

DOI: 10.16285/j.rsm.2015.09.036

盖岩 CO₂ 突破压测试方法综述

高 帅, 魏 宁, 李小春

(中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点试验室, 湖北 武汉 430071)

摘 要: CO₂地质封存是当前温室气体减排的关键技术之一, 而 CO₂突破压是 CO₂地质封存中盖层密封性评价的重要指标之一, 它主要通过室内试验获取。目前, 室内测试常用的方法包括间接法和直接法, 间接法主要采用压汞法, 直接法主要采用连续法、分步法、驱替法和脉冲法。在调研国内外 CO₂突破压室内试验研究工作的基础上, 介绍了几种方法的测试原理与流程、误差来源分析以及适用范围: 压汞法测试简单快速, 但表面张力与接触角的转化、测试过程中孔隙结构破坏等问题导致准确度较低; 分步法基于突破压定义而提出, 测试准确度较高, 但测试时间较长, 低渗盖层岩石通常需要长达数月时间; 连续法测试结果较为准确, 但忽略了流体的流动黏滞阻力, 且流量变化滞后于压力变化, 故测试结果较易被高估; 国内油气行业主要采用驱替法测试盖层突破压, 测试过程快速, 但结果的转化与校正比较繁琐; 脉冲法以分步法为基础作了改进, 兼顾了准确性和效率性, 但存在数据解释的问题, 特别是脉冲法获得的残余压差 P_{snapoff} 和突破压真实值 $P_{\text{breakthrough}}$ 之间的差距。分析、对比了几种测试方法的原理、流程和误差来源, 推荐了各个方法的适用范围, 并提出了突破压测试技术的研究需求。

关 键 词: CO₂突破压; 测试方法; 误差分析; 适用范围

中图分类号: P 642

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 7598 (2015) 09 - 2716 - 12

Review of CO₂ breakthrough pressure measurement methods on caprocks

GAO Shuai, WEI Ning, LI Xiao-chun

(State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China)

Abstract: CO₂ breakthrough pressure is a key parameter of caprock sealing efficiency evaluation for CO₂ geological storage technology, which is one critical technology for greenhouse gas mitigation. It is mainly acquired by laboratory tests, including indirect and direct methods. The indirect methods mainly consist of mercury intrusion porosimetry. The direct methods consist of continuous injection method, step-by-step method, displacement method and pulse decay method (residual capillary pressure approach). Based on a literature review of existing laboratory breakthrough pressure measurement methods, measurement principles, testing procedures, error sources analysis and application ranges are introduced. Mercury injection method can obtain breakthrough pressure quickly, however, its measuring accuracy is comparatively low due to the impacts of such factors as conversion from mercury-air condition into CO₂-brine condition including surface tension and contact angle, damage of porous structures, and so on. Step-by-step approach is based on the definition of breakthrough pressure. This approach has a high accuracy, but it is time-consuming. It always costs several months to conduct one test on caprock samples with a low permeability. Continuous injection approach also has a good accuracy, but it could over-estimate the CO₂ breakthrough pressure due to the neglect of pressure gradient in the water phase and the delay between flow rate change and pressure change. Displacement method is widely used in natural gas industry in China. The experiment process is easy and timesaving; however, conversion and correction of the experiment results are complicated and high experience-dependent. Pulse decay method, which stems from step-by-step approach, has certain accuracy and efficiency. However, the difference between snap-off pressure and breakthrough pressure is still not clearly explained. At last, the application range and research demands of CO₂ breakthrough pressure measurements are recommended based on the measurement principles, experiment procedures and error sources.

Keywords: CO₂ breakthrough pressure; measurement methods; error analysis; application range

收稿日期: 2014-03-14

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (No. XDA07040300); 国际科技合作项目 (No. 2012DFB60100)。

第一作者简介: 高帅, 男, 1988 年生, 博士研究生, 主要从事 CO₂地质封存中盖层密封性能的试验和数值模拟方面的研究工作。E-mail: gsmengqi@163.com

通讯作者: 魏宁, 男, 1978 年生, 副研究员, 主要从事 CO₂地质封存方面的研究工作。E-mail: nwei@whrsm.ac.cn

1 引 言

CO₂地质封存是将 CO₂从工业或相关能源的排放源分离出来，输送到一个合适的封存地点进行封存，并且长期与大气隔绝的过程，是一种大规模的 CO₂减排技术^[1-2]。封存过程的安全性是该方法得

以推广和延续的重要基础。其中，盖层密封性能评价是场地筛选和安全性评价的关键指标之一^[3-4]。

CO₂在盖层中的泄漏方式主要有：通过在完整岩石中渗流或分子扩散的方式泄漏^[5-6]；通过盖层中的断层或裂隙体系发生泄漏^[7-8]；通过废弃钻井泄漏；其他方式。如图 1 所示。

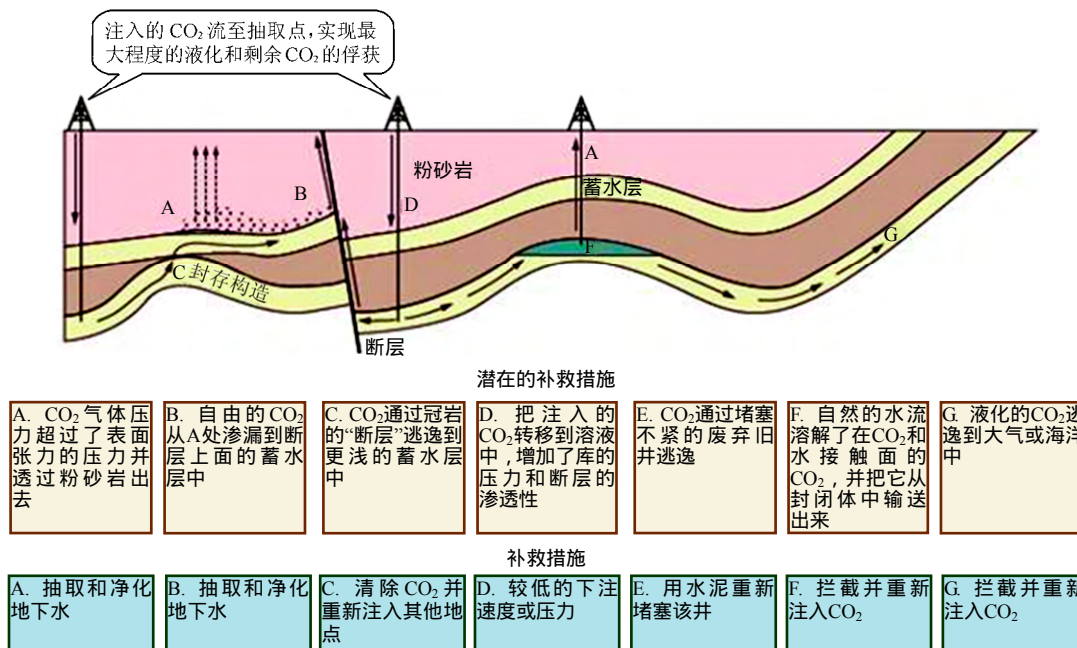


图 1 CO₂地质封存中 CO₂在盖层中的泄漏方式^[1]

Fig.1 Leakage routes of CO₂ geological storage in the caprock^[1]

对于完整盖层岩石，其泄漏方式主要是分子扩散和缓慢渗流^[9]，缓慢渗流是 CO₂突破盖层中的静水压力和毛管压力的束缚，从而导致 CO₂的长期泄漏。

2 突破压

CO₂渗流是 CO₂压力 P_{CO_2} 与静水压力 P_w 之差超过 CO₂与水之间的毛管压力之后发生的，这个临界值就是 CO₂的突破压，如图 2 所示。突破压是盖

