



地质封存二氧化碳与深地微生物相互作用研究进展

李术艺¹, 冯旗¹, 董依然^{1,2*}

¹ 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 730074

² 中国地质大学(武汉)生物环境和生物地质国家重点实验室, 湖北 武汉 730074

摘要: 地质封存将工业和能源相关领域生产活动产生的二氧化碳(CO₂)进行捕集并注入到深部地下岩石构造中, 以实现长期储存的目标, 是降低温室气体排放、实现 CO₂ 长期封存的重要可行性手段之一。向深部地下地质构造中注入大量 CO₂ 会导致深地环境发生显著变化, 进而引起原生微生物活性及群落结构发生明显改变。因此, 地质封存 CO₂ 能够直接或间接影响深地微生物驱动的生物地球化学过程。同时, 微生物在短期和长期的超临界 CO₂(scCO₂)胁迫作用下, 也会通过不同的适应性进化方式影响 CO₂ 在地下环境中的迁移、转化和赋存形态。本文介绍了国内外二氧化碳捕获与封存发展现状以及地质封存 CO₂ 影响条件下的 scCO₂-水-微生物-矿物的相互作用领域的最新科研进展, 并展望了利用深地微生物强化 CO₂ 固定以及将其转化为高附加值产物的潜力。

关键词: 二氧化碳地质封存, 深地微生物, CO₂ 胁迫, scCO₂-水-微生物-矿物的相互作用, 生物转化, CO₂ 固定

1 二氧化碳地质封存概念以及发展现状

二氧化碳的捕获与封存(carbon dioxide capture and storage, CCS)是指将固定的大型工业源(如电厂)释放的 CO₂ 在排放到大气之前进行捕获、运输并储存在深部地下构造中^[1-3]。在这一过程中, CO₂ 被注入地下深部具有较多孔隙性和渗透性的地层岩石(通常为砂岩), 在其上部具有低渗

透性的盖层作为密封层阻止注入的 CO₂ 在“浮力”的作用下向上部的运动, 从而实现长期储存, 也被称为二氧化碳地质封存(CO₂ geological sequestration)(图 1)。在深部地下环境中, 当温度和压力超过 CO₂ 的临界点(31.1 °C 和 72.9 MPa), CO₂ 以超临界状态存在, 同时表现出气体以及液体的部分性质^[4-5]。作为一种降低温室气体释放压力的可行性方法, 二氧化碳地质封存已经获得了广泛认可和大规模的实践应用。二氧化碳地质封

基金项目: 国家自然科学基金(41877321, 91851211, 92051111)

*通信作者。Tel: +86-27-87663152; E-mail: dongyr@cug.edu.cn

收稿日期: 2020-11-13; 修回日期: 2021-03-10; 网络出版日期: 2021-03-27

存所涉及的深层地下天然封存场地(如石油天然气储层、不可开发煤层、深地咸水层、富含有机质的页岩等)由于其分布广泛、技术成熟、储存规模大和将 CO_2 转化为碳酸盐矿物或其他高附加值产品的潜力, 成为了目前研究最为深入的二氧化碳地质封存场地, 据预测 CO_2 储存能力达到 2.6×10^4 – 2.1×10^5 亿 $\text{t}^{[6]}$ 。

1.1 国际 CCS 的发展现状

据不完全统计, 截止 2018 年 4 月全球范围已有 305 个 CCS 项目, 分布于 6 大洲的 30 多个国家。尽管部分项目还处于计划和开发初级阶段, 但是大部分已经完成, 目前有约 37 个项目处于捕获或者 CO_2 注入阶段^[6]。作为最早的 CCS 项目之一, 日本的新能源技术综合开发机构于 2000–2005 年启动了 CO_2 含水层封存技术研究开发计划, 在新泻县长岗市向 1200 米深的地下注入 2 万 t CO_2 , 并用地震波层析技术对注入地中的 CO_2 进行了监测, 证实了 CO_2 被封闭在地层中^[7]。

值得一提的是, 尽管 CCS 概念的提出、发展和应用开始于本世纪初^[8], 但是向深地注入 CO_2

在之前相当长一段时间已经在油气开采行业发展为三级采油的重要手段之一。将纯度大于 95 % 的 CO_2 注入井中, 通过 CO_2 与石油混合以使其膨胀, 将原油从岩石孔隙脱离, 并使其在油层中更自由地流动, 从而实现利用 CO_2 来强化采油的目的, 亦称为二氧化碳强化采油(CO_2 -EOR)^[9–10]。尽管二氧化碳强化采油的主要目标并不是二氧化碳封存, 但是在实施的过程中部分 CO_2 被保留在地下环境中, 因此实现了对其长期储存的效应。 CO_2 -EOR 最早于 20 世纪 70 年代在美国德克萨斯州的二叠纪盆地(SACROC 项目)^[11]和新墨西哥州的东南部(Crossett 项目)^[12]进行了测试, 证明通过向储层中注入 CO_2 确实可以提高石油产量, 因此这一技术被沿用至今。截至 2014 年, 美国有 136 个有效 CO_2 -EOR 项目。每年约注入 6800 万 t CO_2 , 生产 30 万桶增量的石油^[13]。加拿大 Weyburn Midale 油田也曾通过人为注入 CO_2 来实现 CO_2 -EOR, CO_2 注入量总计 2700 万 t , 商业化的 CO_2 -EOR 将石油产量从 2000 年的 8000 桶/d 增至 2014 年的 26000 桶/d, 增长了 2 倍以上^[14]。从这

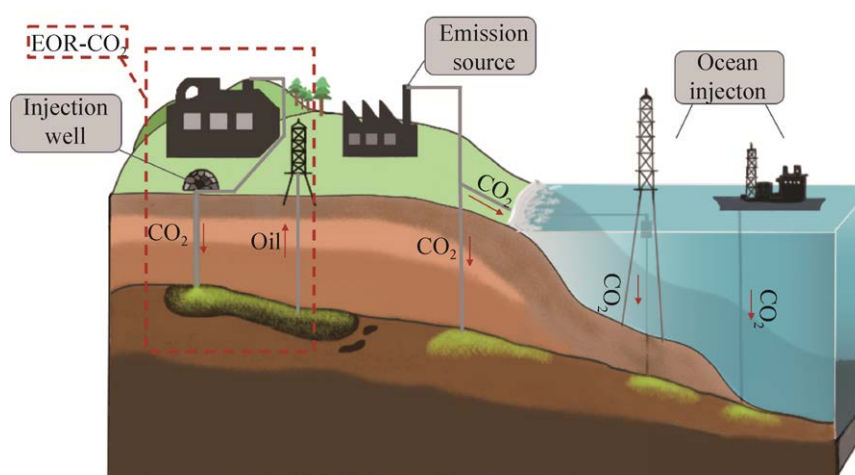


图 1. 二氧化碳地质封存示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CO_2 geological sequestration.

个角度来看, CO₂-EOR 不但具有抑制 CO₂ 排放的潜力, 同时也在很大程度上提高了能源产率, 增加了经济效益。

近 20 年来, 二氧化碳封存在北美、欧洲、澳洲以及亚洲发展迅速。据 2018 年的一项报道显示, 已经有至少 14 个工业级的 CCS 项目在技术上实现了年注入和封存超过 1 百万 t CO₂ 的能力, 其中 3 项是将 CO₂ 封存在深地的咸水层^[15]。美国区域碳封存合作伙伴关系计划(Regional Carbon Sequestration Partnership)于 2003 年启动, 2008 年开始通过大型野外项目在深地地质构造中安全封存了超过 1100 万吨 CO₂。在美国能源部工业碳捕集与封存(Industrial CO₂ Capture and Storage, ICCS)计划的支持下, 美国国内部署了一系列先进的大规模项目, 其中伊利诺伊州的 ICCS 项目在 2017 年投运, 该项目每天可封存 CO₂ 约 3000 t, 预期累积将封存 3–5 百万 t CO₂^[16]。美国国家环境保护局采用了东南部地区碳封存作伙伴项目(The Southeast Regional Carbon Sequestration Partnership)的锡特罗内尔场地和中西部地质封存协会(Midwest Geological Sequestration Consortium)的伊利诺伊盆地-迪凯特项目场地的储层模型, 用于划定这些 CO₂ 注入项目的审查区域。在 2019 至 2020 年, 美国能源部国家能源和技术实验室批准了一系列新的 CCS 项目或在原有 CCS 项目基础上的三期工程。例如在密西西比州开展 CO₂ 封存项目 EC02S III 期工程以及北达科他州、新墨西哥州、怀俄明州、伊利诺伊州的 Carbonsafe 三期工程, 拟评价区域性 CCS 复合体系的可行性, 并为国家风险评估合作项目评价商业 CCS 项目的风险作为参考^[17]。在欧洲地区, 2015 年荷兰鹿特丹 E.ON Benelux 公司设计开展的 CATO1-Rotterdam ROAD 项目每年从 Maasvlakte 的一个发电厂捕获 110 万 t

