

·环境矿物学·

温室气体 CO₂ 与钠长石相互作用实验研究

郭晓静, 曲希玉, 程慧慧, 姜伟, 肖洪

(中国石油大学 地球科学与技术学院, 山东 青岛 266555)

摘要: 为寻求减缓全球变暖的途径, 利用高压釜, 开展不同温度下(75、100、125、150 和 175℃) CO₂ 与钠长石的水热实验研究, 以探讨 CO₂ 在长石砂岩中地质封存的可能性。结果表明, 随着温度的升高, 钠长石溶蚀强度逐渐增强, 在 150℃ 左右开始有菱镁矿、菱铁矿等碳酸盐矿物生成, 175℃ 新矿物生成量增加, 这表明 CO₂ 能够以碳酸盐矿物的形式在含钠长石的长石砂岩中以矿物的形式被“固定”, 其被“固定”的温度在 150℃ 左右。

关键词: 温室气体, 钠长石, 地下贮存, 矿物捕获

中图分类号: P578.968; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)05-0980-09

Experimental research on the possibility of geological storage of greenhouse gas-CO₂ in albite

GUO Xiao-jing, QU Xi-yu, CHENG Hui-hui, JIANG Wei and XIAO Hong

(College of Earth Sciences and Technology, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: Based on the study of hydrothermal experiment on the interaction between the albite and CO₂ fluids at different temperatures (75, 100, 125, 150 and 175℃) by the FYX-1 microautoclave, the authors investigated the possibility of geological storage of CO₂ which can considerably help slow global warming. The results suggest that the corrosion intensity of albite is gradually enhanced as the temperature increases. Magnesite, siderite and other carbonates begin to generate at about 150℃, and the content is apparently increased at 175℃. The result indicates that the CO₂ can be captured in the mineral in the form of carbonate, and the temperature for the capturing is around 150℃.

Key words: CO₂ fluids; albite; CO₂ underground storage; mineral capture

温室气体 CO₂ 的地质埋存是减缓全球气候变暖的主要途径(Hitchon, 1996; Zerai *et al.*, 2006), CO₂ 注入地下后, 可通过构造圈闭捕获、水动力捕获、溶解捕获和矿物捕获等方式进行存储(Xu *et al.*, 2006)。地质研究发现, CO₂ 地质封存的场所包括深部盐水层、枯竭油气藏和深部不可采煤层(Bachu, 2002; 江怀友等, 2008; 谷丽冰等, 2008),

其中将 CO₂ 封存到废弃油气藏是最为经济、实用的手段, 其原因为: ① 油气藏本身具有良好的封闭性, 泄露风险小(沈平等, 2006)。② CO₂ 注入油气藏提高采收率与 CO₂ 地质埋存相结合(江怀友等, 2007)的技术思路, 是实现温室气体减排的现实选择(俞保财等, 2011)。目前已发现的油气藏储层岩石类型主要是砂岩(Bachu *et al.*, 1994), 且国内外关于 CO₂

收稿日期: 2013-07-19; 修订日期: 2014-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41372133); 高等学校博士学科点专项科研基金(20090061120043); 中央高校基本科研业务费专项资金(12CX04004A); 大学生创新性实验计划(201210425003)

作者简介: 郭晓静(1990-), 女, 本科生, 主要从事流体-岩石相互作用研究, E-mail: xiaojingguo2012@163.com; 通讯作者: 曲希玉(1977-), 男, 博士, 副教授, 主要从事流体-岩石相互作用、储层及沉积方面的研究, E-mail: quxiyu@upc.edu.cn。

矿物捕获的研究主要集中于砂岩的矿物捕获能力上 (Bachu *et al.*, 1994; Bachu, 2002; Zerai *et al.*, 2006)。选择砂岩储层作为主要的 CO₂ 地质埋存场所的优势有: ① 砂岩储层是分布最广的储集层类型之一。② 砂岩中的金属元素含量较高, 可提供矿物捕获过程中所需的金属离子。③ 砂岩中的金属离子易于析出。地质事实表明, 砂岩中的长石和岩屑等都极易溶解, 形成次生孔隙的同时, 提供生成碳酸盐矿物所需金属离子, 实现 CO₂ 的永久封存 (Gunter *et al.*, 1997; Baehu *et al.*, 2007; Hermanrud *et al.*, 2009)。砂岩储层的主要岩石类型为长石砂岩和岩屑长石砂岩 (曲希玉等, 2008), 且砂岩中的 Al、Na、Ca 等元素主要赋存在长石矿物中, 因此, 研究长石与 CO₂ 的相互作用对探究 CO₂ 地质埋存具有重要意义。

朱焕来等 (2011) 曾研究不同温度下 CO₂ 流体与长石的水热实验, 但实验温度过于宽泛, 与实际地层温度相差较大。本文选取钠长石在 75~175℃ 温度区间进行 CO₂ 流体-钠长石相互作用水热实验, 研究 CO₂ 流体对钠长石的改造, 探讨在不同温度下含钠长石的长石砂岩对 CO₂ 地下贮存的贡献。

1 实验研究

1.1 实验仪器

实验所用仪器的型号及各项指标均与文献 (曲希玉等, 2007) 一致。对反应前后的样品及剩余溶液进行了扫描电镜、X 射线衍射、能谱及化学成分等分析。反应前后样品的表面形貌特征在中国海洋局第一研究所用 Quanta-200 型扫描电子显微镜观察, 并利用能谱仪测定主要化学成分并确定矿物类型; 样品的化学成分用 PW1404/10 型 X 射线荧光光谱仪测定; 反应后剩余溶液的化学成分用 96-750 型 ICP-AES、Cary-50 型紫外分光光度计测定。

