

DOI: 10.11779/CJGE20240023

# 咸水层 CO<sub>2</sub> 地质封存储层岩石化学损伤及力学性质劣化试验研究

梁 冰<sup>1,2</sup>, 李磊磊<sup>1</sup>, 郝建峰<sup>2</sup>, 孙维吉<sup>1</sup>, 秦 冰<sup>1</sup>, 刘 强<sup>1</sup>, 郭春雨<sup>2</sup>

(1. 辽宁工程技术大学力学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学矿业学院, 辽宁 阜新 123000)

**摘 要:** 为了探究超临界二氧化碳注入咸水层后储层岩石的化学损伤规律, 利用自制的恒温恒压超临界 CO<sub>2</sub>-水-岩石热流固化耦合试验系统, 测试反应前后储层岩心矿物组分、微观结构、矿物元素及氧化物的变化, 分析反应溶液 pH 值和钙、钾、镁离子浓度的变化规律, 研究反应前后储层岩心试样质量、单轴抗压强度、弹性模量、泊松比等物理力学参数演化规律, 揭示超临界二氧化碳注入咸水层后储层岩石的化学损伤特征和力学性质劣化规律。研究结果表明: 随着反应时间延长, 方解石和钾长石的质量分数逐渐减少, 钙元素、钾元素及其氧化物的质量分数也随之减少, 试样表面粗糙度增大, 产生了溶蚀孔; 反应溶液的 pH 值从 7.19 降至 5.68, 方解石溶解速率最快, 其次是钾长石, 最后是伊利石; 反应时间内, 试样的质量溶蚀率、泊松比逐渐增大, 单轴抗压强度和弹性模量逐渐减小。此外, 试样的单轴抗压强度与化学作用时间呈指数函数关系, 弹性模量、泊松比与化学作用时间呈三次多项式函数关系, 据此建立了化学损伤作用下储层岩石的强度预测模型。以弹性模量为损伤变量, 得到了岩心的单轴抗压强度和损伤变量之间的关系, 揭示了储层岩石的化学损伤机制。

**关键词:** 超临界二氧化碳; 地质封存; 矿物组分; 化学损伤; 力学参数; 损伤变量

中图分类号: TU411

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2025)06-1123-09

**作者简介:** 梁 冰(1962—), 博士, 教授, 主要从事矿山压力及其控制研究方面的工作。E-mail: lbwqx@163.com。

## Experimental study on chemical damage and mechanical property degradation of reservoir rocks during process of CO<sub>2</sub> geological storage in a saline aquifer

LIANG Bing<sup>1,2</sup>, LI Leilei<sup>1</sup>, HAO Jianfeng<sup>2</sup>, SUN Weiji<sup>1</sup>, QIN Bing<sup>1</sup>, LIU Qiang<sup>1</sup>, GUO Chunyu<sup>2</sup>

(1. School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. College of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** To investigate the chemical damage mechanism of reservoir rocks following the injection of the supercritical CO<sub>2</sub> into a saline aquifer, a self-made thermal-hydrological-mechanical-chemical coupled experimental system of the supercritical CO<sub>2</sub>-water-rock at constant temperature and pressure is established, which is used to test the changes of mineral components, microstructure, mineral elements and oxides of reservoir rocks before and after the reaction. And the changes of pH value and concentrations of Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ions of the reaction solution are analyzed. Furthermore, this study focuses on elucidating the evolutionary patterns of physical and mechanical parameters, including mass, uniaxial compressive strength, elastic modulus, and Poisson's ratio. The experimental study reveals the chemical damage characteristics and mechanical property degradation of reservoir rocks after the supercritical CO<sub>2</sub> injected into a saline aquifer. The results show that the mass fractions of calcite and K-feldspar decrease gradually as the reaction time increases, and those of calcium, potassium and their oxides also decrease, resulting in the presence of corrosion cavities. The pH value of the reaction solution decreases from 7.19 to 5.68, and the corrosion rate of calcite is the fastest, followed by that of K-feldspar, and finally that of illite. During the reaction time, the mass corrosion rate and Poisson's ratio of reservoir rocks gradually increase, and the uniaxial compressive strength and elastic modulus gradually decrease. The uniaxial compressive strength of reservoir rocks shows an exponential function relationship with reaction time. The elastic modulus and Poisson's ratio show a cubic polynomial function relationship with reaction time. The strength prediction model for the reservoir rocks under chemical reaction is established. Taking the elastic

基金项目: 内蒙古自治区科研项目(2021ZD0034-2); 国家自然科学基金面上项目(52074143); 国家自然科学基金青年基金项目(52304029); 辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-11)

收稿日期: 2024-01-30

modulus as the damage variable, the relationship between the uniaxial compressive strength and the damage variable of reservoir rocks is obtained, which reveals the chemical damage mechanism of reservoir rocks.

**Key words:** supercritical CO<sub>2</sub>; geological storage; mineral component; chemical damage; mechanical parameter; damage variable

## 0 引言

CO<sub>2</sub>-水-岩石相互作用是 CO<sub>2</sub> 地质封存的核心科学问题<sup>[1]</sup>。注入地层中的 CO<sub>2</sub> 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, 导致储层岩石产生化学损伤, 进而影响地层水的成分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, 最终影响 CO<sub>2</sub> 注入效率、封存容量以及封存的长期安全性和稳定性<sup>[1-3]</sup>。