二氧化碳, 并将捕获的二氧化碳通过一条 25 公里长的管道储存在北海的一个枯竭的天然气储层中。同年, 德国 Vattenfall 公司开展的 Altmark 封存项目, 在欧洲第二大天然气田——阿尔马克气田进行, 该项目计划控制已有的井, 同时推进监测技术、过程建模和风险评估。澳大利亚的 FutureGas 公司则利用 CCS 进行合成液体燃料和发电, 捕获得到的 CO₂ 被储存在 Otway 盆地^[6]。在亚洲, 韩国于 2018 年提出 Korea CCS1 (计划中), 计划利用燃烧后捕获二氧化碳的方法, 每年将 120 万 t 的 CO₂ 输送到咸水层。2016 年, 日本政府在北海道苫小牧市开始了大规模的 CCS 示范项目, 计划在三年内从炼油厂制氢过程中捕集约 30 万 t CO₂, 并将其封存在该市港口滨海的岩盐地层中, 该目标已于 2019 年年底实现。2014 年开展的广岛试验项目每天可回收 2 t CO₂^[18]。2016 年底, 全球第一个钢铁行业大规模商业运作的 CCS 项目作为阿拉伯联合酋长国钢铁工业(Emirates Steel Industries) CCS 项目一期工程(The Abu Dhabi CCS Project Phase I)开始运行。该系统采用了胺基吸附工业, 设计年均 CO₂ 捕集量为 80 万 t, 被吸附的 CO₂ 通过长达 43 km 的管道被注入油田用于强化产油^[19]。目前, 该项目的二期工程也已经被提上日程。

1.2 中国 CCS 发展现状

中国是主要的能源消费国和 CO₂ 排放国之一, 加大力度控制日益增长的 CO₂ 排放对于减缓全球气候变化至关重要^[20]。2020 年 9 月, 中国领导人在联合国大会上表示: “中国将提高国家资助贡献力度, 采取更加有力的政策和措施, CO₂ 排放力争于 2030 年前达到峰值, 争取在 2060 年前实现碳中和”。要取得长期和高效的减排效果, 碳捕获和封存是一系列技术组合中不可缺少的部

分。创新型 CO₂ 资源化利用技术, 有利于能耗和成本降低, 深化和拓展 CO₂ 资源化利用途径将为我国未来温室气体减排和可持续发展提供重要的战略性技术选择。中国政府高度重视碳捕获、利用与封存技术(carbon capture, utilization and sequestration, CCUS), 《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006-2020 年)》^[21]、《中国应对气候变化科技专项行动》^[22]、《国家“十二五”科学和技术发展规划》^[23] 等科技政策文件中均明确提出要将 CCUS 技术开发作为控制温室气体排放和减缓气候变化的重要任务, 并围绕 CO₂ 捕获、运输、资源化利用与封存的相关科学理论、关键技术、示范及相关战略等进行了比较系统的部署^[24-27]。在国家相关技术政策引导和各级政府的支持配合下, 建成多个万吨以上级 CO₂ 捕获示范装置, 部分工业试点和示范工程项目(表 1)^[6,28]。其中, 由中国国家能源集团(原神华集团)鄂尔多斯煤制油分公司承担的我国首个地下咸水层二氧化碳封存项目成功实施, 其规模为 10 万吨/年。作为国家科技支撑的重大科研项目, 监测期将长达 50 年。从 2011 年 5 月至 2015 年 4 月, 共试验封存了约 30.26 万 t 二氧化碳, 是亚洲唯一的 10 万 t 级以上的地下咸水层封存项目, 其封存总潜力预计在 300 亿 t 以上。截至 2019 年, 监测数据显示该项目封存区的地下水水质、压力、温度、地表二氧化碳浓度等指标没有明显变化, 采用的示踪技术也没有检测到二氧化碳泄漏现象。此项目的成功实施, 标志着中国已形成 CCS 的成套技术并将在减少温室气体的领域作出更大的贡献。

2 地质 CO₂ 封存对深地环境和深地微生物的影响

深地生物圈(deep subsurface biosphere)是存

在于陆地或海底 1 米以下, 不依赖光合作用作为能量来源的生物圈, 涵盖了地球上大部分生态系统^[29-30]。由于不具备光合作用的条件, 深地生物圈可以通过化能合成作用将无机物转化为有机物, 并作为初级生产者与其他微生物提供能量和碳源, 形成“黑色食物链”^[31]。作为全球 2%-19% 微生物总量的栖息地, 地下的极端环境造就了地下微生物丰富的物种、代谢途径和活性, 直接和间接影响全球范围多种元素(如碳、氮、硫、铁)的生物地球化学过程^[29,32-33]。生活在深地生物圈的微生物也参与矿物岩石风化、油气和金属矿产的形成、污染物迁移转化、温室气体地质封存等, 直接或间接影响与能源、环境、气候相关的自然过程以及人类活动^[34-35]。

由于深地地质构造通常是 CCS 中 CO₂ 的储藏地, 因此深地生物圈是与 CO₂ 接触最为直接并受其迁移和转化直接影响的生态系统。同时, 保存在地下存储场地和迁移或渗漏至较浅深度沉积物的 CO₂ 也受到深地微生物的影响和调节。在这些环境中 CO₂ 的状态(如溶解态或 scCO₂)和浓度的不均匀分布以及在时间和空间上的动态迁移、转化对深地生物圈的影响方式和程度可能呈现出多样化和动态化的特征^[36-40]。在 CO₂ 地质封存干扰的地下环境系统中, 深地微生物除了需要耐受例如无氧、黑暗、高温、高压、寡营养、低孔隙率、高盐等典型深地环境压力因子的影响外, 同时也不同程度地受到注入的大量 CO₂ 尤其是 scCO₂ 的胁迫作用, 其存活能力、物种组成、丰度、代谢能力和代谢活性都可能受到 CO₂ 及其注入对环境条件的影响并反作用于 CO₂ 的迁移和转化过程。同时, 由于存储场地的微生物能迅速响应环境变

化, 并且能够通过不同方式转化 CO₂ 或改变其赋存形式^[36-37,39,41], 因此地下微生物, 尤其是生活在 CO₂ 地质封存场地浅层地下水环境的微生物群落, 也可以作为生物监测的理想手段, 例如通过对功

能群落或者 CO₂ 固定相关功能基因的鉴定来监测 CO₂ 的泄漏。CO₂ 地质封存与深地生物圈的紧密联系和相互作用涉及微生物-CO₂-水-矿物的多界面反应。

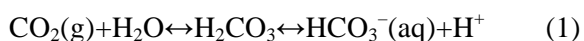
表 1. 中国的示范级 CCUS 项目^[6,28]
Table 1. Demonstration level CCUS projects in China^[6,28]

Project name	Location	The scale ($\times 10^4$ tons/year)	Starting time	Content
Research and Demonstration of CO ₂ -EOR Project, Jilin Oilfield of PetroChina Company Limited	Jilin Oilfield, Jilin	20	2007	CO ₂ -EOR
CO ₂ Chemical Utilization Project, Jiangsu Jinlong-CAS Environmental Protection New Material Co., Ltd	Taixing, Jiangsu	0.8	2007	Using CO ₂ produced from an alcohol-generating plant for the downstream chemical engineering production
Pilot CO ₂ Capture Project, Beijing Thermo Power Plant, China Huaneng Group	Gaobeidian, Beijing	0.3	2008	Post-combustion capture and production of food-grade CO ₂
CO ₂ -to-Plastics Project, China National Offshore Oil Corporation	Dongfang, Hainan	0.21	2009	Separation of CO ₂ from natural gas and generation of value-added products
Demonstration Level Carbon Capture Project, Huaneng Group	Shidongkou, Shanghai	12	2009	Post-combustion capture and production of food-grade CO ₂
Demonstration Level Carbon Capture Project, Chongqing Shuanghuai Power Plant, China Power Investment Corporation	Hechuan, Chongqing	1	2010	Post-combustion capture and production of food-grade CO ₂
Small Scale Demonstration Level Project of CO ₂ Capture and Enhanced Oil Recovery, Shengli Oilfield, Sinopec	Shengli Oilfield, Shandong	4	2010	Post-combustion capture CCS-EOR
Ordos CCS Demonstration Project, China Energy Investment Corporation (formerly Shenhua Group)	Ordos, Inner Mongolia	10	2011	Pre-combustion capture and sequestration in saline aquifer
Clean Coal Energy System, Lianyungang	Binhai, Jiangsu	3	2011	Pre-combustion capture and sequestration in saline aquifer
Chemical Capture Project, Shaanxi Yanchang Petroleum Engineering Co., Ltd.	Jingbian Oilfield, Shaanxi	5	2012	CO ₂ -EOR
CCUS Project, Tianjin Beitang Power Plant	Tianjin	2	2012	Food application
CO ₂ -EOR Project, Zhongyuan Oil field, China National Petroleum Corporation	Puyang, Henan	10	2015	CO ₂ -EOR
CCS Project, Xinjiang Dunhua Petroleum Co., Ltd.	Karamay Oilfield, Xinjiang Uygur Autonomous Region	6	2015	CO ₂ -EOR
CCS Project, Sinopec Qilu Petrochemical	Dongying, Shandong	35	2017	EOR

