doi:10.3799/dqkx.2014.044

绿泥石对 CO₂一水一岩石相互作用的影响

杨国栋1,李义连1*,马 鑫2,董建兴1

1.中国地质大学环境学院,湖北武汉 430074
 2.中国地质调查局水文地质环境地质调查中心,河北保定 071051

摘要:为了解关键性矿物在"超临界 CO_2 -水-岩石"系统中的地球化学作用,利用先进的数值模拟软件 TOUGHREACT,结 合我国鄂尔多斯盆地深部咸水含水层的基础地质条件,建立一维垂向模型,研究了盖层中绿泥石含量分别为 3%、9%、15%时 对 CO_2 -水-岩石相互作用的影响.发现 CO_2 进入盖层后,盖层的矿物成分和渗透率发生了较大变化.当绿泥石体积分数为 3%时,盖层渗透率在 5000 a 期间一直处于增大状态,不适合 CO_2 封存;当绿泥石体积分数为 9%和 15%时,盖层渗透率呈现 先增大后减小的趋势,产生自封闭现象,有利于 CO_2 封存.结果表明,绿泥石的溶解为盖层中钙蒙脱石、铁白云石、片钠铝石、菱 镁矿的沉淀提供了必要的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 AIO_2^{-} 等离子.绿泥石含量越多, CO_2 矿化捕集量越大,盖层的自封闭效应越明显,其渗 透率最大减少 10%.本研究结果可为 CO_2 地质封存的长期性和稳定性评价提供理论依据.

关键词:绿泥石;盖层;CO2-水-岩石相互作用;自封闭;渗透率;数值模拟;环境地质.

中图分类号: X142 **文章编号:** 1000-2383(2014)04-0462-11 **收稿日期:** 2013-08-19

Effect of Chlorite on CO₂-Water-Rock Interaction

Yang Guodong¹, Li Yilian^{1*}, Ma Xin², Dong Jianxing¹

1.School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2.Center for Hydrogeology and Environmental Geology Survey, China Geological Survey, Baoding 071051, China

Abstract: In order to understand the geochemical processes of key minerals in the supercritical CO_2 -water-rock system, we establish a one-dimensional vertical model to study the effect of chlorite contents in cap rock of 3%, 9% and 15% on CO_2 water-rock interaction by numerical simulation software of TOUGHREACT based on the basic geological conditions of deep saline aquifer in Ordos basin, China. It is found that the mineral composition and permeability of the caprock change greatly after CO_2 broke into the caprock. It is not favorable for CO_2 storage when chlorite volume fraction is 3% because of the increasing permeability in 5 000 years. The permeability of caprock increases first and then decreases when chlorite volume fraction is 9% and 15%, resulting in self-sealing which facilitates the sequestration of CO_2 . The results show that the dissolution of chlorite provides Mg^{2+} , Fe^{2+} and AlO_2^{-} for precipitation of calcium montmorillonite, ankerite, dawsonite, and magnesite. The higher the chlorite content, the greater the amount of CO_2 mineralization capture, and the more obvious the effect of caprock self-sealing with the maximum caprock permeability decrease of 10%. This study provides a theoretical basis for long-term geological storage of CO_2 and its stability evaluation.

 $\label{eq:keywords: chlorite; caprock; CO_2-water-rock interaction; self-sealing; permeability; numerical simulation; environmental geology.$

0 引言

以 CO₂为主的温室气体效应已引起了一系列 全球环境问题,CO₂减排已成为人类共同关注的热 点问题(Dalgaard *et al.*, 2011; Alfredo *et al.*, 2012; Mc Geough *et al.*, 2012).我国非常重视 CO₂ 减排工作, 勇担 CO₂ 减排责任.2009 年我国政府确 定了到 2020 年单位国内生产总值(GDP)二氧化碳 排放比 2005 年下降 40%~45%的减排目标,以促

基金项目:国家自然科学基金项目(No.41072180);国土资源部公益性行业科研专项(No.201211063);中澳 CO₂ 地质封存项目(No.CAGSII). 作者简介:杨国栋(1986-),男,博士研究生,主要从事二氧化碳地质储存与利用技术研究.E-mail: ygdguodong@126.com

^{*} 通讯作者:李义连(1965-),E-mail: yl.li@cug.edu.cn

进低碳经济的进程,应对全球气候变化.