国内外学者们开展了 CO<sub>2</sub>-水-岩石相互作用后岩石的损伤特征及力学性质演化方面的研究。在 CO<sub>2</sub>-水-岩石相互作用后岩石的损伤特征方面, 李宁等<sup>[4]</sup>发现水/超临界 CO<sub>2</sub> 浸泡后, 页岩损伤主要为黏土富集的纹层内部产生诱导裂缝, 且超临界 CO<sub>2</sub> 浸泡引起的诱导裂缝宽度更小。李颖等<sup>[5]</sup>采用 X 射线衍射法分析超临界 CO<sub>2</sub> 浸没后碳酸盐岩的矿物组分, 主要矿物石英平均含量增加了 12.6%, 方解石平均含量减少了 22.3%。陈晨等<sup>[6]</sup>发现超临界 CO<sub>2</sub>-水-岩之间化学溶蚀反应造成岩样 Ca、Mg 元素质量分数显著降低, 促使岩样表面形成孤立状溶蚀孔, 并随着反应时间的持续, 形成大量的“溶蚀坑”和“溶蚀缝”。在 CO<sub>2</sub>-水-岩石相互作用后岩石力学性质的演化方面, 李四海等<sup>[7]</sup>探究了 CO<sub>2</sub>-水-岩石相互作用对致密砂岩抗张强度的影响, 发现砂岩在地层水、CO<sub>2</sub> 注入压力为 20 MPa、温度为 80℃ 的反应罐中浸泡 24 h 后, 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%。Foroutan 等<sup>[8]</sup>研究了两块砂岩样品在不同环压、孔隙压力下经富 CO<sub>2</sub> 盐溶液动态驱替后的力学性质, 发现两块砂岩样品的平均杨氏模量分别下降 31.3%, 15.3%, 平均体积模量分别降低 26.8%, 22.7%, 而平均泊松比分别增加 19.5%, 25.3%。ZHANG 等<sup>[9]</sup>发现通入超临界 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 会影响基质岩石的机械强度。An 等<sup>[10]</sup>基于超临界 CO<sub>2</sub> 注入后引起岩石力学损伤的蚀变动力学试验, 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。

学者们主要使用 XRD、XRF、扫描电镜等分析方法刻画 CO<sub>2</sub>-水-岩石相互作用后岩石的损伤特征, 并研

究了 CO<sub>2</sub>-水-岩石相互作用后岩石抗拉强度、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, 但没有研究 CO<sub>2</sub>-水-岩石相互作用后储层岩石的强度预测模型及化学损伤机制。因此, 本文利用自制的恒温恒压超临界 CO<sub>2</sub>-水-岩石热流固化耦合试验系统, 开展超临界 CO<sub>2</sub>-水-岩石反应试验, 测试反应前后储层岩心矿物组分、微观结构、矿物元素及氧化物的变化, 分析反应溶液 pH 值和离子浓度的变化规律, 研究反应前后储层岩心试样质量、单轴抗压强度、弹性模量、泊松比等物理力学参数演化规律, 深入分析超临界二氧化碳注入咸水层后的化学损伤机理和储层岩石力学性质演化规律, 以期对 CO<sub>2</sub> 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 试验方案

### 1.1 试样采集与制备

本文所使用的岩石试样来自于海拉尔盆地埋深 800 m 的粉砂岩, 取到的岩块如图 1 (a) 所示。海拉尔盆地沉积岩为特征明显的非典型沉积岩, 储层中黏土矿物含量高。粉砂岩是海拉尔地区常见的储层岩石类型, 其矿物成分的含量如下: 粉砂级石英、长石、岩屑为 50%~80%, 杂基泥质为 5%~40%, 硅质胶结物石英<10%, 碳酸盐矿物<5%<sup>[11-13]</sup>。

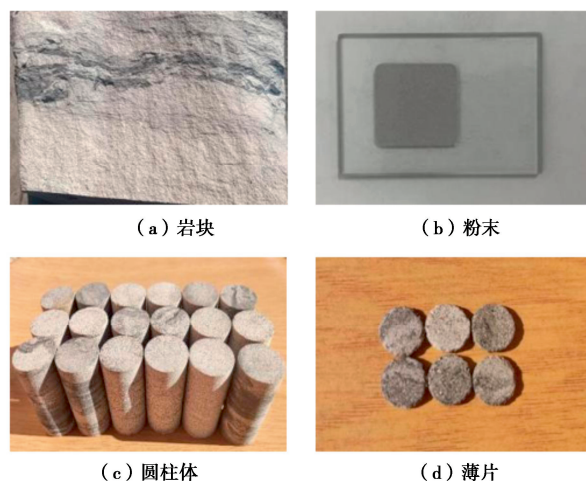


图 1 岩块及加工后的试样

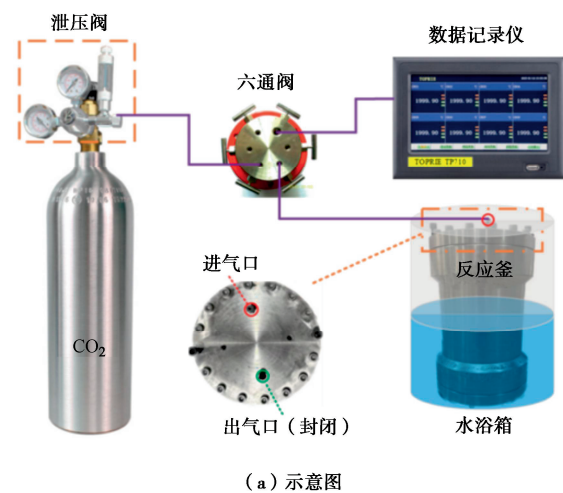
Fig. 1 Rock block and processed specimens

将岩块加工成 3 种不同的形状, 分别是粒度低于 74 μm 的粉末、Φ25 mm×50 mm 的圆柱体、Φ10 mm×2 mm 的薄片, 如图 1 (b), (c), (d) 所示。

粉末试样用于分析试样的矿物组分, 圆柱体试样用于分析试样的质量溶蚀率, 薄片试样用于试样的微观结构和矿物元素质量分数。

1.2 恒温恒压超临界 CO<sub>2</sub>-水-岩石热流固化耦合试验系统

如图 2 所示, 试验系统包括注气系统、压力监测系统、温控系统、化学反应系统。注气系统由液态二氧化碳气瓶、加热带和泄压阀组成; 压力监测系统包括压力传感器、六通阀和数据记录仪, 可以监测注入气体的压力, 也可以实时监测反应釜内的压力; 温控系统包括加热装置、温控器和水浴箱, 通过加热装置和温控器控制水浴箱的温度; 化学反应系统由反应釜、岩石试样、去离子水组成, 超临界二氧化碳-水-岩石反应在反应釜内进行。反应釜的内胆尺寸为  $\Phi 20\text{ cm}\times 30\text{ cm}$ , 能承受的最大压力为 15 MPa。