层发生泄漏时，上下游压力差的最小值。为避免 CO₂形成贯穿盖层的连续通道，要求储层 CO₂压力低于盖层中静水压力与突破压之和。因此，突破压越大，盖层密封性能越好，反之则越差。在 CO₂地质封存工程中，突破压作为主要的岩芯尺度基础参数，为评价盖层的密封能力^[11-12]以及封存场地筛选和封存容量评估提供依据^[13-18]。

突破压由岩石孔隙结构、表面张力和接触角等参数决定，在数值上与盖层岩石孔隙中水与 CO₂之间的毛管压力接近，根据 Washburn 公式^[19]，突破压 P_c 可表示为

$$P_c = P_{CO_2} - P_w = 2\sigma \cos \theta / r \quad (1)$$

式中： σ 为 CO₂与地层水之间的表面张力； θ 为 CO₂-水-岩石之间的接触角； r 为盖层岩石内部最大连通孔隙的孔喉半径。

上述几个参数随不同条件的变化规律前人已做了大量的研究工作。

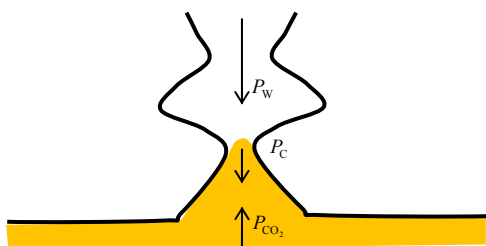


图 2 盖层孔喉内部毛管密封机制示意图^[10]

Fig.2 CO₂ breakthrough mechanisms in the pore throat^[10]

(1) 接触角反映了不同介质之间的润湿性。试验表明, 超临界 CO₂-水-岩石的接触角随压力增大而减小^[20], 不同的盖层矿物组成随含盐度的变化亦会呈现出不同的变化规律^[20-21]。此外, 在 CO₂ 长期作用下, 岩石的润湿性会发生变化^[22], 如图 3 所示。

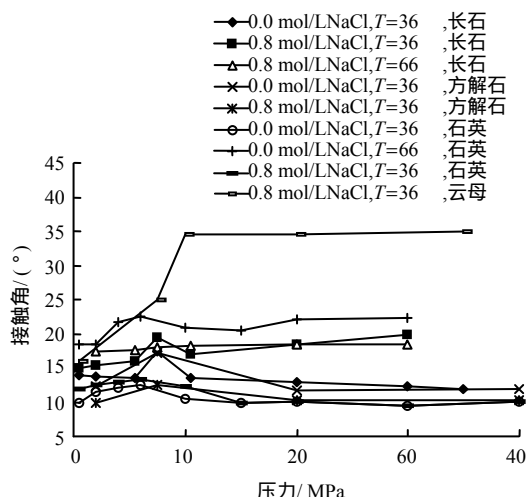


图 3 CO₂-纯水(咸水)接触角随压力、温度、矿物等因素的变化规律^[20]

Fig.3 Variation of CO₂-water(or brine) contact angle with different minerals at various temperatures and pressures^[20]

(2) 表面张力是物质的特性, 其大小与界面两相物质的性质有关, 并随物质所处的外界环境因素的变化而变化。表面张力随温度升高而降低, 随压力和含盐度的增大而增大^[23-26], 如图 4、5 所示。

由于接触角、表面张力、孔隙结构随温度、压力、含盐度等条件都会发生明显的变化, 因此, 很难通过单独测量储盖层条件下的 CO₂-水-岩石之间的接触角和表面张力直接计算 CO₂ 在盖层中的突破压。

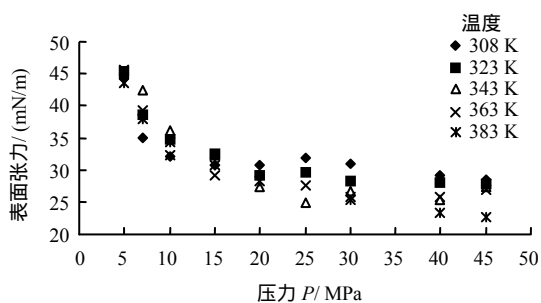


图 4 CO₂-水表面张力随温度、压力变化^[23, 25, 27]

Fig.4 CO₂-water(or brine) IFT at different temperatures and pressures^[23, 25, 27]

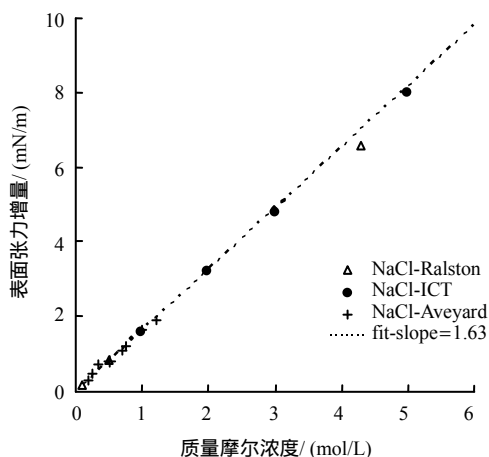


图 5 CO₂-brine 表面张力与 NaCl 摩尔浓度之间的函数关系^[28]

Fig.5 Surface tension of CO₂-NaCl as a function of the molal concentration of NaCl^[28]

3 突破压的测试方法

20 世纪中期, 为了确定天然气地质储存的最大储存压力, 开始通过室内试验测试盖层岩石的突破压^[29]。60 多年以来, 突破压得到了广泛的应用。在 CO₂ 地质封存领域, 突破压已经成为盖层密封性评价的最直观和最重要的指标之一。国内外学者开展了大量的研究工作, 如表 1 所示。

目前, CO₂ 突破压的室内试验方法包括间接法和直接法。间接法主要采用压汞法, 直接法主要包括连续法、分步法、驱替法和脉冲法 4 种方法。下面从测试原理与测试流程、误差来源以及适用范围等方面对现有主要的突破压测试方法进行讨论。

3.1 间接法

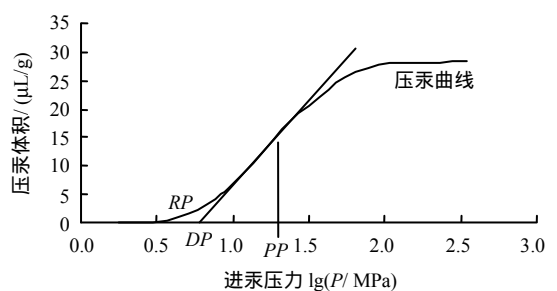
1949 年, Purcell^[30]提出了利用压汞来确定毛管压力曲线, 如图 6 所示。将准确称重的干燥岩样(形状不限)放入膨胀计中, 在真空条件下充汞后, 在高压环境下向岩样孔隙内充汞, 同时记录汞饱和度和相应的进汞压力, 绘制汞饱和度与进汞压力的关系曲线, 并取含汞饱和度为 10%时的进汞压力为该岩石的突破压^[31]。压汞法通过汞-空气-岩石与 CO₂-水-岩石之间的表面张力和接触角的换算, 推算 CO₂ 在饱和水岩石中的突破压。根据 Washburn 公式, Purcell 给出了岩石内汞-空气与 CO₂-水毛管压力的换算公式^[30]:

$$\frac{P_{C(Hg-air)}}{P_{C(CO_2-water)}} = \frac{\sigma_{Hg-air} \cos \theta_{Hg-air}}{\sigma_{CO_2-water} \cos \theta_{CO_2-water}} \quad (2)$$

