温度、CO₂ 注入量、注入压力和压力梯度有关。

澳大利亚 Otway 盆地附近有两个区块,其中 Ladbroke Grove 区块储层中封存了大量(26 mol%~57 mol%)的 CO₂,而另一个 Katnook 区块储层中的 CO₂ 含量低于 1 mol%^[2]。他们还发现前者的孔隙度仅比后者略高,但是渗透率却是后者的一倍,他们认为,这主要是孔喉处的少量碳酸盐胶结物遭受溶蚀,打开了新的孔道所致。也有人^[3]认为,CO₂ 驱替储层岩石后,储层岩石渗透率的增大取决于孔隙中喉道处矿物的溶解。他们将 CO₂ 气体、0.1 N KCl 溶液与白云岩注入反应器,发现 CO₂ 注入后储层岩石的渗透率增加幅度最大达 64%,CO₂ 注入压力从 7.2 MPa 增加到 17.2 MPa 时,岩石的渗透率从 5% 增加到 22%。在 45℃和 13.8 MPa 条件下,加拿大阿尔伯塔卡迪砂岩的二氧化碳驱替实验^[4]发现,储层渗透率先急剧下降,由于孔隙中细粒矿物(主要为伊利石)堵塞了孔喉;待降低到最低点后,又回升到初始渗透率的 70%~85%,但并没有完全恢复到初始渗透率。渗透率的回升主要是矿物的溶蚀所致,从地层水中 Ca²⁺ 浓度增加可以作为佐证。有人认为,硅酸盐矿物的溶蚀也是促使岩石孔隙体积和渗透率增大的重要原因^[5]。

1.2 CO₂ 驱降低储层渗透性

CO₂ 注入储层后所造成岩石渗透率的降低,一方面是因为 CO₂、咸水与岩石间相互作用会形成新的矿物晶体在孔隙中的生长和沉淀,减小了岩石的孔隙体积,降低了渗透性;另一方面,由于碳酸盐胶结物的溶蚀,使大量粘土颗粒释放到流体中,随着流体的运移,堵塞了岩石孔隙的喉道,阻碍了孔道的流通,降低了渗透率。当然,如果被释放的粘土颗粒尺寸远小于孔径,并可随流体排出,储层的渗透率仍会增大。研究发现,将 CO₂ 注入储层后,溶解了注入井附近大量的碳酸盐矿物,使压力降低^[3];但在生产井附近的储层会有新的矿物生成,导致渗透率下降。有人认为,储层岩石中的钾长石与 CO₂ 反应生成片状的高岭石容易堵塞岩石的孔道,降低了 CO₂ 驱替过程岩石的渗透率^[6]。但砂岩岩芯的 CO₂ 驱替时,其渗透率并没有发生实质性的变化^[7]。实验中所用的砂岩约含 10% 的碳酸盐胶结物(铁方解石和白云石)和约 5% 的伊利石和伊/蒙混层。实验测得 CO₂ 与岩石反应后的溶液的钙、镁和铁离子增高,表明储层岩石中的碳酸盐矿物发生过溶解。他们认为渗透率未发生变化是碳酸盐溶解引起的渗透率增高与粘土矿物迁移堵塞孔喉导致的渗透率降低相抵消的缘故。

文献[8]的作者也认为, 储层岩石中碳酸盐的溶解和粘土矿物在喉道中的迁移使渗透率变化不大。然而迄今关于这方面的观点依然众说纷纭, 没有人明确提出 CO₂ 与咸水及岩石作用的影响规律和作用的机理。

2 CO₂ 对储层润湿性的影响

润湿性是指一种液体在有其他不混溶流体存在时在固体表面展开或者粘附的趋势^[9], 被公认为是控制流体饱和度、毛细管压力和相对渗透率的参数之一。润湿性作为储层孔隙中物质之间界面性质的一个重要特性, 对多孔介质中的流体分布和运移有着重要的作用。虽然进行过为数不少的二氧化碳驱替后油藏的润湿性从油润湿转变为水润湿的研究, 但很少有人报道过没有亲油物质时, 岩石表面直接暴露在 CO₂ 流体状况下储层岩石润湿性的变化。

储层岩石中矿物组成主要含有石英、长石、云母、碳酸盐和粘土类矿物。不同矿物的表面润湿性和表面能是不同的, 文献[10]的作者测定了长石、石英、黑云母、方解石、萤石和黄铁矿等常见矿物与水、正庚烷和正丁醇的接触角, 计算了相应的表面能, 结果表明同一种矿物不同晶面的接触角有一定的差异, 这种差异与矿物晶面上原子种类和相对含量差异有一定的对应关系。CO₂ 注入储层后, 矿物表面的溶蚀和沉淀会导致矿物组成的变化, 部分发育较好的矿物晶面结构也会有变化, 导致岩石表面的润湿性发生一定的变化。实际上, 天然岩石由于涉及岩石地质特征(非均质性) 和表面粗糙度等因素, 其润湿性是非常复杂的。

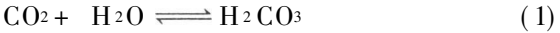
在 CO₂ 驱替与封存过程中, 研究储层的润湿性既可以解释、预测 CO₂ 流体在储层中的分布和流动状态, 能用来评价储层盖层对高压 CO₂ 流体的封存能力。含水储层注入 CO₂ 后, 岩石孔隙中的主要流体是水和二氧化碳。绝大多数研究者忽视了二氧化碳的润湿性, Chiquet 等人^[11]测定了咸水、高浓度 CO₂ 和页岩中代表性矿物(如云母和石英) 间的接触角; 发现这些矿物低压(CO₂ 为气体) 下属强水润湿性体系, 而高压(CO₂ 为超临界流体) 时属中性润湿体系^[11]。Chiquet 等认为接触角的变化, 主要是 CO₂ 高压(低 pH) 时界面静电作用减少所致。类似的实验^[12]测定的煤-水-CO₂ 体系中固体表面接触角, 也证实增压过程中岩石表面润湿性由水润湿变为中性润湿。