(b) 实物图

图 2 试验系统

Fig. 2 Experimental system

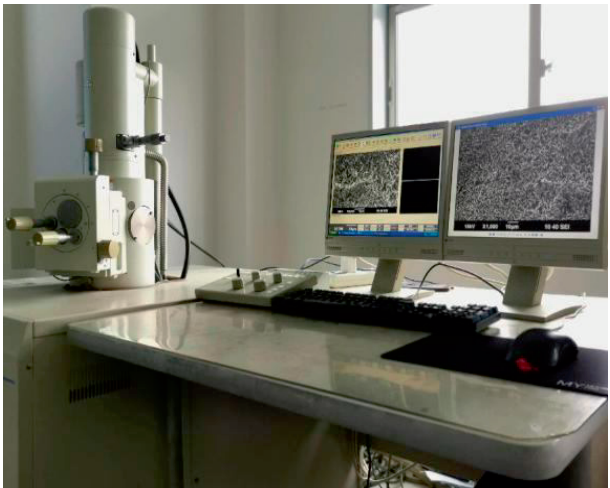
试验过程中, 采用 X 射线衍射仪, 如图 3 (a) 所示, 测试岩石试样矿物组分的质量分数; 采用 X 射线荧光光谱仪, 如图 3 (b) 所示, 测试岩石试样化学元素和氧化物的质量分数; 采用扫描电镜, 如图 3 (c)

所示, 观察岩石试样表面形貌的变化; 采用电子天平, 测试岩石试样的质量; 采用 pH 计, 测试反应溶液的 pH 值; 采用离子检测试剂盒, 测试反应溶液中钙钾镁离子的质量浓度; 采用 2000 kN 压力机和静态应变仪, 测试试样的抗压强度、弹性模量、泊松比等力学参数。



(a) X 射线衍射仪

(b) X 射线荧光光谱仪



(c) 扫描电镜

图 3 试验设备

Fig. 3 Experimental instruments

1.3 试验方案及步骤

(1) 试验方案

试验控制的反应压力为 8 MPa, 反应温度为 35℃。虽然盐水或地层水是模拟水环境较好的方法, 但学者们发现地层水中的许多杂质会影响 CO<sub>2</sub> 溶解<sup>[14-17]</sup>, 从而干扰本文的试验结果。因此, 采用去离子水溶液来模拟水环境。

利用自制的恒温恒压超临界 CO<sub>2</sub>-水-岩石热流固化耦合试验系统, 测试不同试验时间 (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 d) 储层岩心矿物组分、微观结构、矿物元素及氧化物的变化, 分析反应溶液 pH 值和钙、钾、镁离子浓度的变化规律, 研究储层岩心试样质量、单轴抗压强度、弹性模量、泊松比等物理力学参数演化规律。



## (2) 试验步骤

a) 将所有试样进行标号, 放入烘干箱, 35℃ 温度条件下持续烘干 48 h。利用 X 射线衍射仪测定试样的初始矿物组分, 结果如图 4 所示。

b) 采用 X 射线荧光光谱仪和扫描电镜分析试样的具体成分和表面形貌, 同时测量圆柱体试样和薄片试样的初始质量。

c) 用 pH 计和离子检测盒测试初始溶液的 pH 值和钙钾镁离子浓度。

d) 测试反应釜的气密性, 持续观察 5 d, 若压力传感器示数基本恒定, 且气体检漏液的检查并无异常, 则说明反应釜的气密性符合试验要求。

e) 将圆柱体试样和薄片试样放入反应釜内, 并加入去离子水, 封闭反应釜, 然后注入超临界二氧化碳。当温度和压力达到设定值并保持恒定后, 开始试验。

f) 反应 5 d 后, 打开反应釜, 测试反应溶液的 pH 值和离子浓度, 并取出 3 个圆柱体试样和 1 个薄片试样。立即封闭反应釜, 继续注入超临界二氧化碳进行试验。

g) 每隔 5 d 测一次反应溶液, 取一次试样, 直到反应时间达 30 d 为止。

h) 烘干处理反应后的试样, 测量质量, 同时测试反应后的矿物组成、具体成分、表面形貌和力学参数。

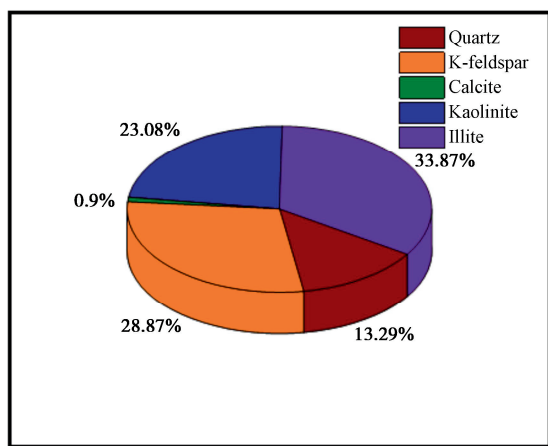


图 4 岩石的初始矿物组分

Fig.4 Initial mineral components of rock

## 2 试验结果分析

### 2.1 化学损伤特征

#### (1) 质量溶蚀率

为了考察反应的进行程度, 分析试验前后岩石试样的质量溶蚀率。由于样品本身因素, 天然岩心取得小块样品不能保证质量都接近, 所以采用溶蚀率衡量样品的反应状态, 溶蚀率如下式所示:

$$K = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $K$  为溶蚀率;  $m_0$  为反应前样品质量;  $m$  为反应后样品质量。

