

doi: 10.12097/gbc.2024.11.006

原生矿物组分对 CO₂ 地质捕获形式影响的数值模拟

李晓媛^{1,2}, 岳高凡^{1,2*}, 宋胜华¹

LI Xiaoyuan^{1,2}, YUE Gaofan^{1,2*}, SONG Shenghua¹

1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061;

2. 自然资源部地下水科学与工程重点实验室, 河北 石家庄 050061

1. *Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, Hebei, China;*

2. *Key laboratory of Groudwater Sciences and Engineering, Ministry of Natural Resources, Shijiazhuang 050061, Hebei, China*

摘要:【研究目的】日益加剧的全球气候变化促使 CO₂ 捕集与封存 (CCS) 技术的实施势在必行。CO₂-水岩相互作用机理和过程不仅直接影响 CO₂ 储层的安全性和稳定性, 还决定了 CO₂ 的注入效率和储存量。【研究方法】基于中国首个全流程咸水层 CCS 示范工程, 采用 TOUGHREACT ECO2N 构建内蒙古神华 CCS 储层长时间序列的水-CO₂-热-化学反应耦合模型, 研究储集层原生矿物组分对 CO₂ 不同捕获机制转化的影响。【研究结果】鄂尔多斯盆地深部咸水储层有利于 CO₂ 的矿化封存, 1000 年时的矿化封存量达总注入量的 64.02%。储集层中方解石、奥长石、钠长石、绿泥石和高岭石均发生不同程度的溶解, 生成蒙脱石、铁白云石和片钠铝石沉淀。铁白云石是主要的固碳矿物, 水气两相区的封存量最大, 最大可达 15 kg/m³。奥长石、钠长石和方解石的含量变化对气体和溶解封存的影响较小, 对矿化封存无影响。绿泥石的含量变化对 3 种封存形式影响较大, 当绿泥石初始体积分数从 1.9% 升高到 8.4% 时, 1000 年时矿化封存量从 7×10⁸ kg 升高至 1.6×10⁹ kg, 变化量达到 9×10⁸ kg。【结论】原生矿物组分种类和含量均会影响 CO₂ 不同捕获机制的封存量。研究成果可作为优化现有 CO₂ 封存工程设计和合理评价未来 CO₂ 封存区选址的依据, 助力实现中国碳中和目标。

关键词: CO₂ 地质封存; 原生矿物组分; 矿化封存; 数值模拟

创新点: CO₂ 地质封存过程中气体、溶解和矿化 3 种封存形式的转化, 以及储集层原生矿物组分对 CO₂ 不同捕获机制转化的影响。

中图分类号: P642; X701; TP181 文献标志码: A 文章编号: 1671-2552(2025)05-0921-14

Li X Y, Yue G F, Song S H. Numerical simulation study on the influence of primary mineral components on CO₂ geological trapping forms. *Geological Bulletin of China*, 2025, 44(5): 921-934

Abstract: [Objective] The increasingly intensifying global climatic change necessitates carbon capture and storage (also referred to as CCS). The mechanisms and processes of CO₂-water-rock interactions not only directly affect the safety and stability of CO₂ reservoirs but also determine the injection efficiency and storage capacity of CO₂. [Methods] Based on China's first whole-process CCS demonstration project in saline aquifers and using the TOUGHREACT ECO2N software, this study constructed a water-CO₂-thermal-chemical reaction coupling model for long-term CCS in reservoirs at the Shenhua CCS demonstration site. [Results] Using this model, this study investigated the influence of primary mineral components in reservoirs on the transformation of different CO₂ capture mechanisms. The results indicate that the deep saline aquifers in the Ordos Basin are favorable for CO₂ storage

收稿日期: 2024-11-03; 修订日期: 2024-12-23

资助项目: 国家自然科学基金项目《地下水回灌过程中气相堵塞微观机理研究》(批准号: 42302285)、中国地质科学院基本科研业务费《深部咸水层 CO₂ 封存过程中储层物性对残余水的控制机理研究》(编号: SK202307)和《热液石英脉形成过程及其对断层导热的影响机制》(编号: YK202309)

作者简介: 李晓媛(1988-), 女, 硕士, 高级工程师, 从事地下水环境、气液两相流研究。E-mail: lixiaoyuan1001@163.com

* 通信作者: 岳高凡(1989-), 男, 博士, 副研究员, 从事地下水环境、地热地质研究。E-mail: gaofan3904@163.com

capacity through the mineralization mechanism mineral trapping, with a storage capacity reaching up to 64.02% of the total injectivity at 1000 a. The calcite, orthoclase, albite, chlorite, and kaolinite in the reservoir undergo varying degrees of dissolution, resulting in the precipitation of montmorillonite, iron-bearing dolomite, and analcime. Iron dolomite is the main carbon fixing mineral, with the highest storage capacity in the water gas two-phase zone, reaching up to 15 kg/m^3 . The changes in the content of plagioclase, albite, and calcite have little impact on gas and dissolution trapping, and have no effect on mineralization trapping. The variation in the content of chlorite has a significant impact on the three types of trapping forms. When the initial volume fraction of chlorite increases from 1.9% to 8.4%, the mineralization trapping amount increases from $7 \times 10^8 \text{ kg}$ to $1.6 \times 10^9 \text{ kg}$ at 1000 a, with a change of $9 \times 10^8 \text{ kg}$. **[Conclusions]** The types and contents of primary mineral components can affect the sequestration capacity of CO_2 by different trapping mechanisms. The results of this study can serve as a reference for the design optimization of existing CO_2 storage projects and the proper assessment of the siting of future CO_2 storage, assisting in the achievement of China's carbon neutrality target.

Key words: CO_2 geological storage; primary mineral composition; mineralization trapping; numerical simulation

Highlights: The transformation of gas, dissolution, and mineralization in the process of CO_2 geological storage, as well as the influence of primary mineral components in the reservoir on the transformation of CO_2 trapping mechanisms.

随着工业的发展和化石能源的过度使用,温室气体的排放使得全球变暖问题越来越突出(O'Neill, 2020; Chehrizi, 2022)。中国政府承诺到 2030 年达到碳排放峰值,力争到 2060 年实现碳中和(Wang et al., 2021; Cai, 2022; Wei et al., 2022)。碳捕集与封存(CCS)被认为是一种能够在短时间内有效减少 CO_2 排放的技术(Al Baroudi et al., 2021; Krevor et al., 2023; Wang et al., 2023; Xu, 2024)。近年来,CCS 得到了广泛的应用,咸水含水层封存由于其丰富的选址和较高的封存潜力,已成为将 CO_2 永久封存在地层中的首选方法(Al-Darweesh et al., 2023; Gao et al., 2023; Xie et al., 2023)。Pruess et al. (2003)报道,咸水含水层的长期 CO_2 地质储存能力约为 30 kg/m^3 ,占到 2050 年预计二氧化碳排放量的 20%~50%。一旦将 CO_2 注入深层咸水含水层,就会通过 3 种主要的捕获机制进行封存:水动力捕获、溶解捕获和矿物捕获(Gunter et al., 2004)。其中,矿物捕获被认为是最持久、最稳定的储存机制(Gunter et al., 1993; Osama et al., 2024)。

目前,已有大量实验和数值模拟研究了深部咸水层中 CO_2 的矿物捕获机理及影响因素。通过 CO_2 -咸水-岩石矿物反应发现,超临界 CO_2 在地层水中溶解时会产生酸,导致矿物溶解和沉淀,进而改变储层岩石的物理性质。例如,改变岩石的孔隙度和渗透率,溶解反应在一定程度上可以增加岩心的渗透率(Huq et al., 2015; Wei et al., 2020; Lin et al., 2022),但碳酸盐矿物的胶结作用和二次沉淀均会导致孔隙度和渗透率的降低(Tutolo et al., 2015; Wang et al., 2016; Duan et al., 2020),不同的矿物组成在孔

隙度和渗透率变化方面可能产生完全不同的结果;改变岩石的亲水性,与 CO_2 反应后的岩石表面亲水性增强(Zhang et al., 2018),而亲水性会进一步导致矿物的选择性溶解(Yu et al., 2016);方解石的溶解会形成大量连通孔隙,弱化储层岩石力学性能(Zhang et al., 2020)。可以看出,储层原生矿物组成对 CO_2 矿化封存影响巨大。目前,室内实验可以直接观测反应结果,但实验的时间尺度与地质系统的时间尺度没有可比性。数值模拟也存在一些缺陷,比如地质储层的刻画、物理化学过程的复杂耦合(Marini, 2006)等。因此, CO_2 -水岩相互作用仍需要进一步探索,其机理和过程不仅直接影响 CO_2 储层的安全性和稳定性(Kharaka et al., 2009),还决定了 CO_2 的注入效率和储存量。本文以中国首个全流程咸水层 CCS 示范工程为研究对象,利用数值模拟的方法探究了长时间序列条件下气体、溶解和矿化 3 种封存形式的转化,以及储集层原生矿物组分对 CO_2 不同捕获机制转化的影响,以期为 CO_2 地质储存工程的储存安全、储存能力评价提供理论支撑,为其他 CO_2 封存示范场址的选择提供科学依据。