3 CO₂—水—岩石间的相互作用

以往许多 CO₂、水和岩石之间的相互作用研究, 都是在大气压条件下模拟地表或与大气连通的地层结构中岩石与 CO₂、水的作用。近年随着 CO₂-EOR、CO₂ 地质封存研究的深入, 也有人研究了 CO₂ 在储层压力、温度条件下与地层水、岩石之间的作用。适合 CO₂ 驱替或封存的储层主要是砂岩和碳酸盐岩岩层, 前者主要含石英、长石、粘土和碳酸盐胶结物, 后者则以方解石、白云石、铁白云石和菱镁矿等矿物为主。这些矿物以不同比例存在于岩石中, 在不同条件下与 CO₂ 发生不同的化学反应, 从而改变了储层的物性。

3.1 CO₂ 与水之间的相互作用

CO₂ 溶于水后, 大部以分子形式存在, 只有少数与水反应生成碳酸:



在 25℃ 时, (1) 的反应平衡常数为 $K_h = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2] = 1.70 \times 10^{-3}$ 。正反应的速率常数为 0.039/s, 逆反应的速率为 23/s。在没有催化剂时该反应很久才能达到平衡。

CO₂ 在水中的溶解度受体系的温度、压力和溶液离子强度等影响。常温、常压下, CO₂ 饱和溶液的浓度约为 0.033 mol/L。随着温度和溶液盐度的升高, CO₂ 溶解度降低, 随着压力的升高则溶解度升高^[13~15](图 1^[16])。水中的含盐量也会影响 CO₂ 的溶解度: 含盐量愈高, 溶解度愈低(图 2^[17])。但实际上, 当 CO₂ 溶于水形成碳酸后, 由于解离作用, 释放出一定量的 H⁺, 使 pH 值降低。如在常温常压下, CO₂ 饱和溶液的 pH 值为 5.6。随着 pH 值的降低, CO₂ 在水中的溶解度会随之增加。

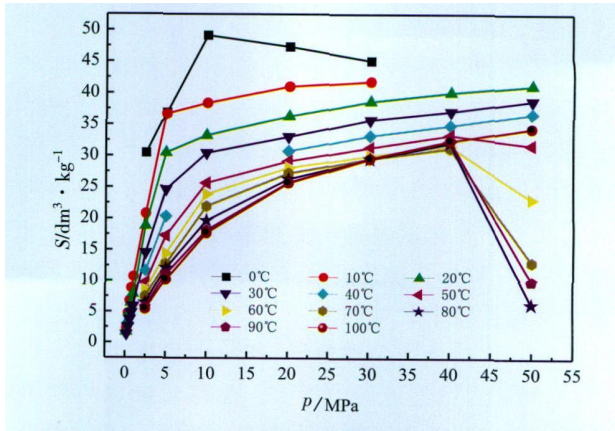
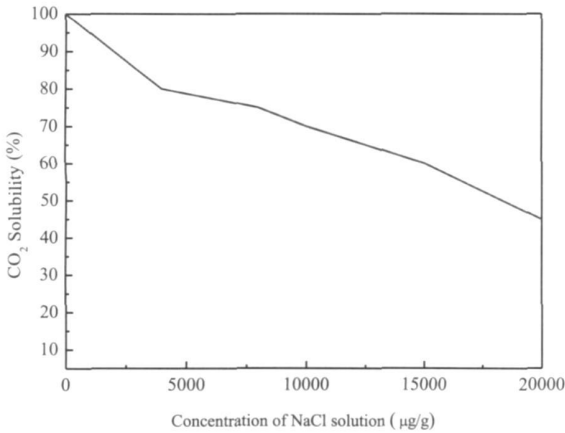


图 1 CO₂ 的溶解度与温度、压力的关系^[16]
Fig. 1 Dependence of the solubility of CO₂ in water on temperature and pressure^[16]

图2 CO₂ 在 NaCl 溶液中的溶解度^[17]Fig. 2 The solubility of CO₂ in NaCl solution^[17]

作为二元酸的碳酸可以从亲体分子中解离出两个质子。因此碳酸溶液有两个解离过程。首先解离出重碳酸根离子(HCO₃⁻):

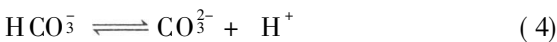


其解离平衡常数 K_{a1} 为:

$$\text{p}K_{a1} = \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{\alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{H}_2\text{CO}_3]}{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]} \quad (3)$$

式中, α 为活度, $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 分别为 H^+ 、 HCO_3^- 和 H_2CO_3 的浓度, γ 为活度系数。25℃时 $K_{a1} = 2.5 \times 10^{-4}$; $\text{p}K_{a1} = 3.60$ ^[18]。可见碳酸的酸性强于乙酸和甲酸,反映了氧基团较强的电负性。

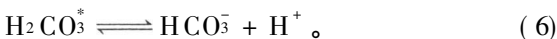
重碳酸根离子解离出 CO_3^{2-} :



其解离平衡常数 K_{a2} , 用公式(5)来表达为:

$$\text{p}K_{a2} = \frac{\alpha_{\text{HCO}_3^-}}{\alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]}{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (5)$$

式中, $K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11}$; $\text{p}K_{a2} = 10.33$ ^[18]。但实际上, H_2CO_3 分子只出现在 CO_2 和水的动态平衡中, 浓度比 CO_2 低得多, 故酸度实际上较低。第一步反应可以记作:



解离平衡常数 K_{a1} :