1.2 实验材料

实验材料包括钠长石样品、干冰和蒸馏水。钠长石样品采自山东省莱阳市, 矿物组成有钠长石、钾长石, 以钠长石为主 (表 1), 可能含有少量的粘土矿物, 结合扫描电镜照片确定杂质为伊、蒙混层的粘土矿物 (图 1)。对钠长石样品进行背散射观察 (BSE) (图 2), 图像中颜色呈暗灰色者为钠长石, 亮灰色者为钾长石, 钠长石含量约为 87%, 钾长石约为 13%。

表 1 钠长石样品能谱数据表
Table 1 Data of energy spectrum of albite

$w_B/\%$				$x_B/\%$			
Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
21.62	67.15	0.42	10.81	14.05	74.09	0.30	11.56
21.29	64.08	11.95	2.68	14.44	73.79	8.78	2.99
21.42	66.02	0.27	12.29	13.91	72.77	0.19	13.13
22.19	66.60	0.48	10.74	14.46	73.68	0.34	11.52
21.11	68.86	0.34	9.68	13.68	75.75	0.24	10.33
21.36	66.21	0.50	11.93	13.88	73.01	0.35	12.75
21.57	64.55	0.46	13.42	14.04	71.28	0.32	14.37
25.38	51.38	18.67	4.58	18.09	62.14	14.40	5.37
21.01	66.14	0.70	12.15	13.64	72.88	0.49	12.98
20.11	63.99	14.90	1.00	13.73	74.14	11.01	1.13
38.04	52.56	8.19	1.20	27.55	64.59	6.42	1.44
21.62	66.25	0.27	11.86	14.05	73.08	0.19	12.68
23.61	64.14	0.62	11.63	15.51	71.48	0.44	12.57
37.49	54.95	5.56	2.00	26.77	66.58	4.30	2.35
25.46	61.65	0.95	11.03	16.93	69.55	0.69	12.06
24.78	61.43	0.43	12.27	16.32	68.64	0.31	13.29
40.36	48.61	8.27	0.75	29.55	60.41	6.56	0.91
22.59	64.17	0.41	11.88	14.77	71.20	0.29	12.78
44.20	46.18	6.04	0.50	33.17	58.80	4.91	0.62
32.14	55.65	0.39	10.58	21.83	64.15	0.28	11.82
29.24	58.99	0.40	10.77	19.66	67.32	0.29	11.91
35.85	54.03	0.44	9.00	24.94	63.78	0.33	10.30

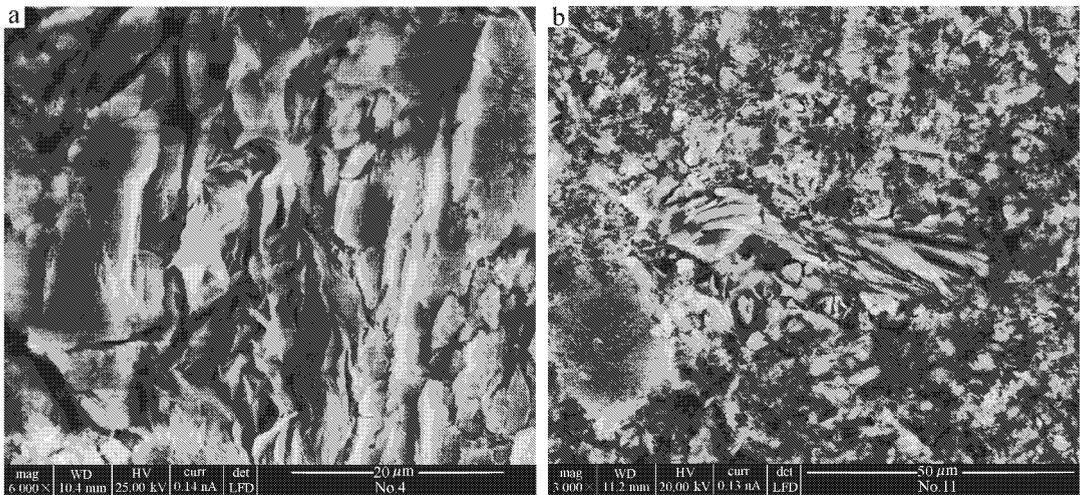


图 1 粘土矿物的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM microphotographs of clay minerals

a—样品原岩; b—175°C 下样品

a—original sample rock; b—clay minerals at 175°C

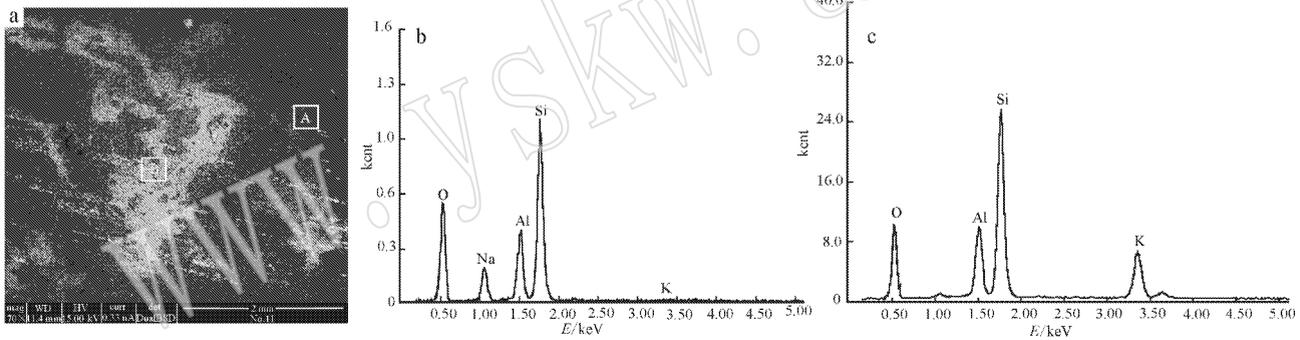


图 2 钠长石 BSE 照片及 A、B 区域能谱图

Fig. 2 BSE of albite and energy spectrum diagram of area A and B

a—钠长石 BSE 图像; b—a 中 A 处能谱图; c—a 中 B 处能谱图

a—BSE of albite; b—energy spectrum diagram of area A in picture a; c—energy spectrum diagram of area B in picture a