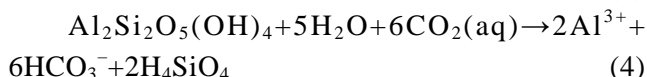
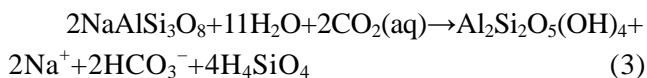
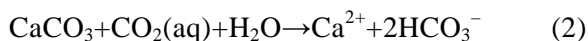
二氧化碳注入引发的地球化学变化可以改变地下厌氧菌的种类和数量以及对微生物群落产生影响。许多深地生物圈的微生物群落研究表明硫酸盐还原、发酵、产甲烷是深地环境中最重要的代谢途径^[42]。因此,研究 CO₂ 的注入如何改变微生物群落结构的平衡、活性微生物种类、代谢活性和代谢潜力,不但对理解二氧化碳地质封存过程中注入的 CO₂ 的迁移与转化的短期和长期效应有所帮助,也对深地生物圈相关的生物地球化学过程的影响、二氧化碳地质封存的环境监测和泄漏治理具有重要的作用。

2.1 CO₂ 地质封存对深地微生物生存环境的影响

CO₂ 注入可以从多方面改变深地生物圈中不同微生物所处的环境条件。例如 CO₂ 在水中的溶解可以形成碳酸,分解产生碳酸根和碳酸氢根,这一过程会引起氢离子(H⁺)的富集和 pH 的降低(公式 1)。基于包气带、浅层地下水以及深地咸水环境的模拟实验和模型预测显示,CO₂ 注入可以引起水体 pH 值降低 1–3 个单位^[39,43–45]。



对于特定的反应系统,CO₂ 引起的 pH 变化程度取决于影响 CO₂ 在水相的溶解度的环境因子(如温度、压力和离子强度)^[46–47]。矿物组分(如碳酸盐矿物、长石、黏土矿物)能够与 CO₂ 发生化学反应,引起矿物的溶解或者沉淀,并不同程度地转化 CO₂,直接或间接调节水化学条件的变化^[43,48–49](公式 2–4)。



同时, pH 的变化和 HCO₃⁻ 的形成能够控制与影响矿物的溶解和由此引起的化学元素或其他污

染物的释放,在这一过程中生成更多的可溶性金属离子(如钙、镁、铁、砷、铝等),为地下生态系统中微生物调节碳酸盐次生矿物的形成提供重要的反应组分,其中部分离子(如铝、砷等)也能够通过毒性对微生物的存活产生负面影响^[48,50–54]。因此,CO₂ 注入可能影响地下结构的孔隙度和渗透率,影响微生物的生活环境,并对生活在储存层和盖岩之间的微生物与矿物的相互作用造成影响。

此外,CO₂ 注入还会引起水体中具有氧化还原活性成分的氧化态和还原态的重新分配,导致水环境中氧化-还原电位的变化^[48,50]。这一系列环境变化会直接或间接引起与深地生物圈相关的大多数微生物反应(如铁还原、硫酸还原、产甲烷)的自由能发生改变。由此引起的不同生物过程的热力学变化可以解释在不同模拟实验中 CO₂ 注入会影响不同生物地球化学过程以及功能微生物的演替^[41,55–58]。例如,自由能计算显示 CO₂ 注入条件下微生物铁还原反应的热力学更为有利,这一计算结果和在不同 CO₂ 注入场地观察到的微生物铁还原反应显著增加现象一致^[41,50]。同理,Mayumi 等(2013)在油田样品中观察到提高 CO₂ 的压力环境能够促进微生物产甲烷的能力,但是低 CO₂ 分压环境下占主导地位的嗜氢产甲烷过程被高 CO₂ 分压环境下的乙酸型产甲烷过程所替代。这一现象和不同 CO₂ 压力条件下产甲烷过程的热力学计算结果一致^[56]。因此,CO₂ 地质封存可能通过对环境条件的改变影响深地环境中的微生物及其反应活性,并通过微生物反应间接调节环境条件。

2.2 scCO₂ 对微生物活性的影响

由于 scCO₂ 的疏水性和脂溶性,其化学性质

类似于有机溶剂,对微生物有毒害作用,因此广泛应用于医疗和食品行业中的灭菌处理^[59]。其主要原理包括高压条件下, scCO_2 引起的细胞质酸化、碳酸根离子浓度提高、渗透胁迫、细胞膜渗透和泄漏,或者导致细胞破裂从而对细胞产生致死作用^[60-63]。在 Zhang 等(2006)的工作中,对 22 种不同的营养微生物进行 scCO_2 处理的实验显示,其中 20 种在特定的温度、压力和处理时间的组合作用下完全丧失活性^[59]。在温度 37 °C、压力介于 7.4–15 MPa 时,细胞粘度和表面张力较低, scCO_2 可快速地渗透进入细胞,导致细胞内 pH 降低,蛋白质变性,酶活性受到抑制,从而发生细胞破裂、死亡^[59,62]。针对功能酶的研究亦显示 scCO_2 导致微生物酶活性丧失的主要原因不仅源于在酶分子层面的破坏作用,更是由于 scCO_2 和细胞膜及细胞壁的相互作用引起细胞膜通透性发生改变,导致尚未修饰的酶提前释放并伴随细胞酶活性的显著降低^[61]。由于细胞膜的通透性和完整性对于微生物在 scCO_2 作用下的活性至关重要,革兰氏阳性微生物由于细胞壁更厚,肽聚糖含量更高,渗透性相对较差,因此对 scCO_2 的耐受性比革兰氏阴性菌更强^[53,57,59]。

除营养细胞外, scCO_2 也能引起孢子的萌发率的降低。一系列以杆菌、嗜热脂肪芽孢杆菌以及梭状芽孢杆菌作为研究对象的工作显示在中温或高温条件下, scCO_2 作用在 2–10 h 内可以造成大部分芽孢完全致死,其他部分芽孢萌发率为未处理组的 10^{-1} 至 10^{-7} ,其降低程度受到温度、压力以及微生物种类的影响^[59,64-67]。其中 Peet 等(2015)对分离自 CO_2 封存场地地下水的三株杆菌的芽孢进行 scCO_2 处理相关工作显示,相比起对干孢子的直接处理引起的 2 周内丧失 68%–88% 孢子活性,在水溶液中的处理对孢子活性则没有明显的

影响。造成这一差异的主要原因是 scCO_2 的溶剂和脱水特性,使处于干燥状态下的孢子更容易受到 scCO_2 脱水作用的破坏,并从失活的芽孢中释放吡啶二羧酸^[66,68]。这一发现对于地下注入 CO_2 对环境生态系统的影响尤为重要。由于 scCO_2 的密度小于水,在“救生圈作用”下向盖岩迁移的过程中可能造成环境条件的波动(如局部和暂时的失水状态)。因此,地下生态系统中的微生物孢子,在 scCO_2 作用下可能不会被完全灭活,当合适的环境条件得以恢复,孢子可能再次萌发并恢复其微生物活性^[66]。

基于上述 scCO_2 对微生物和芽孢生物活性影响的相关机理,迄今大多数以二氧化碳地质封存作为研究背景和纯培养微生物作为研究对象的工作均显示出 scCO_2 对于微生物活性的负面影响。地下生态系统的代表性微生物(如希瓦氏菌、土芽孢杆菌、甲烷嗜热杆菌、脱硫弧菌和杆菌)和来自天然 CO_2 富集热泉的耐 CO_2 乳杆菌对 scCO_2 表现出不同程度的响应,随着 CO_2 分压的升高以及接触时间的增长,整体呈现存活率和生长活性显著降低甚至死亡的趋势^[57,62,69]。在已报道的菌株实验中,从二氧化碳地质封存场地地下水分离和培养得到的杆菌菌株具有对 CO_2 最佳的耐受能力。部分能形成孢子的杆菌菌株在和 scCO_2 达到平衡的液体培养基中可存活 2 周以上^[66]。其他菌株在低于 10 MPa 的 CO_2 压力条件下,其活细胞数目和代谢活性在几小时内迅速降低,但是在同样的 N_2 压力条件下,微生物活性没有明显变化,说明压力本身不是微生物失活的主要原因^[53,57,62,69]。

2.3 注入 CO_2 对深地微生物群落影响和微生物响应分子机制

除了人为活动向深地生物圈注入的大量

scCO₂外,自然界也存在天然的 scCO₂富集环境(如富含 CO₂的陆地或海底热泉)^[70-71]。早期的工作充分利用这些天然和工程环境体系研究 CO₂封存对深地生物圈微生物群落结构、微生物活性以及生物地球化学过程的影响,尤其是组学手段(宏基因组、宏转录组、宏蛋白组和宏代谢组)和生物信息学的快速发展使得对这些特殊生境的微生物研究突破了传统微生物培养的局限,为系统理解 CO₂封存对深地生态系统的影响以及由此引起的微生物-CO₂-地下水-矿物之间的相互作用,更准确地预测 scCO₂注入后的状态和评估 CO₂长期储存的生态效应及可靠性提供了理论基础。

注入实验显示 CO₂对微生物群落和活性的影响与 CO₂的浓度、压力以及微生物-scCO₂的接触时间具有紧密联系。在多个 CO₂封存场地或模拟封存场地的原位分析,以及采用富含有机质的煤炭-砂岩作为基质的模拟高压土柱实验都表明微生物群落对 CO₂具有高度敏感性,CO₂注入在短时间内会造成微生物数量和群落多样性的显著降低,微生物结构亦发生显著变化^[36,41,54,72-74]。其变化程度与 CO₂分压具有紧密联系,分压越高对于微生物群落的短期负面效应越明显^[36,37]。但是,根据对 CO₂封存环境体系或模拟环境体系的长期观察表明,CO₂对于原位微生物的负面影响并非不可逆。当 CO₂暴露时间延长,微生物群落的生物量、多样性或结构会逐步恢复^[54,73-76]。例如在冰岛热 Hellisheidi 地热电厂的二氧化碳地质封存项目对 CO₂注入前后地下以玄武岩为主的地下沉积物环境体系中的微生物响应进行了分析,结果显示由于 CO₂注入引起的 pH 降低和可溶性无机碳(DIC)浓度降低,微生物的多样性降低了 2.5-4.0 个数量级,在 DIC 浓度最高的时候处于微生物多