1 研究区概况

神华 CCS 项目是中国 CO_2 捕集与地质封存的首次规模化探索,是中国首个全流程咸水层 CCS 示范工程(甘满光等, 2024)。位于中国内蒙古自治区古生代和中生代大型内陆凹陷盆地鄂尔多斯地台(东经 110.17° 、北纬 39.33°),区内地质构造十分简单,地层产状水平,未见岩浆活动和变质作用,为 CO_2 地质储存提供了较好的地质安全基础。

神华 CCS 示范场主要储层包括三叠系刘家沟组(埋深 1576~1699 m), 二叠系的石千峰组(埋深 1699~1990 m)、石盒子组(埋深 1990~2232 m), 以及底部的山西组(埋深 2232~2330 m)。

1.1 储层地质特征

1.1.1 温度压力特征

根据鄂尔多斯盆地的现代地温测量结果, 盆地的平均地温梯度为 2.58℃/100 m, 地温梯度分布区间为 2.0~2.8℃/100 m。结合 CCS 示范场地内储层的实测地温, 计算出该区的地温梯度为 2.68℃/100 m, 地温计算公式为 $T=0.0268h+10.5$, 其中 h 为地层埋深(单位: m)。

刘家沟组顶板压力为 157.6 bar, 山西组底板压力为 233 bar, 符合静水压力分布规律。可以根据公式 $P=\rho_wgh$ 计算出 4 个储层的压力分布, 其中 ρ_w 为水的密度(单位: kg/m³), g 为重力加速度(9.80 m/s²)。

1.1.2 渗透性及孔隙特征

刘家沟组、石千峰组、石盒子组和山西组 4 个组总厚度为 754 m, 总的孔隙度分布范围为 2.2%~12.9%, 渗透率为 0.04~6.58 mD, 平均孔隙度和渗透率分别为 7.68% 和 1.78 mD。

4 个储层的岩性均以泥沙岩互层为主, 是一套储盖层结合的系统, 根据孔渗特征将 4 个储层划分为不同的子储层和子盖层(表 1), 选取孔隙度较大的子储层作为本次研究的主要层段。表 1 列出了本次研究划分的子储层孔渗特征。本次研究选取的目标储层总厚度为 67 m, 孔隙度在 9.3%~12.9% 之间, 渗透率在 1.57~6.58 mD 之间, 平均孔隙度 11.35%, 平均渗透率 4.19 mD。

表 1 子储层孔渗特征

Table 1 Porosity and permeability of sub reservoir

地层	子储层编号	厚度/m	孔隙度/%	渗透率/10 ⁻¹⁵ m ²
刘家沟组	1	13	10.0	2.81
	2	5	12.4	5.74
	3	6	9.3	1.57
石千峰组	4	5	9.6	1.77
	5	4	10.2	2.36
	6	7	11.2	3.52
	7	7	12.9	6.58
石盒子组	8	11	12.6	5.99
	9	9	12.0	4.57
	10	12	12.2	5.03
山西组	11	6	12.5	5.7
	12	8	11.3	4.48

1.2 地球化学特征

根据 4 个组的地层样品分析, 刘家沟组、石千峰组和石盒子组子储层以岩屑长石砂岩和长石岩屑砂岩为主, 其矿物含量及主要为石英(11%~45%)、长石(6%~45%), 山西组子储层为泥质粉砂岩, 各储层化学组分见表 2。

4 个组的地层水质分析结果显示, K⁺浓度为 24.52~76.42 mg/L, Na⁺浓度为 2356~7816 mg/L, Ca²⁺浓度为 1067.33~14511.02 mg/L, Mg²⁺为 4.47~894.6 mg/L, TFe 为 2.24~27.27 mg/L, Cl⁻为 5339.34~39739.84 mg/L, SO₄²⁻为 46.28~2075.01 mg/L, 总 TDS 为 9510.38~65111.14 mg/L。

2 模型建立

2.1 概念模型

本次研究的目标层位于刘家沟组、石千峰组、石盒子组和山西组, 总厚度为 67 m。根据地质条件并考虑节约计算资源, 将各个子储层合并为一个 67 m 储层, 概化为二维径向模型(图 1)。

表 2 储层化学组分

Table 2 Chemical composition of reservoir

地层	化学组分			
	SiO ₂ /%	TFe/%	(Mg+Ca)/%	(Al+Na+K)/%
刘家沟组	60~69	6~8	4~6	15~20
石千峰组	60~72	5~7	4.5~8.5	15~18
石盒子组	59~68	7~13	3~4	17~18
山西组	62.52	9.25	2.35	20.46

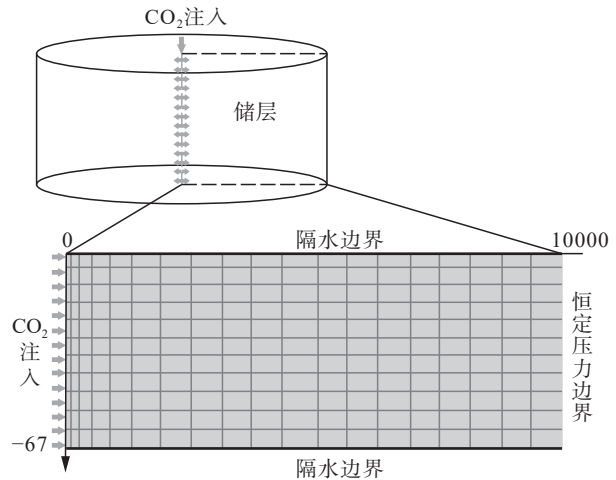


图 1 径向模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of radial model

本次研究未考虑盖层,因此模型顶、底部设为非渗透性边界;储层为冲积平原沉积相,咸水层侧向延伸较远,径向距离设为 10 km,这样可以远远超出 CO₂ 注入影响范围,侧向边界设为恒定压强、恒定温度边界。

模型初始条件,如孔隙度、渗透率、温度、地层压力、初始矿物组成均来自地层实测资料,或者根据实测资料统计得出。

2.2 数学模型

2.2.1 描述各物理、化学过程的控制方程

基于上述概念模型,建立咸水-CO₂-热量-化学反应的数学模型。其中,气相和液相基本的质量守恒方程见公式(1),咸水运移偏微分方程见公式(2),超临界 CO₂ 相运移偏微分方程见公式(3),热量运移偏微分方程见公式(4)。参考含义见表 3。

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} = -\nabla F_k + q_k \tag{1}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\phi (S_l \rho_l X_{wl} + S_g \rho_g X_{wg})) = \\ -\nabla \left(X_{wl} \rho_l \left(-k \frac{k_{rl}}{\mu_l} (\nabla P_l - \rho_l g) \right) + \right. \\ \left. X_{wg} \rho_g \left(-k \frac{k_{rg}}{\mu_g} (\nabla P_g - \rho_g g) \right) \right) \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\phi (S_l \rho_l X_{cl} + S_g \rho_g X_{cg})) = \\ -\nabla \left(X_{cl} \rho_l \left(-k \frac{k_{rl}}{\mu_l} (\nabla P_l - \rho_l g) \right) + \right. \\ \left. X_{cg} \rho_g \left(-k \frac{k_{rg}}{\mu_g} (\nabla P_g - \rho_g g) \right) \right) + (q_d + q_{cg} + q_{cr}) \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\phi (S_l \rho_l U_l + S_g \rho_g U_g) + (1 - \phi) \rho_s U_s) = \\ -\nabla \left(h_l \rho_l \left(-k \frac{k_{rl}}{\mu_l} (\nabla P_l - \rho_l g) \right) + \right. \\ \left. h_g \rho_g \left(-k \frac{k_{rg}}{\mu_g} (\nabla P_g - \rho_g g) \right) \right) - \lambda \nabla T \end{aligned} \tag{4}$$

附加方程:

$$S_l(x,z) + S_g(x,z) = 1 \tag{5}$$

地下水中溶质运移偏微分方程为:

$$\begin{aligned} \nabla (\phi D \nabla C_j) - q \nabla C_j + w(C_j^* - C) + \phi R_j = \\ \phi \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \tag{6}$$

式中, N_c 为化学组分数, C_j 为组分 j 在水中的浓度, C_j^* 为组分 j 的源汇项, D 为组分 j 的弥散张量, R_j 为组分 j 化学反应变化量, ϕ 为储层孔隙度。