试验过程中试样的质量溶蚀率变化规律如图 5 所示。两种岩石试样的质量溶蚀率都随着反应时间的增加而增大。圆柱体试样的溶蚀率则成一种平稳上升态势, 趋近于线性。相比于圆柱体试样, 薄片试样的比表面积大, 反应速率更快, 溶蚀率变化更明显, 但是并不稳定, 可能是其本身的质量偏小导致的溶蚀率异常变化。反应时间内, 质量溶蚀率始终是正值, 说明此阶段超临界  $\text{CO}_2$ -水-岩石反应以溶蚀作用为主。

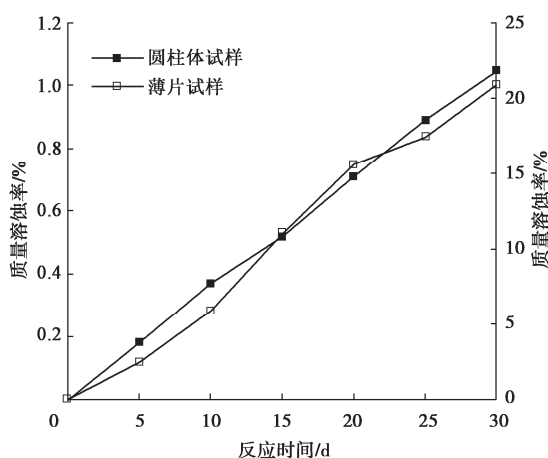
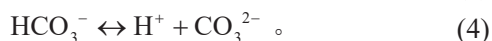


图 5 质量溶蚀率变化

Fig. 5 Change of mass corrosion rate

#### (2) 反应溶液 pH 值和离子浓度变化规律

反应溶液 pH 变化如图 6 所示, 可以看出反应第 5 天时, pH 由最初的 7.19 变为 6.42, 溶液已经开始向弱酸性转化, 随着反应持续进行, 反应溶液 pH 值的降低幅度逐渐减小。pH 值的变化和溶液中氢离子的浓度有关, 氢离子主要来源于碳酸的第一步电离。 $\text{CO}_2$  溶于水后生成碳酸, 由于碳酸性质极为不稳定, 快速发生电离。作为二元弱酸, 碳酸可产生两级电离, 释放氢离子后使得水中的 pH 值降低进而溶蚀地层矿物, 电离过程如式 (2) ~ (4) 所示。25℃ 条件下第一步和第二步电离的电离常数分别是  $1.7 \times 10^{-4}$ ,  $4.69 \times 10^{-11}$ 。



反应过程中的离子浓度变化如图 7 所示, 钙、钾离子浓度随反应时间变化的表达式分别为

$$C(\text{Ca}^{2+}) = 0.03075t^3 - 1.14885t^2 + 39.38828t + 19.44852, \quad (5)$$



$$C(K^+) = -0.00094t^3 + 0.4401t^2 - 1.47421t + 5.77507 \quad (6)$$

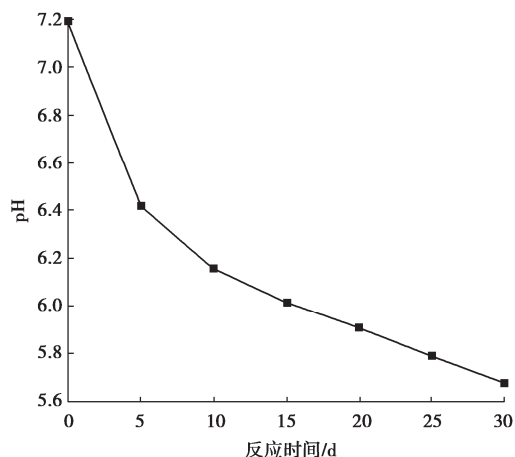


图6 溶液 pH 变化

Fig. 6 Change of pH of solution

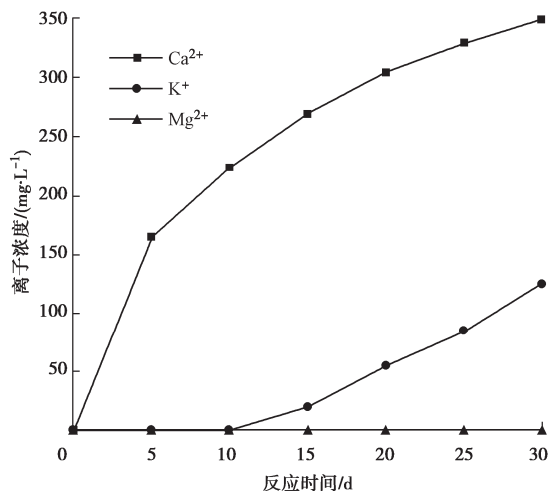
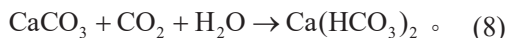


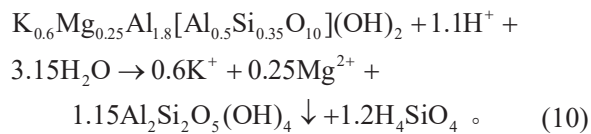
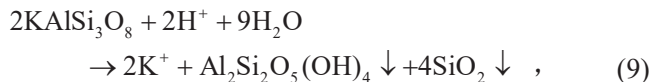
图7 离子浓度变化

Fig. 7 Change of ion concentration

钙离子来源于方解石的溶解<sup>[18]</sup>, 反应初期钙离子浓度快速增大, 可见方解石溶解速率较快, 钙离子浓度持续增大说明钙离子的生成速率大于其消耗速率。钙离子的消耗是通过和碳酸根离子结合实现的, 然而溶液中碳酸根离子比较少, 因为碳酸的第二步电离才能产生碳酸根离子, 而其第二步电离常数通常比第一步要小 6~7 个数量级, 反应溶液中碳酸根离子较少, 钙离子的沉淀速率较小。方解石的沉淀和溶解过程如式 (7), (8) 所示。