样性的最低值。但是后期随着环境条件的改善和各种水化学参数逐渐恢复到接近 CO₂注入前的状态,微生物的多样性也得到恢复^[54]。这一现象和其他原位以及模拟实验所观察到的现象有异曲同工之处。在德国 Ketzin 二氧化碳封存的深地咸水层注入 scCO₂后,荧光原位杂交(FISH)和分子指纹图谱均表明微生物群落受到注入二氧化碳的强烈影响,细胞数目降低三个数量级。但是,当 scCO₂储存 5 个月后,微生物种群的活性和数量逐渐增加^[73-74]。此外,Shelton 等(2018)在美国路易斯安纳州的 Olla 油田对 9 口油井的出水进行了采集,其中 2 口油井 40 年前曾一度通过 CO₂注入的方法进行强化采油(CO₂-EOR),5 口油井处于同一地层但是未经过 CO₂处理,其余 2 口油井处于较浅地层且没有经过 CO₂处理。通过对来自这些连续抽油井中微生物群落的分析,显示不同油井类型的微生物群落之间没有明显差别,其中和 CO₂浓度具有明显相关性的微生物生态型也没有显示出明显的 CO₂代谢潜力^[76]。张凤君等(2019)开展的工作采用我国鄂尔多斯咸水层二氧化碳地质封存场地的岩芯和扩大培养的微生物在 12 MPa 的 CO₂压力条件下进行了 90 天的模拟实验,微生物群落分析也显示微生物数目先降低后升高的趋势,同时微生物群落组成发生了显著变化。这些工作都表明在尽管在 scCO₂作用下地下生态系统的环境会发生显著变化,造成对微生物群落的巨大影响;但是由于受 scCO₂和地下水、矿物、微生物的相互作用和其他物理过程(如溶解、扩散、迁移等)的影响,部分范围内 scCO₂对地球化学条件的长期效应可能会逐步减弱^[54]。同时,微生物群落或部分微生物可能适应 scCO₂的胁迫环境条件,通过恢复(部分)生物活性或者对环境胁迫条件的选

择性进化形成新的微生物优势菌群^[54,73-75]。

基于含高浓度 CO₂ 的自然和工程环境体系中的微生物群落宏基因组和转录组分析显示部分微生物能够适应 scCO₂ 和低 pH 的胁迫作用,并通过不同的代谢机制建立起与环境因子的紧密联系,间接调控其生长和养分循环。Trias 等(2017)观察到 scCO₂ 注入后, DIC 浓度的增高和玄武岩中的有机物的溶解促进了自养和异养微生物的繁殖。其中自养型铁氧化菌得到富集,可同时固定 CO₂ 并利用编码铁氧化基因 *mtrA*、*mtoA* 等的外膜 c 型细胞色素等功能酶氧化 Fe(II)。在这一反应过程中, CO₂ 的注入促进铁氧化菌所需要的无机碳源和 Fe(II)的生物可利用性。同时,部分富集微生物也可以通过发酵或降解芳香族有机物进行 N₂ 固定、无氧呼吸或硫酸化,从而实现 C、N、S 循环的耦联^[54]。除了二氧化碳地质工程项目外,天然富集 CO₂ 或者 scCO₂ 胁迫环境下的微生物和其功能的多样性,在美国科罗拉多州 McElmo Dome 的莱德维尔构造的天然 scCO₂ 储层产出井和犹他州富含 CO₂ 的热泉(Crystal Geyser)均得到了证实^[70-72]。尽管在不同的环境系统中功能微生物有所差别,但是这些工作都显示出微生物在 CO₂ 环境条件下转化 CO₂ 的重要作用。基于宏基因组解析发现微生物碳固定(如卡尔文循环、rTCA 循环或 Wood-Ljungdahl 通路)在这些环境体系中都是重要的代谢通路。同时,部分微生物也可能利用碳酸酐酶将 CO₂ 转化为 HCO₃⁻,并在氨甲酰基-磷酸合成酶和磷酸烯醇丙酮酸羧化酶的作用下进行生物合成^[70,72]。与这两组工作所观察到的现象不同的是对日本 Okinawa 深渊中富含 CO₂ (scCO₂ 或 CO₂ 水合物)的转录组研究并没有明确显示自养型微生物对 CO₂ 的利用,但是发现了高 CO₂ 浓度环境

中厌氧嗜甲烷微生物和硫酸还原微生物的富集和活性,表明微生物对 C1 物质的代谢能力^[71]。因此,深地生物圈中的微生物可以利用 CO₂ 作为自养代谢的底物,或者通过从地下有机质中提取其他含碳化合物作为营养物,甚至利用从溶解的矿物中释放具有氧化还原特征的物质来间接促进微生物的生长。

2.4 微生物对 CO₂ 封存环境胁迫的其他应对策略

在高浓度 CO₂ 的作用下,部分微生物的形态、细胞成分以及功能基因表达发生明显变化。除了希瓦氏菌在高压 CO₂ 胁迫作用下(5 MPa)发生细胞大小萎缩和明显裂解外^[62],来源于高浓度 CO₂ 热泉的乳杆菌在 1 MPa 二氧化碳作用下,细胞个体变小,并显示出明显的荚膜物质的合成。同时,饱和脂肪酸含量增加,但是单不饱和脂肪酸含量降低^[53,55]。Wilkins 等(2014)通过硫酸盐还原菌脱硫弧菌在高压 CO₂ 处理条件下的 mRNA 转录组分析表明部分氨基酸(如亮氨酸、异亮氨酸)合成基因、噬菌体休克蛋白、细胞间质 Fe-氢化酶基因的表达上调。其中氨基酸合成基因的高表达可能是由于应激反应引起特定氨基酸的积累以缓解渗透胁迫的结果。这些氨基酸可能是其他缓冲蛋白或伴侣蛋白(如铁蛋白)的重要成分,但其在 CO₂ 应激反应中的潜在作用机理尚不清楚^[69]。

通过实验手段进行的生物膜相关技术和理论的研究为了解深地微生物适应或耐受地质二氧化碳封存 CO₂ 胁迫作用的机理提供了可能。前期研究表明生物膜在 scCO₂ 环境中对微生物的生存能力具有一定的保护作用。这一现象反映了胞外聚合物(EPS)的抗传质性,可能与其具有丰富的表面积以及能够固化 CO₂ 或与其相互作用的大量官能团^[77]的特征有关。因此,生物膜中的微生物比处

于悬浮状态的细胞具有对 scCO_2 环境更强的耐受力。EPS 能承受高压, 使微生物暴露在 scCO_2 中的时间更长^[78]。同时, 在暴露于酸性水之后, 微生物在多孔介质中仍然能够保持完整并改变流体传导性。例如, 注入井周围的微生物生长会引起局部堵塞、腐蚀、油层变酸, 导致注入速率的降低^[69,79]。但另一方面, 生物膜的形成还可以起到堵塞小裂缝和孔隙的作用, 阻止 CO_2 向上迁移到含水层, 而微生物增强的矿物质沉淀可能会加速 CO_2 矿化的速率^[77]。同时, 基于模式微生物铜绿假单胞菌和沙门氏菌的研究显示 EPS 为微生物提供保护屏障, 营养不足会使细胞从生物膜快速脱落。当微生物缺乏维生素、营养和能量来源时, 时间越长, 细胞更易分离, 从而寻找新的微环境以满足这些需求。因此, 为了长期维持屏障的完整性, 可能需要不断向地下生物膜屏障提供足够的维生素、营养和能量来源的培养基, 通过注入生长底物进行微生物复苏, 这个过程可以产生凝聚的菌胶团, 并产生大量的 EPS, 从而堵塞含水层的孔隙空间, 使 scCO_2 渗透率降低^[77]。

除了微生物对于 scCO_2 的主动应激反应和自我保护, 天然矿物也能够缓解 scCO_2 对微生物的胁迫作用, 提高微生物在 scCO_2 环境中的存活率^[53,57,80]。矿物对于微生物的保护作用通过两个主要途径实现。其一, 矿物为生物膜的形成提供表面位点, 促进生物膜的形成。矿物表面形成的生物膜可以通过降低沉积物的可渗透性或者 EPS 作为保护屏障减缓环境压力(如高浓度 CO_2)对微生物的破坏^[78,81,59](如上述讨论)。其二, 在自然环境中常见的碳酸盐矿物或者其他富含 Ca 或 Mg 的矿物可以作为天然的缓冲剂减缓 CO_2 注入对 pH 的强烈改变或者与碳酸根反应生成次生碳酸盐矿物^[53,55,57]。