矿物的溶解/沉淀反应采用热力学平衡和动力学平衡 2 种机制刻画,其中,热力学溶解/沉淀平衡反应控制方程为:

$$SI_m = \log_{10} \Omega_m = 0 \tag{7}$$

式中, m 为反应矿物序号, SI 为矿物的饱和指数, Ω 为矿物饱和度。

2.2.2 模型中相关参数确定

(1) 矿物溶解沉淀动力学模型

在矿物溶解/沉淀动力学反应中,矿物反应速率:

$$r_n = \pm k_n A_n \left| 1 - \left(\frac{Q_n}{K_n} \right)^\theta \right|^\eta \tag{8}$$

表 3 方程中的参数含义

Table 3 The meaning of parameters in the equation

参数	含义	单位	参数	含义	单位
M	物质总量	kg/m ³	λ	热传导系数	W/(m·K)
F	质量或能量通量	kg/(m ² ·s)	k	渗透率	m ²
P	压力	bar	g	重力加速度	m/s ²
q	源汇项	kg/(m ³ ·s)	下标	含义	
S	饱和度	-	g	气相	
X	质量分数	-	l	液相	
T	温度	°C	s	固相	
ρ	密度	kg/m ³	w	水	
φ	孔隙度	-	c	CO ₂	
U	内能	J/kg	r	化学反应	
k_r	相对渗透率	-			

式中, n 为反应矿物序号; r_n 正值代表溶解, 负值代表沉淀; k_n 为反应速率常数; A_n 为每千克水的矿物反应比表面积; K_n 为矿物 n 的平衡常数; Q_n 为反应系数; θ 和 η 为实验室确定的系数, 一般情况下为 1。

速率常数 k :

$$k = k_{25}^{\text{nu}} \exp\left(\frac{-E_a^{\text{nu}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) + \sum_i k_{25}^i \exp\left(\frac{-E_a^i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \prod_j a_{ij}^{n_{ij}} \quad (9)$$

式中, k_{25} 为 25℃ 时的反应速率常数; E_a 为活化能; T 为绝对温度; R 为气体常数; nu 代表中性机理; i 表示其他反应条件, 本次模拟考虑了酸性(H^+)和碱性(OH^-)2 种机理。

(2) 渗透率、毛细压力模型

本次研究采用的液相和气相相对渗透率模型, 分别为 van Genuchten-Mualem 模型(Van, 1980)和 Corey 模型(Corey, 1954), 毛细管压力模型为 Van Genuchten 模型(Van, 1980)。

2.2.3 模型初始和边界条件

本次所建立数值模型的定解条件如下。

初始条件:

$$S_g(x, z, t)|_{t=0} = 0$$

$$S_l(x, z, t)|_{t=0} = 1$$

$$P(x, z, t)|_{t=0} = \text{方案设定}$$

$$T(x, z, t)|_{t=0} = \text{方案设定}$$

边界条件:

$$S_l(x, z, t)|_{z=0} = 1, S_g(x, z, t)|_{z=0} = 0$$

$$S_l(x, z, t)|_{z=67} = 1, S_g(x, z, t)|_{z=67} = 0$$

$$S_l(x, z, t)|_{x=10000} = 1, S_g(x, z, t)|_{x=10000} = 0$$

$$P(x, z, t)|_{z=0} = \text{方案设定},$$

$$P(x, z, t)|_{z=67} = \text{方案设定} + \rho_w g z,$$

$$P(x, z, t)|_{x=10000} = \text{方案设定} + \rho_w g z$$

$$T(x, z, t)|_{z=0} = \text{方案设定},$$

$$T(x, z, t)|_{z=67} = \text{方案设定} + 0.0268z,$$

$$T(x, z, t)|_{x=10000} = \text{方案设定} + 0.0268z$$

附加条件:

$$S_l(x, z) + S_g(x, z) = 1$$

式中, x 为径向距离; z 为纵向距离; t 为时间(a)。

2.3 数值模型

对概化模型进行剖分: 垂向共 67 m, 剖分为 10 个层, 每层 6.7 m; 径向距离为 10 km, 注入井附近网格加密, 分辨率约 0.3 m, 远离注入井方向采用对数级数递增剖分, 共 50 个网格, 网格共计 500 个(图 1)。

本次研究采用多相流多组分反应性模拟软件 TOUGHREACT ECO2N, 能够精确地描述咸水层中水和 CO₂ 混合的热物理性质, 温度和压力范围在 $10^\circ\text{C} \leq T \leq 110^\circ\text{C}$, $P \leq 600$ bars。

TOUGHREACT 采用的空间离散方法为 IFD (Integral Finite Difference) 方法, 该方法的优点在于能够剖分不规则的模拟区域, 并能考虑多相流体在各向异性孔隙、裂隙介质中的运移及水岩反应过程。TOUGHREACT 求解方法为隐式时间加权法。水流、溶质迁移与化学反应模块之间的耦合方法为顺序迭代法。

2.4 模拟方案与模型参数

2.4.1 基础方案及参数设定

首先设置一组基础方案作为对照。基础方案的初始条件, 根据储层孔隙度、渗透率、温度和地层压力的实测资料加权平均得出, 基础模拟方案(base-case)的地质参数取值见表 4。根据实际地层岩样 XRD 分析资料, 以矿物的加权平均值作为基础方案的初始矿物, 各矿物的动力学参数取经验值(Xu et al., 2004a)(表 5); 实测地层水的 TDS 平均值为 58 g/L, 模拟中初始水化学组分由初始矿物与 1 mol/L 的 NaCl 盐水(58.5 g/L)平衡得到(表 6)。

二氧化碳注入方案: 根据工程设计, 模型均采用相同的注入方式, 固定速率每个层段均设计 CO₂ 注

表 4 基础方案地质参数

Table 4 Geological parameters of the base-case

参数	取值
渗透率/ m^2	4×10^{-15}
孔隙度	0.11
岩石压缩系数/ Pa^{-1}	4.5×10^{-10}
岩石密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	2600
温度/ $^\circ\text{C}$	65

表 5 矿物动力学参数及基础方案原生矿物体积分数

Table 5 Mineral kinetic parameters and volume fraction of primary minerals in the base-case

矿物	初始体积分数/%	A/(cm ² ·g ⁻¹)	动力学速率定律参数							
			中性机制		酸性机制			碱性机制		
			<i>k</i> ₂₅	<i>E_a</i>	<i>k</i> ₂₅	<i>E_a</i>	<i>n</i> (H ⁺)	<i>k</i> ₂₅	<i>E_a</i>	<i>n</i> (H ⁺)
初始:										
方解石	7.2									
石英	22.8	9.8	1.023×10 ⁻¹⁴	87.70						
高岭石	10.0	151.6	6.918×10 ⁻¹⁴	22.20	4.898×10 ⁻¹²	65.9	0.777	8.913×10 ⁻¹⁸	17.9	-0.472
伊利石	14.9	151.6	1.660×10 ⁻¹³	35.00	1.047×10 ⁻¹¹	23.6	0.340	3.020×10 ⁻¹⁷	58.9	-0.400
奥长石	10.0	9.8	1.445×10 ⁻¹³	69.80	2.138×10 ⁻¹¹	65.0	0.457			
钾长石	10.0	9.8	3.890×10 ⁻¹³	38.00	8.710×10 ⁻¹¹	51.7	0.500	6.310×10 ⁻²²	94.1	-0.823
钠长石	5.0	9.8	2.754×10 ⁻¹³	69.80	6.918×10 ⁻¹¹	65.0	0.457	2.512×10 ⁻¹⁶	71.0	-0.572
钠蒙脱石	7.7	151.6	1.660×10 ⁻¹³	35.00	1.047×10 ⁻¹¹	23.6	0.340	3.020×10 ⁻¹⁷	58.9	-0.400
钙蒙脱石	7.7	151.6	1.660×10 ⁻¹³	35.00	1.047×10 ⁻¹¹	23.6	0.340	3.020×10 ⁻¹⁷	58.9	-0.400
绿泥石	4.7	9.8	3.020×10 ⁻¹³	88.00	7.762×10 ⁻¹²	88.0	0.500			
生成:										
片钠铝石		9.8	1.260×10 ⁻⁹	62.76	6.457×10 ⁻⁴	36.1	0.500			
铁白云石		9.8	1.260×10 ⁻⁹	62.76	6.457×10 ⁻⁴	36.1	0.500			
白云石		9.8	2.951×10 ⁻⁸	52.20	6.457×10 ⁻⁴	36.1	0.500			
菱铁矿		9.8	1.260×10 ⁻⁹	62.76	6.457×10 ⁻⁴	36.1	0.500			
菱镁矿		9.8	4.571×10 ⁻¹⁰	23.50	4.169×10 ⁻⁷	14.4	1.000			

注: ①反应速率常数均为溶解反应。②*A*是比表面积; *k*₂₅为标准温度(25℃)下的反应速率常数, 单位为mol/(m²·s); *E*_a为活化能, 单位为kJ/mol; *n*(H⁺)为指数。③酸性和碱性机制下, 反应级数*n*基于H⁺确定