据能谱数据分析,样品中的主要矿物为钠长石,且含有少量钾长石,钠长石中 Na_2O 的含量(质量分数,下同)为 9.68%~13.42%, K_2O 的含量为 0.27%~0.95%,钾长石中 Na_2O 的含量为 0.5%~4.58%, K_2O 的含量为 5.56%~18.67%。SEM 能谱的束斑一般是微米级的,并且打点只能测试长石表面矿物成分,因为粘土矿物含量少,点的选取数量也不够多,所以未测出 Mg^{2+} 的存在。实验中用干冰代替 CO_2 气体进行反应,用量为 81 g,能够保证 CO_2 气体在反应过程中是过量的(Liu Lihui *et al.*, 2003)。经空白实验分析发现,干冰中含有少量离子杂质,并

且 Mg^{2+} 较其他阳离子浓度高。蒸馏水的用量为 500 mL。

1.3 实验步骤

首先将 500 mL 蒸馏水放入反应高压釜中,然后将钠长石样品及干冰放入釜内吊篮中并且迅速密封,分别在 75、100、125、150、175°C 条件下恒温反应 72 h。反应结束后,待釜内温度降至室温后,将反应后的样品取出,反复用蒸馏水冲洗干净,并烘干称重,之后进行扫描电镜观察和 X 射线衍射分析;反应液用一次性针管取出装入密封性良好且无污染的塑料瓶中,以备化学成分分析。

2 结果与讨论

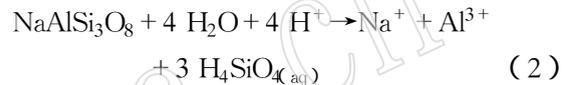
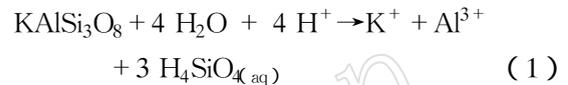
2.1 钠长石的溶蚀

CO₂ 流体与钠长石反应前后样品的扫描电镜表面形貌(图 3)观察结果显示,反应前钠长石基本未见溶蚀现象(图 3a);100℃ 时样品表面局部见微弱溶蚀(图 3b);150℃ 时可见沿解理方向发生溶蚀(图 3c),溶蚀强度较低温明显变强;175℃ 时发生强烈溶蚀,样品表面见许多“麻点状”溶蚀坑,局部溶出深坑(图 3d)。这说明,实验过程中随着温度的升高,钠长石样品的溶蚀强度逐渐加大。

矿物与水接触时发生的溶解反应分为全等溶解和非全等溶解(蔡进功等,2002)。长石的溶解反应为非全等溶解,在成岩变化中称溶蚀作用(李汉国等,2005),长石在溶解过程中,一部分离子被溶解

进入溶液,另一部分组分转变成新的矿物。实验样品钠长石在酸性介质下发生的非全等溶解,即为长石溶蚀作用。长石溶蚀的影响因素包括温度、压力、矿物自身的组分及结构、溶液的组分和 pH 值等,其中 pH 值是影响长石溶蚀最重要的影响因素(Hellmann, 1994; Blake *et al.*, 1996; Gout *et al.*, 1997; 黄福堂等, 1998)。

实验过程中,CO₂ 溶于水首先形成碳酸,然后碳酸快速分解形成重碳酸盐离子,增加的酸度使长石发生溶蚀,本次实验中主要发生如下反应(罗孝俊等,2001):