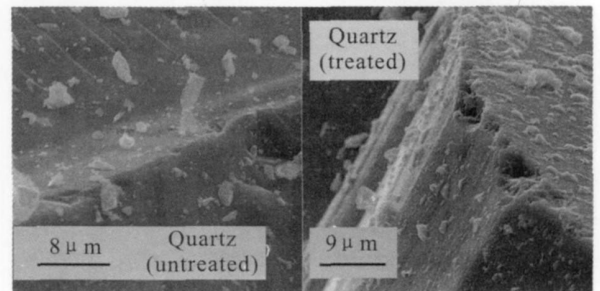
$$\text{p}K_{a1} = \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}}{\alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} [\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]} \quad (7)$$

25℃时离子强度为 0.0 条件下, $K_{a1} = 4.30 \times 10^{-7}$; $\text{p}K_{a1} = 6.36$ ^[18]。

上述三种解离平衡常数均为温度的函数。用 SUPCRT92 大量计算 $\log K$ 发现, 其最大值发生在 50℃条件下; 50℃以上随着温度的升高, 碳酸的解离平衡常数降低, 酸性变得愈来愈弱^[19]。因此, 低温条件下碳酸溶液中的 H^+ 较强, 促使各种矿物的水解速率增强。实验发现, 流纹岩在 200℃时与 CO_2 、水会发生反应, 但在 350℃时几乎没有反应^[20]。这也表明温度升高时碳酸解离平衡常数过低, 酸性较弱, 不能为反应提供足够浓度的 H^+ 。

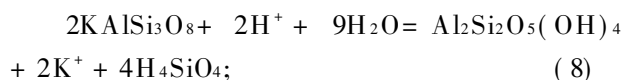
3.2 CO₂—水—石英/硅酸盐矿物的相互作用

油藏的 CO_2 与水形成的碳酸溶液中, 石英显钝性。然而, 岩石中绝大多数硅酸盐(包括长石、云母和粘土类矿物)在酸性环境下性质很不稳定, 容易溶解于水, 同时在适合的条件下生成新的矿物。在 H^+ 浓度提高时, 石英的溶解速率几乎不变, 甚至缓慢降低, 而绝大多数硅酸盐矿物的溶解速度都迅速呈指数级增长^[21]。此外, 水中含有电解质时, 由于“盐效应”的影响, 石英的溶解速率会比纯水中增大将近 100 倍; 而“盐效应”对其他硅酸盐溶解速率的影响却非常微弱。高温条件下, 典型的蒸汽驱过程中, 石英与水反应可生成水溶性的硅酸^[22]。在 200℃和 20 MPa 条件下, 经 CO_2 处理后的石英表面几乎没有被溶蚀, 仅在表面覆盖了大量粘土矿物, 边缘原有棱角状的凹坑略微变大、变圆^[23](图 3)。

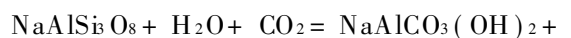
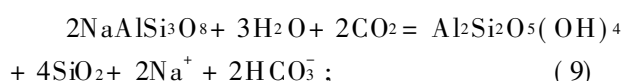
图3 石英经二氧化碳处理前后表面 SEM 图像^[23]Fig. 3 SEM micrographs of quartz before and after CO_2 treatment

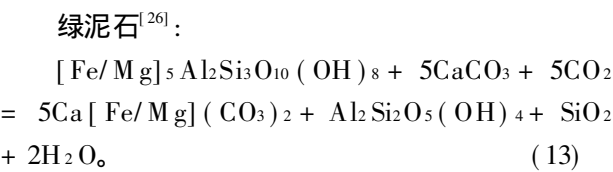
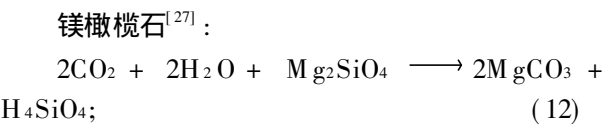
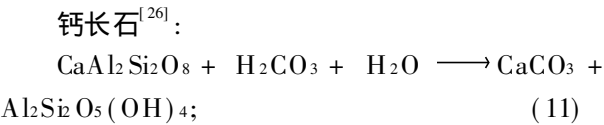
硅酸盐矿物与 CO_2 、水之间的反应如式(8)至式(13)所示:

钾长石^[24]:



钠长石^[2]:





从上述反应式可以看出,硅酸盐矿物在碳酸溶液中溶解的同时,会生成新的矿物,如高岭石[Al₂Si₂O₅(OH)₄]、片钠铝石[NaAlCO₃(OH)₂]、铁/镁白云石Ca[Fe/Mg](CO₃)₂等。还发现了不同种类和结构的新生矿物晶体,如1~2 μm的高岭石晶体和孔隙中的富钾无定形硅酸盐与球型样氧化铁颗粒(<1 μm)^[7]。200℃和20 MPa条件下用CO₂处理奥长石和黑云母,发现奥长石几乎没有被溶蚀,而表面覆盖了大量的蒙脱石(图4)^[23];黑云母表面覆盖有大量不及5 μm的菱镁矿,黑云母边缘的棱角也被磨圆(图5)^[23];实验中还发现普遍存在大尺寸自形方沸石晶体,其表面覆盖或充填在其他矿物的裂隙中的蒙脱石、高岭石和云母等矿物(图6)^[23]。

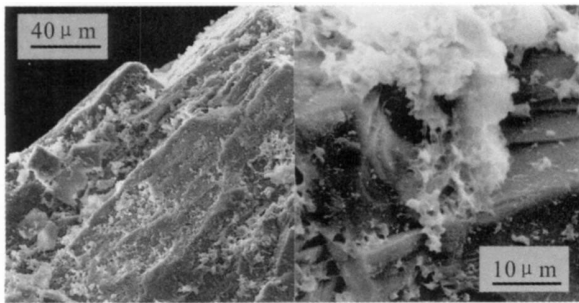


图4 奥长石经二氧化碳处理前后的表面SEM图像^[23]