3 CO_2 封存条件下微生物调节 CO_2 的转化

在 CO_2 封存作用下的地下生态系统中微生物能够存活并保持其生物活性, 不但对注入的 scCO_2 稳定性具有重要作用, 也是微生物驱动的各种物质和元素循环过程的维持与进行的重要前提。基于已知的微生物驱动的 scCO_2 和深地生物圈中不同界面相互作用原理, 微生物可能直接或间接影响 CO_2 的几种主要的封存方式: (1) 结构封存: 微生物形成的生物膜对沉积物颗粒的孔隙进行堵塞, 从而阻止 scCO_2 的流动^[78,81-82]; (2) 残余封存: 微生物分泌的表面活性剂对 scCO_2 产生润湿作用, 并在沉积物孔隙的毛细作用下将 CO_2 限制在沉积物孔隙中^[83]; (3) 矿物封存: 微生物表面的活性基团为碳酸盐矿物的晶核形成提供表面位点, 同时微生物作用可以促进矿物风化, 细菌呼吸代谢产生的二氧化碳、有机酸等酸性代谢产物都能使其微环境中的 pH 降低呈酸性, 促进矿物腐蚀风化^[53], 为结合 CO_2 形成新的碳酸盐矿物提供了必要的阳离子^[84-87]; (4) 溶解封存: 在高 CO_2 分压条件下, 微生物作用(如尿素分解、铁还原等)引起的 pH 值的上升促进 CO_2 在液相的溶解^[82,88]。

3.1 微生物促进 CO_2 固定

深地环境中的微生物群落可能促进碳酸盐矿物的沉淀, 帮助 CO_2 以固体的稳定形式封存在深地地质构造中。已知参与微生物诱导的碳酸盐矿物沉淀(MICP)的微生物类型包括硫酸盐还原菌、解脲菌、铁还原菌、硝酸盐还原菌、构巢曲霉等。这些微生物反应可能通过提高碱度(如 pH 值、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^-)达到碳酸盐矿物沉淀的饱和度, 从而促进 CO_2 封存环境体系中的原位 CO_2 固化^[78,81-82]。

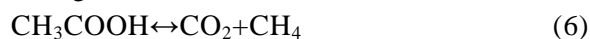
例如,解脲菌 *Sporosarcina pasteurii* 能够在很短的时间内生成大量的碳酸根,诱导 CaCO_3 沉淀并降低地下环境的孔隙率,缓解 CO_2 注入后的渗漏^[78,82]; 构巢曲霉的碳酸酐酶基因中 *canA* 参与了硅酸盐风化作用,并参与碳的迁移转化^[81]。此外,微生物可能为碳酸盐矿物的形成提供更有利的微观环境。微生物表面带负电的官能团能够吸附阳离子,因此在代谢过程中能够驱动溶液的化学条件的改变,提高矿物的饱和状态并诱导晶核形成。此外,许多蛋白质、多糖、脂质也被证明能够通过降低沉淀的活化能提高 CaCO_3 成核速率^[89]。这些因子对于形成含铁碳酸盐(如菱铁矿)的情况也同样适用。例如在巴西里约热内瓦河水中(pH 约 3.5),虽然理论上达不到碳酸盐矿物沉淀的过饱和度,但是生物膜中富集的铁还原嗜酸微生物 *Acidiphilium* sp. PM 通过铁还原反应调节微环境的 pH,其表面为形成菱铁矿(FeCO_3)纳米晶核提供反应位点。因此,尽管酸性条件并没有达到形成碳酸盐矿物的饱和度,但是仍然为在微生物表面形成含铁碳酸盐的纳米颗粒晶核和次生矿物的生长提供了合适的微观环境^[85]。Zeng 和 Tice(2004)也发现当溶液中存在 Ca^{2+} 时,通过吸附或者细胞内氧化铁沉淀,使铁还原微生物表面局部 Fe(II) 浓度降低, pH 升高,形成热动力学不稳定的富含钙的菱铁矿微粒。这些菱铁矿微粒可以作为菱铁矿、方解石以及白云石的前体,为其提供成核和晶体生长的位点,形成天然沉积物中的碳酸盐^[90]。因此,深地环境中的土著微生物或者通过接种能够促进 CO_2 固化形成碳酸盐的功能微生物,能通过代谢过程形成碳酸盐矿物作为反应的副产物促进 CO_2 的固化和稳定封存。

3.2 微生物催化 CO_2 转化形成具有附加值的产物

由于自身的化学稳定性,二氧化碳地质中所固定的 CO_2 本身并不具备很高的能源利用潜力和经济价值。但是,如果能够利用并提高微生物转化 CO_2 生成高附加值产物的能力,在实现减少碳排放的同时能够把温室气体转化为具有经济效益的物质,二氧化碳地质在经济和能源层面将更具有吸引力^[91]。目前,油田微生物 CO_2 的原位转化作为这一领域的前沿研发方向,具有良好的发展潜力^[56,92-93]。二氧化碳地质项目中注入的 CO_2 可能改变深地环境中的土著微生物群落和代谢途径^[41,56,71],因此也可能改变 CO_2 最终的分布和赋存形式。在自养微生物利用 CO_2 生长的过程中,生物酶的催化作用可以将 CO_2 转化为一系列的有机物质,包含 C1-C5 短链脂肪酸(如甲酸、乙酸、乳酸)、醇(如乙醇、丁醇、丁二醇)、酮类(如丙酮)和甲烷等^[91]。微生物转化 CO_2 的活性受到众多环境因子(如温度、压力、pH、电子供体和电子受体浓度、营养物质和代谢物浓度和扩散速度)的影响,尽管 CO_2 封存对于微生物活性、群落多样性和结构的负面影响已有多个研究报道,但是部分工作仍然显示少数微生物在富集 CO_2 条件下仍然可以保持生物活性^[40,71],表明实现这一生物转化反应的潜力。

高温油田可以作为天然的“原位生物反应器”,在 CO_2 生物转化为有经济价值的产物的过程中发挥重要作用^[92-93]。其中,天然气(甲烷, CH_4)是目前所有环境中最清洁的碳氢化合物能源,具有高能量转化率和发电效率,因此是目前 CCSU 最受关注的潜在转化产物。为了充分发挥油田作为“生物反应器”的功能,微生物群落是否能够适应高浓度甚至超临界状态的 CO_2 并且将其转化为

高附加值的产物是能否实现有效生物转化的关键^[91]。目前产生甲烷的石油微生物主要包括氢气营养型(公式 5)和乙酸营养型(公式 6)^[92,94]。



在富含碳氢化合物的油气田中, 反应所需要的底物 CO_2 、 CH_3COOH 和 H_2 通常由与产甲烷菌共生的其他微生物降解石油组分获得^[95]。部分氢气也可以通过产氢发酵细菌(如异养菌枝状芽孢杆菌)将油母质岩或黑色页岩中的有机质作为碳源代谢^[96]、深地岩石放射性衰变引起的水分子分解^[97]和蛇纹石化^[98]等其他生物、物理和化学过程形成。同时, 乙酸型产甲烷菌在 CO_2 转化中的作用取决于生物转化 CO_2 为有机酸的效率。目前已经报道的自养型微生物固定 CO_2 的途径一共有 6 种^[99], 所涉及的相当一部分微生物种在油田环境中都有所发现^[100]。因此, CO_2 的注入可能为氢型产甲烷菌或者微生物碳固定生成有机物提供充足的底物, 直接或间接促进天然气的形成。Liu 等(2015)开展了对在相同的储存层注入二氧化碳与注入水的对比实验, 分析 CO_2 -EOR 提高甲烷产生的可能性。通过对微生物物种的生物标志基因和参与生物产氢、产甲烷、碳固定的功能基因(如 [Fe-Fe]-hydrogenase, *mcrA*, *cbbL*, *cbbM*, *fhfs*)分析显示在高浓度 CO_2 条件下油藏中的微生物群落组成以及 CO_2 转化相关功能基因发生演替和相对丰度的改变。参与这些生物过程的功能微生物主要隶属于甲烷菌、乙酸杆菌、嗜盐杆菌和产氢菌, 它们在相对丰度上都明显增加或者保持不变, 暗示这些微生物具有能在 CO_2 封存环境条件下生存和转化 CO_2 的潜力。该工作也发现在 CO_2 注入条件下氢气型微生物丰度相比乙酸型产甲烷菌更高^[92]。这一发现和前期 Mayumi 等(2013)的工作呈

现相反的趋势^[56], 暗示环境条件的差异可能对不同微生物过程的选择性有所差别。

4 结论和展望

二氧化碳捕获与封存技术是降低温室气体排放、实现长期封存的重要可行性方法之一。作为 CCS 中 CO_2 的储藏地, 深地地质环境与所注入的 CO_2 有诸多方面的相互作用。对于深地微生物, 注入的 CO_2 直接影响和改变微生物群落结构的平衡、活性微生物种类、代谢活性、代谢潜力等, 而深地微生物也可反作用于 CO_2 的迁移、转化和赋存形态。 CO_2 地质封存与深地生物圈的紧密联系和相互作用涉及微生物- CO_2 -水-矿物的多界面反应。微生物在生长代谢过程中产生的次生矿物, 可以有效促进 CO_2 的固化和封存稳定性。深地微生物可能通过促进碳酸盐矿物的沉淀, 例如通过提高碱度达到碳酸盐矿物沉淀的饱和度, 从而促进 CO_2 以固体的稳定形式封存在深地环境中, 也可能通过在微生物表面提供反应位点诱导晶核形成, 为碳酸盐矿物的形成提供更有利的微观环境。此外, 微生物对 CO_2 封存进行环境监测和泄漏治理可能也具有重要的意义。由于微生物细胞与环境的直接接触性以及微生物对其反应的多样性和敏感性, 受到 CO_2 封存影响的微生物可能环境条件的变化作出迅速的反应, 并且能够通过不同方式转化 CO_2 , 并引起功能群落或者 CO_2 固定相关功能基因组成和丰度的改变。因此深地微生物也可以作为生物监测 CO_2 地质封存与预防泄漏问题的理想的指示生物。与此同时, 利用并提高微生物催化 CO_2 转化生成高附加值产物, 是有效减少碳排放的同时产生具有经济效益的物质的有益尝试。目前甲烷作为清洁和高效的碳氢化合物能源,

