

doi:10.3799/dqkx.2011.017

CO₂ 地质储存的纳米尺度流体—岩石相互作用研究

王焰新¹, 毛绪美¹, Donald DePaolo²

1. 中国地质大学环境学院及生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 美国加州大学 Lawrence Berkeley 国家实验室地球科学部, 美国加州伯克利 94720

摘要: 大气中持续增长的 CO₂ 是引起“温室效应”的主要原因, 并给全球带来越来越严重的环境问题。消减 CO₂ 是人类共同面临的生存挑战, 也是技术难题。在全球碳循环过程中, 有多种调节方法可以减少大气中 CO₂ 含量, 但目前只有地质储存被认为是可快速实施、见效明显的 CO₂ 减排方式。CO₂ 流体—岩石相互作用是地质储存的核心科学问题, 其直接影响 CO₂ 灌注效率、储存容量和效率、储存安全性和稳定性。纳米尺度的物质拥有奇异特性, 具有很大的表面原子数和表面能。CO₂ 流体—岩石相互作用存在多种尺度变化, 由于微纳岩矿的表面原子数和表面能与离子、晶体之间的巨大差异, 纳米尺度的 CO₂ 流体—岩石相互作用的速度和效率远远大于其他尺度。因此, 急需开展 CO₂ 流体—岩石相互作用纳米尺度变化的主要控制因素与变化机理的研究; 通过 CO₂ 地质储存研究, 寻找、制备天然微纳岩矿以用于经济高效地捕获、储存和转化 CO₂, 推动 CO₂ 减排理论和技术的发展。

关键词: CO₂; 地质储存; 纳米尺度; 流体—岩石相互作用; 环境工程。

中图分类号: X141

文章编号: 1000-2383(2011)01-0163-09

收稿日期: 2010-04-09

Nanoscale Fluid-Rock Interaction in CO₂ Geological Storage

WANG Yan-xin¹, MAO Xu-mei¹, Donald DePaolo²

1. School of Environmental Studies and Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, California 94720, USA

Abstract: Continuous growth of atmospheric CO₂ concentration believed to be the major reason for “greenhouse effect”, has become a global environmental issue in recent years. CO₂ reduction is a challenge not only for the survival of human society, but also for the development of geosciences and technology. Although there are a variety of approaches to reduce atmospheric CO₂, geological storage is considered as an effective way to reduce CO₂. Understanding CO₂ fluid-rock interaction is the key to successful geological storage of CO₂, because of its effects on CO₂ injection efficiency, and storage capacity, efficiency, safety and stability of the reservoir. Nanoscale materials have extraordinary properties with their abnormally huge amount of surface atoms and surface energy. CO₂ fluid-rock interaction has multi-scale effect, with much higher rate and efficiency at nanoscale than those at other scales, due to substantial differences in surface atoms and surface energy. Therefore, it is critical to reveal the major factors and mechanisms of nanoscale interaction between CO₂ fluid and rock to find some natural cost-effective nano-minerals for capture, storage and conversion of CO₂.

Key words: CO₂; geological storage; nanoscale; fluid-rock interaction; environmental engineering.

众多科学家通过对大气中 CO₂ 增加及其温室效应进行了大量研究, 得出一个基本共识: CO₂ 浓度持续增高是引起大气温室效应的主因 (Wigley *et al.*, 1996)。工业革命以来, 强烈的人类活动打破了

自然界碳循环和平衡态, 使大气中 CO₂ 浓度由平衡态的 270×10^{-6} 猛增到目前的 385×10^{-6} , 即超出平衡态 115×10^{-6} (Falkowski *et al.*, 2000); 特别是自 20 世纪 90 年代以来, CO₂ 的排放量仍在急剧增加。据国际权威气候变化评估机构 (IPCC) 估算: 目

前每年全球排放的 CO_2 增加值高达 24 Gt (1 Gt = 10^9 t), 如果不采取措施, 2100 年大气中 CO_2 含量将高达 570×10^{-6} , 由此会造成高于 1.9°C 的温升, 海平面上升 $0.09 \sim 0.88$ m, 引起严重的全球环境问题 (Albritton *et al.*, 2001). 近两年来, 应对气候变化、减少温室气体的排放已经引起世界各国的密切关注, 围绕这一问题开展的国际峰会达 10 次之多. CO_2 减排、发展低碳经济和相应的高技术产业已经成为今后相当长一个时期社会经济发展的主旋律.

降低大气中 CO_2 含量, 消减向大气排放 CO_2 是目前国际研究热点, 也是技术难题. 消减 CO_2 大气排放的措施归纳起来主要有 5 种: (1) 提高能源利用效率、减少排放, 但受到技术和经济发展水平的限制; (2) 大力开发低碳或无碳能源, 如水能、风能、太阳能、地热及核能等, 但现阶段无法大量替代化石燃料; (3) 利用陆地生态系统吸收 CO_2 , 即增加碳汇, 但容量有限, 效果不明显; (4) 海洋处置 CO_2 , 尽管海洋有近乎无限的容量, 但是靠海水自身的流动, 需要 1 000 年以上才能达到平衡, 而且海洋处置的影响因素极其复杂, 人类尚有能力调控海水 CO_2 平衡; (5) 利用地下空间储存 CO_2 , 即 CO_2 地质储存. 目前, 地质储存被认为是可快速实施、见效明显的 CO_2 减排方式.