Fig. 4 SEM micrographs of oligoclase before and after CO₂ treatment^[23]

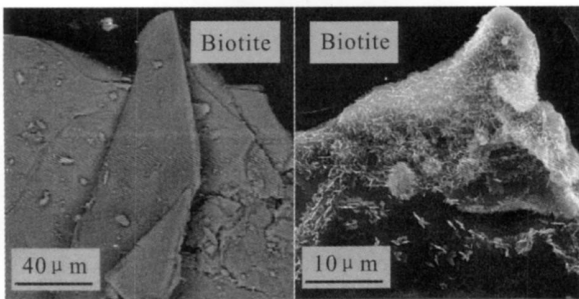


图5 黑云母经二氧化碳处理前后的表面SEM图像^[23]

Fig. 5 SEM micrographs of biotite before and after CO₂ treatment^[23]

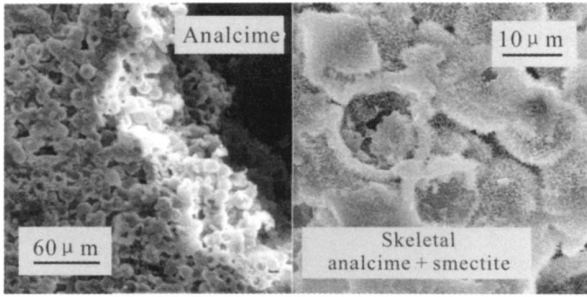
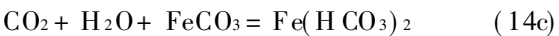
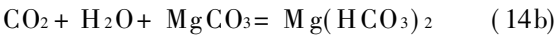
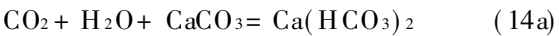


图6 方沸石沉淀物的表面SEM图像^[23]

Fig. 6 SEM micrographs of the precipitated analcite^[23]

3.3 CO₂—水—碳酸盐矿物的相互作用

绝大多数碳酸盐矿物(方解石、菱镁矿、菱铁矿、白云石等)均易与碳酸溶液发生反应。如方解石、菱镁矿、菱铁矿的溶蚀反应^[28]:



方解石的溶蚀主要受CO₂分压和体系温度的影响。文献[29]和[30]指出:1)CO₂分压一定时升高温度;2)温度和CO₂浓度一定时升高压力;3)增加溶解在咸水中的CO₂,方解石的溶蚀会增强。连续流高压反应器的方解石溶蚀反应动力学研究表明,10 MPa下,温度从50℃升至250℃时,方解石在去离子水中的溶蚀速率从0.2 L/min至0.5 mL/min。在100、150、200和250℃时,方解石的溶解度分别为1.87、2.02、2.02和1.88×10⁻⁴ mol/L。表明溶解度随温度的变化呈先升后降的趋势,且在150℃和200℃出现最大值^[31]。

实际上,具体操作中难以测量和计算碳酸盐矿物的溶蚀速率。有人认为绝大多数金属盐溶解时的电离过程比较简单,如氯化钠溶解时电离出Na⁺和Cl⁻^[32]。但碳酸盐的溶蚀由于牵涉到碳酸溶液体系,其电离过程就较为复杂:碳酸根离子的活度受pH值、pCO₂和碱浓度的影响:

logα_{CO₃²⁻} = logK^{**} + logpCO₂ + 2pH

(15)

其中,pCO₂与pH的变化具互依性,K^{**}是CO₂的亨利常数。这个关系式显示了进行碳酸盐溶蚀实验和理论研究的难度。特别是扩散作用对溶速率起主要作用时,要想确定碳酸盐的溶蚀速率,必须确定矿物表面附近的物质平衡活度:包括碳酸根离子、重碳酸根离子、碳酸和CO_{2(aq)}。这些物质的活度受pCO₂和pH值的影响。由于矿物表面的pCO₂和pH值与体溶液中的值有差异,因此这些物质在矿物表面和体溶液之间都有不同的化学势能梯度。有人认为可以

用比溶液中碳酸根离子活度强得多的钙离子活度,来合理估算碳酸根离子的平衡活度^[32]:

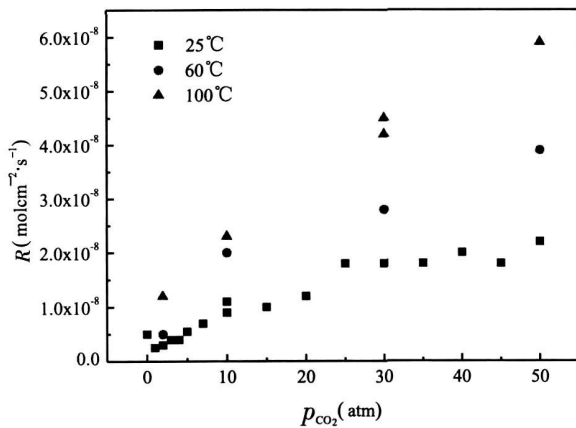
$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_{\text{Ca}^{2+}}} \quad (16)$$

实验得到的经验公式^[33]为:

$$\log R = A + B \times p_{\text{CO}_2} + C \times (p_{\text{CO}_2})^2 \quad (17)$$

式中, A、B 和 C 是经验参数, 不具物理意义, 取决于溶液的温度和 pH。

0.1 M NaCl 溶液中, 当溶液呈酸性时 ($3.6 \leq \text{pH} \leq 4.6$), p_{CO_2} 对方解石的溶蚀速率影响最大, 溶蚀速率随 p_{CO_2} 的升高而增加^[34] (图 7)。



体系条件: 25~100℃, $3.6 \leq \text{pH} \leq 4.6$; 25℃的数据源自文献[34]