国内外研究表明, CCS (carbon capture and storage)是减排 CO₂的有效措施之一(曾荣树等, 2004;江怀友等,2007;李小春等,2009;Mitrović and Malone, 2011),适合作为 CO₂地质储层的主要有:枯竭油气田、深部咸水含水层和不具开采价值的煤层.而 CO₂深部咸水层埋存其有分布广和储量大等 优点,被认为是最具发展前景的封存方式(Michael *et al.*, 2009, 2010;孙枢等,2011).

 CO_2 地质封存是将 CO_2 以超临界状态埋藏于地 下 800~3 500 m 的地层中,在埋存过程中,盖层的 安全性是至关重要的.盖层的不确定性(均一性、连 续性等)(Ouellet *et al.*, 2011)、盖层中流体一地质 介质的地球物理和地球化学变化都会对 CO_2 长期 地质封存产生影响(Bildstein *et al.*, 2009;Bachaud *et al.*, 2011;Chasset *et al.*, 2011;李义连等,2012). 封存的 CO_2 — 旦泄露,将会造成重大的环境灾害 (Bachu and Adams, 2003; Hepple and Benson, 2005;Fleury *et al.*, 2011).因此,盖层作为防止 CO_2 泄漏的屏障成为研究的焦点.

目前,国内外学者对于盖层中不同矿物组合对 CO₂一水一岩石相互作用的影响开展了室内实验和 数值模拟研究(黄海平和邓宏文,1995;Gherardi et al., 2007; Credoz et al., 2009; Bildstein et al., 2010; Wollenweber et al., 2010). 研究结果发现, 不 同粘土矿物对水岩气相互作用的影响差异较大,而 绿泥石溶解释放的离子,如 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 AlO_2^{-} 等, 为碳酸盐类矿物的沉淀提供了原料,是 CO2-水-岩石相互作用中的关键矿物.但针对绿泥石对水岩 气相互作用的影响研究较少.Smith et al.(2013)利 用室内实验反应器探究了绿泥石在升高温度与溶解 CO₂浓度条件下的溶解动力学,发现其溶解与温度 直接相关, 而 CO₂浓度则间接影响其溶解进程, 并 得出了其溶解速率方程.但该研究不能反应实际地 质条件下盖层中绿泥石对 CO₂ 一水一岩相互作用 的影响.

本文结合我国鄂尔多斯盆地深部咸水层的地质 条件,利用先进的数值模拟软件 TOUGHREACT, 研究 CO₂进入盖层后,盖层中绿泥石对 CO₂-水-岩相互作用的影响,以期揭示绿泥石对盖层封闭性 的影响机理,为 CO₂地质封存的长期稳定性和安全 性评价提供理论依据.

1 数值模拟方法

1.1 模拟软件介绍

TOUGHREACT 是由美国劳伦斯伯克利国家 实验室开发的,是在非等温多相流体模拟软件 TOUGH2V2的基础上,将流体和地球化学反应耦 合形成的一套模拟可变饱和地质介质中非等温多相 流体地球化学反应运移的软件(Xu et al., 2004).

在 TOUGHREACT 软件中,渗透率由 Kozeny-Carman 方程(Xu et al., 2004)决定:

$$egin{aligned} k = & k_{0} \; rac{\left(1 - arphi_{0}
ight)^{2}}{\left(1 - arphi
ight)^{2}} \left(rac{arphi}{arphi_{0}}
ight)^{3}, \ arphi = & 1 - \sum_{b=1}^{ab} arphi_{b} - arphi_{a} \;, \end{aligned}$$

式中: k 为当前渗透率, m^2 ; k_0 为初始渗透率, m^2 ; φ 为当前孔隙度, %; φ_0 为初始孔隙度, %; a、b 为 矿物的数量; φ_b 为岩石中矿物b 的体积分数, %; φ_a 为不反应岩石的体积分数, %.