1 地质储存是 CO_2 减排的有效途径

尽管从生态环境保护角度来看, 大气中过量的 CO_2 有害, 但从资源利用角度出发, CO_2 是不可或缺的资源, 其转化路线: 一是 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{C}$; 二是 CO_2 通过加氢脱氧反应依次转化为甲酸、甲醛、甲醇和甲烷; 三是将 CO_2 转化为高分子聚合物 (如塑料). 因此, 笔者主张不用“ CO_2 封存” (CO_2 sequestration) 概念, 而用“ CO_2 储存” (CO_2 storage) 概念. CO_2 地质储存可以理解为: 收集大气中或排放源的 CO_2 , 将其储存于地下深部, 使其不再自由地进入大气中产生气候或环境影响, 并能够再次直接或间接利用. 根据地质储存 CO_2 的变化形态, 可以细分 CO_2 地质储存为: (1) 将 CO_2 以气体或者超临界流体的形态存储在低渗透性的岩石盖层下 (U. S. Department of Energy, 1999), 可称为“液体储存”; (2) 把 CO_2 直接溶解在深层地下水中 (Hitchon, 1996), 可称为“溶解储存”; (3) 储存的 CO_2 直接或者间接与地层中的矿物发生化学反应而产生次生碳酸盐, 并产生矿物沉淀 (Holloway, 1997, 2005), 可称为“矿物储存”; (4) 储存的 CO_2 直接与储

存介质接触, 并被吸附在矿物表面 (Gentzis, 2000), 可以称为“吸附储存”. CO_2 地质储存的场所主要有: 深部咸含水层、枯竭或开采到后期的油气田和不可开采煤层 (Blunt *et al.*, 1993; Hendriks and Blok, 1993, 1995).

CO_2 地质储存最基本的物质条件是储集层和盖层, 储集层提供固定 CO_2 的空间和场所, 盖层除了密封 CO_2 不使其逸失之外, 还可以为地质储存 CO_2 的转化提供地质温度和压力. 储集层一般为砂岩或灰岩地层, 以石英、长石、方解石为主要矿物; 而盖层一般为页岩等泥质地层, 以粘土矿物为主. 新兴的 CO_2 地质储存技术, 涉及众多的科学技术问题. 实施 CO_2 地下封存的基本原则就是要有地方存、存得住, 并且存放安全, 没有泄露的环境危险. 因此, 孙枢 (2006) 总结了 CO_2 地质封存需要考虑的主要地质问题: (1) CO_2 地下封存的基本原理; (2) CO_2 地下封存场所选择的基本原则; (3) CO_2 储层的基本地质问题; (4) CO_2 储体盖层的基本地质问题; (5) CO_2 地下封存的水文地质问题; (6) CO_2 存储封存箱的构造稳定性; (7) CO_2 地下运移的动态监测.

目前, 世界各国都在积极开展 CO_2 地质储存工程项目 (Grimston *et al.*, 2001), 截至 2009 年底, 包括中国在内的 11 个国家开展了 18 项 CO_2 地质储存工程. 其中发达国家已开展的具有工业和商业价值的 CO_2 地质储存典型工程如表 1.

同时世界多个国家或地区正积极规划各自的 CO_2 地质储存科技路线, 开展 CO_2 地质储存的系统研究, 基本情况如表 2.

CO_2 地质储存是消减 CO_2 的大气排放、降低或缓解大气 CO_2 含量持续升高的有效方式. 根据美国普林斯顿大学正在进行的“CMI”项目研究表明, 美国 Viking 地层贮存 CO_2 的容量可以达到 2 000 亿 t; 日本“R&D”项目初步估算, 其国内深部含水层可贮存 CO_2 达 88 亿 t (Davison *et al.*, 2001; IPCC, 2005); Bruant *et al.* (2002) 和 Celia (2002) 估算了世界范围内的 CO_2 的地下贮存容量, 按可用于贮存 CO_2 的陆地沉积盆地面积约 $7\,000 \times 10^5 \text{ km}^2$ 计算, 假定平均可用厚度为 200 m、含水层平均孔隙度 10%, 可容纳 CO_2 达 56 000 Gt; 若以 20% 平均孔隙度计算, 全球陆基深部含水层容纳 CO_2 可达 10 000 ~ 200 000 Gt. 这样大的贮存空间可以存放人类几百年至几千年的 CO_2 排放量.

从全球范围内可实际利用的 CO_2 地质储存介质的潜在储存容量来看, 深部咸水含水层的 CO_2 储

表 1 挪威、美国和加拿大主要 CO₂ 地质储存实际工程

Table 1 The main projects of geologic storage of carbon dioxide in different reservoirs in Norway, USA and Canada

储存类型	工程起始时间	储存地点	储存效果
深层含水层	1996 年 8 月	挪威北海海底	年注入量 100 万 t, 占挪威 CO ₂ 年排放量的 3%, 目前正在开展对储存容量、储存机制的评估, 以及储层中 CO ₂ 的运移模拟和相关的监测方法研究
	2002 年 11 月	美国西维吉尼亚	该项目最需要解决的问题是咸水层以上的岩石是否足够结实, 从而保证 CO ₂ 不会逐渐泄漏
CO ₂ -EOR	2000 年 10 月	加拿大维宾油田	可储存未来 25 年加拿大所有省份所排放的二氧化碳, 同时油田产油量也可增加 50%
CO ₂ -ECBM	2004 年	美国 San Juan 盆地	初期结果表明这一工艺可以使甲烷回收率增加约 75%

表 2 目前各国开展的 CO₂ 地质储存系统研究工作Table 2 The systems researches of CO₂ geologic storage in some countries