在 75~175℃ 温度区间内,钠长石与 CO₂ 流体

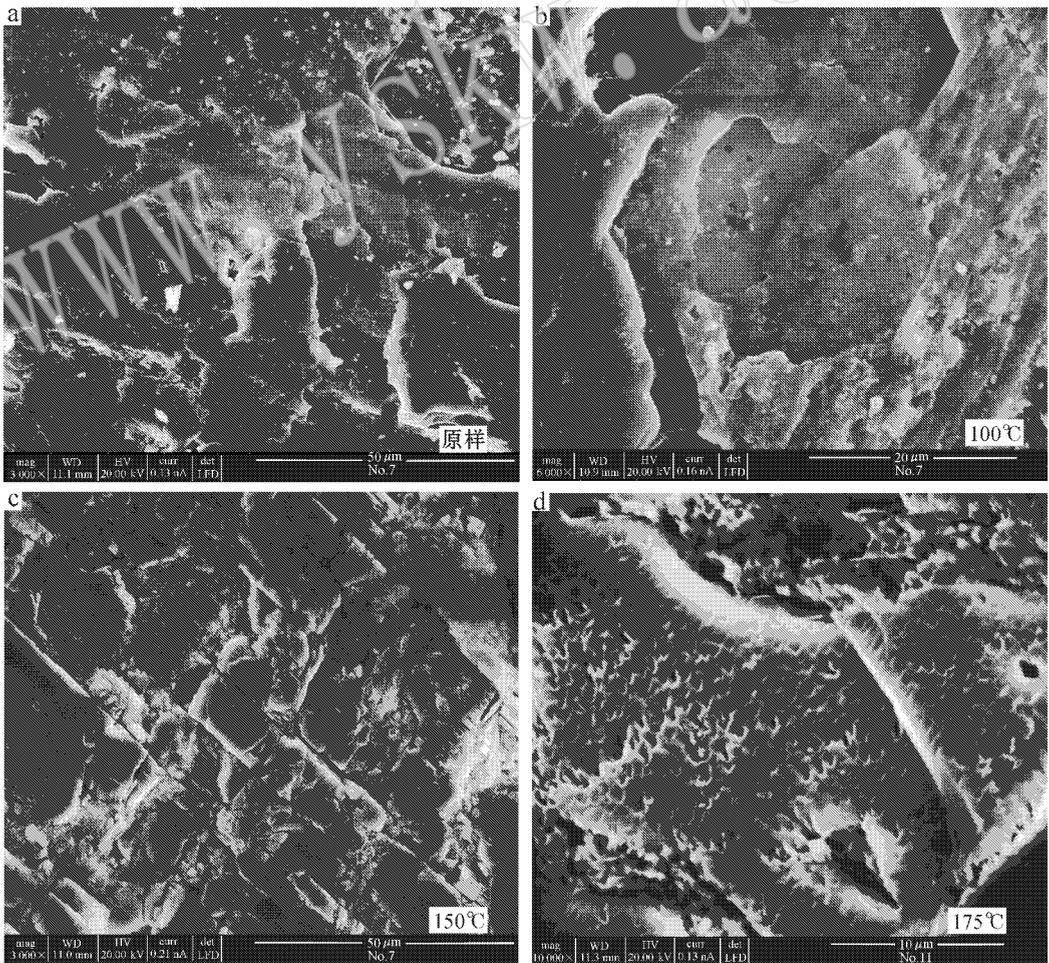


图 3 钠长石矿物溶蚀反应前后的电镜照片

Fig. 3 SEM microphotographs of erosion and dissolution after reaction

反应后溶液的 pH 值变化较小,变化区间为 5.18~5.75,反应环境始终处于弱酸性(图 4),主要发生(1)(2)式的化学反应,铝主要以 Al^{3+} 形式存在,为片钠铝石等新矿物的生成提供物质来源。

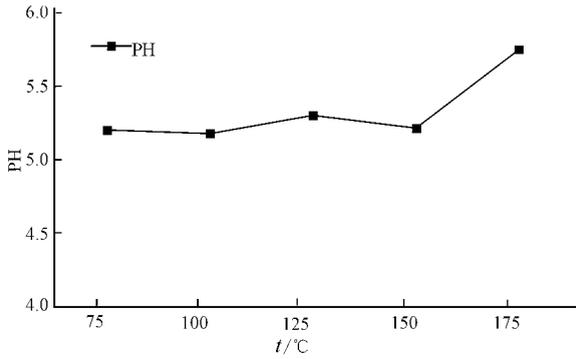


图 4 不同温度下钠长石反应液 pH 值变化

Fig. 4 Variation in pH value between the residual solution at experimental temperature

2.2 反应后溶液中离子浓度变化

2.2.1 阳离子浓度变化

实验过程中,钠长石样品的溶蚀程度随温度的升高而逐渐增强,不仅体现在微观形貌上,还体现在 Na^+ 质量浓度随温度升高而增大的趋势上。 Na^+ 质量浓度由 75°C 的 3.269 mg/L 升高至 175°C 的 4.305 mg/L (图 5) 而在 125°C 时为 4.178 mg/L, 较 150°C 的 3.68 mg/L 偏高。

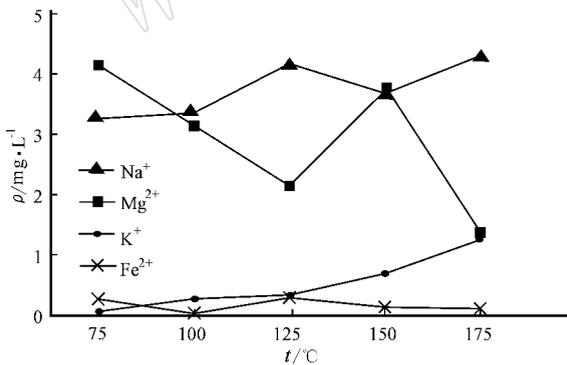


图 5 不同温度下钠长石反应液中阳离子浓度变化

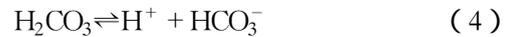
Fig. 5 Major cation element concentrations at different experimental temperatures in residual solution

CO_2 流体与钠长石反应液中 K^+ 离子浓度远远小于 Na^+ 离子浓度,与样品中钾长石含量远远小于钠长石有关。随着温度升高, Na^+ 、 K^+ 质量浓度逐渐增高,说明随温度升高长石样品溶蚀速率加快、溶蚀强度增加;反应溶液中有较高浓度的 Mg^{2+} , Mg^{2+}

质量浓度在 75°C 至 100°C 区间浓度高于 Na^+ , 推测与样品中少量粘土矿物的水敏性有关,在 75°C 至 125°C 由 4.154 mg/L 降为 2.146 mg/L,可能存在实验误差,或者与所含粘土矿物杂质的性质有关;在 125~150°C 区间,随着温度升高, Mg^{2+} 大量溶出,质量浓度升高;在 150~175°C 之间, Mg^{2+} 质量浓度再度降低,推测可能是由于含镁矿物的生成所致; CO_2 流体与钠长石反应液中 Fe^{2+} 质量浓度保持相对较低的数值,变化小,总体呈现降低趋势,推测在反应过程中随温度升高可能有含铁矿物生成。