该软件适用于不同温度、压力、水饱和度、离子 强度、pH值和氧化还原电位(*Eh*)等水文地质和地 球化学条件下的热一物理一化学过程(Xu *et al.*, 2004).目前已经广泛用于不同地质和环境问题的数 值模拟研究中,其中 CO₂地质储层的研究是其主要 用途之一.

1.2 研究区地质概况

鄂尔多斯盆地是我国大型沉积盆地之一,面积 约为 2.5×10⁵ km².东隔晋西挠褶带与吕梁隆起呼 应,南隔渭北隆起,与渭河盆地相望,西经西缘断褶 带与六盘山盆地、银川地堑对峙,北跨伊盟隆起与河 套盆地为邻(赵杏媛等,1995).该盆地是一个古生代 地台及台缘坳陷与中新生代台内坳陷叠合的克拉通 盆地,已知沉积岩累计厚度 5~18 km.盆地可划分 为伊盟隆起、渭北隆起、西缘逆冲带、晋西挠褶带、天 环坳陷与陕北斜坡等 6 个一级构造单元(图 1).

三叠系延长组以深灰、灰黑色泥岩与浅灰、灰绿色 粉细砂岩互层为主,顶部(长1段)夹煤线、煤层,底部为 灰绿、肉红色浊沸石质砂岩掺杂泥岩,沉积厚度较大, 分布面积广.延长组砂泥岩交替出现的地层,正是 CO₂ 地质封存的最佳地段(图 2).泥岩是延长组的主要盖层 岩系,泥岩矿物成分主要是黏土矿物,其中的非黏土矿 物以石英、长石、方解石等为主,并含少量黄铁矿等,该 区黏土矿物组成见表 1(赵杏媛等,1995).

1.3 模型建立与参数设置

本文通过建立一个一维模型,模拟盖层中不同



图 1 鄂尔多斯盆地构造区划图(据长庆油田石油地质志 编写组(1992)修改)

Fig.1 Tectonic map of the Ordos basin

矿物组合条件下,在地层压力和注入压力的共同作 用下注入井附近储层中的 CO_2 ,使其进入盖层,研 究对盖层溶蚀与自封闭效应的影响.本模型在垂直 方向上分为 35 层,共 45 m,其中储层占 1 层,盖层 占 34 层(图 3).盖层网格 X、Y方向均设为 1 m(Gherardi *et al.*, 2007).储层最底部为一层网格,体积 设为 10¹⁰ m³,孔隙压力为 12.1 MPa,CO₂气体饱和 度为 0.9,此设置可使储层保持较恒定的 CO₂气体 饱和度和孔隙压力.在模拟过程中,储层中地球化学 反应也会对盖层产生较大的影响,因此在模型中将 盖层的最顶层网格的体积设为 10⁵¹ m³,孔隙压力设 为地层静水压力,CO₂气体饱和度设为 0,为 CO₂向 上逃逸提供通道.最大模拟时间为 5 000 a(Gherardi *et al.*, 2007;董建兴等,2012).