国家	资助者	主要研究者	主要目的
欧洲各国	欧盟“GESTCO”计划	欧洲的 8 个地质调查部门 (丹麦、英国、荷兰、挪威、德国、希腊、比利时和法国)	对全欧的潜在储存量进行评估
丹麦等 4 个国家	欧盟“CO ₂ STORE”研究项目		开展 CO ₂ 储集区地质特征、地球化学模拟、CO ₂ 在储层长期储存的行为等研究
美国	美国能源部	Sandia、Lawrence Berkeley 等国家实验室及犹他州大学等多家高校联合开展研究	通过试验、模拟和工程等方面的实际工作对 CO ₂ 地下储存技术在实施过程中可能遇到的问题开展全面的研究
加拿大	加拿大政府, 国际能源署“SACS”, 国际合作研究计划	阿尔伯达研究院 国际共同研究体	通过计算机模拟分析了二氧化碳在含水层的流动、扩散及其与矿物的化学反应过程, 明确了二氧化碳的储存机制; 采用多种物理和地球化学探查方法在加拿大的维宾油田监测二氧化碳促进石油开采的过程
澳大利亚	“GEODISC”计划	澳大利亚联邦科学和工业组织石油资源研究院及多家大学和研究机构共同参与	寻找适合的储存场所和开发相关的调查评价技术
日本	经济产业省和新能源技术综合开发机构	地球环境产业技术研究机构会同十几所大学共同实施	通过综合研究确立适合日本自然和经济技术条件的分离概念

存容量为 40~1 000 Gt, 枯竭油气藏的 CO₂ 储存容量为 92 Gt, 而深部煤层的 CO₂ 储存容量仅为 2 Gt (Bachu *et al.*, 1996; Bachu, 2002). 可见, 全球范围内深部咸水层 CO₂ 的埋存容量为油气藏的 10 多倍, 为煤层的数百倍, 地下深部咸水层是最具有储存潜力的场所, 最利于 CO₂ 地质储存的岩层是砂岩 (Gale, 2004).

从中国的情况来看, 24 个主要沉积盆地深部咸水层可储存 CO₂ 约 1 435 Gt, 46 个含油气盆地可储存 CO₂ 约 7.8 Gt, 68 个主要煤层区可储存 CO₂ 约 12 Gt (刘延锋等, 2005, 2006; 李小春等, 2006). 而中国 CO₂ 地质储存总容量可达 1 454.8 Gt, 可供中国 CO₂ 地质储存使用 1 000 a 以上 (张洪涛等, 2005; 谷丽冰等, 2008). 因此, 地下深部储存 CO₂ 可能是人类削减温室气体排放的一条有效而又科学的途径, 该项研究和试验工作正在国外兴起, 目前国

内刚刚起步, 依托“973”课题和“863”课题等相关项目已经开展一些相关研究.

地质储存是 CO₂ 减排的有效途径, 要真正实现工业化的 CO₂ 地质储存, 需要解决许多科学技术问题, 如 CO₂ 地质储存介质与环境适宜性; CO₂ 地质储存过程中流体—储存介质的地球物理和地球化学变化; CO₂ 地质储存或资源化方式及过程优化; CO₂ 地质储存效率和效果等.

2 CO₂ 流体—岩石相互作用研究是地质储存的核心

CO₂ 地质储存的基本原理是将 CO₂ 液化封存于地下深部岩层的孔隙之中. CO₂ 在超临界条件下处于液体状态, 通过增加 CO₂ 的密度减少所需贮存

的空间, CO_2 超临界流体要求地下压力超过 7.38 MPa, 温度相应地超过 31.06 °C, 因此注入 CO_2 的深度至少在地下 800 m 以下, 为了达到更好的安全性一般要求 1 000 m 以下, 而在此深度的地下水大都具有较高的盐分, 常常为咸水. 从 CO_2 地质储存的方式、地质条件、灌注与储存过程来看, CO_2 流体—岩石相互作用涉及整个地质储存过程, 故 CO_2 流体—岩石相互作用研究是地质储存的核心. 目前主要开展了岩矿与 CO_2 流体相互作用的溶蚀实验、地球化学模拟和 CO_2 转化生成矿物稳定性 3 个方面的研究.

(1)天然岩矿- CO_2 相互作用的实验研究. 为检验砂岩和花岗岩滞留溶解 CO_2 的能力, 日本 Tohoku 大学 Liu *et al.* (2003) 利用高压釜在 100~300 °C 进行为期一周的 CO_2 - H_2O -岩石(砂岩或花岗岩)体系和 H_2O -岩石(砂岩或花岗岩)体系对比水热实验. 结果表明: 过量 CO_2 的存在促进了砂岩和花岗岩(长石和石英)的溶解和次生矿物(钙铝硅酸盐矿物)的沉淀, 尤其在 250 °C 以上最为明显; 结合反应后收集的气体体积和新形成的钙铝硅酸盐矿物, 表明溶解的 CO_2 以次生矿物的形式固化于岩石之中. 与此同时, 美国 Los Alamos 国家实验室的 Kaszuba *et al.* (2003) 也发表了类似的实验结果. 在自然界的天然状态下, 同样存在这样类似的天然反应. 如中国五大连池和长白山天池、俄罗斯远东地区发育众多富 CO_2 矿泉, 大量的 CO_2 在这些地区 800 m 以下以超临界流体形式存在, 并不断与围岩发生反应形成矿泉成分 (Chudaev *et al.*, 2003; Mao *et al.*, 2009).

所有这些实验研究都说明天然岩矿具有储存转化 CO_2 的能力, 但这些研究都限于对天然岩矿与不同状态的 CO_2 流体的溶蚀(包括次生沉淀)过程的观测, 侧重于液体的化学成分变化, 探讨矿物的溶蚀和生成在晶体尺度的变化, 没有对微纳米尺度的微观变化进行描述和刻画.