2.2.2 阴离子浓度变化

在 CO_2 流体与钠长石样品反应过程中, HCO_3^- 质量浓度由 75°C 的 18.91 mg/L 变为 100°C 的 19.66 mg/L 和 125°C 时的 19.67 mg/L,至 150°C 为 21.18 mg/L,到 175°C 时为 48.87 mg/L,总体随温度升高逐渐增大(图 6)。 HCO_3^- 质量浓度在 75~150°C 之间变化很小,呈现微弱增大的趋势,说明溶液中参加反应的离子的消耗与溶解基本达到动态平衡;而在 150°C 升高到 175°C 的过程中, HCO_3^- 浓度快速升高,其原因可能是由于温度升高对 CO_2 的溶解量影响较小,溶解量基本保持不变,而钠长石样品的溶蚀强度增加, H^+ 的消耗量增加,结合 CO_2 溶解的化学平衡方程式(Ortoleva *et al.*, 1998):



随着溶蚀作用的进行, H^+ 被消耗,逐渐减少,化学平衡反应向右进行,导致反应液的 HCO_3^- 浓度增大。

2.2.3 样品质量及总矿化度变化

反应前后样品质量损失量随着温度升高逐渐增

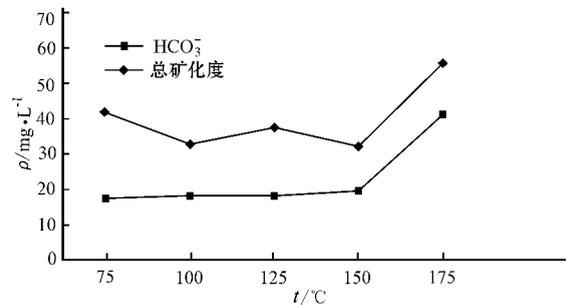


图 6 不同温度下反应液中碳酸氢根离子浓度及反应液总矿化度变化图

Fig. 6 Major anion elements and variation in total ion concentration at different experimental temperatures in residual solution

加(表2),说明钠长石样品的溶蚀强度随着温度的升高而逐渐增大。理论上反应液的总矿化度应逐渐增大,但得到的测试数据在局部出现波动,与理论略有差别(图6)。随温度升高,钠长石与 CO₂ 流体反应后溶液的总矿化度随温度的升高呈现增大的趋势,主要受质量浓度较大的 Mg²⁺ 和 Na⁺ 的控制。在 100℃ 及 150℃ 时总矿化度有降低趋势,分析可能与实验误差、粘土矿物性质引起的 Mg²⁺ 浓度降低等多方面的因素有关;150~175℃ 总矿化度显著增高,在此温度区间内,质量损失量增加,Na⁺ 及 K⁺ 浓度增加,而 Mg²⁺ 和 Fe²⁺ 浓度降低,分析原因为随着温度的升高,反应进程加快,溶蚀程度加大,虽有新矿物生成,但 Mg²⁺、Fe²⁺ 的沉淀速率小于 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 及 Fe²⁺ 等各类离子的溶解速率,离子总质量浓度增加量大于减少量,因此总矿化度增加。

表2 钠长石样品反应前后质量变化

Table 2 Loss of sample mass at different experimental temperatures

温度/g	反应前质量/g	反应后质量/g	损失量/g
75	2.29	2.27	0.02
100	1.82	1.78	0.04
125	1.92	1.84	0.08
150	1.47	1.36	0.11
175	1.93	1.80	0.13

2.3 样品表面新矿物的沉淀、析出

2.3.1 菱铁矿

在阳离子质量浓度变化图中(图5),可观察到 Fe²⁺ 浓度在 150℃ 和 175℃ 下有降低的趋势,结合能谱分析和 X 衍射数据,推断在 150℃ 和 175℃ 下样品表面有含铁矿物的出现(表3)。通过扫描电镜观察,发现在 150、175℃ 下钠长石样品表面有新矿物析出,

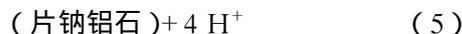
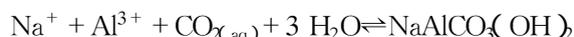
能谱分析其元素组成为 O、Fe,结合 X 射线衍射曲线(图7)分析发现,在衍射角为 32° 左右发现有菱铁矿等碳酸盐矿物生成,在 150℃ 下,菱铁矿生成量较少,在 175℃ 下,生成量增加。而在 125℃ 及以下,扫描电镜及 X 衍射均未观察到菱铁矿的出现,其可能的原因是没有达到菱铁矿的形成温度,结合 Worden (2006) 关于菱铁矿可能形成温度在 100~200℃ 的论述,推断菱铁矿的形成温度在 150℃ 左右。

2.3.2 菱镁矿

根据阳离子质量浓度变化图分析镁离子质量浓度在 150~175℃ 区间范围内显著降低,推测可能有含镁矿物的生成。结合能谱数据分析,在 150、175℃ 有含镁矿物出现(表3)。通过扫描电镜观察,发现 CO₂ 流体与钠长石在 150、175℃ 的反应中,样品表面有新矿物析出,能谱分析其组成元素为 O、C、Mg,结合 X 射线衍射曲线(图7)判断,在衍射角为 32° 左右生成新矿物为菱镁矿。观察发现 150℃ 时菱镁矿生成量很少,175℃ 时生成量增加。

2.3.3 片钠铝石

片钠铝石是 CO₂ 运移、聚集或逸散的示踪矿物,也是 CO₂ 地下贮存的固碳矿物,它对解决温室气体地下贮存具有重要意义,片钠铝石的 2θ 角位于 15.50°、26.50° 和 32.00° 附近(曲希玉等,2013)。X 射线衍射分析结果显示,在 32° 左右出现新生矿物的峰值。根据反应方程式