钾离子来源于钾长石和伊利石的溶解<sup>[19]</sup>, 溶解过程如式 (9), (10) 所示。反应 15 d 后, 反应溶液中出现钾离子, 且离子浓度随反应时间延长而逐渐增大, 说明钾长石和伊利石的溶解速率较慢。



试验过程中未检测到镁离子, 说明伊利石较难溶解, 同时也说明试验时间内钾离子仅来源于钾长石的溶解。

### (3) 微观结构和矿物元素变化特征

使用扫描电镜观察 100 和 3000 倍镜下反应前后岩石薄片试样的微观结构, 如图 8, 9 所示。原始试样表面并没有清晰的孔洞, 块状矿物较明显; 反应 10 d 后才出现较小的溶蚀孔, 块状矿物略微减少, 推测方解石发生了溶解; 反应 30 d 后试样表面出现了较大的溶蚀孔, 块状矿物急剧减少, 推测钾长石也发生了溶解<sup>[20]</sup>。

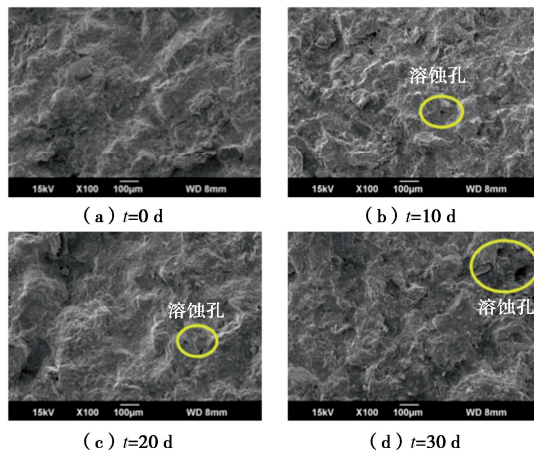


图8 扫描电镜 100 倍镜下试样的微观结构

Fig.8 Microstructure of specimen at magnification of 100 times

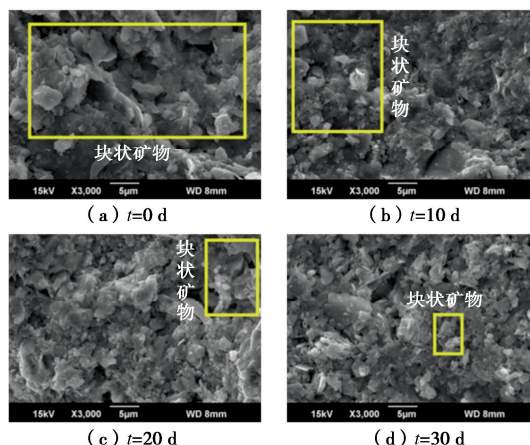


图9 扫描电镜 3000 倍镜下试样的微观结构

Fig. 9 Microstructure of specimen at magnification of 3000 times

使用 X 射线荧光光谱仪分析反应前后试样元素和氧化物的质量分数, 如图 10, 11 所示。钾长石的主要氧化物是 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 K<sub>2</sub>O, 石英的主要氧化物是

$\text{SiO}_2$ , 方解石的主要氧化物是  $\text{CaO}$ , 高岭石的主要氧化物是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 伊利石的主要氧化物是  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$ 。由此可得,  $\text{CaO}$  仅来源于方解石,  $\text{MgO}$  仅来源于伊利石, 但  $\text{K}_2\text{O}$  来源于钾长石和伊利石。反应 30 d 后, 薄片试样中钙元素和  $\text{CaO}$  的质量分数相比初始值分别减少了 45.63%, 48.66%, 结合反应溶液中钙离子的出现, 说明方解石的溶解效果明显; 镁元素和  $\text{MgO}$  含的质量分数基本不变, 结合反应溶液中未出现镁离子, 说明伊利石较难溶解; 钾元素和  $\text{K}_2\text{O}$  的质量分数分别减少了 5.11%, 10.17%, 结合反应溶液中钾离子的出现, 说明钾长石发生了少量的溶解。

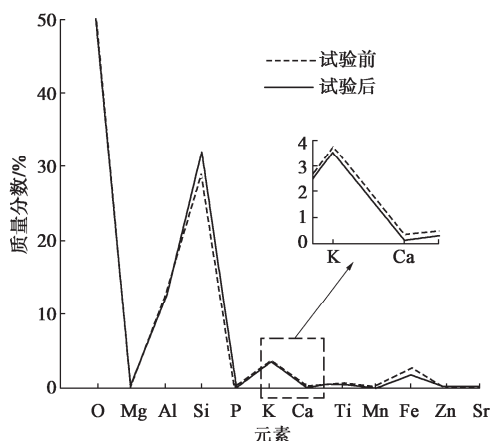


图 10 元素组成

Fig. 10 Composition of elements

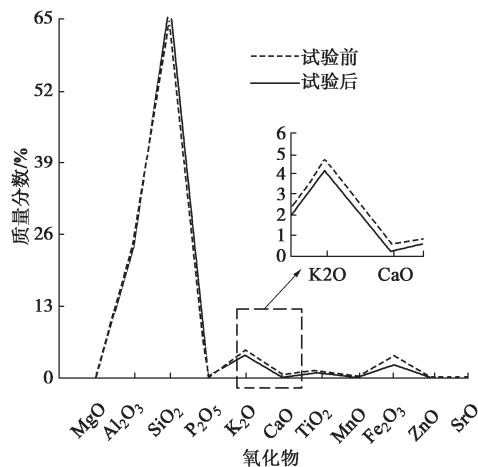


图 11 氧化物组成

Fig. 11 Composition of oxide

#### (4) 矿物组分

测定反应 30 d 后试样的全岩矿物成分, 对比反应前的矿物组分测定结果 (如图 12 所示), 分析矿物组分的变化情况。

反应 30 d 后, 方解石的质量分数从 0.9% 降到 0.2%, 钾长石的质量分数从 28.9% 降到 25.4%, 说明方解石和钾长石发生了溶解。石英和伊利石性质比较