(2)天然岩矿- CO_2 相互作用的地球化学模拟研究. 近几年国外学者进行了大量的有关 CO_2 -天然岩矿相互作用及碳在矿物中“固化”的数值模拟研究, 其中以 Xu *et al.* (2004, 2005) 的研究最具代表性. 代表性的软件有 TOUGHRACT、NUFT、CHRUNCH、CHEMTOUGH、GEM-GHG 等, 而适合 CO_2 - H_2O -NaCl 体系研究的软件只有 TOUGH2/ECO₂N (Pruess and Spycher, 2007). Xu *et al.* (2005) 通过反应液流动和地球化学运移接触

反应的数值模拟来分析砂岩和页岩层之间的质量迁移, 以及 CO_2 通过碳酸盐沉淀物的固定, 结果显示大部分的 CO_2 捕获发生在砂岩中, 捕获 CO_2 的主要矿物是片钠铝石和铁白云石. 经过 10 万 a 后, 矿物捕获 CO_2 的能力平均为 90 kg/m³, 且捕获 CO_2 的能力取决于原生矿物的成分, 捕获所需要的时间取决于矿物溶解和沉淀的动力学速率. 这些地球化学模拟研究同样说明了天然岩矿具有储存转化 CO_2 的能力, 但是天然岩矿捕获 CO_2 的能力有限, 储存转化 CO_2 所需要的时间漫长.

(3) CO_2 转化矿物的稳定性研究. 片钠铝石是储存 CO_2 的最重要矿物, 其稳定性已成为研究的焦点. 近年来研究表明, 片钠铝石的稳定性主要与温度和 pH 值有关 (Baker *et al.*, 1995). 片钠铝石热解温度和水热实验溶解温度是约束片钠铝石稳定存在温度最为直接的参数, 在 300 °C 和 375 °C 时, 结晶的片钠铝石中释放出羟基水和 2/3 的 CO_2 (Huggins *et al.*, 1973). 地质观察与合成实验都表明, 片钠铝石形成于碱性流体 (Chesworth, 1971; Zhang *et al.*, 2004; 高玉巧和刘立, 2007), 但是近年来进行的片钠铝石的热力学分析和地球化学模拟得出的结论表明: 中性流体和弱酸性流体有利于片钠铝石的形成, pH 升高片钠铝石趋向于溶解 (Zerai *et al.*, 2006). 显然, 地质观察、合成实验与地球化学数值模拟之间存在着较大的分歧. 因此, 确定储存 CO_2 矿物稳定性的条件是储存转化 CO_2 首要解决的问题. 如果储存转化 CO_2 的矿物不稳定, 条件的微小变化都会导致储存转化的 CO_2 重新释放, 那么储存转化 CO_2 的努力完全白费.

由此可见, 目前对 CO_2 流体—岩石相互作用的研究远远不够, CO_2 流体—岩石相互作用机理与过程不仅直接影响到 CO_2 储存的安全性和稳定性 (Kharaka *et al.*, 2009), 也决定了 CO_2 灌注效率以及 CO_2 储存容量和效果.

CO_2 地质储存灌注 CO_2 超临界流体的过程中, 高压的流体进入压力相对低的地层中, 流体的压力将如何变化, 对储存地层的孔隙、力学性质和变形将产生什么影响, 对盖层的力学性质和变形将产生什么影响; 灌注的 CO_2 超临界流体相对地层温度要低一些, 注入时温度的改变对流体的存在形式和流动特征产生什么样的影响; 灌注时在灌注点流体会发生什么样的物理和化学变化, 对后续灌注将产生什么样的影响等, 都是一系列急需解决的问题. 故必须弄清 CO_2 灌注过程中流体在储存介质中的动态物

理变化(包括温度、压力、流体状态等)和初步的化学变化过程。

CO₂ 灌注后温度和压力都会逐渐与储存地层重新平衡, 饱和 CO₂ 流体的储存地层和储集盖层之间的应力和应变也需重新平衡。在这些再平衡过程中, 主要发生的是物理变化, 例如储集地层和盖层的应力和应变的改变, CO₂ 流体将如何变化, 这些变化又将如何影响储集地层力学性质和孔隙特征。CO₂ 灌注后储存地层和储集盖层都达到了应力和应变的稳定, CO₂ 流体与储存介质之间以化学作用为主, 也包括其中发生的微生物地球化学作用, 那么 CO₂ 将以什么形态存在, 或者将向什么形态转化, 或者将转化为其他物质。因此, CO₂ 地质储存流体演化的研究是储存效率和储存效果的基础。

3 纳米尺度 CO₂ 流体—岩石相互作用

矿物以粒度大小可分成三大组成部分: 1Å (0.1 nm) 左右为原子和分子; 0.1~100 nm 的为固体超细微粒; 大于 1 μm (1 000 nm) 的为结晶颗粒和非晶态玻璃。过去由于受科学技术水平的限制, 只对大于 1 μm 的颗粒做了大量研究工作, 而对 0.1~100 nm 大小的超细微粒几乎很少进行研究。对于矿物与流体之间的研究也同样集中在两个尺度上, 一是矿物的化学组成(即原子、分子、离子)与流体之间的化学作用; 二是晶体尺度上与流体之间的物理和化学过程。还没有专门涉及到这两个尺度的中间尺度(即微纳米尺度)矿物与流体之间的相互作用的研究。