可知,样品可以提供反应所需的 Na、Al、O、H 等元素,而 CO₂ 可以提供 C、O 元素,因此片钠铝石的生成有丰富的物质来源。此外,根据方程式(1)、(2)中元素比例对 150℃ 及 175℃ 的能谱数据进行计

表3 不同温度下钠长石表面析出矿物能谱数据

Table 3 Data of energy spectrum of products from surface potassium at different experimental temperatures

	$w_B/\%$						$x_B/\%$					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃
150℃	25.46	61.65	0.95	11.03	0.31	0.60	16.93	69.55	0.69	12.06	0.52	0.25
	24.78	61.43	0.43	12.27	0.79	0.30	16.32	68.64	0.31	13.29	1.31	0.13
	40.36	48.61	8.27	0.75	1.18	0.83	29.55	60.41	6.56	0.91	2.18	0.39
	22.59	64.17	0.41	11.88	0.46	0.48	14.77	71.20	0.29	12.78	0.76	0.20
175℃	44.20	46.18	6.04	0.50	0.73	2.34	33.17	58.80	4.91	0.62	1.38	1.12
	32.14	55.65	0.39	10.58	1.06	0.17	21.83	64.15	0.28	11.82	1.83	0.08
	29.24	58.99	0.40	10.77	0.44	0.16	19.66	67.32	0.29	11.91	0.75	0.07
	35.85	54.03	0.44	9.00	0.26	0.42	24.94	63.78	0.33	10.30	0.46	0.19

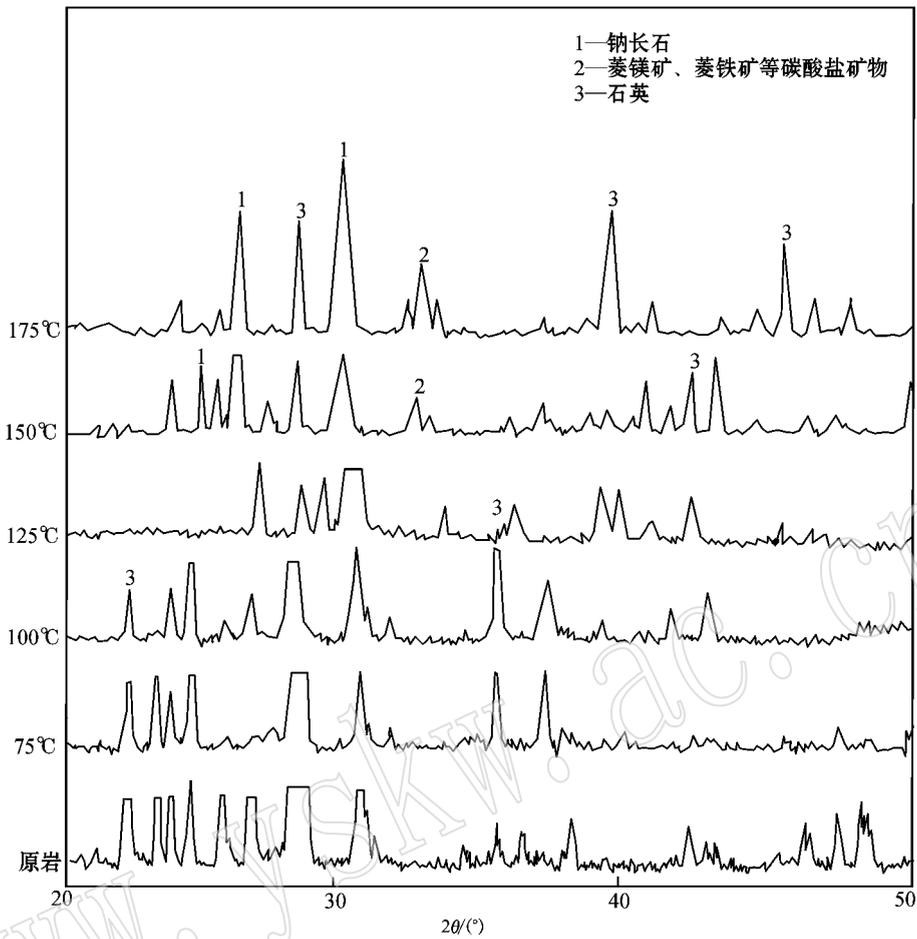


图7 反应前和反应后 X 射线衍射谱图

Fig. 7 X-ray diffraction spectra before and after reaction

算,发现 Al、O 元素的含量偏高。根据以上依据推断可能有片钠铝石生成,但因生成量很少而未被检测到。

刘娜(2011)地球化学数值模拟结果显示,CO₂注入后溶解的主要矿物为斜长石、钾长石与绿泥石;沉淀的自生矿物为片钠铝石、铁白云石、方解石、菱镁矿。模拟至10 000年,CO₂注入点附近的砂岩孔隙度由原来的10%降至5%,主要原因是新生成矿物的沉淀,其中片钠铝石、铁白云石和方解石的含量分别由原来的0%、0.81%和0.9%变为10 000年后的7.7%、4.6%和4.89%,数值模拟与地质实例在地层水pH值的变化、溶解和沉淀的矿物类型、新生成碳酸盐矿物的含量等方面均有较好的可比性。因此,CO₂与钠长石相互作用一定有片钠铝石的生成。

通过钠长石在不同温度下反应的X射线衍射图谱对比分析,结合扫描电镜及能谱分析发现,在75~150℃时,样品表面基本没有碳酸盐矿物生成;在

150℃时,可以检测到碳酸盐矿物出现,但含量较少;在175℃时,检测到碳酸盐矿物的含量较150℃增多。

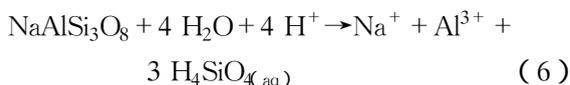
2.4 CO₂在钠长石中贮存可能性探讨

“活性气体”CO₂矿物捕获的实质(刘娜,2011)是:CO₂溶于水形成酸性流体使储集层中的长石等可溶性矿物发生溶解;与此同时,矿物溶解提供固定CO₂所需的阳离子。CO₂溶于水所产生的碳酸根、碳酸氢根与阳离子结合,形成菱镁矿、菱铁矿、片钠铝石和铁白云石等碳酸盐矿物,从而实现CO₂被地下矿物捕获的永久性贮存。