鄂尔多斯盆地三叠系延长组砂泥岩交替分布, 为 CO₂地质封存提供了良好的地质条件.本文选择 延长组作为目标研究层,属自储自盖型.盖层顶部埋 深约为1km(长庆油田石油地质志编写组,1992;赵

地层				厚	रेख जन	儲盖			
界	界系统组			度 (m)	剖 面	组合	岩性描述		
新	第四系 Q		第四系 Q		第四系 Q				冲洪积砂砾岩夹粘土
生界	第三系 N			0~50			红色杂色泥岩、砂质泥岩, 夹泥灰岩及灰质结核		
	白垩系広	下 统 Ki	志 丹 组 Kız	0~137			上部桔红砂岩夹泥岩,中部 杂色砂、泥岩互层,下部块 状中-粗砂岩		
	侏	中	安定组J2a	80 ≀ 150			以棕红色泥岩为主,上部夹 泥灰岩,下部夹粉、细砂岩		
	罗	统 J2	直 罗 组 J ₂ c	200 ≀ 400			上部以棕红色为主,下部蓝 灰色、灰绿色泥岩与灰白 色砂岩互层,地步为厚层- 块状含砾粗砂岩		
中	系	下统	延 安 组 Jy	250 ≀ 300			灰黑色泥岩与灰白色砂岩 夹煤层,地步发育巨厚含砾 粗砂岩		
	J	\mathbf{J}_1	畐 县 JJ	0~150			杂色泥岩夹灰白色中粗至 含砾粗砂岩		
生界	三 上 延 790 统 北 1415 丁, T _y y		790 ≀ 1 415		盖塔层层储层	深灰、灰黑色泥岩与浅灰、 灰绿色粉细砂岩互层 顶部 (长1段)夹煤线、煤层,底 部为灰绿、肉红色浊沸石 质砂岩间杂泥岩			
	五系	中 统 T2	纸 坊 红 T ₂ z	300 ₹ 530			棕色泥岩、砂质泥岩与灰 绿、灰紫色中-厚层状细砂 岩互层		
		下	和尚 沟组 T ₁ h	47 ≀ 169	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		紫红色砂质泥岩与砂岩		
		统 Tı	刘家沟组 T.1	202 ² 422	• • • - - - • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		杂色砂岩夹紫红、棕红色 砂质泥岩、泥岩,地步含细 砾岩		
Ŀ	1	Ŀ	石 千 峰 组 P ₂ sh	200 ≀ 345	 		上部紫红色泥岩为主夹砂 岩,下部灰绿、黄绿色砂岩 夹紫红色泥岩、砂质泥岩		
古生	一 叠 系 P	统 P2	上石盒子组 Pas	200 ≀ 340			紫红、黄绿色砂质泥岩与 浅棕灰、黄绿色砂岩互层, 局部含砾石		
界		下统	下石 盒子 4 P ₁ x	80 ≀ 200	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		棕灰、灰绿色砂岩与蓝灰、 棕褐色砂质泥岩互层,底 部含砾石		
		P 1	山 西 组 P ₁ s	37 ≀ 125	 • • • •		深灰色、灰黑色砂质泥岩 夹白色中厚层砂岩,盆地 东部、北部夹煤线		



杏媛等,1995),静水压力梯度为 10.1 MPa/km.该盆 地地温梯度一般为 2.5~3.0 ℃/100 m,而盆地大部 分地区 1 km 深度的地温为 35~40 ℃,模拟过程中, 温度设置为 37.5 ℃(尹立河等,2008).该模型为一维 垂向模型,CO₂ 只在垂直方向上运动,因此盖层 垂向的渗透率对本研究有意义,取垂向渗透率为水

表1 延长组泥岩矿物组成(据赵杏媛(1995)修改)

Table 1 Clay minerals composition of mudstone in Yanchang Formation

密度(m)		~~~(0/_)			
休度(m)-	Ι	S/I	К	С	$w(\gamma_0)$
≥1 000	48	41	6	5	68

注:I.伊利石;S/I.蒙脱石/伊利石混层;K.高岭石;C.绿泥石;w.伊蒙 混层中蒙脱石所占比例.