纳米物质巨大的比表面积、特殊的界面效应、临界尺寸效应及高能量状态赋予其不同于普通物质的特性。当物质颗粒粒径处在 0.1~100 nm 范围内时, 物质就会产生量子尺寸效应, 具有全新的物理性能。这种粒子的物理化学性能, 既不同于原子和分子, 也不同于块状晶体, 而是一种全新的原子组态。故微纳米尺度矿物与流体之间的相互作用机理也是不同于现有的微观和宏观理论。因此, 研究微纳米尺度的天然岩矿与 CO₂ 流体之间的物理化学作用机理是一个全新的领域, 属于大挑战(Grand challenge)问题。

实际上, 自然界中存在很多天然微纳矿物。天然微纳岩矿是对自然界中矿物显微颗粒达到纳米量级的所有矿物的统称, 从晶体结构的角度来说, 天然微纳矿物的颗粒界定在 1~100 nm 之间。CO₂ 地质储存的储集层中石英、长石、方解石矿物与 CO₂ 多在

微纳米的尺度上相互作用, 这代表着两层意思: 一是微纳米的岩矿颗粒-CO₂-H₂O 之间发生化学反应生成新的物质, 从而将 CO₂ 固定下来, 这就是典型的“矿物储存”。微纳米岩矿具有极大的比表面积, 随着纳米微粒尺寸的减小, 矿物表面原子所占比例急剧上升, 增加了与 CO₂ 的反应接触面积, 同时微纳米尺度矿物中的碱金属更容易摆脱化学键的束缚并与 CO₂ 结合形成碳酸盐; 二是岩矿中具有微纳米的孔隙, 这些孔隙可以捕获并储存 CO₂ 分子, 也同样起到了增加与 CO₂ 的反应接触面积的作用。因此, 储集层中的天然微纳岩矿或微纳结构能有效增加岩矿颗粒-CO₂-H₂O 相互作用, 促进 CO₂ 固定。

CO₂ 地质储存的盖层以粘土矿物为主, 其低的渗透性使得地质储存的 CO₂ 不致快速逸失。然而值得注意的是, 粘土矿物属于 1:1 型或 2:1 型层状或层链状硅酸盐矿物, 其结构层由硅氧四面体片与铝(镁)氧(羟基)八面体片彼此连接组合而成。层状结构硅酸盐矿物是由结构层重复堆叠而成的, 相邻结构层之间的空间称为层间域, 层间域的厚度就是层间距离。层间域可以是空的(如高岭石、滑石), 也可以充填水分子(埃洛石)、阳离子(云母族矿物)、水及阳离子(蒙脱石、皂石、蛭石)以及氧化物(绿泥石)等。许多层状硅酸盐矿物经过有机阳离子和其他高分子物质处理后, 层间距离明显增大。具有微纳米结构的粘土矿物可以吸附 CO₂, 甚至 CO₂ 分子进入到层间域, 这样 CO₂ 就固定在粘土矿物中; 如果 CO₂-H₂O 在层间域或粘土矿物颗粒间与矿物颗粒发生化学反应, 生成的铝(镁)碳酸盐可以进一步充填层间域或矿物颗粒空间, 从而进一步降低盖层渗透性和提高盖层物理力学性质。因此, 盖层中的天然微纳粘土矿物能有效固定和封存 CO₂。

CO₂ 地质储存的主要目的是将 CO₂ 安全稳定地保存在地下孔隙空间, 和/或与地质储存介质反应, 生成稳定的矿物固定 CO₂。矿物固定 CO₂ 模仿了自然界中 CO₂ 的矿物吸收过程, 即 CO₂ 与含有碱性或碱土金属氧化物的岩矿物质反应。Goldberg *et al.* (2001) 认为, 地球上可以用于 CO₂ 矿物碳酸化固定的岩矿原料的储量远远超过化石能源的储量, 因而人类排放的 CO₂ 可以完全被矿物吸收掉。地质储存过程中 CO₂ 流体的物理化学性质变化直接影响到灌注的 CO₂ 流体的行为(图 1), CO₂ 流体和水之间低的表面张力使得超临界 CO₂ 流体能够依托浮托力在岩矿颗粒之间运移(Ketzer *et al.*, 2005; Chiquet *et al.*, 2007; Gherardi *et al.*, 2007), CO₂