是 CO₂ 地质封存中最受关注的潜在转化产物。然而, 微生物群落能否适应高浓度甚至 scCO₂ 并且将其转化为高附加值产物, 以及是能否实现有效生物转化是这一技术的关键, 其中涉及的一系列科学问题值得进一步的工作研究和探讨。

致谢

感谢中国地质大学(武汉)石良和美国伊利诺伊州地质调查局邵洪波在本文写作过程中参与的深入讨论, 以及给予的悉心指导和修改意见。

参考文献

- [1] NETL. Carbon sequestration atlas. 2015: 114
- [2] NETL. Carbon sequestration technology roadmap and program plan. US Department of Energy, 2007.
- [3] National Energy Technology Laboratory. The United States 2012 Carbon Utilization and Storage Atlas. 4th Edition. Search Report, 2012: 130.
- [4] Bachu S. CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, 34(2): 254–273.
- [5] Budisa N, Schulze-Makuch D. Supercritical carbon dioxide and its potential as a life-sustaining solvent in a planetary environment. *Life: Basel, Switzerland*, 2014, 4(3): 331–340.
- [6] Data Series OGP. International association of oil & gas producers. 2013(2012): 1–4
- [7] Zhang HX, Li XC, Wei N. The major technology track and analysis about carbon dioxide capture and storage. *Advances in Earth Science*, 2010, 25(3): 335–340. (in Chinese)
张鸿翔, 李小春, 魏宁. 二氧化碳捕获与封存的主要技术环节与问题分析. *地球科学进展*, 2010, 25(3): 335–340.
- [8] Melzer LS. Carbon dioxide enhanced oil recovery (CO₂ EOR): Factors involved in adding carbon capture, utilization and storage (CCUS) to enhanced oil recovery. *Center for Climate and Energy Solutions*, 2012: 1–17.
- [9] Warwick PD, Attanasi ED, Blondes MS, Brennan ST, Buursink ML, Doolan CA. Carbon dioxide-enhanced oil recovery and residual oil zone studies at the U.S. Geological Survey. 14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference (GHGT-14), Melbourne, 21–26 October 2018.
- [10] Heidug W, Lipponen J, McCoy S, Benoit P. Storing CO₂ through enhanced oil recovery. France: International Energy Agency, 2015: 46.
- [11] Crameik T, Plassey J. Carbon dioxide injection project Sacroc unit, Scurry County, API Annual Meeting, Division of Production, Houston, Texas, March 6–8, 1972.
- [12] Smyth RC, Hovorka SD, Lu JM, Romanak KD, Partin JW, Wong C, Yang CB. Assessing risk to fresh water resources from long term CO₂ injection-laboratory and field studies. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 1957–1964.
- [13] Kuuskraa V, Wallace M. CO₂-EOR set for growth as new CO₂ supplies emerge. *Oil and Gas Journal*, 2014, 112(4): 92–105.
- [14] Sacuta N, Daly D, Botnen B, Worth K. Communicating about the geological storage of carbon dioxide - comparing public outreach for CO₂ EOR and saline storage projects. *Energy Procedia*, 2017, 114: 7245–7259.
- [15] Bui M, Adjiman CS, Bardow A, Anthony EJ, Boston A, Brown S, Fennell PS, Fuss S, Galindo A, Hackett LA, Hallett JP, Herzog HJ, Jackson G, Kemper J, Krevor S, Maitland GC, Matuszewski M, Metcalfe IS, Petit C, Puxty G, Reimer J, Reiner DM, Rubin ES, Scott SA, Shah N, Smit B, Trusler JPM, Webley P, Wilcox J, Mac Dowell N. Carbon capture and storage (CCS): the way forward. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1062–1176.
- [16] Carman CH, Blakley CS, Korose CP, Zimmerman J, Zaccheo S. Application of emerging monitoring techniques at the Illinois Basin–Decatur Project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 103.
- [17] NETL. Safe geologic storage of captured carbon dioxide: two decades of DOE’s carbon storage R&D program in review. 2020.
- [18] Takuya H, Shinya K, Masayuki I, Tatsuya T, Daisuke S, Shimpei K. MHI’s commercial experiences with CO₂ capture and recent R&D activities. *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, 2018, 5(1): 31–37.
- [19] Nediljka GM, Karolina NM, Matej M. Carbon Capture and Storage (CCS): Technology, projects and monitoring review. *The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin*. 2018: 1–15.
- [20] Jin HG, Wood A, Salle A. Roadmap for carbon capture and storage demonstration and deployment. Asian Development Bank. 2015: 1–68. (in Chinese)

- 金红光, 安东尼伍德, 安妮卡赛乐尔. 中国碳捕集与封存示范和推广路线图研究. 亚洲开发银行. 2015: 1–68.
- [21] 中华人民共和国国务院. 国家中长期科学和技术发展规划纲要 (2006–2020). 科技法律法规与政策选编 (1985–2008 年) (上册), 2005: 36–61.
- [22] 中华人民共和国科学技术部, 国家发展改革委, 外交部, 教育部, 财政部, 国家环保总局. 中国应对气候变化科技专项行动. 2007: 18.
- [23] 中华人民共和国科学技术部. 国家“十二五”科学和技术发展规划. 2011.
- [24] 中华人民共和国科学技术部社会发展科技司, 科学技术部国际合作司, 中国 21 世纪议程管理中心. 中国碳捕集、利用与封存(CCUS)技术进展报告. 2011: 46.
- [25] 蒋兰兰, 宋永臣, 赵越超. 二氧化碳封存和资源化利用研究进展. 能源与环境, 2010(3): 71–72, 78.
- [26] 李琦, 陈征澳, 张九天, 李小春, 张贤. 中国 CCUS 技术路线图未来版的(更新)启示——基于世界 CCS 路线图透视的分析. 低碳世界, 2014(13): 7–8.
- [27] Huang B, Xu SS, Gao SW, Liu LB, Tao JY, Niu HW, Cai M, Cheng J. Industrial test of CO₂ capture in Huaneng Beijing coal-fired power station. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(17): 14–20. (in Chinese)
黄斌, 许世森, 郜时旺, 刘练波, 陶继业, 牛红伟, 蔡铭, 程健. 华能北京热电厂 CO₂ 捕集工业试验研究. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 14–20.
- [28] Mi JF, Ma XF. Development trend analysis of carbon capture, utilization and storage technology in China. *Proceedings of the CSEE*, 2019, 39(9): 2537–2544. (in Chinese)
米剑锋, 马晓芳. 中国 CCUS 技术发展趋势分析. 中国电机工程学报, 2019, 39(9): 2537–2544.
- [29] Edwards KJ, Becker K, Colwell F. The deep, dark energy biosphere: intraterrestrial life on earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2012, 40(1): 551–568.
- [30] 殷鸿福. 中国深部地下生物圈亟待研究. 科学通报, 2018, 63(36): 3883–3884.
- [31] Wang FP, Chen YR. Progress and prospect in deep biosphere investigation. *Advances in Earth Science*, 2017, 32(12): 1277–1286. (in Chinese)
王风平, 陈云如. 深部生物圈研究进展与展望. 地球科学进展, 2017, 32(12): 1277–1286.
- [32] Dong YR, Sanford RA, Boyanov MI, Kemner KM, Flynn TM, O’Loughlin EJ, Chang YJ, Locke RA, Weber JR, Egan SM, Mackie RI, Cann I, Fouke BW. *Orenia metallireducens* sp. nov. strain Z6, a novel metal-reducing member of the Phylum Firmicutes from the deep subsurface. *Applied and Environmental Microbiology*, 2016, 82(21): 6440–6453.
- [33] Magnabosco C, Lin L-H, Dong H, Bomberg M, Ghiorse W, Stan-Lotter H, Pedersen K, Kieft TL, van Heerden E, Onstott TC. The biomass and biodiversity of the continental subsurface. *Nature Geoscience*, 2018, 11(10): 707–717.
- [34] Jiang YG, Shi L. The impacts of human activity on the microorganisms in deep subsurface. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(36): 3920–3931. (in Chinese)
蒋永光, 石良. 人类活动对深地微生物的影响. 科学通报, 2018, 63(36): 3920–3931.
- [35] Dong HL. Recent developments and future directions of deep biosphere research. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(36): 3885–3901. (in Chinese)
董海良. 深地生物圈的最新研究进展以及发展趋势. 科学通报, 2018, 63(36): 3885–3901.
- [36] Dong YR, Sanford RA, Locke RA, Cann IK, Mackie RI, Fouke BW. Fe-oxide grain coatings support bacterial Fe-reducing metabolisms in 1.7–2.0 km-deep subsurface quartz arenite sandstone reservoirs of the Illinois Basin (USA). *Frontiers in Microbiology*, 2014, 5: 511. DOI:10.3389/fmicb.2014.00511.
- [37] Gulliver DM, Lowry GV, Gregory KB. Effect of CO₂ (aq) exposure on a freshwater aquifer microbial community from simulated geologic carbon storage leakage. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1(12): 479–483.
- [38] Gulliver DM, Lowry GV, Gregory KB. Comparative study of effects of CO₂ Concentration and pH on microbial communities from a saline aquifer, a depleted oil reservoir, and a freshwater aquifer. *Environmental Engineering Science*, 2016, 33(10): 806–816.
- [39] Dong YR, Kumar CG, Chia N, Kim PJ, Miller PA, Price ND, Cann IKO, Flynn TM, Sanford RA, Krapac IG, Locke RA II, Hong PY, Tamaki H, Liu WT, Mackie RI, Hernandez AG, Wright CL, Mikel MA, Walker JL, Sivaguru M, Fried G, Yannarell AC, Fouke BW. *Halomonas sulfidaeris*-dominated microbial community inhabits a 1.8 km-deep subsurface Cambrian Sandstone reservoir. *Environmental Microbiology*, 2014, 16(6): 1695–1708.
- [40] Mu A, Moreau JW. The geomicrobiology of CO₂ geosequestration: a focused review on prokaryotic community responses to field-scale CO₂ injection. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 263. DOI:10.3389/fmicb.2015.00263.
- [41] Kirk MF. Variation in energy available to populations of