表 6 初始地下水化学组分

Table 6 Initial chemical composition of groundwater

水化学组分	浓度/(mol·L ⁻¹)	水化学组分	浓度/(mol·L ⁻¹)
K ⁺	5.9×10 ⁻⁶	SiO ₂ (aq)	9.4×10 ⁻⁴
Na ⁺	8.9×10 ⁻¹	HCO ₃ ⁻	4.1×10 ⁻⁵
Ca ²⁺	5.3×10 ⁻²	SO ₄ ²⁻	1.0×10 ⁻¹⁰
Mg ²⁺	1.1×10 ⁻¹¹	AlO ₂ ⁻	6.1×10 ⁻⁷
Fe ²⁺	1.0×10 ⁻⁴	Cl ⁻	1.0

入孔, 注入量为 10×10⁴ t/a, 注入时间设定为 20 a, 总计 200×10⁴ t, 模拟时间 1000 a。

2.4.2 原生矿物组分影响下的封存量转化模拟方案

原生矿物组分中长石、方解石和绿泥石的含量对于矿化反应的发生具有显著影响(Xu et al., 2004b; Wang et al., 2016)。根据储层岩样分析结果, 参考 4 种矿物的含量区间, 设置了奥长石、钠长石、方解石及绿泥石的体积分数敏感性模拟方案。每种矿物

体积分数变化时, 均以石英补充或减少保证总矿物的体积分数为 100%, 详细模拟方案见表 7。

3 结果与分析

3.1 气体封存 CO₂ 分布特征

CO₂ 以超临界的形式被注入到储层中, 将注入井附近的地下水驱替, 在注入井附近逐渐形成了 3 个区域: 无水的纯 CO₂“干区”、水-CO₂ 两相区、纯水相区, 且超临界 CO₂ 气体饱和度随着径向距离的增加而变小。随着 CO₂ 的不断注入, “干区”的范围逐渐增大(图 2-a~d)。由于超临界状态的 CO₂ 密度比水小, 注入的 CO₂ 会在浮力的作用下逐渐上浮至盖层底部积聚, 在 1000 a 时, 超临界 CO₂ 已全部运移至盖层底部(图 2-f), 注入井处超临界 CO₂ 距离盖层底部 15.5 m; 同时, 超临界 CO₂ 也逐渐向远处运移, 20 a 时最远运移至 600 m(图 2-c), 50 a 时最远 700 m(图 2-d), 1000 a 时最远达到 1000 m(图 2-f)。超临

表 7 矿物组分对封存量影响转化模拟方案

Table 7 Simulation scheme for the transformation of the impact of mineral components on storage capacity

模拟编号	方案设计
1. (base-case)	孔隙度 11.1%, 渗透率4 mD, 温度65°C, 压力200 bar, 盐度1 mol/L NaCl, 初始矿物组分见表6
2. (Oligoclase-4)	奥长石体积分数变为4%, 石英相应增加, 其他同base-case
3. (Oligoclase-7)	奥长石体积分数变为7%, 石英相应增加, 其他同base-case
4. (Oligoclase-13)	奥长石体积分数变为13%, 石英相应减少, 其他同base-case
5. (Oligoclase-16)	奥长石体积分数变为16%, 石英相应减少, 其他同base-case
6. (Oligoclase-20)	奥长石体积分数变为20%, 石英相应减少, 其他同base-case
7. (Albite-2)	钠长石体积分数变为2%, 石英相应增加, 其他同base-case
8. (Albite-7)	钠长石体积分数变为7%, 石英相应减少, 其他同base-case
9. (Calcite-2.6)	方解石体积分数变为2.6%, 石英相应增加, 其他同base-case
10. (Calcite-11)	方解石体积分数变为11%, 石英相应减少, 其他同base-case
11. (Calcite-16.5)	方解石体积分数变为16.5%, 石英相应减少, 其他同base-case
12. (Chlorite-1.9)	绿泥石体积分数变为1.9%, 石英相应增加, 其他同base-case
13. (Chlorite-8.4)	绿泥石体积分数变为8.4%, 石英相应减少, 其他同base-case

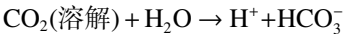
界 CO₂ 的运移使被驱替的地下水重新返回被 CO₂ 占据的区域, “干区”逐渐消失。1000 a 时, 超临界 CO₂ 占据的空间范围变得很小, CO₂ 气体储存量占总注入量的 13.32%。

3.2 溶解封存 CO₂ 分布特征

注入井附近的“干区”内, 溶解 CO₂ 为 0, 逐渐向外过渡到水-CO₂ 两相区时溶解 CO₂ 浓度变大, 约为 1.6 mol/L (图 3-b~c), 在两相区过渡到纯水相区, 溶解 CO₂ 浓度迅速减小。在模拟的前 100 a, 溶解 CO₂ 的分布并未因超临界 CO₂ 的上浮运移而发生太大变化, 溶解 CO₂ 以较稳定的“旗形”向远离注入井方向扩散 (图 3-a~e), 但在 1000 a 时溶解 CO₂ 空间分布发生较大变化, 纯水相区占据了储层底部位置 (图 3-f), 溶解 CO₂ 区域呈三角形分布, 注入井处溶解 CO₂ 距离盖层底部 65 m, CO₂ 溶解储存量占总注入量的 22.66%。

3.3 矿化封存 CO₂ 分布特征

地下水 pH 值受到 CO₂ 溶解的影响:



在水-CO₂ 两相区 pH 降低至约 4.5, 向纯水相区过渡中溶解 CO₂ 减少, pH 升高。停注后, 两相区的 pH 随着时间逐渐升高至 5.5 (图 4-c~f)。pH 的空间分布与溶解 CO₂ 分布形状类似。

CO₂ 注入引起的 pH 大幅降低, 会导致某些矿物

的溶解, 但矿物反应需要几千年甚至上万年才能达到平衡, 本次研究模拟到 1000 a, 虽不能完全反映出矿物的最终状态, 但足以看出矿物的反应趋势, 进行矿物储存量预测。

方解石、奥长石、钠长石、绿泥石及高岭石均发生溶解:

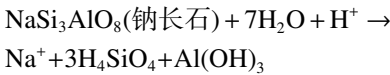
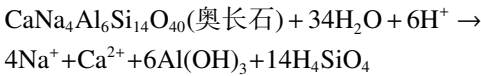
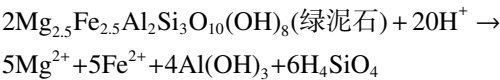
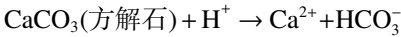
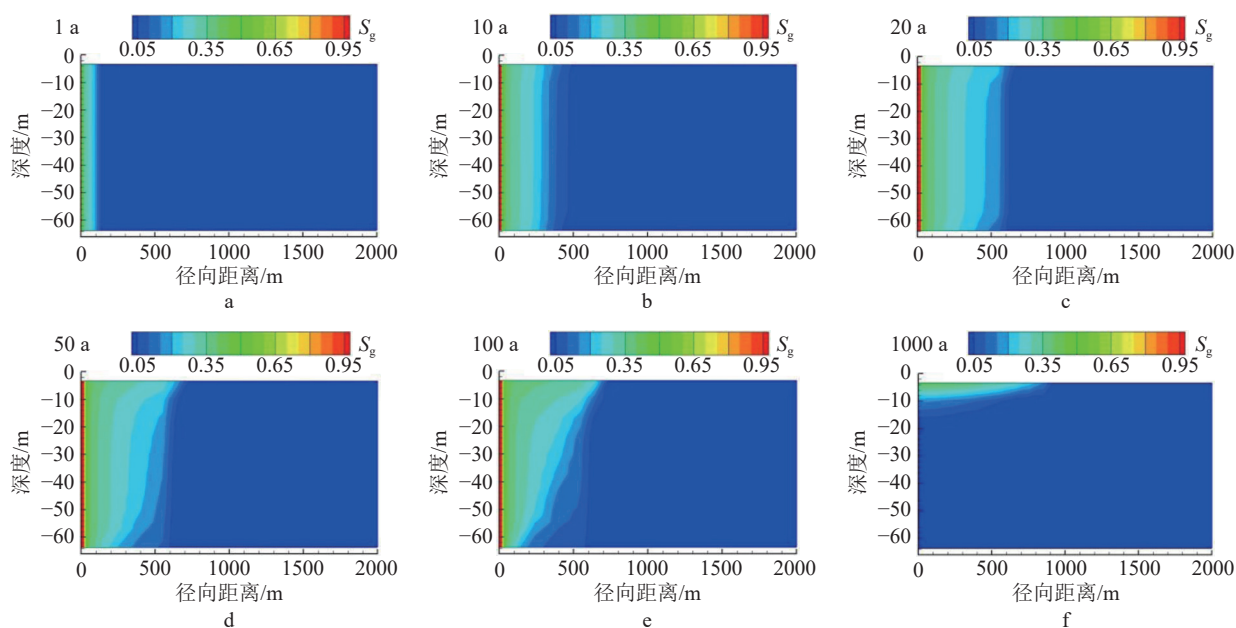
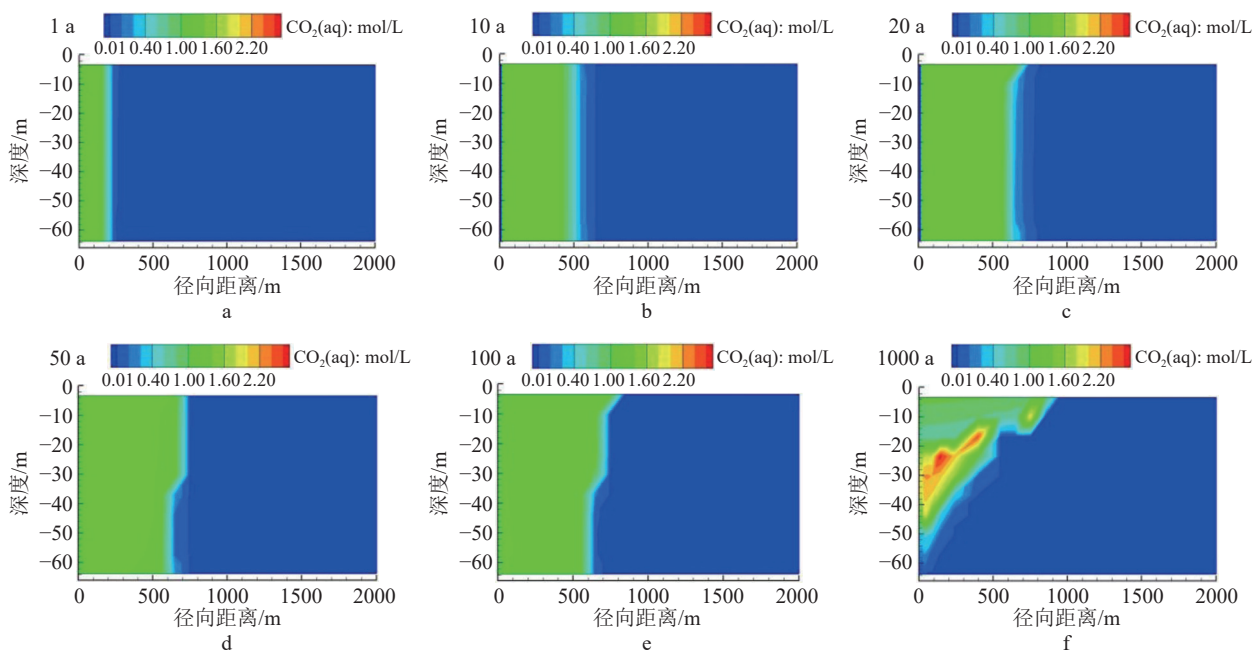
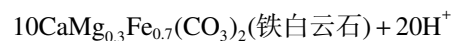
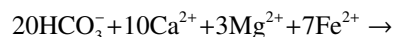
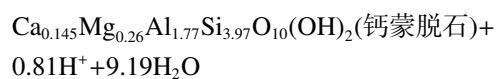
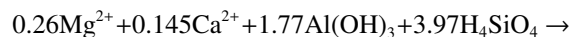
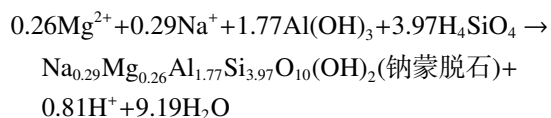
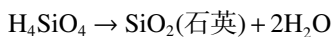


图 5 揭示了主要的溶解矿物在 1000 a 时的体积分数变化情况: 1000 a 时, 方解石最大溶解掉 0.7%, 在两相区的边缘发生少量沉淀 (图 5-a)。奥长石溶解量较大, 最大达 1.7% (图 5-b)。钠长石最大溶解掉 0.5%, 且在两相区边缘发生少量沉淀 (图 5-c)。绿泥石最大溶解掉 1.3% (图 5-d)。高岭石溶解量较少, 最大约 0.18%, 且两相区边缘生成少量沉淀 (图 5-e), CO₂ 矿化储存量占总注入量的 64.02%。

图2 不同时间超临界 CO_2 气体饱和度(S_g)分布图Fig. 2 Gas saturation distribution of supercritical CO_2 (S_g) at different times图3 不同时间溶解 CO_2 ($\text{CO}_2(\text{aq})$)分布图Fig. 3 Distribution of dissolved CO_2 ($\text{CO}_2(\text{aq})$) at different times

大量的矿物溶解使地下水中离子浓度升高, 导致一些矿物沉淀(图6):



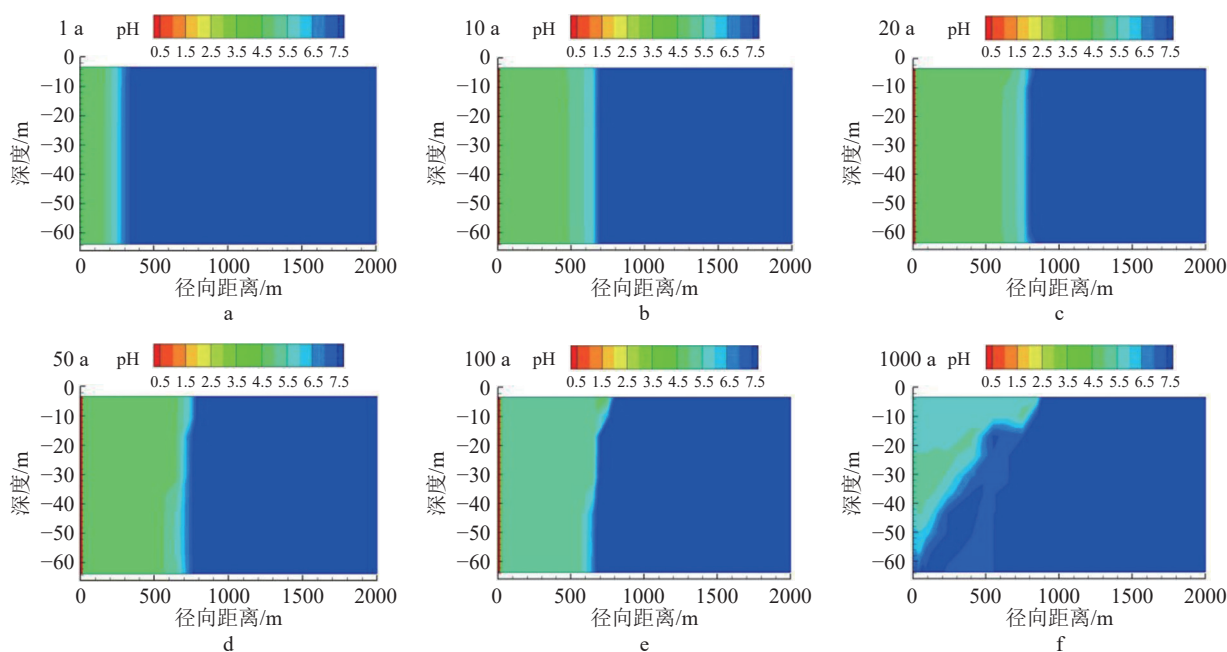


图 4 不同时间 pH 值分布图

Fig. 4 Distribution of pH values at different times

绿泥石、奥长石、钠长石和高岭石发生溶解后提供丰富的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Ofori et al., 2011), 进而使蒙脱石和片钠铝石持续沉淀。方解石和绿泥石溶解后提供大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} , 有助于铁白云石持续沉淀。其中, 铁白云石、片钠铝石是固碳矿物(图 6-d~e), 且在两相区内沉淀量最大。铁白云石的固碳量最大, 其次是片钠铝石。

CO₂ 的矿物储存主要通过铁白云石和片钠铝石的沉淀形成, 矿物储存量的空间分布与以上 2 种矿物的沉淀分布类似: 在两相区的储存量最大, 最大可达 15 kg/m^3 ; 由两相区向水相区过渡, 矿物储存量逐渐减小(图 7)。