图 3 一维垂向模型示意图 Fig.3 Sketch of the 1D vertical model

平向渗透率的 0.1 倍(Gherardi *et al.*, 2007),储层 垂向渗透率范围为 $1.19 \times 10^{-4} \sim 37.82 \times 10^{-4} \mu m^2$ (长庆油田石油地质志编写组,1992),取平均值 $2.00 \times 10^{-3} \mu m^2$.盖层水平渗透率约为 $2.00 \times 10^{-4} \mu m^2$,故盖层垂向渗透率取为 $2.00 \times 10^{-5} \mu m^2$. 储层孔隙度一般为 $12\% \sim 18\%$,取平均值 15%,盖 层孔隙度一般为 $9\% \sim 11\%$,取平均值 10%.地层水 盐度一般为 $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ mg/L,根据相关文献 (长庆油田石油地质志编写组,1992)对延长组地层 水矿化度的解释与实际分析结果取矿化度为 4.5%. 毛细压力和相对渗透率参数引自文献(Gherardi *et al.*, 2007).其余参数设置见表 2.

储盖层的矿物组分设置见表 3,参考相关文献 (赵杏媛等,1995),根据表 1 中的比例关系,求得 4 种黏土矿物的体积分数,根据文献(董建兴等,2012) 的取值经验,设定泥岩中粘土矿物占总量的 60%.

模型中储盖层的水化学组分由盐度(NaCl)为4.5%的咸水与储盖层矿物经过100 a 的化学反应平衡所得(Zhang et al., 2009),如表4 所示.

本模拟设计 3 个模型,即模型 A、B、C.模型 A (绿泥石 0.030)中的参数设置见表 2、表 3.另外 2 个

表 2 模型中的水文地质学及热力学参数设置

 Table 2
 Hydrogeological and thermal-dynamical parameters

 used in the simulations
 1

	参数	砂岩含水层	泥岩盖层			
	渗透率(m ²)	2.0×10^{-15}	2.0×10^{-17}			
	孔隙度	0.15	0.10			
	压缩系数 (Pa ⁻¹)	4.5>	<10 ⁻¹⁰			
	扩散系数(m ² /s)	1.02	$\times 10^{-9}$			
	岩石颗粒密度(kg・m ⁻³)	2	600			
岩	告. 法传导率 (W・m ⁻¹ ・℃ ⁻¹)	2	.51			
岩	石颗粒特殊焓(J•kg ⁻¹ •℃ ⁻¹)	920				
	温度(℃)	37.5				
	压强(10 ⁵ Pa)	101 4.5				
	盐度(%)					
	液相的相对渗透率 k _{rl}	$\sqrt{S^*} \{1 - (1 - [S^*]^{1/m})^m\}^2$				
	残余液体饱和度 $S_{\rm lr}(\%)$	20	20			
	气相的相对渗透率 k _{rg}	$(1-\hat{S})^2(1-\hat{S}^2)$				
	残余气体饱和度 $S_{gr}(\%)$	5 5				
	毛细压强 P _{cap} (Pa)	$P_{\rm cap} = -P_0 \; ([S^*]^{-1/m} - 1)^{1-m}$				
	指数 m	0.40	0.40			
	压强系数 P ₀ (Pa)	3.33×10^{3}	1.00×10^{4}			

注:表中 k_{rl} (液相的相对渗透率); k_{rg} (气相的相对渗透率)和 P_{cap} (毛细压强);3 栏中的 S_1 指液体饱和度;表中注入压强为恒压注入时的压强; k_{rl} 、 k_{rg} 、 S_{lr} 、 S_{gr} 均为无量纲物理量;本文选用 Van Genuchten-Mualem 模型来计算相对渗透率, \hat{S} 、S、m 为 Van Genuchten 方程中的参数, $S^* = (S_1 - S_{lr})/(1 - S_{lr})$; $\hat{S} = (S_1 - S_{lr})/(S_1 - S_{lr})$.据长庆油田石油地质志编写组(1992),赵杏媛等(1995)以及任战利和赵重远(1997)修改.

模型,在模型 A 的基础上改变盖层中绿泥石的含量,其他条件均不改变,即模型 B(绿泥石 0.090),模型 C(绿泥石 0.150).