- subsurface anaerobes in response to geological carbon storage. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6676–6682.
- [42] Chapelle FH, O'Neill K, Bradley PM, Methé BA, Ciufo SA, Knobel LL, Lovley DR. A hydrogen-based subsurface microbial community dominated by methanogens. *Nature*, 2002, 415(6869): 312–315.
- [43] Shao HB, Thompson CJ, Qafoku O, Cantrell KJ. *In situ* spectrophotometric determination of pH under geologic CO₂ sequestration conditions: method development and application. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 63–70.
- [44] Altevogt AS, Jaffe PR. Modeling the effects of gas phase CO₂ intrusion on the biogeochemistry of variably saturated soils. *Water Resources Research*, 2005, 41(9): W09426.
- [45] Little MG, Jackson RB. Potential impacts of leakage from deep CO₂ geosequestration on overlying freshwater aquifers. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(23): 9225–9232.
- [46] Duan ZH, Sun R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 2003, 193(3/4): 257–271.
- [47] Spycher N, Pruess K. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. II. Partitioning in chloride brines at 12–100 °C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(13): 3309–3320.
- [48] Harvey OR, Qafoku NP, Cantrell KJ, Lee G, Amonette JE, Brown CF. Geochemical implications of gas leakage associated with geologic CO₂ storage—a qualitative review. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 23–36.
- [49] Kharaka YK, Cole DR, Hovorka SD, Gunter WD, Knauss KG, Freifeld BM. Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology*, 2006, 34(7): 577.
- [50] Dong YR, Sanford RA, Boyanov MI, Flynn TM, O'Loughlin EJ, Kemner KM, George S, Fouke KE, Li SY, Huang DM, Li SZ, Fouke BW. Controls on iron reduction and biomineralization over broad environmental conditions as suggested by the Firmicutes *Orenia metallireducens* strain Z6. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(16): 10128–10140.
- [51] Shao HB, Ray JR, Jun YS. Dissolution and precipitation of clay minerals under geologic CO₂ sequestration conditions: CO₂-brine-phlogopite interactions. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(15): 5999–6005.
- [52] Shao HB, Kukkadapu RK, Krogstad EJ, Newburn MK, Cantrell KJ. Mobilization of metals from Eau Claire siltstone and the impact of oxygen under geological carbon dioxide sequestration conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 141: 62–82.
- [53] Santillan EU, Kirk MF, Altman SJ, Bennett PC. Mineral influence on microbial survival during carbon sequestration. *Geomicrobiology Journal*, 2013, 30(7): 578–592.
- [54] Trias R, Ménez B, le Campion P, Zivanovic Y, Lecourt L, Lecoeuvre A, Schmitt-Kopplin P, Uhl J, Gislason SR, Alfreðsson HA, Mesfin KG, Snæbjörnsdóttir SÓ, Aradóttir ES, Gunnarsson I, Matter JM, Stute M, Oelkers EH, Gérard E. High reactivity of deep biota under anthropogenic CO₂ injection into basalt. *Nature Communications*, 2017, 8: 10663.
- [55] Kirk MF, Santillan EFU, Sanford RA, Altman SJ. CO₂-induced shift in microbial activity affects carbon trapping and water quality in anoxic bioreactors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 122: 198–208.
- [56] Mayumi D, Dolfing J, Sakata S, Maeda H, Miyagawa Y, Ikarashi M, Tamaki H, Takeuchi M, Nakatsu CH, Kamagata Y. Carbon dioxide concentration dictates alternative methanogenic pathways in oil reservoirs. *Nature Communications*, 2013, 4: 1998.
- [57] Kirk MF, Altman SJ, Santillan EFU, Bennett PC. Interplay between microorganisms and geochemistry in geological carbon storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 47: 386–395.
- [58] Kirk MF, Jin QS, Haller BR. Broad-scale evidence that pH influences the balance between microbial iron and sulfate reduction. *Groundwater*, 2016, 54(3): 406–413.
- [59] Zhang J, Davis TA, Matthews MA, Drews MJ, LaBerge M, An YH. Sterilization using high-pressure carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2006, 38(3): 354–372.
- [60] Dillow AK, Dehghani F, Hrkach JS, Foster NR, Langer R. Bacterial inactivation by using near- and supercritical carbon dioxide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1999, 96(18): 10344–10348.
- [61] Bertoloni G, Bertucco A, De Cian V, Parton T. A study on the inactivation of micro-organisms and enzymes by high pressure CO₂. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 95(1): 155–160.

- [62] Wu B, Shao HB, Wang ZP, Hu YD, Tang YJ, Jun YS. Viability and metal reduction of *Shewanella oneidensis* MR-1 under CO₂ stress: implications for ecological effects of CO₂ leakage from geologic CO₂ sequestration. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(23): 9213–9218.
- [63] Hong SI, Pyun YR. Inactivation kinetics of *Lactobacillus plantarum* by high pressure carbon dioxide. *Journal of Food Science*, 1999, 64(4): 728–733.
- [64] Frerichs J, Rakoczy J, Ostertag-Henning C, Krüger M. Viability and adaptation potential of indigenous microorganisms from natural gas field fluids in high pressure incubations with supercritical CO₂. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(2): 1306–1314.
- [65] Ishikawa H, Shimoda M, Tamaya K, Yonekura A, Kawano T, Osajima Y. Inactivation of *Bacillus* spores by the supercritical carbon dioxide micro-bubble method. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1997, 61(6): 1022–1023.
- [66] Peet KC, Freedman AJE, Hernandez HH, Britto V, Boreham C, Ajo-Franklin JB, Thompson JR. Microbial growth under supercritical CO₂. *Applied and Environmental Microbiology*, 2015, 81(8): 2881–2892.
- [67] Watanabe T, Furukawa S, Hirata J, Koyama T, Ogihara H, Yamasaki M. Inactivation of *Geobacillus stearothermophilus* spores by high-pressure carbon dioxide treatment. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69(12): 7124–7129.
- [68] Setlow B, Korza G, Blatt KMS, Fey JP, Setlow P. Mechanism of *Bacillus subtilis* spore inactivation by and resistance to supercritical CO₂ plus peracetic acid. *Journal of Applied Microbiology*, 2016, 120(1): 57–69.
- [69] Wilkins MJ, Hoyt DW, Marshall MJ, Alderson PA, Plymale AE, Markillie LM, Tucker AE, Walter ED, Linggi BE, Dohnalkova AC, Taylor RC. CO₂ exposure at pressure impacts metabolism and stress responses in the model sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio vulgaris* strain Hildenborough. *Frontiers in Microbiology*, 2014, 5: 507.
- [70] Probst AJ, Castelle CJ, Singh A, Brown CT, Anantharaman K, Sharon I, Hug LA, Burstein D, Emerson JB, Thomas BC, Banfield JF. Genomic resolution of a cold subsurface aquifer community provides metabolic insights for novel microbes adapted to high CO₂ concentrations. *Environmental Microbiology*, 2017, 19(2): 459–474.
- [71] Yanagawa K, Morono Y, de Beer D, Haeckel M, Sunamura M, Futagami T, Hoshino T, Terada T, Nakamura KI, Urabe T, Rehder G, Boetius A, Inagaki F. Metabolically active microbial communities in marine sediment under high-CO₂ and low-pH extremes. *The ISME Journal*, 2013, 7(3): 555–567.
- [72] Freedman AJE, Tan B, Thompson JR. Microbial potential for carbon and nutrient cycling in a geogenic supercritical carbon dioxide reservoir. *Environmental Microbiology*, 2017, 19(6): 2228–2245.
- [73] Morozova D, Zettlitzer M, Let D, Würdemann H. Monitoring of the microbial community composition in deep subsurface saline aquifers during CO₂ storage in Ketzin, Germany. *Energy Procedia*, 2011, 4: 4362–4370.
- [74] Morozova D, Zettlitzer M, Vieth A, Würdemann H. CO₂SINK Group, Microbial monitoring during CO₂ storage in deep subsurface saline aquifers in Ketzin, Germany. *Energy Procedia*, 2011: 4362–4370.
- [75] Zhang FJ, Song YP, Zhong S, Fan K, Li CY, Zhang ZY. Impact of microorganisms on the mineral interaction in scCO₂-saline-sandstone system. *China Environmental Science*, 2019, 39(1): 281–289. (in Chinese)
张凤君, 宋云鹏, 钟爽, 樊凯, 李晨阳, 张志勇. 微生物对 scCO₂-咸水-砂岩体系中矿物反应的影响. *中国环境科学*, 2019, 39(1): 281–289.
- [76] Shelton JL, Andrews RS, Akob DM, DeVera CA, Mumford A, McCray JE, McIntosh JC. Microbial community composition of a hydrocarbon reservoir 40 years after a CO₂ enhanced oil recovery flood. *FEMS Microbiology Ecology*, 2018, 94(10): fty153.
- [77] Wilkins MJ, Daly RA, Mouser PJ, Trexler R, Sharma S, Cole DR, Wrighton KC, Biddle JF, Denis EH, Fredrickson JK, Kieft TL, Onstott TC, Peterson L, Pfiffner SM, Phelps TJ, Schrenk MO. Trends and future challenges in sampling the deep terrestrial biosphere. *Frontiers in Microbiology*, 2014, 5: 481.
- [78] Mitchell AC, Phillips AJ, Hamilton MA, Gerlach R, Hollis WK, Kaszuba JP, Cunningham AB. Resilience of planktonic and biofilm cultures to supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2008, 47(2): 318–325.
- [79] Mitchell AC, Phillips AJ, Hiebert R, Gerlach R, Spangler LH, Cunningham AB. Biofilm enhanced geologic sequestration of supercritical CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009, 3(1): 90–99.