稳定, 随着方解石和钾长石的溶解, 石英和伊利石的质量分数有少许的增加; 高岭石难溶, 而钾长石的溶解会生成高岭石, 高岭石的质量分数从 23.1% 增加到 26.2%, 增幅比较明显。

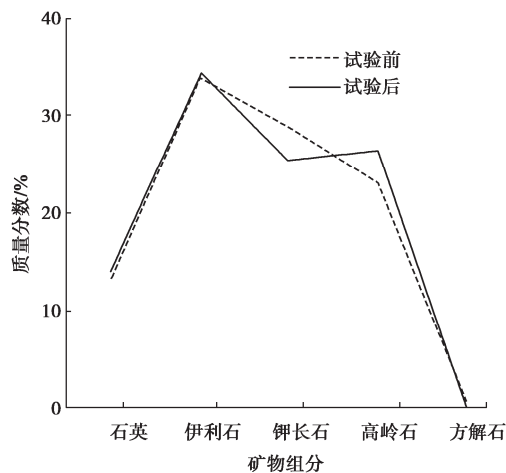


图 12 反应前后岩心的矿物组分

Fig. 12 Mineral components of core before and after reaction

## 2.2 化学损伤作用下储层岩石力学参数变化规律

超临界二氧化碳-水-岩反应后岩心的应力-应变曲线如图 13 所示。随着反应时间的增加, 岩心的单轴抗压强度逐渐降低, 应力-应变曲线中压密阶段曲线下凹程度越来越大, 弹性阶段的曲线斜率变小<sup>[21]</sup>。

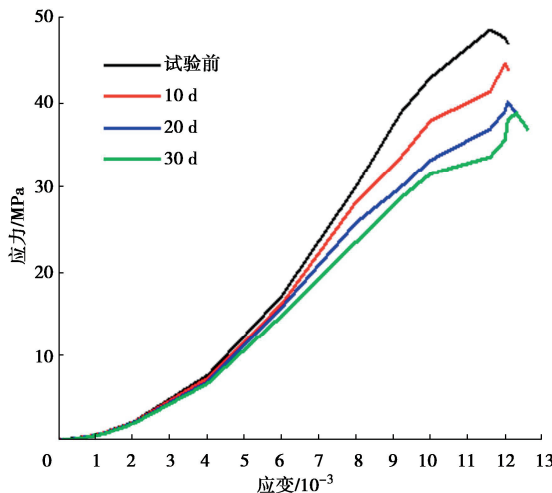


图 13 岩心的应力-应变曲线

Fig. 13 Stress-strain curves of core

图 14~16 展示了岩心的单轴抗压强度、弹性模量、泊松比随反应时间的变化规律。与反应前相比, 反应时间为 10, 20, 30 d 时, 岩心的单轴抗压强度随着反应时间的增加逐渐降低, 分别降低了 8.13%, 17.53%, 20.05%, 岩心的单轴抗压强度与反应时间呈指数函数关系; 岩心的弹性模量随反应时间的增加逐渐降低, 分别降低了 2.86%, 6.08%, 11.09%, 岩心的弹性模量与反应时间呈三次多项式函数关系; 岩心的泊松比随反应时间的增加逐渐增大, 分别增加了

1.98%, 7.11%, 9.09%, 岩心的泊松比与反应时间呈三次函数关系。

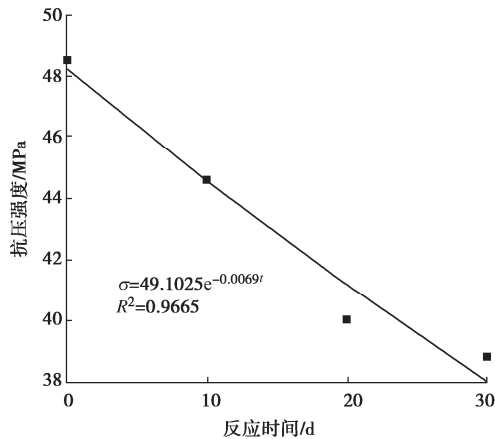


图 14 岩心的单轴抗压强度

Fig. 14 Uniaxial compressive strengths of core

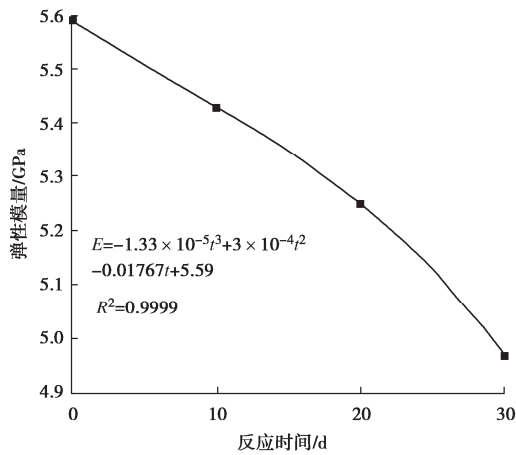


图 15 岩心的弹性模量

Fig. 15 Elastic moduli of core

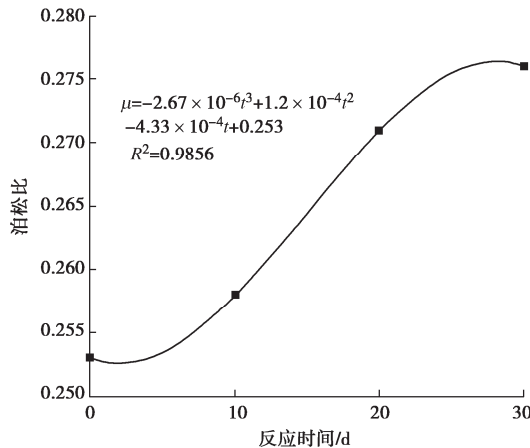


图 16 岩心的泊松比

Fig. 16 Poisson's ratios of core

### 3 储层岩石化学损伤机制

岩心内部损伤的积累引起宏观上力学强度的降低。本节从岩心的单轴抗压强度出发, 分析储层岩石化学损伤机制。

设反应后岩心的单轴抗压强度为  $\sigma_c(t)$ , 并且是可微函数, 初始的单轴抗压强度为  $\sigma_{c0}$ , 则反应  $t$  到  $(t + \Delta t)$  后峰值强度的损失率为

$$\frac{\sigma_c(t) - \sigma_c(t + \Delta t)}{\sigma_c(t)} = \lambda \Delta t \quad (11)$$