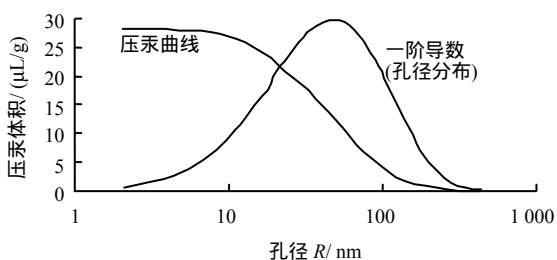
式中: $P_{C(Hg-air)}$ 、 $P_{C(CO_2-water)}$ 分别为汞驱空气、CO₂

表 1 CO₂突破压测试方法综述
Table 1 Review on CO₂ breakthrough pressure measurement

序号	引用文献	年份	测试方法					岩样			实验条件		突破压 / MPa	首次提出	综述文章	
			压汞法	分步法	连续法	驱替法	脉冲法	泥岩	砂岩	人工	温度/	围压/ MPa				
1	魏宁等 ^[18]	2014					▲	▲	▲			40~70	40	2.0~5.0		
2	Busch 等 ^[32]	2013					▲	▲				45	30	5.0~13.0		
3	Hildenbrand 等 ^[33]	2013					▲	▲				45	30	5.0~13.0		
4	Hildenbrand 等 ^[34]	2012					▲	▲				28	27	2.0~6.0		
5	Daisuke 等 ^[35]	2011	▲	▲			▲	▲				25	17.2	2.0~10.0		
6	Wollenweber 等 ^[36]	2010					▲	▲				21~28	40	1.0		▲
7	Egermann 等 ^[37]	2006	▲	▲	▲		▲	▲				>10	不明	1.0~4.0		▲
8	Li 等 ^[10]	2005		▲				▲				59	40	5.0~11.0		
9	Hildenbrand 等 ^[38]	2004					▲	▲				50	30	0.1~6.7		
10	Hildenbrand 等 ^[39]	2002					▲	▲				50	30	0.1~6.7	▲	
11	Gallé ^[40]	2000		▲					▲			30	不明	15.0		
12	邓祖佑等 ^[41]	2000					▲	▲				室温	不明	4.0~30.0		
13	Horseman 等 ^[42]	1999			▲			▲				20	不明	14.92		
14	Harrington 等 ^[43]	1999			▲				▲			20	不明	14.92		
15	Roddwel 等 ^[44]	1999	▲	▲	▲			▲								▲
16	Schlomer 等 ^[45]	1997	▲					▲				130		34.0		
17	Ingram 等 ^[46]	1997		▲				▲								
18	Tanai 等 ^[47]	1996		▲					▲			30	不明	15.0		
19	黄志龙等 ^[48]	1994					▲	▲				室温	不明	7.0~12.0		
20	吕延防等 ^[31]	1993	▲	▲				▲				室温	25	0.9~14.7		▲
21	Pusch 等 ^[49]	1983			▲				▲			不明	不明	3.5~10.0		
22	Schowalter ^[50]	1979	▲						▲			130		34.0		
23	Rudd 等 ^[51]	1973			▲			▲	▲			不明	不明	2.3	▲	
24	Ibrahim 等 ^[52]	1970		▲				▲	▲			不明	不明	不明	▲	
25	Thomas 等 ^[29]	1968	▲					▲	▲			104		<5.0		
26	Mayer 等 ^[53]	1965	▲					▲	▲			不明		不明		
27	Purcell 等 ^[30]	1949	▲					▲	▲			不明		不明	▲	



(a)压汞体积-压力曲线



(b)压汞体积-孔径曲线

图 6 由压汞法孔隙结构测量获得的毛管压力曲线^[30]
Fig.6 Capillary pressure curve from mercury porosimetry measurement^[30]

驱水的突破压； σ_{Hg-air} 、 $\sigma_{CO_2-water}$ 分别指汞驱空气、CO₂ 驱水条件下的表面张力； θ_{Hg-air} 、 $\theta_{CO_2-water}$ 分别指汞驱空气、CO₂ 驱水条件下的接触角。

压汞法不仅可以简便、快速地测出岩样突破压,还可以得到岩样内部孔径分布情况。如图 6(a),点 RP 汞开始进入孔隙,该点压力即为进汞压力值;点 PP 为进汞曲线斜率最大点的垂线与横轴的交点,表示进攻速率最快的点,进汞速率反映了孔隙结构中孔径分布情况,由此可知,在点 PP 反映的孔径为该孔隙结构中的主导孔径;点 DP 为进汞曲线斜率最大点切线与横轴的交点。如图 6(b)所示,进汞曲线的一阶导数即为孔径分布曲线。

然而,由式(2)可知,采用压汞法获取原位突破压需要知道原位条件下的 CO₂-水-岩石的表面张力和接触角。由于表面张力和接触角随温度、压力、水质、孔隙结构、表面性质等条件不断变化,很难准确地获取地层条件下的 CO₂-水-岩石表面张力、接触角,影响了换算精度。

压汞法的前处理过程可能会对岩样孔隙结构造

成破坏,即去水过程^[37, 54]。Dewhurst 等^[54]对几种岩样去水方式进行了对比,发现硬化岩石在常温下风干对突破压测试结果影响较小。富含蒙脱石、伊利石、石膏等矿物的盖层岩石,脱水会改变矿物成分,采用不同的脱水方法会对岩石孔隙结构造成不同的改变,文献^[54]表明,采用冻结升华的方法去水对试验结果的影响会减小很多。

由于盖层岩石的孔喉尺寸一般在纳米量级,压汞的压力高达数十甚至上百兆帕,孔隙结构会发生显著地改变,实测的突破压也会发生相应的变化。由此,压汞法无法反映岩样的初始地应力状态^[55]。

此外,盖层岩石内的 CO₂ 突破与渗流是有方向性的,渗流总体方向一般是从盖层底部到顶部。由于盖层的层状沉积特点,其横向的突破压小于纵向的突破压,因此,压汞时汞会优先从层理面进入岩石孔隙,其流动路径与 CO₂ 突破过程不同^[56]。在岩样各向异性比较显著情况下,测试结果与真实突破压会有较大差别。

3.2 直接法

为了弥补压汞法测试的不足,研究者提出了多种直接测量方法,使得突破压测试流程更为接近 CO₂ 实际突破过程,大大提高了突破压测试精度。

3.2.1 分步法

分步法测试岩石突破压时,岩样饱水后置于岩心夹持器内,一端(下游)施加设定水压力,另一端(上游)注入 CO₂,并逐步增加 CO₂ 压力,每步压力稳定一段时间,并记录岩样下游排出水的情况。当某步 CO₂ 压力与下游压力之差超过岩样突破压时,岩样孔隙内会有 CO₂ 渗流发生,较长时间后可以在下游观察到 CO₂ 气泡排出。此时上、下游压力差即为该岩样的突破压^[35],如图 7 所示。

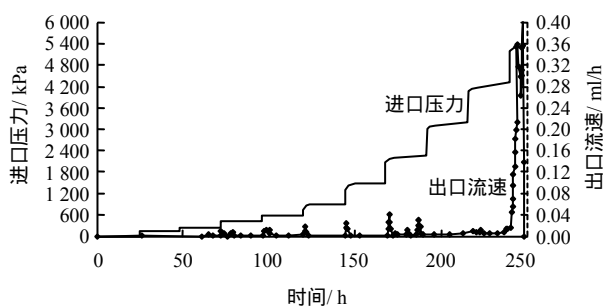


图 7 分步法上、下游压力变化曲线^[35]

Fig.7 Upstream and downstream pressure curves of step-by-step method^[35]

分步加压的方法提供了充足的时间使孔隙内流体迁移并趋于稳定^[57]。若每级压力较小,则可以监测到上、下游压力差刚好超过突破压时,下游流体的排出情况^[52]。分步法的测试更符合 CO₂ 突破并开始驱替孔隙水的情形,即驱替发生时,上、下游的最小压力差。理论上,测试结果更接近真实值。