温室气体CO₂最稳定的方式是将其注入地下,使其以方解石、菱铁矿、菱镁矿、片钠铝石等矿物的形式存在(董林森等,2010),且研究发现片钠铝石等碳酸盐矿物在地层水或CO₂二次注入的条件下是稳定存在的(曲希玉等,2007),在CO₂流体与长石的水热实验中发现,在200℃及300℃下有菱铁矿及水铝矿生成(朱焕来等,2011),从而可以实现CO₂

的矿物固定。以上研究发现均为 CO₂ 的矿物捕获和地下稳定永久贮存提供了保障。

结合已有研究资料,在钠长石与 CO₂ 流体相互作用的实验中,观察发现反应之前钠长石表面无溶蚀现象,温度由 100℃ 升至 175℃ 过程中钠长石表面可见微弱溶蚀现象、沿解理溶蚀、强烈溶蚀等现象,可见溶蚀强度随着温度的升高增大。在 150℃ 和 175℃ 下,通过扫描电镜及 X 射线衍射分析确定样品表面有对 CO₂ 固定有意义的碳酸盐矿物——菱镁矿、菱铁矿、片钠铝石等碳酸盐矿物生成,推断其形成温度在 150℃ 左右。碳酸盐矿物的生成表明 CO₂ 流体在使长石类矿物发生溶蚀的同时,能够以形成碳酸盐矿物的形式被“固定”。当 C 元素完全被固定于碳酸盐沉淀中时,在理想条件下根据反应方程式:



及(3)(4)计算长石的捕获能力,发现 $n(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8) : n(\text{CO}_2) = 1 : 2$, 即 1 mol 长石可以与 2 mol CO₂ 反应,因此 1 kg 长石在完全反应的情况下可以捕获约为 0.336 kg 的 CO₂ 气体。

3 结论

(1) 在钠长石与 CO₂ 流体反应过程中,随着温度升高,钠长石样品的溶蚀、溶解的速率增加,且强度逐渐增大。

(2) 反应过程中,150℃ 开始有碳酸盐矿物生成,而且随温度增高含量增加,在 175℃ 可见更多的碳酸盐矿物,推测生成的碳酸盐矿物有菱镁矿、菱铁矿,可能有片钠铝石。

(3) 实验结果表明,CO₂ 在使长石类矿物发生溶蚀的同时,能够以碳酸盐矿物的形式被“固定”在储层中,且在储层中开始被“固定”的温度为 150℃ 左右。这些事实说明 CO₂ 具有在含钠长石的砂岩或者火山岩储层中贮存的可能性。根据方程式推算在理想条件下 1 kg 的长石可以捕获约为 0.336 kg 的 CO₂ 气体。

References

Bachu S. 2002. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: roadmap for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space[J]. *Energy Conversion*

and Management, 43: 87~102.

Bachu S, Bonijoly D, Bradshaw J, et al. 2007. CO₂ storage capacity estimation: methodology and gaps[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1: 430~443.

Bachu S, Gunter W D and Perkins E H. 1994. Aquifer disposal of CO₂: Hydrodynamic and mineral trapping[J]. *Energy Conversion Management*, 35: 269~279.

Blake R E and Walter L M. 1996. Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80°C and pH=6[J]. *Chemical Geology*, 132: 91~102.

Cai Jingong, Xie Zhonghuai, Tian Fang, et al. 2002. Diagenesis and pore evolution of deep sandstones in Jiyang depression[J]. *Oil & Gas Geology*, 23(1): 84~88 (in Chinese with English abstract).

Dong Linsen, Liu Li, Qu Xiyu, et al. 2010. Research progress of ability of mineral trapping of CO₂[J]. *Advances in Earth Science*, 25(9): 941~949 (in Chinese with English abstract).

Gout R, Oelkers E H, Schott J, et al. 1997. The surface chemistry and structure of acid-leached albite: new insights on the dissolution mechanism of the alkali feldspars[J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 61: 3013~3018.

Gu Libing, Li Zhiping and Hou Xiulin. 2008. Existing state about geological storage of carbon dioxide[J]. *Geological Science and Technology Information*, 27(4): 80~84 (in Chinese with English abstract).

Gunter W D, Wiwehar B and perkins E H. 1997. Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modeling[J]. *Mineral Petrology*, 59: 121~140.

Hellmann R. 1994. The albite-water system: part I: the kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300°C[J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 58: 595~611.

Hermanrud C, Andresen T, Eiken O, et al. 2009. Storage of CO₂ in saline aquifers-lessons learned from 10 years of injection into the Utsira Formation in the Sleipner area[J]. *Energy Procedia*, 1(1): 1997~2004.

Hitchon B. 1996. *Aquifer Disposal of Carbon Dioxide*[M]. Sherwood Park, Alberta, Canada: Geoscience Publishing, Ltd.

Huang Futang, Zou Xinfang and Zhang Zuoxiang. 1998. Effect of major acids in formation water on physical properties of reservoir abstrace[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 17(3): 7~9 (in Chinese).

Jiang Huaiyou, Shen Pingping, Li Xiangfang, et al. 2008. Study into technologies for estimating theoretical volume of CO₂ stored underground worldwide[J]. *Sino-Global Energy*, 13(2): 93~99 (in Chinese).