式中:  $\lambda$  为单位时间内的峰值强度损失率。

式 (11) 变化为

$$\frac{\sigma_c(t + \Delta t) - \sigma_c(t)}{\Delta t} = -\lambda \sigma_c(t) \quad (12)$$

即

$$\frac{\Delta \sigma_c(t)}{\Delta t} = -\lambda \sigma_c(t) \quad (13)$$

对式 (13) 积分, 得

$$\sigma_c(t) = a \sigma_{c0} e^{-\lambda t} \quad (14)$$

式中:  $a$  为强度的修正系数。

结合图 14 中岩心单轴抗压强度和反应时间的拟合曲线  $\sigma = 49.1025e^{-0.0069t}$ , 确定  $a$  和  $\lambda$ , 得到化学作用下岩心强度的预测模型:

$$\sigma_c = 1.012 \sigma_{c0} e^{-0.0069t} \quad (15)$$

以岩心的弹性模量作为损伤变量, 得到化学作用下岩心弹性模量的损伤变量为

$$D = 1 - \frac{E_d}{E_0} \quad (16)$$

式中:  $D$  为化学作用下岩心的损伤变量;  $E_0$  为岩心的基准损伤状态;  $E_d$  为岩心的化学损伤状态的弹性模量。

按式 (16) 计算岩心试样在反应不同天数后相应的损伤变量, 损伤变量和反应时间的关系如图 17 所示。随反应时间的增加, 岩心的损伤变量不断增大。岩心的损伤演化规律与力学参数劣化规律一致, 损伤变量与化学反应时间呈二次函数关系:

$$D = 6.97379 \times 10^{-5} t^2 + 0.00254t + 0.003835 \quad (17)$$

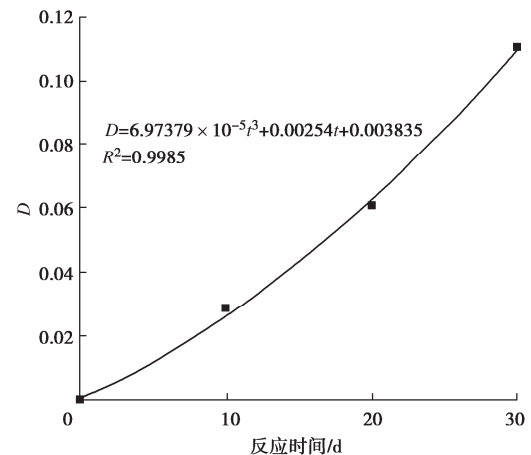


图 17 损伤变量和反应时间的关系

Fig. 17 Relationship between damage variable and reaction time



岩心的单轴抗压强度和损伤变量之间的关系如图 18 所示, 将各点拟合, 得到的表达式为

$$\sigma_c = 49.01301e^{-1.64051D} \quad (18)$$

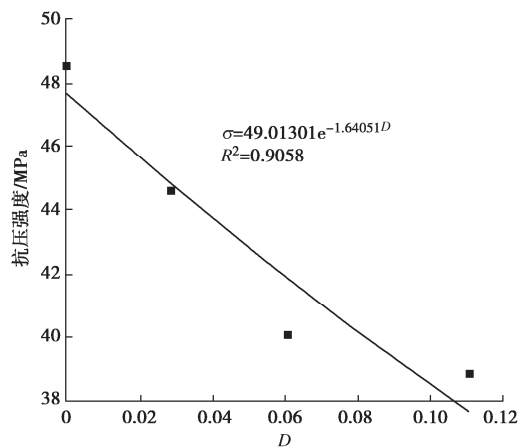


图 18 单轴抗压强度和损伤变量的关系

Fig.18 Relationship between uniaxial compressive strength and damage variable

## 4 结 论

(1)超临界二氧化碳-水-岩石耦合作用下粉砂岩试样的质量溶蚀率逐渐增大, 方解石和钾长石含量减少, 相应的钙元素和钾元素及其氧化物的含量也随之减少, 岩石薄片表面出现了溶蚀孔且表面粗糙度增大。

(2)超临界二氧化碳-水-岩石耦合作用下反应溶液的 pH 值逐渐减小, 反应溶液中钙离子浓度最大, 钾离子浓度次之, 说明方解石溶解速率最快, 其次是钾长石, 最后是伊利石; 化学作用下试样微观结构和矿物元素含量发生改变, 试样表面块状矿物逐渐减少, 颗粒状矿物逐渐增多, 矿物元素的变化规律与反应溶液离子浓度变化规律一致。

(3)得到了二氧化碳咸水层地质封存储层岩石力学参数劣化规律, 岩心单轴抗压强度与化学作用时间呈指数函数关系, 弹性模量与化学作用时间呈三次多项式函数关系, 泊松比与化学作用时间呈三次多项式函数关系。

(4)基于二氧化碳咸水层封存过程中储层岩石化学损伤特征和力学参数劣化规律, 建立了化学损伤作用下储层岩心的强度预测模型  $\sigma_c = 1.012\sigma_{c0}e^{-0.0069t}$ 。以弹性模量为损伤变量  $D$ , 建立了岩心的单轴抗压强度和损伤变量之间的关系  $\sigma_c = 49.01301e^{-1.64051D}$ 。