可是,当上、下游压力差刚好超过岩样突破压时,CO₂ 排出流量很小^[37],尤其是当每步压力持续时间较短时,很难精确判断是否突破。因此,分步法测得的突破压往往高于岩样实际突破压值^[47]。一般需要进行反复试验才能确定一个稳定且准确的突破压值,由此增加了试验的时间。尽管提高压力增量可以缩短试验周期,但分步压力大小影响测试精度,每步压力越大,测试结果的误差也就越大,因此,会降低试验结果的准确度。

3.2.2 连续法

采用连续法进行突破压测试时,将事先饱水后的岩样放入岩心夹持器内,施加设定的围压,并在岩心夹持器一端注水,保持岩心下游端压力恒定。在岩心夹持器上游端以一个较低的恒定流速持续注入 CO₂^[51]。CO₂ 注入过程中,下游压力不变,上游压力缓慢增加,当上下游压力差超过岩心进气压力值时,CO₂ 开始进入岩心孔隙,下游有水排出^[42]。此时的上下游压力差可以认为是岩心的进气值。随着继续注入 CO₂,会在岩心内部形成 CO₂ 的连续流体^[43],并观测到岩心下游段有气体流出,此时停止 CO₂ 计量泵注入,稳定测试系统,监测压差和流量变化,一直到排出流量近似为 0,此时的压差为突破压。

如果 CO₂ 的注入速率足够慢,渗透阻尼可以忽略不计^[42],可观察到近似刚好发生 CO₂ 泄漏时的上、下游压力,因此可以认为,最后测得的压力差就是岩心的突破压。图 8 为连续法试验过程中压力、流量变化曲线。

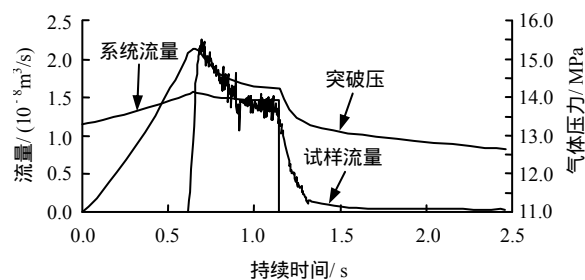


图 8 连续法 CO₂ 流量、压力与历时监测曲线^[42]

Fig.8 Monitoring curves of CO₂ flow rate and pressure versus elapsed time of continuous injection method^[42]

然而，当测试泥岩等低渗岩石时，即使采用较低的注入速率，停止 CO₂ 注入后，下游流体流量需要很长的时间才会逐渐变为 0。图 8 为 Horseman 和 Harrington 等采用连续法对第三纪泥岩和人工合成的膨润土采用连续法进行了突破压的测量^[38-39, 42-43]。试验发现，当 CO₂ 注入速率为 0.375 mL/h 时，引起的气体压力增长速度约为 4 MPa/h，单次试验时间约为 30 d。若简单提高 CO₂ 注入速率，流体的渗透阻尼大幅度增加，直接影响突破压测试精度。因此，采用连续法进行突破压测量，很难兼顾测试的效率和测试结果的准确性。

3.2.3 驱替法

驱替法是目前油气行业用来确定油气田盖层突破压（排替压力）的重要方法。试验过程中，首先将烘干、抽真空后的岩样充分饱和煤油，然后置于高围压的岩心夹持器内，根据岩样的砂质含量、压实程度等，选取某一压力的气体直接驱替饱和在岩样孔隙中的煤油，当发现气体从岩样另一端逸出时，记录下该外施气体压力为岩石的突破压^[48]。

研究表明，外施气体的压力与气体突破岩样的时间有很好的相关性：外施气体压力越高，突破时间越短，反之亦然。因此，要对试验测得结果进行时间校正^[31, 48]。

(1) 时间校正

根据泊肖定律（阐述层状滞流的定律），排替速度可以描述为

$$\frac{dx}{dt} = \frac{r_0^2(P - P_0)}{8\mu[L - x(t)q]} \quad (3)$$

式中： x 为气体突破岩石时的液体排出量； t 为突破时间； r_0 为岩样内部最大连通孔径； P 为外施气体压力； P_0 为岩样突破压； L 为岩样长度； μ 为液体黏度； q 为水动力弯曲度。

试验时，同一样品分两次饱和煤油后进行突破压试验，可得到两组突破压和突破时间数据，设为 P_1 、 t_1 和 P_2 、 t_2 ，根据式（3）可得

$$t_1 = \frac{4L^2q^2\mu}{r_0^2(P_1 - P_0)} \quad (4)$$

$$t_2 = \frac{4L^2q^2\mu}{r_0^2(P_2 - P_0)} \quad (5)$$

解式（4）、（5）后得气体驱替煤油的突破压为

$$P_0 = \frac{P_2t_2 - P_1t_1}{t_2 - t_1} \quad (6)$$

该方法测得的是常温条件下气驱替煤油的突破压，需通过空气-煤油-岩石和 CO₂-水-岩石之间的表面张力和接触角换算以及温度校正得到岩样在地层温度、饱和水的条件下 CO₂ 的突破压。

表面张力和接触角换算公式与压汞法类似，也存在与压汞法换算过程中相同的问题。

(2) 温度校正^[31, 48]

主要考虑气、水之间表面张力 σ_{w-g} 随温度的变化，其变化规律为

$$\sigma_{w-g} = 4.275/(T + 32.5) \quad (7)$$

式中： T 为地温（ $^{\circ}\text{C}$ ），可由下式表示：

$$T = \frac{H - H_0}{100}T' + a \quad (8)$$

式中： H 为埋深（m）； H_0 为恒温层厚度（m）； T' 为地温梯度（ $^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ ）； a 为地表常温（ $^{\circ}\text{C}$ ）。

这样，可以得到地下岩石突破压的计算公式：

$$P_c = \frac{59.375}{\left(\frac{H - H_0}{100}T' + a + 32.5\right)} P_e \quad (9)$$

式中： P_e 为实验室条件下换算得到的饱和水的突破压。

综上所述，实验室测得的岩石饱和煤油的突破压，经过时间校正、界面张力和接触角换算以及温度校正，即可得到岩石在地层条件下的突破压。

这种测试方法往往带有盲目性，尤其是外施气体压力的选取。为了避免气体压力选取的盲目性，国内研究者将压力施加改为程序升压^[32]。此外，为了更精确地观测下游流体的逸出情况，在下游安装微体流量计，岩样内少数最大连通孔隙流体被驱动，微体流量计内煤油液面不断上升时，所施气体压力即为气驱煤油的突破压。此外，由于测试结果需要进行复杂的换算和校正，在此过程中，参数和公式的选取存在较大的不确定性。

尽管如此，驱替法测试过程简单，对设备要求较低，可以快速得出岩石突破压，在国内油气盖层密封性研究中有十分广泛的应用。

3.2.4 脉冲法

脉冲法，又称残余毛管压力法（residual capillary pressure method），由 Hildenbrand 等^[39]首次提出的。脉冲法是基于分步法演化而来，将施加多级压力改为施加一个较大的、超过岩石突破压的初始压力差，监测压差变化过程，而获取突破压值的方法。文献中脉冲法的加压方式有两种，如图 9 所示。

一是下游注水，并保持体积固定，上游注

CO₂。在上游施加高于突破压与下游压力之和的恒定压力，并保持。随着 CO₂ 渗入岩心，下游压力逐渐增加，直至下游压力稳定，即得到一个稳定的上、下游压力差，如图 9(a)所示。反复试验几次，按照一定的方法选取多次试验结果的特征值作为该岩心的突破压力；二是在上游施加较高 CO₂ 压力后停止加压。这样，随着下游压力增加，上游压力不断减小，直至上、下游压力相对稳定。同样，得到的稳定的上、下游压力差即为该岩心突破压，如图 9(b)所示。