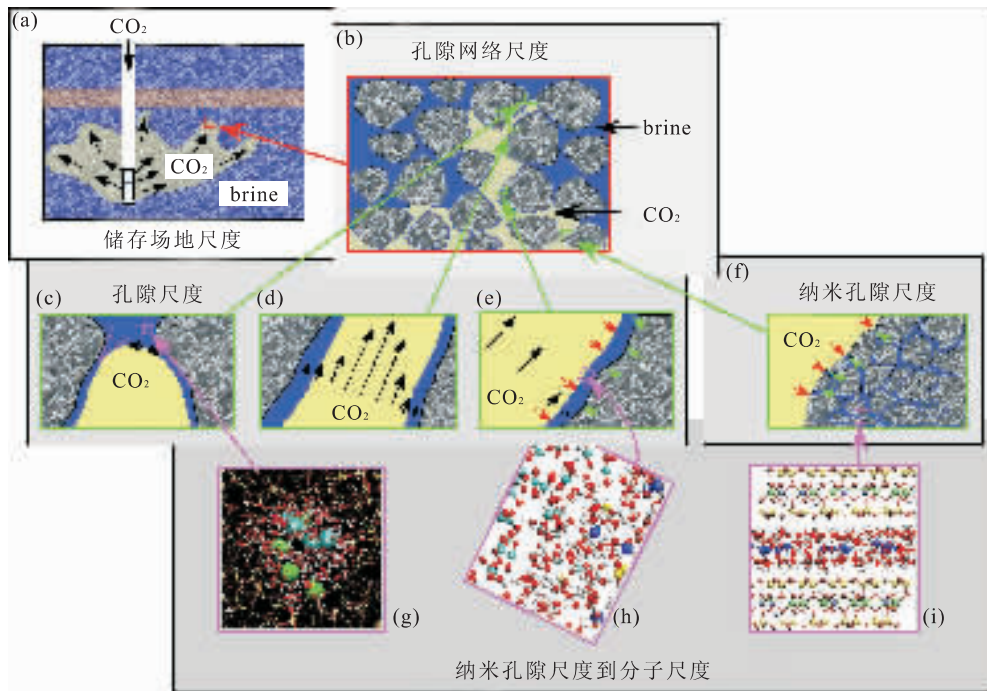


图 1 地质储存中 CO_2 流体—岩石相互作用示意(据 Tokunaga and Wan, 2001)

Fig. 1 CO_2 -fluid and rock interaction in geologic storage

a. 储存场地尺度 CO_2 的分布; b. 孔隙网络尺度 CO_2 的扩散; c. 孔尺度的毛细作用; d. 多相流; e. CO_2 - H_2O 界面的扩散和反应; f, g, h, i. 纳米孔隙和分子尺度 CO_2 流体—岩石相互作用

流体和水界面特性也决定了岩矿孔隙的毛细作用储存能力(Juanes *et al.*, 2006), CO_2 流体—岩石相互作用改变了流体的化学成分, 也改变了 CO_2 流体和水界面特性, 反过来也不断对 CO_2 流体相和固体岩石相产生影响(Kaszuba *et al.*, 2006). 但是, 目前对天然岩矿储存 CO_2 的研究还是处于图 1 中 a~e 的孔尺度和层面, 对于更细致的纳米孔和纳米尺度的变化过程没有研究. 储存的 CO_2 会替换孔隙中的大部分水, 保留下来的咸水薄膜层覆盖在矿物表层, 成为 CO_2 流体与岩矿物质能量交换的界层, 目前并不清楚不同孔隙尺度和不同矿物颗粒尺度下纳米孔和薄水膜中流体组成、动力学作用机制和运移特征(Tokunaga and Wan, 1997).

微纳米尺度矿物与 CO_2 流体之间的相互作用机理不同于原子或离子的微观反应理论, 也不同于矿物晶体与 CO_2 流体之间交互反应的宏观理论. 由于微纳岩矿的表面原子数和表面能与离子和晶体之间的巨大差异, 微纳米尺度矿物与 CO_2 流体之间到底以什么形式相互作用是首要解决的理论问题. 但值得注意的是, 微纳物质的奇异特性会使微纳米尺度矿物与 CO_2 流体之间的相互作用速度大大提高, 使反应进程大大加快. 天然矿物的溶蚀过程表现为

元素的迁移, 矿物颗粒不断变小的过程; 而新矿物的生成从无到有, 经历了由小到大的过程. 在某一时间间隔内, 矿物颗粒粒径会处在 0.1~100.0 nm 的范围内. 通过研究矿物与 CO_2 流体在不同条件下的相互作用, 观察并刻画天然矿物的微纳米尺度上的溶蚀和次生过程, 找出天然矿物在微纳米尺度上储存转化 CO_2 机理. 而当矿物颗粒粒径处在 0.1~100.0 nm 的范围内, 由于具有很大的表面原子数和表面能, 与 CO_2 流体相互作用, 将与已有的离子交替和矿物溶蚀现象相似而又不同. 从微观角度和宏观角度分别探讨天然微纳矿物与 CO_2 流体相互作用的热力学和动力学机制, 查明不同天然微纳矿物在不同条件下的反应过程和产物, 可以为建立天然微纳矿物与 CO_2 流体相互作用机理及确定其影响因素提供依据.

为此, 2010 年刚成立的美国 Lawrence Berkeley 国家实验室“地质 CO_2 纳米尺度控制研究中心”(Center for Nanoscale Control of Geologic CO_2) 将天然岩矿储存 CO_2 的纳米尺度和层面的研究作为未来 5 年主要突破领域, 详细探讨纳米尺度的碳酸盐矿物成核和生长控制, 以及岩矿纳米孔中 CO_2 流体的地球化学作用. 可见, 天然岩矿微纳结构对 CO_2

地质储存具有重要的控制作用,CO₂ 地质储存中天然岩矿微纳结构和微纳化过程,还可以为寻找廉价且储量丰富的捕获和储存 CO₂ 的天然微纳岩矿材料提供启示。

4 发展趋势

天然微纳岩矿具有捕获和储存 CO₂ 的能力,天然岩矿的微纳结构也是 CO₂ 地质储存的重要控制因素,但目前对 CO₂ 地质储存的微纳化过程缺乏认识,急需查明天然岩矿微纳结构与 CO₂ 流体相互作用规律,尤其是微纳尺度的天然岩矿与 CO₂ 流体的地球化学作用,以及温度、压力、岩矿类型等地质环境的变化对天然微纳岩矿捕获和储存 CO₂ 能力的影响。确定 CO₂ 与地下介质中天然微纳结构岩石矿物的相互作用机理及影响 CO₂ 地质储存效率的因素,在此基础上优化 CO₂ 地质储存性能,提高 CO₂ 地质储存系统长期服役的安全性和可靠性。