Jiang Huaiyou, Shen Pingping, Song Xinmin, et al. 2007. CO₂ emission mitigation is urgent due to global climate warming severely[J]. *Energy of China*, 29(5): 10~15 (in Chinese).

- Li Wenguo, Zhang Xiaopeng and Zhong Yumei. 2005. Formation mechanism of secondary dissolved pores in arcose[J]. *Oil & Gas Geology*, 26(2): 220~223 (in Chinese with English abstract).
- Liu Lihui, Yuko S, Greg B, *et al.* 2003. CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems[J]. *Energy Conversion and Management*, 44: 1399~1410.
- Liu Na. 2011. Mineral Trapping Capacity Estimation of CO₂ in Sandstone[D]. Jilin University, 5~154 (in Chinese with English abstract).
- Luo Xiaojun, Yang Weidong, Li Rongxi, *et al.* 2001. Effects of pH on the solubility of the feldspar and the development of secondary porosity[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20(2): 103~107 (in Chinese).
- Ortoleva P J, Dove P and Richter F. 1998. Geochemical perspectives on CO₂ sequestration[A]. Wawersik W R and Rudnicki J W. Terrestrial Sequestration of CO₂: An Assessment of Research Needs[C]. US Department of Energy Workshop, 20~28.
- Qu Xiyu, Li Benxian, Liu Li, *et al.* 2013. X-ray diffraction and Raman spectroscopy of dawsonite[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 5(32): 552~557 (in Chinese with English abstract).
- Qu Xiyu, Liu Li, Hu Daqian, *et al.* 2007. Study on the dawsonite sandstones reformation with CO₂ fluid[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 37(4): 690~696 (in Chinese with English abstract).
- Qu Xiyu, Liu Li, Ma Rui, *et al.* 2008. Experiment on debris-arkosic sandstone reformation by CO₂ fluid[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 38(6): 959~964 (in Chinese with English abstract).
- Shen Pingping and Yang Yongzhi. 2006. Problems on enhanced oil recovery by using greenhouse gas[J]. *China Basic Science*, 3: 23~31 (in Chinese).
- Worden R H. 2006. 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]. *Marine and Petroleum Geology*, 23: 61~77.
- Xu T F, Sonnenthal E, Spycher N, *et al.* 2006. Toughreact-A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO₂ geological sequestration[J]. *Computers & Geosciences*, 32: 145~165.
- Yu Baocai, Zhang Yongqiang, Lei Qihong, *et al.* 2011. Research on four property relations and net pay cut-off thickness of Chang6 reservoir of Wuqi-Tiebiancheng oilfield[J]. *Reservoir Evaluation and Development*, 1(6): 52~56 (in Chinese).
- Zerai B, Saylor B Z and Matisoff G. 2006. Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio[J]. *Applied Geochemistry*, 21: 223~240.
- Zhu Huanlai, Qu Xiyu, Liu Li, *et al.* 2011. Study on Interaction Between the Feldspar and CO₂ Fluid[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 41(3): 698~706 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡进功, 谢忠怀, 田芳, 等. 2002. 济阳拗陷深层砂岩成岩作用及孔隙演化[J]. *石油与天然气地质*, 23(1): 84~88.
- 董林森, 刘立, 曲希玉, 等. 2010. CO₂ 矿物捕获能力的研究进展[J]. *地球科学进展*, 25(9): 941~949.
- 谷丽冰, 李治平, 侯秀林. 2008. 二氧化碳地质埋存研究进展[J]. *地质科技情报*, 27(4): 80~84.
- 黄福堂, 邹信方, 张作祥. 1998. 地层水中主要酸类对储层物性影响因素研究[J]. *大庆石油地质与开发*, 17(3): 7~9.
- 江怀友, 沈平平, 李相方, 等. 2008. 世界地质储层二氧化碳埋存理论评价技术研究[J]. *中外能源*, 13(2): 93~99.
- 江怀友, 沈平平, 宋新民, 等. 2007. 世界气候变暖形势严峻, 二氧化碳减排工作势在必行[J]. *中国能源*, 29(5): 10~15.
- 李汶国, 张晓鹏, 钟玉梅. 2005. 长石砂岩次生溶孔的形成机理[J]. *石油与天然气地质*, 26(2): 220~223.
- 刘娜. 2011. 砂岩对 CO₂ 的矿物捕获能力[D]. 吉林大学, 5~154.
- 罗孝俊, 杨卫东, 李荣西, 等. 2001. pH 值对长石溶解度及次生孔隙发育的影响[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 20(2): 103~107.
- 曲希玉, 李本仙, 刘立, 等. 2013. 碳钠铝石的 X 射线衍射及拉曼光谱特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 5(32): 552~557.
- 曲希玉, 刘立, 胡大千, 等. 2007. CO₂ 流体对含片钠铝石砂岩改造作用的实验研究[J]. *吉林大学学报地球科学版*, 37(4): 690~696.
- 曲希玉, 刘立, 马瑞, 等. 2008. CO₂ 流体对岩屑长石砂岩改造作用的实验[J]. *吉林大学学报地球科学版*, 38(6): 959~964.
- 沈平平, 杨永智. 2006. 温室气体在石油开采中资源化利用的科学问题[J]. *中国基础科学*, 3: 23~31.
- 俞保财, 张永强, 雷启鸿, 等. 2011. 吴起-铁边城油田长 6 储层四性关系及有效厚度下限研究[J]. *油气藏评价与开发*, 1(6): 52~56.
- 朱焕来, 曲希玉, 刘立, 等. 2011. CO₂ 流体-长石相互作用实验研究[J]. *吉林大学学报地球科学版*, 41(3): 697~706.