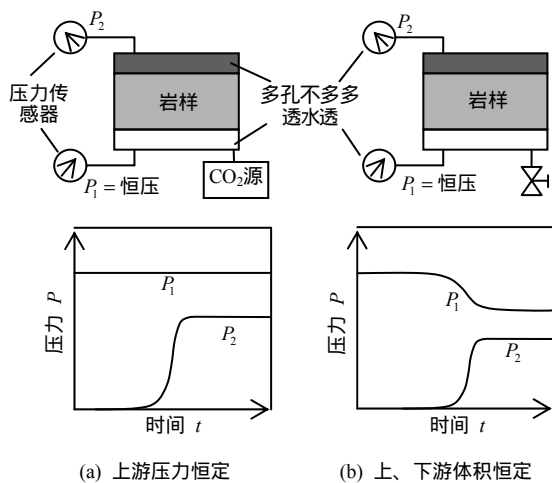


图 9 脉冲法原理图(下游体积始终保持恒定)^[39]

Fig.9 Scheme of the two experimental modes of pulse decay method(downstream volume fixed in both instances)^[39]

由于脉冲法将分步法的逐级加压改为一步加压，因此大大加快了 CO₂ 突破过程，有效节省了试验时间。然而，由于高压梯度会对岩样孔隙结构造成一定程度的破坏，降低了试验结果的准确度。

此外，由图 10 可知，脉冲法测试突破压过程中，CO₂ 相对渗透率初始为 0，达到最大值后开始下降，试验停止时又降为 0。研究表明，上述过程经历了 CO₂ 驱替孔隙水，继而被 CO₂ 驱替的水开始

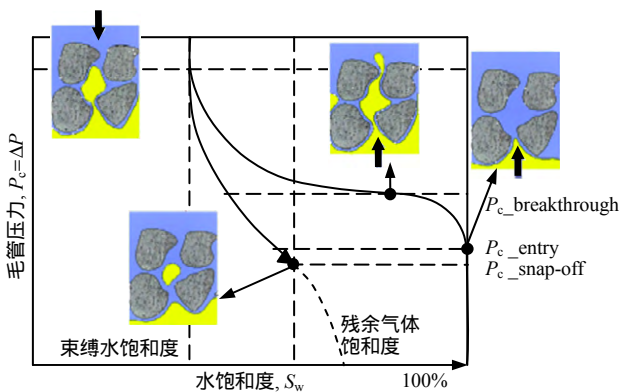


图 10 CO₂ 突破泥岩过程中毛管压力与饱和度之间的关系^[32]
Fig.10 Sketches of capillary pressure and saturation in breakthrough processes at pore scale^[32]

重新回填到被 CO₂ 占据的孔隙，即存在“气驱水”和“水驱气”两个过程。由于水驱 CO₂ 的接触角（后退角）大于 CO₂ 驱水的接触角（前进角）^[58]，由 Washburn 公式可知，水驱 CO₂ 过程的毛管压力小于 CO₂ 驱水过程的毛管压力。水停止回填，即试验停止时，上、下游压力关系如下：

$$P_{CO_2} = P_{H_2O} = P'_C \quad (10)$$

式中： P'_C 为水驱 CO₂ 过程中的突破压。

假设只发生 CO₂ 驱水过程的上、下游压力关系为

$$P_{CO_2} = P_{H_2O} + P_C \quad (11)$$

则它们之间的关系为

$$P_{CO_2} + P_{H_2O} + P'_C = P_{H_2O} + P_C \quad (12)$$

由于 $P'_C < P_C$ ，故 $P'_{H_2O} > P_{H_2O}$ ，即上、下游压力差 $\Delta P = P_{CO_2} - P_{H_2O}$ 会偏小。由此可知，脉冲法测试突破压的测试结果 $P_{snap-off}$ ，比突破压实际值 $P_{breakthrough}$ 偏小。一般情况下， $P_{snap-off} \approx 0.5 P_{breakthrough}$ ^[32, 59]。

与分步法不同，脉冲法的测试过程包含气驱水和水回填两个过程，更符合泄漏发生到停止的情形下的压力演化过程，因此可以认为， $P_{snap-off}$ 是 CO₂ 泄漏停止时上下游的最大压力差。

4 不同突破压测试方法的特点及适用范围

结合前人的研究结果及各种突破压测试方法的原理、流程，总结了突破压测试方法的主要特点，如表 2 所示。

尽管由压汞法测算得到的 CO₂ 突破压误差较大，但试验可以得到较为准确的岩样孔喉半径。目前，压汞法已经成为最主要的测试孔隙度较大的岩石孔径分布的方法。受渗流速度的影响，连续法和分步法的试验时间一般相对较长，不过对中、高渗岩石采用较低的注入速率或加压梯度，可以近似地再现 CO₂ 突破、渗流的过程，且测量结果较为接近突破压真实值；驱替法对设备要求低，测试简单，可以快速得出岩石突破压。目前，在我国油气行业驱替法仍然是最主要的盖层岩石突破压测试方法。但驱替法测试结果的转化和校正存在较大的不确定性。脉冲法加速了 CO₂ 和水在孔隙中的渗流速度，但过高的压力梯度会对岩样孔隙内孔隙结构造成影响，降低了测试结果的准确度；不过脉冲法能够使 CO₂ 在岩心中的突破过程在较短的时间内完成，大

表 2 突破压测试方法的主要特点

Table 2 Major characteristics of CO₂ breakthrough pressure measurement methods

方法	提出者	出现年份	控制方法	耗时	优缺点
压汞法(间接法)	Purcell, W.R	1949 年	压力控制	8 ~ 10 h	过程简单快速, 但结果换算准确度不高, 较易被低估
分步法	Ibrahim	1970 年	压力控制	10 d ~ 数月	准确度高, 但测试时间较长,
连续法	Rudd	1973 年	流量控制	10 ~ 30 d	准确度高, 但测量时间较长, 且无法忽略渗透阻尼的影响
驱替法			压力控制	1 ~ 10 h	测试过程简单快速, 测试范围广泛, 但结果处理复杂, 准确度无法保证
脉冲法	A. Hildenbrand	2002 年	压力控制	1 ~ 10 d	准确度较高, 测试较快, 但初始压力差不容易确定

大提高了测试效率, 即使对于特低渗的泥岩等岩样, 突破压测试也可以在数天内完成。

脉冲法在一定程度上保证了测试精度, 较高的测试效率和较大的测试范围使其广泛地应用于目前大多数盖层岩石突破压的测试, 并有着重要的应用前景。此外, 也可以将驱替法或分步法与脉冲法相结合: 首先提高分步法每步施加的压力, 测得突破压的大体范围, 或者利用驱替法得出盖层岩石突破压的范围; 然后根据第一步测得的突破压范围确定

脉冲法的初始压力差。这样, 可以避免脉冲法施加的初始压力差过大或过小对结果造成较大的影响。

国内一些学者对我国 34 个大、中型气田的盖层统计和盖层微观参数进行了分析^[56], 结果表明, 以泥岩为盖层的大、中型气田占总数的 60%, 膏岩盐约占 18%, 而以泥页岩和石灰岩、白云岩为盖层的较少, 约占总数的 11%, 如表 3 所示。因此, 驱替法和脉冲法相对于连续法和分步法, 在工程应用中具有更大的优势。

表 3 我国部分大中型气田盖层评价参数数据^[56]

Table 3 Data of caprock evaluation parameters of some large and medium gas fields in China^[56]