0.1 M NaCl in the range of 25~150℃, $3.6 \leq \text{pH} \leq 4.6$;

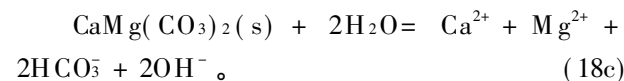
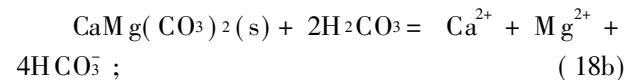
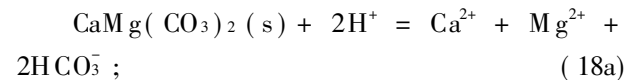
the data at 25℃ (black circles) are from ref. [34]

图 7 在 0.1 M NaCl 溶液中 p_{CO_2} 对方解石溶蚀速率的影响

Fig. 7 The effect of p_{CO_2} on calcite dissolution rate

View Within Article

白云岩溶蚀的研究比方解石少得多。1.5~65℃, p_{CO_2} 为 0~0.1 MPa 时, 白云岩的溶蚀动力学遵循以下化学反应方程式^[35]:



研究表明, 溶液 pH 小于 5 (4.03~4.85), p_{CO_2} 为 0~0.096 MPa 时, 白云岩的溶蚀速率与 p_{CO_2} 的平方根成正比^[35]。式(18a)是白云岩在 CO_2 驱替过程中的溶蚀现象最主要的机理。

3.4 碳酸盐胶结物的沉淀

野外考察和实验室研究都表明, CO_2 -水-岩石相互间的复杂作用除了会造成矿物的溶蚀外, 在特定条件下还会在岩石孔隙中形成新的碳酸盐胶结

物。文献[35]和[37]的作者分别在中国海拉尔盆地和也门 Sabwa 盆地的 CO_2 砂岩气藏中发现, 在 CO_2 运移过程中会生成新的胶结矿物, 如片钠铝石、铁白云石和菱铁矿。文献[38]、[39]和[40]的作者分别研究澳大利亚 Otway 盆地 Ladbroke Grove 储层、加拿大 Alberta 盆地海绿石砂岩储层、墨西哥湾盆地 Frio 砂岩储层和日本新潟盆地 Haizume 储层 CO_2 封存后发现, CO_2 注入后储层中形成了方解石、白云石、片钠铝石、铁白云石、菱铁矿等胶结矿物。200℃和 20 MPa 条件下, CO_2 与砂岩反应生成的产物中发现了大量的菱镁矿 (图 8)^[23], 包括大尺寸刃状自形菱镁矿晶体 (100 μm) 和覆盖在黑云母表面的小颗粒菱镁矿 (小于 5 μm)。

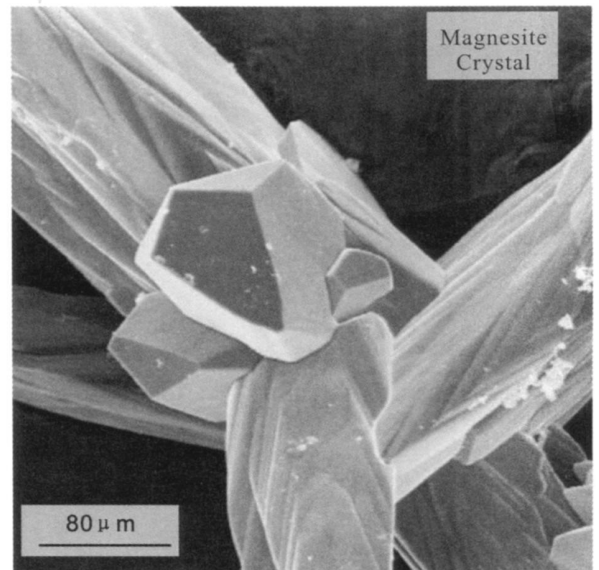
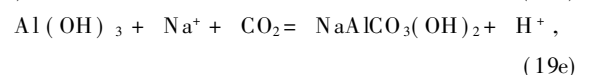
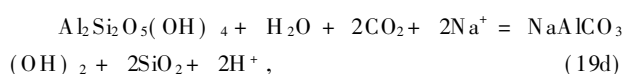
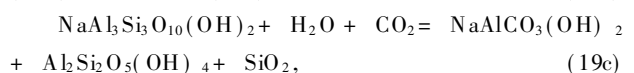
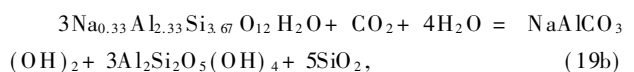
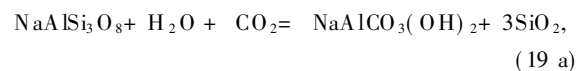
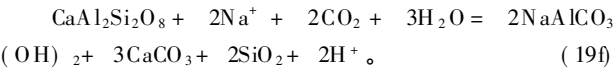


图 8 大尺寸刃状自形菱镁矿晶体表面 SEM 图像^[23]

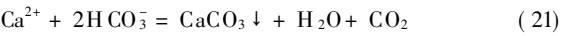
Fig. 8 SEM micrograph of large and blade magnesite euhedral crystals^[23]

文献[41]、[42]和[43]的作者认为, 碳酸盐的沉淀与 p_{CO_2} 有关。其中片钠铝石的沉淀随 p_{CO_2} 的升高而增多。下面式(19)中这些能形成片钠铝石的反应中, p_{CO_2} 的升高均会导致反应向右进行, 有利于形成片钠铝石:

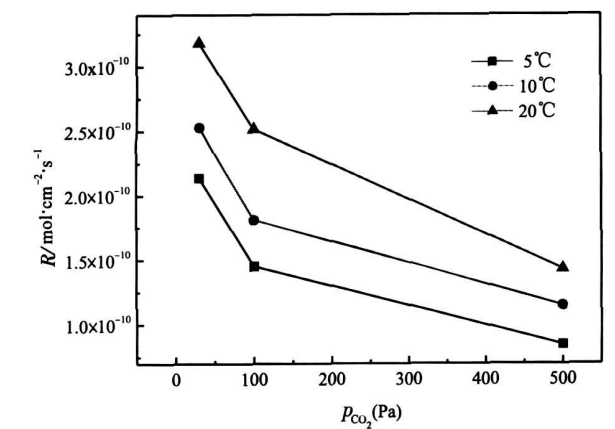




然而其他碳酸盐矿物(如方解石)的沉淀主要是体系压力的下降所致^[39]。如式(20)、(21)所示, p_{CO_2} 降低时, 反应向有利于沉淀方解石的方向进行。



由于油井及其附近储层经常处于迅速压降的环境, 因此特别容易发生碳酸钙的结垢。结垢的速率与晶种表面积和溶液中碳酸根与碳酸氢根的浓度成比例^[44]。方解石沉淀动力学的研究发现, p_{CO_2} 对方解石的沉淀速率起重要作用: 开放系统中不同温度下 p_{CO_2} 对方解石沉淀速率的影响如图 9 所示。环境 p_{CO_2} 愈高, 愈不利于方解石的沉淀, 环境 p_{CO_2} 愈低, 方解石沉淀速率愈大^[45]。此外, 环境温度、水动力条件、水层厚度和溶液中钙离子浓度也是控制沉淀速率的重要因素: 温度愈高、流速愈快(扩散边界层厚度较小)、水层厚度愈大、溶液中钙浓度愈高, 方解石沉淀速率愈大。



扩散边界层厚度为 0.01 cm、水层厚度为 100 cm
layer is 0.01cm and bulk thickness is 100 cm in open system

图 9 开放系统中不同温度和 p_{CO_2}
条件下的方解石沉淀速率^[45]

Fig. 9 The precipitation rate of calcite under various
temperatures and P_{CO_2} when diffusion boundary^[45]

4 存在问题和发展趋势

实施 CO₂ 地质封存和驱油需要评价和研究的问题有: 1) 储层 CO₂ 封存潜力和 EOR 潜力; 2) 盖层的封存风险; 3) 流体(CO₂、原油、天然气和水)在储层岩石孔隙中的状态、运移和分布; 4) 二氧化碳注入和采出方式; 5) CO₂ 固化成岩的能力。储层条件(温度、压力、岩石组成和构造、地层水组成)的巨大差异使这些问题变得极其复杂。要想解决上述问

题, 必须充分研究 CO₂ 地质封存和驱油过程中, CO₂ 与水、岩石的相互作用对储层物性(渗透率、孔隙度和润湿性)的变化和影响。目前, CO₂ 与水、岩石的相互作用对储层润湿性的影响规律和机理的研究几乎处于空白状态。今后需侧重如下方面研究:

(1) 高温、高压、高矿化度的咸水条件下, CO₂ 与水、岩石的相互作用产生的岩石溶蚀、沉淀、岩石表面组成变化对储层渗透率、孔隙度和润湿性的影响。

(2) 升降温度和压力时, CO₂ 与水、岩石的相互作用产生的岩石溶蚀、沉淀、岩石表面组成的改变对储层渗透率、孔隙度和润湿性的影响。

(3) CO₂ 与水、岩石的作用对盖层密封性、裂缝和断层的流体(CO₂、原油、天然气和水)渗流性的影响。

(4) CO₂ 与水、岩石的作用对 CO₂ 气窜和水窜及 EOR 效率的影响。

(5) 建立 CO₂ 地质封存和驱油过程中可全面考察 CO₂ 与水、岩石作用的实验方法, 探索其机理, 建立 CO₂ 与水、岩石作用的化学模型、物理模型、界面模型和数学模型。

(6) 开展 CO₂ 地质封存和驱油过程中, CO₂ 与水、岩石作用对储层物性影响的数值模拟研究, 建立数值模拟方法, 为大规模数值模拟研究提供基础。

参考文献 (References):

[1] Ross G D, Todd A C, Tweedie J A. The effect of simulated CO₂ flooding on the permeability of reservoir rocks[C]. in: Proc. 3rd European Symp. Enhanced Oil Recovery[R]. 1981: 351—366.

[2] Watson M N, Zwingmann N, Lemon N M. The Ladbroke Grove/Katnook carbon dioxide natural laboratory: A recent CO₂ accumulation in a lithic sandstone reservoir[J]. Energy, 2004, 29(9—10): 1457—1466.

[3] Omole O, Osoba J S. Carbon dioxide-dolomite rock interaction during CO₂ flooding process[M]. In: 34th Annual Technical Meeting of the Petroleum Society of CIM, Canada, 1983: 1—13.

[4] Sayegh S G, Krause F F, Girard M, DeBree C. Rock/fluid interactions of carbonated brines in a sandstone reservoir: Pembina Cardium, Alberta, Canada[J]. SPE Formation Eval, 1990, 5(4): 399—405.

[5] Bertier P, Swennen R, Laenen B, Lagrou D, Dreesen R. Experimental identification of CO₂-water-rock interactions caused by sequestration of CO₂ in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium)[J]. Geochemical Exploration, 2006, 89(1—3): 10—14.

[6] Shiraki R, Dunn T L. Experimental study on water-rock interactions during CO₂ flooding in the tensleep formation, Wyoming, USA[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(3): 265—279.