### 参考文献:

[1] 王焰新, 毛绪美, Donald DePaolo. CO<sub>2</sub> 地质储存的纳米尺度流体-岩石相互作用研究[J]. 地球科学, 2011, 36(1):

163-171. (WANG Yanxin, MAO Xumei, DEPAOLO D. Nanoscale fluid-rock interaction in CO<sub>2</sub> geological storage[J]. Earth Science, 2011, 36(1): 163-171. (in Chinese))

[2] 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 sandstone reservoir: taking Chang 6 tight sandstone in Ordos Basin as an example[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2023, 42(2): 50-58. (in Chinese))

[3] 杨术刚, 蔡明玉, 张坤峰, 等. CO<sub>2</sub>-水-岩相互作用对 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>-water-rock interaction on petrophysical properties of CO<sub>2</sub> geological sequestration[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(6): 80-91. (in Chinese))

[4] 李 宁, 金之钧, 张士诚, 等. 水/超临界二氧化碳作用下的页岩微观力学特性[J]. 石油勘探与开发, 2023, 50(4): 872-882. (LI Ning, JIN Zhijun, ZHANG Shicheng, et al. Micro-mechanical properties of shale due to water/supercritical carbon dioxide-rock interaction[J]. Petroleum Exploration and Development, 2023, 50(4): 872-882. (in Chinese))

[5] 李 颖, 马寒松, 李海涛, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 对碳酸盐岩储层的溶蚀作用研究[J]. 油气藏评价与开发, 2023, 13(3): 288-295, 357. (LI Ying, MA Hansong, LI Haitao, et al. Dissolution of supercritical CO<sub>2</sub> on carbonate reservoirs[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2023, 13(3): 288-295, 357. (in Chinese))

[6] 陈 晨, 何邢益, 牛庆合, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 注入煤层对顶板岩石纵波速度及力学响应特征研究[J]. 煤田地质与勘探, 2021, 49(5): 98-104. (CHEN Chen, HE Xingyi, NIU Qinghe, et al. Study on P-wave velocity and mechanical response characteristic of rock in coal seam roof with supercritical CO<sub>2</sub> injection[J]. Coal Geology & Exploration, 2021, 49(5): 98-104. (in Chinese))

[7] 李四海, 马新仿, 张士诚, 等. CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-brine-rock interaction on tight sandstone properties and fracture propagation[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2019, 40(3):

- 312-318. (in Chinese))
- [8] FOROUTAN M, GHAZANFARI E, AMIRLATIFI A, et al. Variation of pore-network, mechanical and hydrological characteristics of sandstone specimens through CO<sub>2</sub>-enriched brine injection[J]. *Geomechanics for Energy and the Environment*, 2021, **26**: 100217.
- [9] ZHANG Y H, ZAHNG Z K, ARIF M, et al. Carbonate rock mechanical response to CO<sub>2</sub> flooding evaluated by a combined X-ray computed tomography-DEM method[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, **84**: 103675.
- [10] AN Q Y, ZHANG Q S, LI X H, et al. Experimental study on alteration kinetics for predicting rock mechanics damage caused by SC-CO<sub>2</sub>[J]. *Energy*, 2022, **259**: 1225026.
- [11] 要 丹, 刘 财, 张民志. 海拉尔盆地非典型沉积岩中柯绿泥石和钠板石组合的发现及其石油地质意义[J]. *地球物理学进展*, 2006, **21**(3): 949-956. (YAO Dan, LIU Cai, ZHANG Minzhi. Discovery of corrensite and alleverdite in the extremely special reservoirs of Hailaer Basin and its mining to genesis mineralogy[J]. *Progress in Geophysics*, 2006, **21**(3): 949-956. (in Chinese))
- [12] 刘钦甫, 付 正, 候丽华, 等. 海拉尔盆地贝尔凹陷兴安岭群储层黏土矿物组成及成因研究[J]. *矿物学报*, 2008, **28**(1): 43-47. (LIU Qinfu, FU Zheng, HOU Lihua, et al. Clay complexes and geneses of the Xing'anling group in the beier depression of the Hailar basin[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2008, **28**(1): 43-47. (in Chinese))
- [13] 田 成, 李艳军, 曾卫东, 等. 海拉尔盆地贝尔凹陷储层成岩与储渗结构特征[J]. *地质科技情报*, 2004, **23**(4): 83-87. (TIAN Cheng, LI Yanjun, ZENG Weidong, et al. Character of reservoir diagenesis and reservoir-permeater units in beir depression, Hailaer basin[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2004, **23**(4): 83-87. (in Chinese))
- [14] LIU S Q, MA J S, SANG S X, et al. The effects of supercritical CO<sub>2</sub> on mesopore and macropore structure in bituminous and anthracite coal[J]. *Fuel*, 2018, **223**: 32-43.
- [15] DU Y, SANG S X, WANG W F, et al. Experimental study of the reactions of supercritical CO<sub>2</sub> and minerals in high-rank coal under formation conditions[J]. *Energy & Fuels* 2018, **32**(2): 1115-1125.
- [16] KASZUBA J P, JANECKY D R, SNOW M G. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, **18**(7): 1065-1080.
- [17] KETZER J M, IGLESIAS R, EINLOFT S, et al. Water-rock-CO<sub>2</sub> interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation(Permian), southern Brazil[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, **24**(5): 760-767.
- [18] XU T F, APPS J A, PRUESS K. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system[J]. *Chemical Geology*, 2005, **217**(3/4): 295-318.
- [19] 朱子涵, 李明远, 林梅钦, 等. 储层中 CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-water-rock interaction in reservoir[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2011, **30**(1): 104-112. (in Chinese))
- [20] HE B G, WANG J, ZHANG Y, et al. Microscopic failure of yellow sandstone with different-sized grains and mineral composition[J]. *Journal of Central South University*, 2023, **30**(6): 2035-2047.
- [21] HUO R K, LI S G, DING Y. Experimental study on physicochemical and mechanical properties of mortar subjected to acid corrosion[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018(1): 3283907.