气田名称	压力系数	突破压/MPa	盖层厚度/m	盖层岩性	气田名称	压力系数	突破压/MPa	盖层厚度/m	盖层岩性
子州	0.80		30 ~ 40	泥岩	春晓	1.00	11.0	380	泥岩
榆林	0.96	13.0	60	泥岩	长东	0.93	11.2	20	泥岩
雅克拉	1.10	13.5	100	泥岩	昌德	1.07	8.7	200	泥岩
崖 1321	1.05	13.5	330	泥岩	透桥	1.30	17.5	450	泥岩
徐深 1	0.98	8.7	275	泥岩	靖边	0.94	14.0	28	铝土质泥岩
兴隆台	0.94	17.5	225	泥岩	威远	1.03	21.0	200	泥页岩
汪家屯	0.98	8.7	65	泥岩	中坝	1.07	11.0	500	泥页岩
台南	1.14	23.0	1 012	泥岩	五百梯	1.49	27.0	60	泥页岩
苏里格	0.93	14.0	20	泥岩	苏桥	1.30	17.5	250	泥页岩
升平	0.98	8.7	200	泥岩	和田河	2.05	-	29 ~ 51	石灰岩、泥岩
涩北 1	1.19	23.0	792	泥岩	柯克亚	1.04	11.0	26	膏岩盐、泥岩
涩北 2	1.22	23.0	481	泥岩	克拉 2	2.25	28.0	300	膏岩盐
呼图壁	0.96	8.5	280	泥岩	迪那 2	1.68	28.0	800	膏岩盐
和田河	1.08	17.0	400	泥岩	渡口河	1.07	19.0	47	膏岩、碳酸盐岩
东方 121	1.08	13.5	1 600	泥岩	磨溪	1.25	21.0	60	石膏层、石膏质白云岩

注: 突破压为排替压力由驱替法测得。

综合上述分析, 可得出各种突破压测量方法的适用范围如图 11 所示。

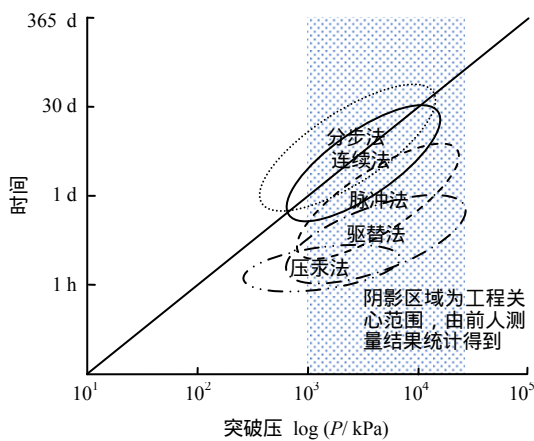


图 11 CO₂突破压测量方法的适用范围与工程需求的关系
Fig.11 Relationship between CO₂ breakthrough pressure measurements and engineering requirement

5 建议研究的方向

目前主要开展了特定条件下的岩心尺度的 CO₂突破压测试, 而对于复杂条件下的突破压的机制及其突破过程、不同空间尺度上突破过程如何演化均缺乏相应的研究工作。下面列出一些迫切需要解决的研究工作。

5.1 毛管压力曲线和饱和度的关系

国内外研究者已对岩石毛管压力与饱和度的关系进行了理论和试验研究^[16, 60], 但试验对象多为砂岩等中、高渗岩石, 而 CO₂地质封存场地的盖层优先选择区域性的泥页岩、蒸发岩等低孔低渗的岩石类型作为盖层, 现有试验手段对于这类研究比较薄弱。因此, 在孔隙、岩心、场地等不同空间尺度, 工程注入、长期封存过程等不同时间尺度下,

CO₂突破压演化规律与CO₂运移过程的研究,对于探究盖层对CO₂封存能力的演化具有意义^[61]。此外,岩石毛管压力与饱和度的关系对于研究盖层泄漏发生的临界点和泄漏率的演化规律提供了重要基础依据。

5.2 试验条件对突破压的影响

根据 Washburn 公式,盖层岩石 CO₂突破压主要受控于 CO₂-水-岩石之间的表面张力、接触角以及岩石内部最大连通孔隙半径。因此,突破压测试过程中,不同试验条件对测试结果产生很大的影响^[62-64]。前人针对同一岩样进行了相应的试验,对温度、压力、应力条件、盐水含盐度、岩石孔隙结构、孔吼表面物理化学性质、岩石-水-CO₂相互作用等条件对突破压的影响进行了初步探究,其影响关系可近似采用下式表达:

$$P_C = f(\sigma_{ij}, T, P_w, P_{CO_2}, TDS, M_{rock}, \dots) \quad (13)$$

式中: σ_{ij} 为岩样所处应力条件; T 为温度; TDS 为溶解固体总含量; M_{rock} 为岩样矿物成分。

由于 CO₂-水-岩石之间的复杂物理与化学作用,会导致测试结果与真实情况之间存在一定的差异^[65-67]。准确的 CO₂突破压测试必须反映现场条件及长期封存条件,才能准确获取岩心尺度上的盖层岩石 CO₂突破压。此外,研究试验条件对突破压的影响,有助于探究盖层岩石突破压的长期演化规律,进而掌握盖层密封性的变化趋势和更加准确地评价场地安全性。

5.3 测试过程的可视化

实现突破压测试过程的可视化,特别是低渗透岩石,将十分有助于超临界 CO₂在盖层中的迁移方式和迁移规律的解释^[68-69],对于探究超临界 CO₂在盖层中的迁移、泄漏具有重要意义。随着技术的发展,采用 Micro-model、Micro-XCT 或核磁共振等设备对 CO₂突破过程进行模型再现或实时监测与分析,从而实现 CO₂突破机制与过程的深入认识。

6 结论与建议

(1) 压汞法可以快速得出岩石突破压,且能很好地测得岩石内部孔径分布的情况,但它忽略了岩石的各向异性,且试验条件与场地条件不一致。压汞法测量值通常低于盖层岩石实际突破压。直接法测量已成为目前主要的突破压测量方法。分步法和

连续法是基于突破压定义提出的,具有较高的准确度,但试验所需时间一般很长;驱替法测试时间较短,且测试范围较为广泛,但测试结果需要进行复杂的换算和校正;脉冲法较好地兼顾了测试时间和测试精度,并得到了广泛应用。

(2) 针对各个方法的优缺点,分析了它们各自的适用范围。连续法和分步法一般适用于中、高渗岩石;驱替法和脉冲法具有更广的适用范围,特别针对低孔低渗岩石。

(3) 盖层岩石突破压的研究,还存在较多的不足。笔者建议:泥岩等低孔低渗岩石的毛管压力曲线和饱和度的关系研究对于研究盖层对 CO₂封存能力及泄漏规律的研究意义重大;不同试验条件对 CO₂突破压测试的影响规律需要更进一步的探究;为了更深入地理解超临界 CO₂在盖层中的迁移规律,实现对泥岩等低孔低渗岩石突破压测试过程的可视化技术非常重要。

参 考 文 献

- [1] METZ B, DAVIDSON O, CONINCK H D, et al. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage[R]. New York: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.
- [2] 李小春, 小出仁, 大隅多加志. 二氧化碳地中隔离技术及其岩石力学问题[J]. 岩石力学与工程学报, 2003, 22(6): 989 - 994.
LI Xiao-chun, KOIDE HITOSHI, OHSUMI Takashi. CO₂ aquifer storage and the related rock mechanics issues[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2003, 22(6): 989 - 994.
- [3] 刁玉杰, 张森琦, 郭建强, 等. 深部咸水层 CO₂地质储存地质安全性评价方法研究[J]. 中国地质, 2011, 38(3): 786 - 790.
DIAO YU-Jie, ZHANG Sen-qi, GUO Jian-qiang, et al. Geological safety evaluation method for CO₂ geological storage in deep saline aquifer[J]. *Geology in China*, 2011, 38(3): 786 - 790.
- [4] WEI N, LI X C, WANG Y, et al. A preliminary sub-basin scale evaluation framework of site suitability for onshore aquifer-based CO₂ storage in China[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 12(1): 231 - 246.
- [5] FLEURY M, BERNE P, BACHAUD P. Diffusion of dissolved CO₂ in caprock[J]. *Energy Procedia*, 2009, 1