通过 CO₂ 地质储存研究,寻找制备经济高效天然微纳岩矿用于捕获、储存和转化 CO₂。在弄清微纳尺度的天然岩矿与 CO₂ 流体之间的物理化学作用机理的基础上,利用天然微纳岩矿材料或人工加工/改造天然矿物材料,选取/制备具有能储存和转化 CO₂ 的天然微纳岩矿材料,为 CO₂ 减排提供经济、高效和安全的材料和方法;同时微纳尺度的天然岩矿储存转化 CO₂ 的机理可以为 CO₂ 地质储存提供理论指导,推动 CO₂ 减排理论和技术的发展。

References

- Albritton, D. L., Meira Filho, L. G., Cubasch, U., et al., 2001. Climate change 2001: the scientific basis, contributions of working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press, UK.
- Bachu, S., 2002. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space. *Energy Conversion and Management*, 43 (1): 87—102. doi:10.1016/S0196-8904(01)00009-7
- Bachu, S., Gunter, W. D., Perkins, E. H., 1996. Carbon dioxide disposal. In: Hitchon, B., ed., *Aquifer disposal of carbon dioxide: hydrodynamic and mineral trapping—proof on concept*. Geosciences Publishing Ltd, Sherwood Park, Alberta, Canada.
- Baker, J. C., Bai, G. P., Hamilton, P. J., et al., 1995. Continental scale magmatic carbon dioxide seepage recorded by dawsonite in the Bowen-Gunnedah-Sydney basin system, eastern Australia. *Journal of Sediment Research*, 65(3): 522—530. doi:10.1306/D4268117-2B26-11D7-8648000102C1865D
- Blunt, M., Fayers, F. J., Orr Jr, F. M., 1993. Carbon dioxide in enhanced oil-recovery. *Energy Conversion and Management*, 34(9-11): 1197—1204. doi:10.1016/0196-8904(93)90069-M
- Bruant, R. G. Jr., Guswa, A. J., Celia, M. A., et al., 2002. Safe storage of CO₂ in deep saline aquifers. *Environmental Science and Technology*, 36(11): 240—245.
- Celia, M. A., 2002. How hydrogeology can save the world. *Ground Water*, 40(2): 113. doi:10.1111/j.1745-6584.2002.tb02495.x
- Chesworth, W., 1971. Laboratory synthesis of dawsonite and its natural occurrences. *National Physical Science*, 231: 40—41. doi:10.1038/physci231040a0
- Chiquet, P., Daridon, J. L., Broseta, D., et al., 2007. CO₂/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO₂ geological storage. *Energy Conversion and Management*, 48(3): 736—744. doi:10.1016/j.enconman.2006.09.011
- Chudaev, O. V., Schartzev, S. L., Chudaeva, V. A., et al., 2003. Hydrogeology and water chemistry of folded areas in the Siberia and the Far East. Vladivostok: Dalnauka.
- Davison, J., Freund, P., Smith, A., 2001. Putting carbon back in the ground. IEA greenhouse gas R & D programme, Cheltenham, United Kingdom.
- Falkowski, P., Scholes, R. J., Boyle, E., et al., 2000. The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system. *Science*, 290(5490): 291—296. doi:10.1126/science.290.5490.291
- Gale, J., 2004. Geological storage of CO₂: what do we know, where are the gaps and what more needs to be done? *Energy*, 29(9-10): 1329—1338. doi:10.1016/j.energy.2004.03.068
- Gao, Y. Q., Liu, L., 2007. Basic characteristics of dawsonite-bearing sandstone and its geologic significance. *Geological Review*, 53(1): 104—110 (in Chinese with English abstract).
- Gentzis, T., 2000. Subsurface sequestration of carbon dioxide—an overview from an Alberta (Canada) perspective. *International Journal of Coal Geology*, 43(1-4): 287—305. doi:10.1016/S0166-5162(99)00064-6
- Gherardi, F., Xu, T. F., Pruess, K., 2007. Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO₂ storage in a depleted gas reservoir.