3.4 原生矿物组分对 CO₂ 不同封存形式的影响

13 组矿物含量敏感性模拟结果显示, 原生矿物

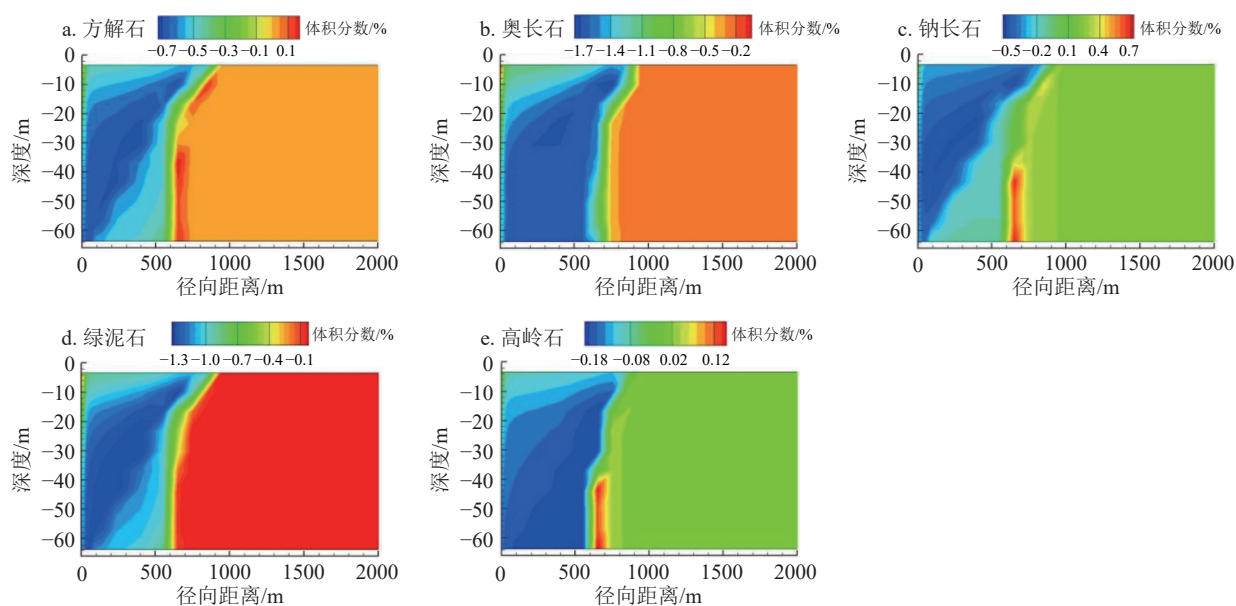


图 5 1000 a 时溶解矿物体积分数变化 (负值代表溶解, 正值代表沉淀)

Fig. 5 Changes in volume fraction of dissolved mineral at 1000 years

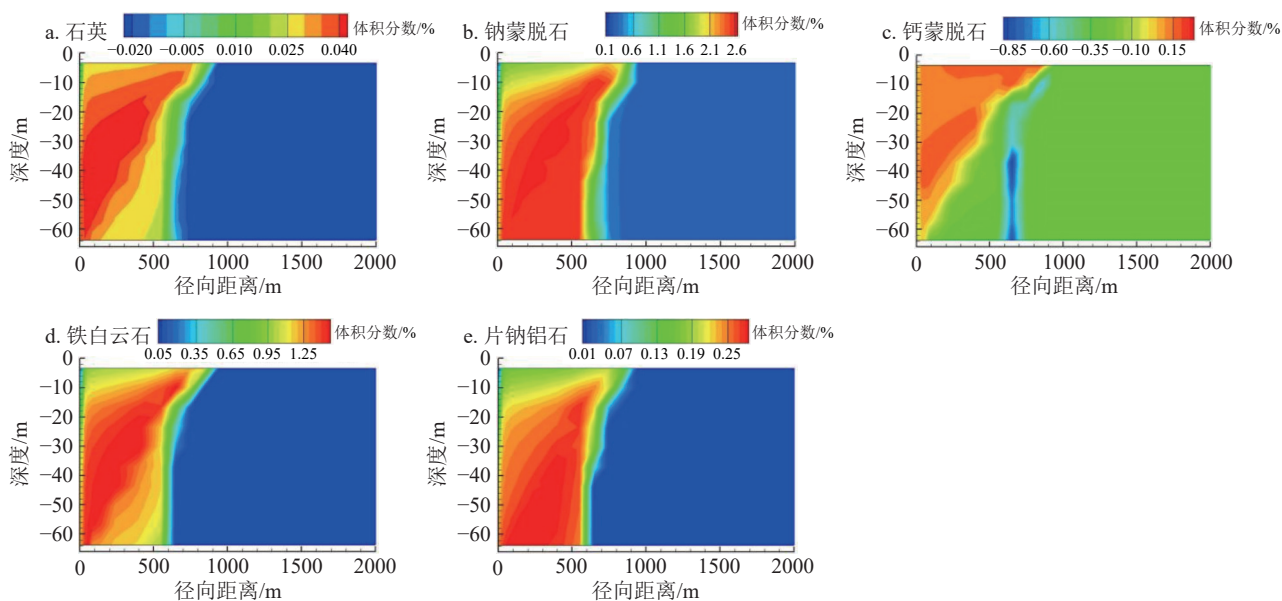


图6 1000 年时沉淀矿物体积分数变化 (负值代表溶解, 正值代表沉淀)

Fig. 6 Changes in the represent dissolution, positive values represent precipitation)

组分种类和含量均会影响 CO_2 不同捕获机制的封存量。奥长石、钠长石和方解石的含量变化对气体封存量和溶解封存量的影响较小, 初始含量变化引起的气体封存量变化范围均小于 $2 \times 10^8 \text{ kg}$ 。绿泥石的含量变化对气体封存量和溶解封存量影响较大, 随绿泥石初始体积分数的增加, 气体封存量和溶解封存量均迅速减小。在 1000 a 时, 当绿泥石初始体积分数从 1.9% 升高到 8.4% 时, 气体封存量从 $6 \times 10^8 \text{ kg}$ 降至 $2 \times 10^8 \text{ kg}$, 变化量达到 $4 \times 10^8 \text{ kg}$ (图 8); 溶解封存量从 $7 \times 10^8 \text{ kg}$ 降至 $2 \times 10^8 \text{ kg}$ 时, 变化量达到 $5 \times 10^8 \text{ kg}$ (图 9)。奥长石、钠长石和方解石含量变化对矿化封存量基本无影响, 而绿泥石含量变化对矿化封存量影响显著。在 1000 a 时, 当绿泥石初始体

分数从 1.9% 升高到 8.4% 时, 矿化封存量从 $7 \times 10^8 \text{ kg}$ 升高至 $1.6 \times 10^9 \text{ kg}$, 变化量达到 $9 \times 10^8 \text{ kg}$ (图 10)。

4 种原生矿物中只有绿泥石显著影响气体、溶解和矿化 3 种形式的封存量 (图 11), 统计结果显示, 绿泥石初始体积分数为 1.9%~4.7% 时, 其体积分数每增加 1%, 气体储存量减少 5.30%, 溶解储存量减少 4.86%, 矿物储存量增加 10.17%; 初始体积分数为 4.7%~8.4% 时, 其体积分数每增加 1%, 气体储存量减少 1.09%, 溶解储存量减少 3.04%, 矿物储存量增加 4.03%。绿泥石是沉积岩中最常见的自生粘土矿物之一, 广泛分布于全球砂岩储层中。在 CO_2 地质封存过程中, 绿泥石由于与微酸性流体的相互作用而发生溶解释放大量 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} , 这是形成碳酸盐矿物 (即菱铁矿、菱镁矿和铁白云石) 和永久封存 CO_2 的必备条件 (Xu et al., 2001)。同时, 绿泥石与储层物性关系密切, 许多学者认为绿泥石可以防止石英胶结, 对原始粒间孔隙具有一定保护作用 (Xu et al., 2001; 黄思静等, 2004)。

4 结 论

为实现碳中和目标, 以鄂尔多斯盆地神华 CCS 项目为基础, 系统探讨了注入目标为 $200 \times 10^4 \text{ t}$ 时, 1000 a 时间范围内 CO_2 气体、溶解和矿化 3 种封存形式的转化量, 以及原生矿物组分对 3 种封存形式封存量的影响, 得到的主要结论如下。