- [7] Baker J C. Diagenesis and reservoir quality of the Aldebaran Sandstone, Denison Trough, east-central Queensland, Australia[J]. *Sedimentology*, 2006, 38(5): 819—838.
- [8] Bowker K A, Shuler P J. Carbon dioxide injection and resultant alteration of the Weber sandstone, Rangely field, Colorado [J]. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 1991, 75 (9): 1489—1499.
- [9] Forrest F C. The Reservoir Engineering Aspects of Water-flooding[M]. Monograph Series, SPE, Richardson, Texas, 3, 1971.
- [10] 陆现彩, 侯庆锋, 尹琳, 赵连泽, 刘显东. 几种常见矿物的接触角测定及其讨论[J]. *岩石矿物学杂志*, 2003, 22(4): 397—400.
Lu Xiancai, Hou Qingfeng, Yin Lin, Zhao Lianze, Liu Xian-dong. Measurement of contact angles of several common minerals and its discussion[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2003, 22(4): 397—400. (in Chinese with English abstract)
- [11] Chiquet P, Broseta D. Capillary Alteration of Shaly Caprocks by Carbon Dioxide[C], In: Paper SPE 94183, SPE/EAGE Conference, Madrid, Spain, 13—16, 2005.
- [12] Siemons N, Buining H, Castelijn H. Pressure Dependence of the Contact Angle in a CO₂-H₂O-Coal System[J]. *J. Coll. Int. Sci.*, 2006, 297(2): 755—761.
- [13] Rosenbauer R J, Koksalan T, Experimental determination of the solubility of CO₂ in electrolytes; application to CO₂ sequestration in deep saline aquifers[C]. In: Geological Society of America Annual Meeting, Denver, CO[R]. 2002, 135 (2): 304.
- [14] Bischoff J L, Rosenbauer R J. The alteration of rhyolite in CO₂ charged water at 200 and 350°C: The unreactivity of CO₂ at higher temperature[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 6 (20): 3859—3867.
- [15] Takenouchi S, Kennedy G C, The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures [J]. *American J. Sci.*, 1964, 262: 1055—1074.
- [16] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学化工物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 45—173.
Liu Guangqi, Ma Lianxiang, Liu Jie. Data Handbook of Chemistry and Properties[M]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Beijing, 2001: 45—173. (in Chinese)
- [17] Perry J, Charles F. Practical Aspects of CO₂ Flooding[M]. Society of Petroleum Engineers, 2002, 22: 3—4.
- [18] Morse J W, Mackenzie F T. Geochemistry of Sedimentary Carbonates[M], New York, Elsevier, 1990: 7.
- [19] Johnson J W, Oelkers E, Helgeson H C. Software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and relations among them as functions of temperature and pressure[J]. *Comput. Geosci.* 1992, 18: 899—947.
- [20] Bischoff J L, Rosenbauer R J. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar[J]. *Chemical Geology*, 2003, 193(3—4): 257—271.
- [21] Dove P M, Crerar C A. Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54(4): 955—969.
- [22] Stone T, Boon J, Bird G W. Modelling Silica Transport in Large Scale Laboratory Experiments[C]. Annual Technical Meeting of the Petroleum Soc. CIM, Edmonton, June 2—5, 1986: 1—10.
- [23] John P K, David R J, Marjorie G S. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon[J]. *Appl. Geochem.*, 2003, 18(7): 1065—1080.
- [24] Ryoji S, Thomas L D. Experimental study on water-rock interactions during CO₂ flooding in the Tensleep Formation, Wyoming, USA[J]. *App. Geochem.*, 2000, 15(3): 265—279.
- [25] Ryzhenko B N. Genesis of dawsonite mineralization: Thermodynamic analysis and alternatives[J]. *Geochem. Inte.*, 2006, 44(8): 835—840.
- [26] Robert J R, Tamer K, James L P. Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep saline aquifers[J]. *Fuel. Proc. Technol.*, 2005, 86: 1581—1597.
- [27] Daniel E G, Robert G B, Catherine A P. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide[J]. *Chem. Geol.*, 2005, 217(3—4): 257—276.
- [28] Abdulrazag Y Z, Shedid A S, Reyadh A A. Investigation of supercritical carbon dioxide, asphaltenic crude oil, and formation brine interactions in carbonate formations[J]. *J. Petr. Sci. Engine.*, 2009, 69(1—2): 63—70.
- [29] Miller J P. A portion of the system calcium carbonate-carbon dioxide-water with geological implications[J]. *Am. J. Sci.*, 1952, 250: 161—203.
- [30] Robin G C B. Carbonate Sediments and Their Diagenesis [M]. *Developments in Sedimentology*, second edition, Elsevier Science Publishers, New York City, 1975: 658.
- [31] Gong Qingjie, Deng Jun, Wang Qingfei, Yang Liqiang, She Min. Calcite dissolution in deionized water from 50°C to 250°C at 10 MPa: Rate equation and reaction order[J]. *Acta Gelo. Sinica*, 2008, 82(5): 994—1001.
- [32] John W M, Rolf S A. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals [J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 58: 51—84.
- [33] Oleg S P, Sergey V G, Jacques S, Alain C. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150°C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins[J]. *Chem. Geol.*, 2009, 265(1—2): 20—32.
- [34] Pokrovsky O S, Golubev S V, Schott J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25°C and 0 to 50 atm Pco₂ [J]. *Chem. Geol.* 2009, 217: 239—255.
- [35] Busenberg E, Plummer L N. The kinetics of dissolution of

dolomite in CO₂-H₂O systems at 1.5 to 65°C and 0–1atm p_{CO₂}[J]. Amer. J. Sci. 1982, 282: 45–78.

[36] 高玉巧, 刘立, 曲希玉. CO₂ 与砂岩相互作用机理与形成的自生矿物组合[J]. 新疆石油地质, 2007, 28(5): 579–584. Gao Yuqiao, Liu Li, Qu Xiyu. Mechanism of CO₂-sandstone interaction and formative authigenic mineral assemblage[J]. Xinjiang Petro. Geol., 2007, 28(5): 579–584. (in Chinese)

[37] Worden R H. Dawsonite cement in the Triassic Lam Formation, Shabwa basin, Yemen: A natural analogue for a potential mineral product of subsurface CO₂ storage for greenhouse gas reduction[J]. Mar. Petr. Geol., 2006, 23(1): 61–77.