- [80] Wu WF, Wang FP, Li JH, Yang XW, Xiao X, Pan YX. Iron reduction and mineralization of deep-sea iron reducing bacterium *Shewanella piezotolerans* WP₃ at elevated hydrostatic pressures. *Geobiology*, 2013, 11(6): 593–601.
- [81] Sun QB, Lian B. The different roles of *Aspergillus nidulans* carbonic anhydrases in wollastonite weathering accompanied by carbonation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 244: 437–450.
- [82] Mitchell AC, Dideriksen K, Spangler LH, Cunningham AB, Gerlach R. Microbially enhanced carbon capture and storage by mineral-trapping and solubility-trapping. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(13): 5270–5276.
- [83] Jenneman GE, McInerney MJ, Knapp RM, Clark JB, Menzie DE. A halotolerant, biosurfactant-producing *Bacillus* species potentially useful for enhanced oil recovery, 39th General Meeting of the Society for Industrial Microbiology, St. Paul, MN, USA, 14 Aug 1982.
- [84] McMahon PB, Chapelle FH. Microbial production of organic acids in aquitard sediments and its role in aquifer geochemistry. *Nature*, 1991, 349(6306): 233–235.
- [85] Sánchez-Román M, Fernández-Remolar D, Amils R, Sánchez-Navas A, Schmid T, San Martín-Uribe P, Rodríguez N, McKenzie JA, Vasconcelos C. Microbial mediated formation of Fe-carbonate minerals under extreme acidic conditions. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4767.
- [86] Dong YR, Sanford RA, Inskeep WP, Srivastava V, Bulone V, Fields CJ, Yau PM, Sivaguru M, Ahrén D, Fouke KW, Weber J, Werth CR, Cann IK, Keating KM, Khetani RS, Hernandez AG, Wright C, Band M, Imai BS, Fried GA, Fouke BW. Physiology, metabolism, and fossilization of hot-spring filamentous microbial mats. *Astrobiology*, 2019, 19(12): 1442–1458.
- [87] Power IM, Dipple GM, Southam G. Bioleaching of ultramafic tailings by *Acidithiobacillus* spp. for CO₂ sequestration. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1): 456–462.
- [88] Dong YR, Sanford RA, Chang YJ, McInerney MJ, Fouke BW. Hematite reduction buffers acid generation and enhances nutrient uptake by a fermentative iron reducing bacterium, *Orenia metallireducens* strain Z6. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 232–242.
- [89] Talham DR. Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry, ed. Mann S., Oxford University Press, New York, 2001.
- [90] Zeng Z, Tice MM. Promotion and nucleation of carbonate precipitation during microbial iron reduction. *Geobiology*, 2014, 12(4): 362–371.
- [91] Hicks N, Vik U, Taylor P, Ladoukakis E, Park J, Kolisis F, Jakobsen KS. Using prokaryotes for carbon capture storage. *Trends in Biotechnology*, 2017, 35(1): 22–32.
- [92] Liu JF, Sun XB, Yang GC, Mbadinga SM, Gu JD, Mu BZ. Analysis of microbial communities in the oil reservoir subjected to CO₂-flooding by using functional genes as molecular biomarkers for microbial CO₂ sequestration. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 236.
- [93] Yang GC, Zhou L, Mbadinga SM, Liu JF, Yang SZ, Gu JD, Mu BZ. Formate-dependent microbial conversion of CO₂ and the dominant pathways of methanogenesis in production water of high-temperature oil reservoirs amended with bicarbonate. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7: 365.
- [94] Mach V, Blaser MB, Claus P, Chaudhary PP, Rulík M. Methane production potentials, pathways, and communities of methanogens in vertical sediment profiles of river Sitka. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 506.
- [95] Berdugo-Clavijo C, Gieg LM. Conversion of crude oil to methane by a microbial consortium enriched from oil reservoir production waters. *Frontiers in Microbiology*, 2014, 5: 197.
- [96] Kietäväinen R. The origin, source, and cycling of methane in deep crystalline rock biosphere. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 725. DOI:10.3389/fmicb.2015.00725.
- [97] Chivian D, Brodie EL, Alm EJ, Culley DE, Dehal PS, DeSantis TZ, Gihring TM, Lapidus A, Lin LH, Lowry SR, Moser DP, Richardson PM, Southam G, Wanger G, Pratt LM, Andersen GL, Hazen TC, Brockman FJ, Arkin AP, Onstott TC. Environmental genomics reveals a single-species ecosystem deep within Earth. *Science*, 2008, 322(5899): 275–278.
- [98] Sleep NH, Meibom A, Fridriksson T, Coleman RG, Bird DK. H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2004, 101(35): 12818–12823.
- [99] Berg IA. Ecological aspects of the distribution of different autotrophic CO₂ fixation pathways. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77(6): 1925–1936.
- [100] Magot M, Ollivier B, Patel BK. Microbiology of petroleum reservoirs. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 2000, 77(2): 103–116.

Interactions between geological sequestration of carbon dioxide and deep subsurface microorganisms

Shuyi Li¹, Qi Feng¹, Yiran Dong^{1,2*}

¹ School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 730074, Hubei Province, China

² State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 730074, Hubei Province, China

Abstract: Geological sequestration is the process that injects carbon dioxide (CO₂) captured from an industrial or energy-related source into deep subsurface rock formations for long-term storage, which is one of the viable and feasible means to reduce greenhouse gas emission and sequester CO₂ permanently. Injecting massive amounts of CO₂ into the deep geological formations may cause significant changes to subsurface that abundant microbiota use as habitats, and hence influence microbial activity and microbial structure. Thus, geological sequestration of CO₂ will directly or indirectly affect the subsurface biogeochemical processes. When exposed to short- or long-term stresses by super-critical phase CO₂ (scCO₂), adaptive evolution of the deep subsurface microorganisms may influence the fate and transport of the sequestered CO₂. This review focuses on the latest progress in the domestic and international studies and the current understandings about the scCO₂-water-microbe-mineral interactions in the subsurface environments impacted by CO₂ geological sequestration. In addition, this paper also includes a discussion about the potential to enhance CO₂ stabilization and transformation to the value-added products by the deep subsurface microorganisms.

Keywords: geological sequestration of CO₂, deep subsurface microorganisms, stresses by CO₂, scCO₂-water-microbes-mineral interactions, microbial transformation, CO₂ fixation

(本文责编: 张晓丽)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41877321, 91851211, 9205111)

*Corresponding author. Tel: +86-27-87663152; E-mail: dongyr@cug.edu.cn

Received: 13 November 2020; Revised: 10 March 2021; Published online: 27 March 2021

董依然, 中国地质大学(武汉)环境学院教授, 博士生导师, 致力于环境生物地球化学和地质微生物等领域的研究, 具有丰富的深部地下微生物研究经验, 形成了以功能微生物为主要研究对象的多学科、多尺度、多种研究方法结合的环境微生物组研究体系。自 2009 年以来一直从事和二氧化碳地质封存环境体系中的生物地球化学过程相关研究工作, 目前受到国家自然科学基金面上项目、国家自然科学基金重大研究计划子课题等支持。已在 *Environmental Science & Technology*, *Environmental Microbiology*, *Applied and Environmental Microbiology* 等环境科学和环境微生物领域经典期刊发表论文 30 余篇。