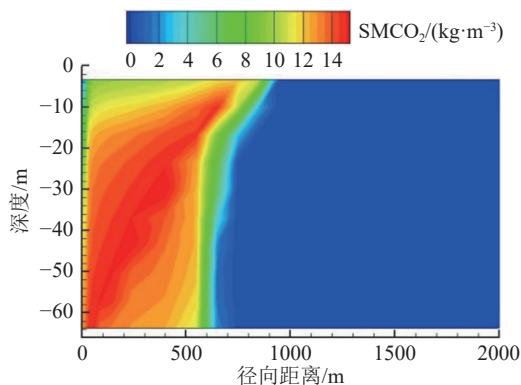
图7 1000 a 时矿化封存量 (SMCO_2) 空间分布

Fig. 7 Distribution of mineral sequestration at 1000 years

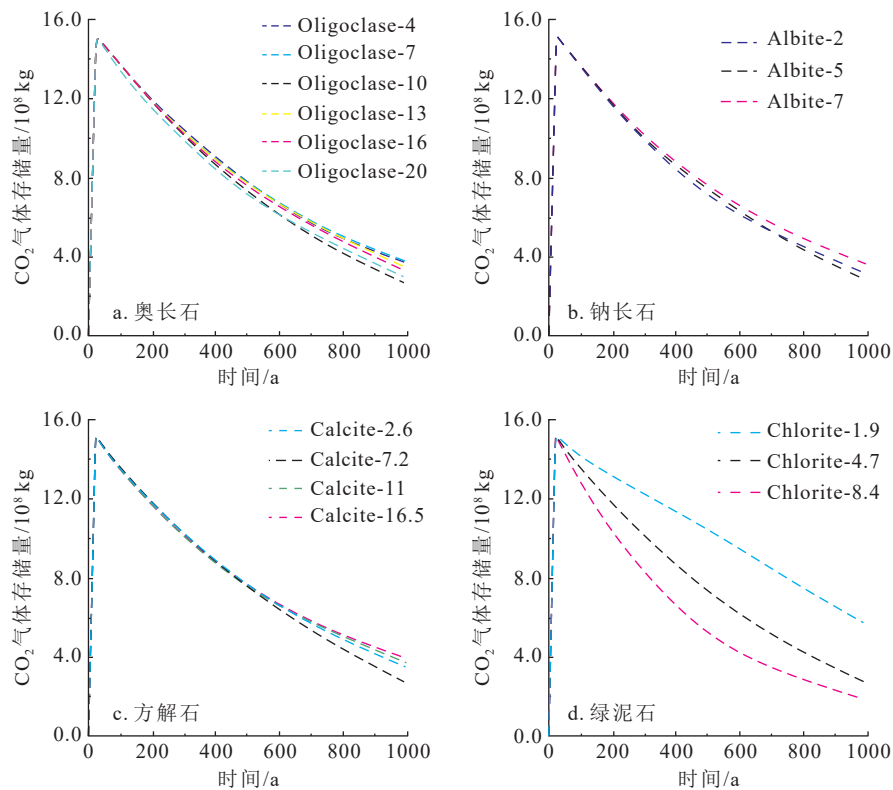


图8 4种矿物初始组分对气体封存量随时间变化的影响

Fig. 8 The influence of 4 initial mineral components on the time varying gas storage capacity

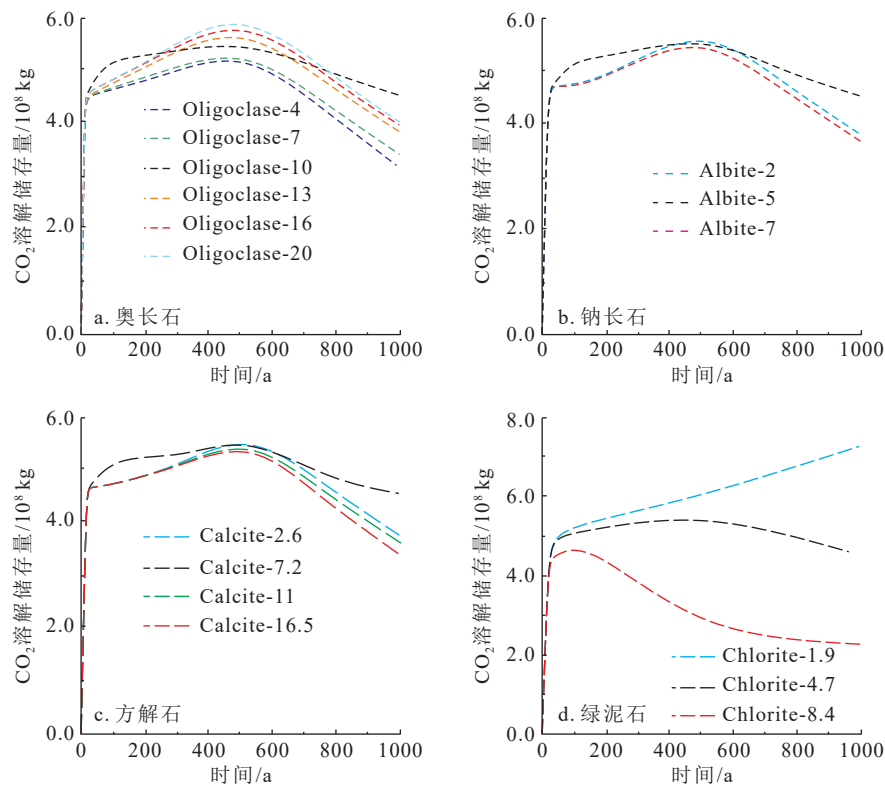


图9 4种矿物初始组分对溶解封存量随时间变化的影响

Fig. 9 The influence of four initial mineral components on the time varying dissolution storage capacity

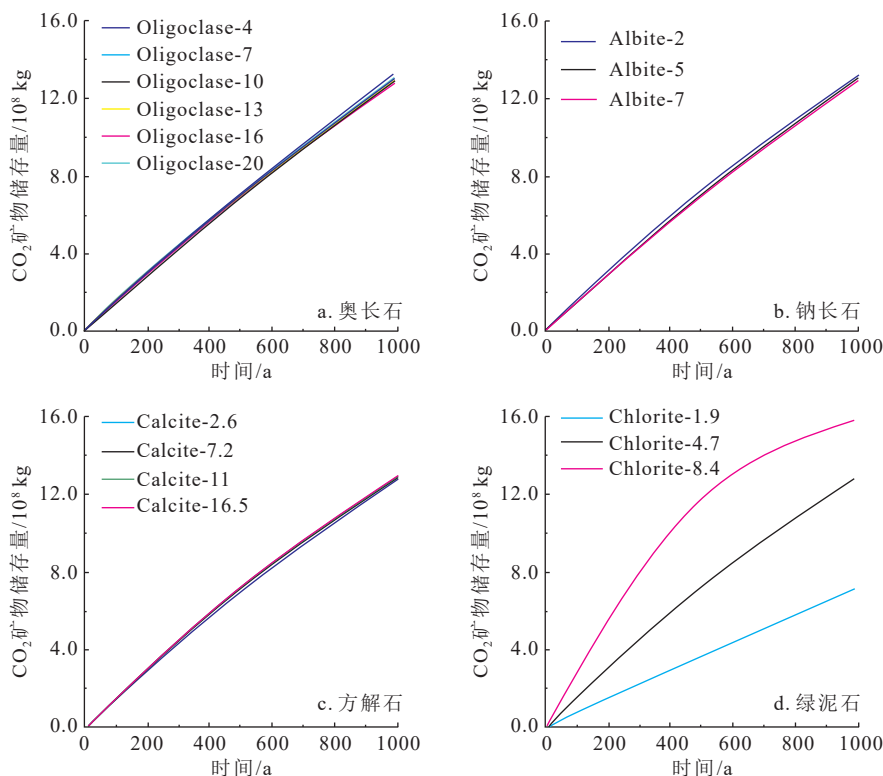
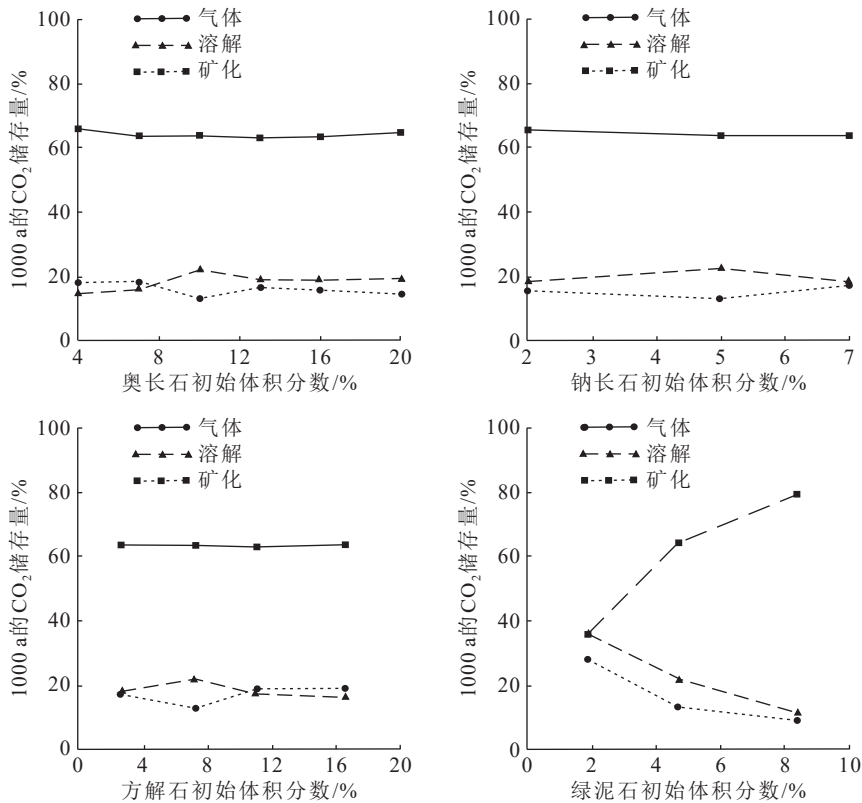