- Chemical Geology*, 244(1–2): 103–129. doi: 10. 1016/j. chemgeo. 2007. 06. 009
- Goldberg, P., Chen, Z. Y., O'Connor, W., et al., 2001. CO₂ mineral sequestration studies in US. *Journal of Energy and Environmental Research*, 1(1): 117–126.
- Grimston, M. C., Karakoussis, V., Fouquet, R., et al., 2001. The European and global potential of carbon dioxide sequestration in tackling climate change. *Climate Policy*, 1(2): 155–171. doi: 10. 1016/S1469–3062(01)00002–X
- Gu, L. B., Li, Z. P., Hou, X. L., 2008. Existing state about geological storage of carbon dioxide. *Geological Science and Technology Information*, 27(4): 80–84 (in Chinese with English abstract).
- Hendriks, C. A., Blok, K., 1993. Underground storage of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 34(9–11): 949–957. doi: 10. 1016/0196–8904(93)90041–8
- Hendriks, C. A., Blok, K., 1995. Underground storage of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 36(6–9): 539–542. doi: 10. 1016/0196–8904(95)00062–1
- Hitchon, B., 1996. Aquifer disposal of carbon dioxide: hydrodynamic and mineral trapping—proof of concept. Geoscience Publishing Ltd., Sherwood Park, Alberta.
- Holloway, S., 1997. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 38 (Suppl.): 193–198. doi: 10. 1016/S0196–8904(96)00268–3
- Holloway, S., 2005. Underground sequestration of carbon dioxide—a viable greenhouse gas mitigation option. *Energy*, 30(11–12): 2318–2333. doi: 10. 1016/j. energy. 2003. 10. 023
- Huggins, C. W., Green, T. E., Turner, T. L., 1973. Evaluation of methods for determining nahcolite and dawsonite in oil shales. Report of investigations (United States, Bureau of Mines), 25.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2005. Special report on carbon dioxide capture and storage. <http://www.ipcc.ch>.
- Juanes, R., Spiteri, E. J., Orr Jr, F. M., et al., 2006. Impact of relative permeability hysteresis on geological CO₂ storage. *Water Resources Research*, 42, W12418. doi: 10. 1029/2005WR004806
- Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., Snow, M. G., 2003. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry*, 18(7): 1065–1080. doi: 10. 1016/S0883–2927(02)00239–1
- Kaszuba, J. P., Williams, L. L., Janecky, D. R., et al., 2006. Immiscible CO₂-H₂O fluids in the shallow crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(10), Q100003. doi: 10. 1029/2005GC001107
- Ketzer, J. M., Carpentier, B., Le Gallo, Y., et al., 2005. Geological sequestration of CO₂ in mature hydrocarbon fields. Basin and reservoir numerical modeling of the forties field, North Sea. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*, 60(2): 259–273. doi: 10. 2516/ogst:2005016
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Hovorka, S. D., et al., 2009. Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. *Applied Geochemistry*, 24(6): 1106–1112. doi: 10. 1016/j. apgechem. 2009. 02. 010
- Li, X. C., Liu, Y. F., Bai, B., et al., 2006. Ranking and screening of CO₂ saline aquifer storage zones in China. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 25(5): 963–968 (in Chinese with English abstract).
- Liu, L. H., Suto, Y., Bignall, G., et al., 2003. CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems. *Energy Conversion and Management*, 44(9): 1399–1410. doi: 10. 1016/S0196–8904(02)00160–7
- Liu, Y. F., Li, X. C., Bai, B., 2005. Preliminary estimation of CO₂ storage capacity of coalbeds in China. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 24(16): 2947–2952 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y. F., Li, X. C., Fang, Z. M., et al., 2006. Preliminary estimation of CO₂ storage capacity in gas fields in China. *Rock and Soil Mechanics*, 27(12): 2277–2281 (in Chinese with English abstract).
- Mao, X. M., Wang, Y. X., Chudaev, O. V., et al., 2009. Geochemical evidences of gas sources of CO₂-rich cold springs from Wudalianchi, northeastern China. *Journal of Earth Science*, 20(6): 959–970. doi: 10. 1007/s12583–009–0081–5
- Pruess, K., Spycher, N., 2007. ECO₂N—a fluid property module for the TOUGH2 code for studies of CO₂ storage in saline aquifers. *Energy Conversion and Management*, 48(6): 1761–1767. doi: 10. 1016/j. enconman. 2007. 01. 016
- Sun, S., 2006. Geological problems of CO₂ underground storage and its significance on mitigation climate change. *China Basic Science*, 3: 17–22 (in Chinese with English abstract).
- Tokunaga, T. K., Wan, J. M., 1997. Water film flow along fracture surfaces of porous rock. *Water Resources Research*, 33(6): 1287–1295. doi: 10. 1029/97WR00473

- Tokunaga, T. K., Wan, J. M., 2001. Approximate boundaries between different flow regimes in fractured rocks. *Water Resources Research*, 37(8), 2103—2111. doi: 10.1029/2001WR000245
- U. S. Department of Energy, 1999. Carbon sequestration research and development. *National Technical Information*, 1: 1—24.
- Wigley, T. M. L., Richels, R., Edmonds, J. A., 1996. Economic and environmental choices in the stabilization of atmospheric CO₂ concentrations. *Nature*, 379: 240—243. doi: 10.1038/379240a0
- Xu, T. F., Apps, J. A., Pruess, K., 2004. Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied Geochemistry*, 19(6): 917—936. doi: 10.1016/j.apgeochem.2003.11.003
- Xu, T. F., Apps, J. A., Pruess, K., 2005. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system. *Chemical Geology*, 217(3—4): 295—318. doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.12.015
- Zerai, B., Saylor, B. Z., Matisoff, G., 2006. Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. *Applied Geochemistry*, 21(2): 223—240. doi: 10.1016/j.apgeochem.2005.11.002
- Zhang, H. T., Wen, D. G., Li, Y. L., et al., 2005. Conditions for CO₂ geological sequestration in China and some suggestions. *Regional Geology of China*, 24(12): 1107—1110 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. F., Wen, Z. Y., Gu, Z. H., et al., 2004. Hydrothermal synthesis and thermodynamic analysis of dawsonite-type compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(3): 849—855. doi: 10.1016/j.jssc.2003.09.019

附中文参考文献

- 高玉巧, 刘立, 2007. 含片钠铝石砂岩的基本特征及地质意义. *地质论评*, 53(1): 104—110.
- 谷丽冰, 李治平, 侯秀林, 2008. 二氧化碳地质埋存研究进展. *地质科技情报*, 27(4): 80—84.
- 李小春, 刘延锋, 白冰, 等, 2006. 中国深部咸水含水层 CO₂ 储存优先区域选择. *岩石力学与工程学报*, 25(5): 963—968.
- 刘延锋, 李小春, 白冰, 2005. 中国 CO₂ 煤层储存容量初步评价. *岩石力学与工程学报*, 24(16): 2947—2952.
- 刘延锋, 李小春, 方志明, 等, 2006. 中国天然气田 CO₂ 储存容量初步评估. *岩土力学*, 27(12): 2277—2281.
- 孙枢, 2006. CO₂ 地下封存的地质学问题及其对减缓气候变化的意义. *中国基础科学*, 3: 17—22.
- 张洪涛, 文冬光, 李义连, 等, 2005. 中国 CO₂ 地质埋存条件分析及有关建议. *地质通报*, 24(12): 1107—1110.