- (1): 3461 - 3468.
- [6] SCHLOEMER S, KROOSS B M. Molecular transport of methane, ethane and nitrogen and the influence of diffusion on the chemical and isotopic composition of natural gas accumulations[J]. **Geofluids**, 2004, 4(1): 81 - 108.
- [7] IDING M, RINGROSE P. Evaluating the impact of fractures on the long-term performance of the In Salah CO₂ storage site[J]. **Energy Procedia**, 2009, 1(1): 2021 - 2028.
- [8] SMITH J, DURUCAN S, KORRE A, et al. Carbon dioxide storage risk assessment: Analysis of caprock fracture network connectivity[J]. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2011, 5 (2): 226 - 240.
- [9] 田世峰, 查明, 刘士忠. 盖层封闭天然气藏定量评价模型[J]. 石油天然气学报, 2010, 32(4): 42 - 46.
TIAN Shi-feng, ZHA Ming, LIU Shi-zhong. Quantitative evaluation model of gas sealing ability of cap rock[J]. **Journal of Oil and Gas Technology**, 2010, 32(4): 42 - 46.
- [10] LI S, DONG M, LI Z, et al. Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rocks: implications for the security of long-term CO₂ storage in the Weyburn field[J]. **Geofluids**, 2005, 5 (4): 326 - 334.
- [11] SHUKLA R, RANJITH P, HAQUE A, et al. A review of studies on CO₂ sequestration and caprock integrity[J]. **Fuel**, 2010, 89(10): 2651 - 2664.
- [12] 付广, 刘博, 吕延防. 泥岩盖层对各种相态天然气封闭能力综合评价方法[J]. 岩性油气藏, 2008, 20(1): 21 - 26.
FU Guang, LIU Bo, LÜ Yan-fang. Comprehensive evaluation method for sealing ability of mudstone caprock to gas in each phase[J]. **Lithologic Reservoirs**, 2008, 20(1): 21 - 26.
- [13] ARMITAGE P J, WORDEN R H, FAULKNER D R, et al. Diagenetic and sedimentary controls on porosity in lower carboniferous fine-grained lithologies, Krechba field, Algeria: A petrological study of a caprock to a carbon capture site[J]. **Marine and Petroleum Geology**, 2010, 27(7): 1395 - 1410.
- [14] FLEURY M, PIRONON J, LE NINDRE Y M, et al. Evaluating sealing efficiency of caprocks for CO₂ storage: An overview of the geocarbone integrity program and results[J]. **Oil & Gas Science & Technology**, 2010, 65(3): 5227 - 5234.
- [15] LINDEBERG E, VUILLAUME J F, GHADERI A. Determination of the CO₂ storage capacity of the Utsira formation[J]. **Energy Procedia**, 2009, 1(1): 2777 - 2784.
- [16] QI R, LAFORCE T C, BLUNT M J. Design of carbon dioxide storage in aquifers[J]. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2009, 3(2): 195 - 205.
- [17] TONNET N, MOURONVAL G, CHIQUET P, et al. Petrophysical assessment of a carbonate-rich caprock for CO₂ geological storage purposes[J]. **Energy Procedia**, 2011, 4(22): 5422 - 5429.
- [18] 魏宁, 李小春, 王颖, 等. 不同温压条件下泥质粉砂岩二氧化碳突破压的试验研究[J]. 岩土力学, 2014, 35(1): 98 - 104.
WEI Ning, LI Xiao-chun, WANG Ying, et al. Experimental investigation on CO₂ breakthrough pressure of argillaceous siltstone under different pressures and temperatures conditions[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2014, 35(1): 98 - 104.
- [19] WASHBURN E. Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material[J]. **Proceedings of the National Academy of science**, 1921, 7 (4): 115 - 116.
- [20] FAROKHPOOR R, BJORKVIK B J A, LINDEBERG E, et al. Wettability behaviour of CO₂ at storage conditions[J]. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2013, 12(1): 18 - 25.
- [21] CHIQUET P, BROSETA D, THIBEAU S. Capillary alteration of shaly caprocks by carbon dioxide [C]// SPE Europe/EAGE Annual Conference. Madrid: Society of Petroleum Engineers, 2005.
- [22] BROSETA D, TONNET N, SHAH V. Are rocks still water-wet in the presence of dense CO₂ or H₂S?[J]. **Geofluids**, 2012, 12 (4): 280 - 294.
- [23] BACHU S, BRANT BENNION D. Dependence of CO₂-brine interfacial tension on aquifer pressure, temperature and water salinity[J]. **Energy Procedia**, 2009, 1(1): 3157 - 3164.
- [24] CHALBAUD C, ROBIN M, LOMBARD J M, et al. Brine/CO₂ Interfacial properties and effects on CO₂ storage in deep saline aquifers[J]. **Oil & Gas Science and Technology**, 2010, 65(4): 541 - 555.
- [25] CHIQUET P, BROSETA D, THIBEAU S. Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide[J]. **Geofluids**, 2007, 7(2): 112 - 122.
- [26] OJALA I O. The effect of CO₂ on the mechanical properties of reservoir and cap rock[J]. **Energy Procedia**, 2011, 4(22): 5392 - 5397.