2 模拟结果分析

在 CO₂地质封存过程中,CO₂-水-岩石相互 作用对封存的安全性影响很大.CO₂进入盖层后溶 于水,形成碳酸,碳酸不稳定,分解成 H⁺和 HCO₃⁻.反应方程式如下(董建兴等,2012):

 CO_2 (gas) $\longrightarrow CO_2$ (aq),

 CO_2 (aq) $+H_2O \longrightarrow H_2CO_3$,

 $HCO_3^- \longrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$.

地层水中 CO2 的增多,打破了水中原有的化学 平衡,引起一系列新的化学反应.在长期的地球化学 反应过程中必定存在新物质的生成与旧物质的溶 解,这些行为将引起盖层渗透率的变化,而盖层渗透 率的变化直接关系到 CO2 地质封存的安全性.渗透 率降低,盖层发生自封闭效应,将会阻碍储层中的

	矿物名称	化学组成	储层体积分数	盖 层体积分数
	伊利石	$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{1.8}(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_{2}$	0.044	0.347
禾上 J. T广 Hm	高岭石	$Al_2 Si_2 O_5 (OH)$	0.041	0.147
釉工サ 初	钙蒙脱石	$Ca_{0.145}Mg_{0.26}Al_{1.77}Si_{3.97}O_{10}(OH)_{2}$	0.019	0.036
	绿泥石	$Mg_{2.5}Fe_{2.5}Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$	0.196	0.030
	石英	SiO_2	0.330	0.100
	钾长石	$\mathrm{KAlSi_3O_8}$	0.200	0.070
	钠长石	$NaAlSi_3O_8$	0.000	0.080
	石膏	$CaSO_4$	0.000	0.000
	方解石	$CaCO_3$	0.100	0.020
	黄铁矿	FeS_2	0.000	0.010
- H - 赤ト L - Tビー Han	奥长石	$CaNa_4Al_6Si_{14}O_{40}$	0.050	0.000
非釉工机物	赤铁矿	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	0.005	0.000
	菱铁矿	$FeCO_3$	0.000	0.000
	铁白云石	$CaMg_{0.3}Fe_{0.7}(CO_3)_2$	0.000	0.000
	片钠铝石	NaAlCO ₃ (OH) ₂	0.000	0.000
	菱镁矿	$MgCO_3$	0.000	0.000
	自云石	$CaMg(CO_3)_2$	0.000	0.000
	岩盐	NaCl	0.000	0.000

表 3 储盖层中原生矿物及次生矿物体积分数(据赵杏媛等(1995)修改)

Table 3 Volume fraction of initial mineral and possible secondary mineral phases in reservoir and caprock

表 4 储盖层中水化学组分的初始浓度

Table 4 Initial concentration of chemical components in water in reservoir and caprock

溶液成分	盖层 $c(mol \cdot kg^{-1})$	储层 $c(mol \cdot kg^{-1})$
Ca	2.19×10^{-3}	2.98×10^{-3}
Mg	2.76×10^{-5}	1.14×10^{-5}
Na	1.68×10^{-1}	1.72×10^{-1}
К	3.83×10^{-4}	1.98×10^{-4}
Fe	2.42×10^{-5}	8.92×10^{-5}
Si	1.36×10^{-3}	1.80×10^{-3}
С	9.22×10^{-3}	8.15×10^{-3}
$\mathrm{SO}_4{}^{2-}$	$9.62 imes 10^{-17}$	1.00×10^{-16}
Al	$3.96 imes 10^{-10}$	4.24×10^{-10}
Cl	1.65×10^{-1}	1.71×10^{-1}

注: Fe 是 Fe²⁺、Fe³⁺及其络合物浓度之和; C 是溶解于水中的总碳浓度; 资料来源于 Zhang *et al.*, 2009.

CO₂向上部迁移,从而使封存的安全性更好;反之, 盖层发生自溶蚀现象,则会降低 CO₂地质封存的安 全性.