[38] Liu L H, Suto Y, Bignall G, Nakamichi Y, Toshiyuki H. CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock-hot water systems[J]. Energy Conv. Manag., 2003, 44(9): 1399–1410.

[39] Xu T, Apps J A, Pruess K. Numerical simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep aquifers[J]. Appl. Geochem., 2004, 19(6): 917–936.

[40] Zwingmann N, Mito S, Sorai M, Ohsumi T. Preinjection characterization and evaluation of CO₂ sequestration potential in the Haizume Formation[J]. Niigata Basin, Japan J. Oil & Gas Sci, Techn., 2005, 60(2): 249–258.

[41] Kapelke M S, Caballero E P. Prevention of calcium carbonate precipitation from calcium chloride kill fluid in CO₂-laden formations[C]. in: SPE California Regional Meeting, 11–13 April 1984: 1–6.

[42] Ryzhenko B N. Genesis of dawsonite mineralization: Thermodynamic analysis and alternatives[J]. Geochem. Intern., 2006, 44(8): 835–840.

[43] 徐衍彬, 陈平, 徐永成. 海拉尔盆地碳钠铝石分布于油气的关系[J]. 石油与天然气地质, 1994, 15(4): 322–327. Xu Yanbin, Chen Ping, Xu Yongcheng. NaAlCO₃(OH)₂ distribution and its relationship with oil and gas in Hailar basin[J]. Oil& Gas Geology, 1994, 15(4): 322–327. (in Chinese with English abstract)

[44] Przybylinski J L. The role of bicarbonate ion in calcite scale formation[J]. SPE Production Engineering, 1987, 2(1): 63–67.

[45] 刘再华, Wolfgang D. 方解石沉淀速率控制的物理化学机制及其古环境重建意义[J]. 中国岩溶, 2002, 21(1): 252–257. Liu Zaihua, Wolfgang D. Physicochemical mechanisms of rate-determining of calcite deposition and their implications for paleo-environmental reconstruction [J]. Cars. Sinica, 2002, 21(1): 252–257. (in Chinese with English abstract)

• 简 讯 •

第 20 届国际矿物协会(IMA) 大会在布达佩斯召开

第 20 届国际矿物学大会于 2010 年 8 月 21~ 27 日在匈牙利首都布达佩斯召开。来自全球 74 个国家的约 1700 人参加了这次盛会, 我国有 50 多人与会。围绕本次大会的主题“纽带与桥梁——矿物学及其应用”, 召开了 78 个专题会议, 热烈交流和讨论了矿物学的历史、现状和未来。

会议安排了 13 个大会报告、748 个分会报告 813 套展板, 充分显示了当前国际矿物科学的主要研究方向: 1) 矿物学基础: 结晶学、复杂结构的拓扑学、矿物的模块与调制、晶体化学等; 2) 矿物族: 钙钛矿、硼矿物、黏土矿物、新矿物与矿物分类等; 3) 实验矿物学: 如矿物岩石材料的热力学行为、矿物的结构与性质的关系、水岩反应、矿物反应动力学与岩石显微结构构造, 以及显微化学、矿物生长、纳米颗粒结构、性质及反应活性等; 4) 矿物分析技术: 包括矿物谱学、同步辐射、中子技术、TEM 等电镜及其他成像技术、定年技术等; 5) 应用矿物学和矿物材料科学: 包括硅酸盐玻璃及熔体、沸石与多孔材料、矿物中的气藏、凝胶材料、宝石材料、腐蚀与生物污染等; 6) 环境矿物学、生物矿物学与人类健康: 如矿物与微生物交互作用、生物矿物与生物材料及与人体健康相关的矿物学、核燃料循环、矿山废料与环境污染及其治理等; 7) 成因矿物学: 有地球深部矿物学、极端温压条件下的变质作用、俯冲作用与大陆演化、火山作用和伟晶作用相关的矿物学、碱性岩、金伯利岩、蛇绿岩与碳酸岩, 以及特殊岩石、矿床矿物学等。此外, 还涉及到天体矿物学及与地球早期生命起源

有关的矿物学等等。

大会所涉及的内容充分显示了矿物学作为地球科学乃至固体地球科学的重要基础学科, 在诸多领域中都具有不可替代的作用, 并以交叉学科的强大优势, 使新世纪的矿物学不再只是地质学的一个“小”学科, 而是具广阔发展前景、充满着巨大发展机遇与挑战的古老而新型的学科。

大会期间, 国际矿物协会(IMA) 理事会进行了换届选举。新一届领导机构由 7 位官员和 5 位执行理事组成: 主席是 Ekkehart Tillmanns(奥地利), 副主席为 Walter Maresch(德国) 和 Sabine Verryn(南非); Richard Gd(匈牙利) 任秘书长, Bob Downs(美国) 任司库, 通讯官为 Frances Wall(英国)。5 位执行理事是 Joel Grice(加拿大)、鲁安怀(中国)、Patrick Cordier(法国)、Sergei Krivovichev(俄罗斯) 和 C. Srikantappa(印度)。我会理事、北京大学鲁安怀教授负责联系环境矿物学等新兴学科的工作。IMA 下属的 8 个专业委员会和 5 个工作组同时进行换届选举。我会副秘书长、南京大学倪培教授当选为矿物包裹体工作组主席。

会议决定, 第 21 届国际矿物学大会于 2014 年 8 月底至 9 月初在南非约翰内斯堡举行, 详情请登录网站:

<http://www.univie.ac.at/Mineralogie/ima-2014>

<http://www.ima-mineralogy.org>

(王长秋 供稿)