图 10 4 种矿物初始组分对矿化封存量随时间变化的影响

Fig. 10 The influence of four initial mineral components on the time varying mineralization storage capacity

图 11 4 种矿物初始组分对 1000 a 时 CO_2 不同形式封存量的影响Fig. 11 The influence of four initial mineral components on the different forms of CO_2 storage at 1000 years

(1)本次的研究储层为低孔低渗型储层。从物理特征看,储层的CO₂储存能力有限。储层初始矿物中长石及粘土类矿物含量相对较高,有利于CO₂的矿化封存。基础方案的模拟结果显示,1000 a时的矿化封存量占64.02%,气体和溶解封存量分别占13.32%和22.66%。

(2)储集层中方解石、奥长石、钠长石、绿泥石和高岭石均发生不同程度的溶解,生成蒙脱石、铁白云石和片钠铝石沉淀。铁白云石和片钠铝石是固碳矿物,且铁白云石固碳量较大。固碳矿物在水气两相区的封存量最大,最大可达15 kg/m³。

(3)奥长石、钠长石和方解石的含量变化对气体和溶解封存的影响较小,对矿化封存无影响。绿泥石的含量变化对3种封存形式影响较大,当绿泥石初始体积分数从1.9%升高到8.4%时,1000 a时矿化封存量从7×10⁸ kg升高至1.6×10⁹ kg,变化量达到9×10⁸ kg。

References

- Al B H, Awoyomi A, Patchigolla K, et al. 2021. A review of large-scale CO₂ shipping and marine emissions management for carbon capture, utilisation and storage[J]. *Applied Energy*, 287: 116510.
- Al-Darweesh J, Aljawad M S, Kamal M S, et al. 2023. Water chemistry role in the stability of CO₂ foam for carbon sequestration in water aquifers[J]. *Gas Science and Engineering*, 118: 205090.
- Cai L. 2022. Pathways for electric power industry to achieve carbon emissions peak and carbon neutrality based on LEAP model: A case study of state-owned power generation enterprise in China[J]. *Industrial Engineering*, 170: 108334.
- Chehrizi M. 2022. A review on CO₂ capture with chilled ammonia and CO₂ utilization in urea plant[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 61: 1–13.
- Corey A T. 1954. The interrelation between gas and oil relative permeabilities[J]. *Producers Monthly*, 19: 38–41.
- Duan W, Li C F, Chen X G, et al. 2020. Diagenetic differences caused by gas charging with different compositions in the XF13 block of the Yinggehai Basin, South China Sea[J]. *AAPG Bulletin*, 104(4): 735–765.
- Gan M G, Lei H W, Zhang M, et al. 2024. Quantitative evaluation method of wellbore leakage risk of CO₂ geological storage project based on numerical simulation[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 56(1): 195–205 (in Chinese with English abstract).
- Gao X, Yang S, Shen B, et al. 2023. Influence of reservoir spatial heterogeneity on a multicoupling process of CO₂ geological storage[J]. *Energy Fuels*, 37: 14991–15005.
- Gunter W D, Perkins E H, Mccann T J. 1993. Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity[J]. *Energy Convers Manag*, 34: 941–948.
- Gunter W D, Bachu S, Benson S. 2004. The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide[J]. *Geological Society*, 233: 129–145.
- Huang S J, Xie L W, Zhang M, et al. 2004. Formation mechanism of authigenic chlorite and relation to preservation of porosity in nonmarine Triassic reservoir sandstones, Ordos Basin and Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 31(3): 273–281 (in Chinese with English abstract).
- Huq F, Haderlein S B, Cirpka O A, et al. 2015. Flow-through experiments on water-rock interactions in a sandstone caused by CO₂ injection at pressures and temperatures mimicking reservoir conditions[J]. *Applied Geochemistry*, 58: 136–146.
- Kharaka Y K, Thordsen J J, Hovorka S D, et al. 2009. Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. *Applied Geochemistry*, 24(6): 1106–1112.
- Krevor S, de Coninck H, Gasda S E, et al. 2023. Subsurface carbon dioxide and hydrogen storage for a sustainable energy future[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4: 102–118.
- Lin R, Yu Z, Zhao J, et al. 2022. Experimental evaluation of tight sandstones reservoir flow characteristics under CO₂-Brine-Rock multiphase interactions: A case study in the Chang 6 layer, Ordos Basin, China[J]. *Fuel*, 309: 122167.
- Marini L. 2006. Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics and reaction path modeling [M]. New York: Elsevier: 1–453.
- Ofori A, Engler T. 2011. Effects of CO₂ sequestration on the petrophysical properties of an aquifer rock [M]. Canadian Unconventional Resources Conference. Calgary: Society of Petroleum Engineers: 1–8.
- O'Neill S. 2020. Global CO₂ emissions level off in 2019, with a drop predicted in 2020[J]. *Engineering*, 6: 958–959.
- Osama M, Ahmad S A. 2024. CO₂ sequestration in subsurface geological formations: A review of trapping mechanisms and monitoring techniques[J]. *Earth-Science Reviews*, 253: 104793.
- Pruess K, Xu T, Apps J, et al. 2003. Numerical modeling of aquifer disposal of CO₂[J]. *SPE Journal*, 8: 49–60.
- Tutolo B M, Luhmann A J, Kong X Z, et al. 2015. CO₂ sequestration in feldspar-rich sandstone: coupled evolution of fluid chemistry, mineral reaction rates, and hydrogeochemical properties[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160: 132–154.
- Van G. 1980. A closed - form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils[J]. *Journal of American Soil Science Society*, 44: 892–898.
- Wang W, Xie Q, An S, et al. 2023. Pore-scale simulation of multiphase flow and reactive transport processes involved in geologic carbon sequestration[J]. *Earth-Science Reviews*, 247: 104602.
- Wang Y, Guo C, Du C, et al. 2021. Carbon peak and carbon neutrality in China: Goals, implementation path, and prospects[J]. *China Geology*,

- 4: 720–746.
- Wang K R, Xu T F, Tian H L, et al. 2016. Impacts of mineralogical compositions on different trapping mechanisms during long-term CO₂ storage in deep saline aquifers[J]. *Acta Geotechnica*, 11: 1167–1188.
- Wei B, Zhang X, Liu J, et al. 2020. Adsorptive behaviors of supercritical CO₂ in tight porous media and triggered chemical reactions with rock minerals during CO₂-EOR and sequestration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 381: 122577.
- Wei Y M, Chen K, Kang J N, et al. 2022. Policy and management of carbon peaking and carbon neutrality: a literature review[J]. *Engineering*, 14: 52–63.
- Xie Q H, Wang W D, Su Y L. 2023. Pore-scale study of calcite dissolution during CO₂-saturated brine injection for sequestration in carbonate aquifers[J]. *Gas Science and Engineering*, 114: 204978.
- Xu H. 2024. Enhanced CO₂ hydrate formation using hydrogen-rich stones, L-Methionine and SDS: Insights from kinetic and morphological studies[J]. *Energy*, 291: 130280.
- Xu T, Pruess K. 2001. On fluid flow and mineral alteration in fractured caprock of magmatic hydrothermal systems[J]. *Journal of geophysical research*, 106: 2121–2138.
- Xu T, Eric S, Nicolas S, et al. 2004a. Toughreact user's guide: A Simulation Program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media[M]. California: Lawrence Berkeley Laboratory: 1–195.
- Xu T, Apps J A, Pruess K. 2004b. Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers[J]. *Applied Geochemistry*, 19(6): 917–936.
- Yu M, Liu L, Yang S, et al. 2016. Experimental identification of CO₂-oil-brine-rock interactions: Implications for CO₂ sequestration after termination of a CO₂-EOR project[J]. *Applied Geochemistry*, 75: 137–151.
- Zhang X, Wei B, Shang J, et al. 2018. Alterations of geochemical properties of a tight sandstone reservoir caused by supercritical CO₂-brine-rock interactions in CO₂-EOR and geosequestration[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 28: 408–418.
- Zhang Y, Zhang Z, Arif M, et al. 2020. Carbonate rock mechanical response to CO₂ flooding evaluated by a combined X-ray computed tomography-DEM method[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 84: 103675.

附中文参考文献

- 甘满光, 雷宏武, 张力为, 等. 2024. 基于数值模拟的 CO₂ 地质封存项目井筒泄漏风险量化评价方法[J]. *工程科学与技术*, 56(1): 195–205.
- 黄思静, 谢连文, 张萌, 等. 2004. 中国三叠系陆相砂岩中自生绿泥石的形成机制及其与储层孔隙保存的关系[J]. *成都理工大学学报 (自然科学版)*, 31(3): 273–281.