- [27] SONG J, ZHANG D. Comprehensive review of caprock-sealing mechanisms for geologic carbon sequestration[J]. **Environmental Science & Technology**, 2013, 47(1): 9 - 22.
- [28] ARGAUD M J. Predicting the interfacial tension of brine/gas (or condensates) systems[C]//Advances in Core Evaluation III Reservoir Management. London: Taylor & Francis, 1993.
- [29] THOMAS L K, KATZ D L, TEK M R. Threshold pressure phenomena in porous media[J]. **Society of Petroleum Engineers Journal**, 1968, 8(2): 174 - 184.
- [30] PURCELL W R. Capillary pressures - Their measurement using mercury and the calculation of permeability therefrom[J]. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, 1949, 186(2): 39 - 48.
- [31] 吕延防, 陈章明, 付广, 等. 盖岩排替压力研究[J]. 大庆石油学院学报, 1993, 17 (4): 1 - 8.
LÜ Yan-fang, CHEN Zhang-ming, FU Guang, et al. Research on the displacement pressure of caprock[J]. **Journal of Daqing Petroleum Institute**, 1993, 17(4): 1 - 8.
- [32] BUSCH A, AMANN-HILDENBRAND A. Predicting capillarity of mudrocks[J]. **Marine and Petroleum Geology**, 2013, 45(4): 208 - 223.
- [33] AMANN-HILDENBRAND A, BERTIER P, BUSCH A, et al. Experimental investigation of the sealing capacity of generic clay-rich caprocks[J]. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2013, 19 (21): 620 - 641.
- [34] AMANN-HILDENBRAND A, GHANIZADEH A, KROOSS B M. Transport properties of unconventional gas systems[J]. **Marine and Petroleum Geology**, 2012, 31(1): 90 - 99.
- [35] ITO D, AKAKU K, OKABE T, et al. Measurement of threshold capillary pressure for seal rocks using the step-by-step approach and the residual pressure approach[J]. **Energy Procedia**, 2011, 4(22): 5211 - 5218.
- [36] WOLLENWEBER J, ALLES S, BUSCH A, et al. Experimental investigation of the CO₂ sealing efficiency of caprocks[J]. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2010, 4(2): 231 - 241.
- [37] EGERMANN P, LOMBARD J M, BRETONNIER P. A fast and accurate method to measure threshold capillary pressure of caprocks under representative conditions[C]// International Symposium of the Society of Core Analysts. Trondheim: [s.n.], 2006.
- [38] HILDENBRAND A, SCHLOMER S, KROOSS B M, et al. Gas breakthrough experiments on pelitic rocks: Comparative study with N₂, CO₂ and CH₄[J]. **Geofluids**, 2004, 4(1): 61 - 80.
- [39] HILDENBRAND A, SCHLOMER S, KROOSS B M. Gas breakthrough experiments on fine-grained sedimentary rocks[J]. **Geofluids**, 2002, 2(1): 3 - 23.
- [40] GALLÉ C. Gas breakthrough pressure in compacted Fo-Ca clay and interfacial gas overpressure in waste disposal context[J]. **Applied Clay Science**, 2000, 17(1 - 2): 85 - 97.
- [41] 邓祖佑, 王少昌, 姜正龙, 等. 天然气封盖层的突破压力[J]. 石油与天然气地质, 2000, 21(2): 136 - 138.
DENG Zu-you, WANG Shao-chang, JIANG Zheng-long, et al. Breaking pressure of gas cap rocks[J]. **Oil & Gas Geology**, 2000, 21(2): 136 - 138.
- [42] HORSEMAN S T, HARRINGTON J F, SELLIN P. Gas migration in clay barriers[J]. **Engineering Geology**, 1999, 54(1 - 2): 139 - 149.
- [43] HARRINGTON J F, HORSEMAN S T. Gas transport properties of clays and mudrocks[J]. **Geological Society, London, Special Publications**, 1999, 158(1): 107 - 124.
- [44] RODDWELL W R, HARRIS A W, HORSEMAN S T, et al. Gas migration and two-phase flow through engineered and geological barriers for a deep repository for radioactive waste[R]. Luxembourg: European Commission, 1999.
- [45] SCHLOMER S, KROOSS B M. Experimental characterization of the hydrocarbon sealing efficiency of cap rocks[J]. **Marine and Petroleum Geology**, 1997, 14 (5): 563 - 578.
- [46] INGRAM G M, URAI J L, NAYLOR M A. Sealing processes and top seal assessment[J]. **Norwegian Petroleum Society Special Publications**, 1997,(97): 165 - 174.
- [47] TANAI K, KANNO T, GALLÉ C. Experimental study of gas permeabilities and breakthrough pressures in clays [C]// MRS Proceedings. Boston: Cambridge University Press, 1996.
- [48] 黄志龙, 郝石生. 盖层突破压力及排替压力的求取方法[J]. 新疆石油地质, 1994, 15(2): 163 - 166.
HUANG Zhi-long, HAO Shi-sheng. A method of estimating breakthrough pressure and displacement pressure of caprock[J]. **Xinjiang Petroleum Geology**, 1994, 15(2): 163 - 166.
- [49] PUSCH R, FORSBERG T. Gas migration through

- bentonite clay[R]. Lulea: University of Lulea, 1983.
- [50] SCHOWALTER S. Mechanics of secondary hydrocarbon migration and entrapment[J]. **AAPG Bulletin**, 1979, 63(5): 723 - 760.
- [51] RUDD N, PANDEY G. Threshold pressure profiling by continuous injection [C]// Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME. Las Vegas: Society of Petroleum Engineers, 1973.
- [52] IBRAHIM M, TEK M, KATZ D. Threshold pressure in gas storage [C]// Pipeline Research Committee American. Michigan: Gas Association at the University of Michigan, 1970.
- [53] MAYER R P, STOWE R A. Mercury porosimetry—breakthrough pressure for penetration between packed spheres[J]. **Journal of Colloid Science**, 1965, 20(8): 893 - 911.
- [54] DEWHURST D N, JONES R M, RAVEN M D. Microstructural and petrophysical characterization of Muderong Shale: Application to top seal risking[J]. **Petroleum Geoscience**, 2002, 8 (4): 371 - 383.
- [55] SHANLEY K W, CLUFF R M, ROBINSON J W. Factors controlling prolific gas production from low-permeability sandstone reservoirs: Implications for resource assessment, prospect development, and risk analysis[J]. **AAPG Bulletin**, 2004, 88(8): 1083 - 1121.
- [56] 吕延防, 付广, 于丹. 中国大中型气田盖层封盖能力综合评价及其对成藏的贡献[J]. **石油与天然气地质**, 2006, 26 (6): 742 - 745.
- LÜ Yan-fang, FU Guang, YU Dan. Comprehensive evaluation of sealing ability of cap rock in China's large and medium gas fields and their contribution to gas accumulation[J]. **Oil & Gas Geology**, 2005, 26(6): 742 - 745.
- [57] GALLÉ C, TANAI K. Evaluation of gas transport properties of backfill materials for waste disposal: H₂ migration experiments in compacted Fo-Ca clay[J]. **Clays and Clay Minerals**, 1998, 46(5): 498 - 508.
- [58] BENNION D B, BACHU S. Drainage and imbibition relative permeability relationships for supercritical CO₂/brine and H₂S/brine systems in intergranular sandstone, carbonate, shale, and anhydrite rocks[J]. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, 2008, 11(3): 487 - 496.
- [59] VASSENDEN F, SYLTA Ø, ZWACH C. Secondary migration in a 2D visual laboratory model[C]//Fault and Top Seals: What Do We Know and Where Do We Go? Montpellier: European Association of Geoscientists and Engineers Special Publication, 2003.
- [60] VAN DIJKE M I J, SORBIE K S. Consistency of three-phase capillary entry pressures and pore phase occupancies[J]. **Advances in Water Resources**, 2007, 30 (2): 182 - 198.
- [61] LOPEZ O, IDOWU N, MOCK A, et al. Pore-scale modelling of CO₂-brine flow properties at InSalah, Algeria[J]. **Energy Procedia**, 2011, 4 (1): 3762 - 3769.
- [62] ALEMU B L, AAGAARD P, MUNZ I, et al. Caprock interaction with CO₂: A laboratory study of reactivity of shale with supercritical CO₂ and brine[J]. **Applied Geochemistry**, 2011, 26(12): 1975 - 1989.
- [63] ELLIS B R, BROMHAL G S, MCINTYRE D L, et al. Changes in caprock integrity due to vertical migration of CO₂-enriched brine[J]. **Energy Procedia**, 2011, 4(22): 5327 - 5334.
- [64] WOLLENWEBER J, ALLES S A, KRONIMUS A, et al. Caprock and overburden processes in geological CO₂ storage: An experimental study on sealing efficiency and mineral alterations[J]. **Energy Procedia**, 2009, 1(1): 3469 - 3476.
- [65] ESPINOZA D N, SANTAMARINA J C. Clay interaction with liquid and supercritical CO₂: The relevance of electrical and capillary forces[J]. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2012, 10(9): 351 - 362.
- [66] GAUS I, AZAROUAL M, CZERNICHOWSKI-LAURIOL I. Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner(North Sea)[J]. **Chemical Geology**, 2005, 217(3-4): 319 - 337.
- [67] LIU F, LU P, GRIFFITH C, et al. CO₂-brine-caprock interaction: Reactivity experiments on Eau Claire shale and a review of relevant literature[J]. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2012, 7(2): 153 - 167.
- [68] LIU H H, ZHANG G X, YI Z L, et al. A permeability-change relationship in the dryout zone for CO₂ injection into saline aquifers[J]. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2013, 15(5): 42 - 47.
- [69] WEI N, GILL M, CRANDALL D, et al. CO₂ flooding properties of Liujiagou sandstone: Influence of sub-core scale structure heterogeneity[J]. **Greenhouse Gases-Science and Technology**, 2014, 4(3): 400 - 418.