2.1 盖层渗透率的变化

当盖层中绿泥石的含量增加时,盖层的渗透率 发生了很大变化(图 4).表 5 列出了不同时段、不同 绿泥石含量对渗透率及自封闭性的影响.当绿泥石 体积分数为 3%时,盖层的自溶蚀现象严重,渗透率 在 5 000 a 期间一直处于增大状态,增加率接近 2.5%;当绿泥石体积分数增加至 9%时,盖层渗透率 呈现先增大后减小的趋势,1 000 a 时开始减小,产 生自封闭现象,5 000 a 时渗透率减小了 3%;当绿泥 石体积分数增加至 15%时,盖层自封闭的时间进一步提前,500 a 时渗透率开始减小,5000 a 时渗透率 减小了 10%.

从表 5 中可以看出,渗透率增大后的最大值为 2.035×10⁻¹⁷ m²,虽然增加量很小,但是在 CO₂ 地 质封存过程中,这增加了 CO₂ 泄露的风险,对封存 是不利的;而渗透率减小后的最小值为 1.8× 10^{-17} m²,渗透率减小了 10%,可以有效增强盖层的 封闭性,有利于提高 CO₂地质封存的安全稳定性.

由 Kozeny-Carman 方程可得:渗透率的变化是 由于系统中矿物的溶解或沉淀致使其体积分数发生 变化而引起的.而盖层渗透率的变化,可以间接地反 映盖层溶蚀与自封闭效应,是评价盖层封闭安全性 的重要指标.

2.2 CO2 矿化捕集量的变化

CO2 矿化捕集是一种地球化学俘获机制,主要 是 CO2 与岩石及地层水发生化学反应从而产生碳 酸盐类沉淀(刘阳和王媛,2011).由图 5 可以看出, 各模型中 CO2 的矿化捕集量均呈增加趋势,说明盖 层中碳酸盐类的沉淀量在不断增加.绿泥石含量的 增加,不仅使 CO2 开始矿化的时间大幅度提前(由 100 a 开始提前至 10 a),而且 CO2 矿化捕集量也显 著增加,5 000 a 时最大矿化量由 3.0 kg/m³增加至 25.0 kg/m³.

2.3 绿泥石的变化

绿泥石在整个系统中一直溶解(图6),为系统





Fig.4 Changes of permeability in the caprock of model A(a), B(b) and C(c)

表 5 不同时间段下绿泥石含量对渗透率及自封闭性的影响



经退工本具	时间段(a)									
绿化石百里	0	20	50	100	500	1 000	2 000	3 000	4 000	5 000
	$2.0 imes 10^{-17}$	基本无	↑	1	↑ 2.03×10 ⁻¹⁷	1	↑	↑	↑	↑ 2.035×10 ⁻¹
370		变化	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0/	$2.0 imes 10^{-17}$	基本无	↑	↑ 2.01×10 ⁻	$17 \ddagger 2.02 \times 10^{-17}$	$\downarrow 2.005 \times 10^{-17}$	↓ 1.99×10 ⁻¹⁷	\checkmark	\downarrow	\downarrow 1.95 \times 10 ⁻¹⁷
9%		变化	0	0	0	0	•	•	•	•
15%	0.0×10^{-17}	。、(10-12 基本无	↑ 2.01×10 ⁻¹	7 ∱		↓ 1.96×10^{-17}	¥	\checkmark	¥	\downarrow 1.8×10 ⁻¹⁷
	2.0×10 ¹⁷	变化	0	0	¥ 2.0×10 ⁻¹⁷	•	•	•	•	•

注: ↑表示渗透率增大; ↓表示渗透率减小; ↑2.03×10⁻¹⁷表示渗透率增大后的值是 2.03×10⁻¹⁷; ↓1.8×10⁻¹⁷表示渗透率减小后的值是 1.8×10⁻¹⁷.●表示自封闭性增强; ○表示自封闭性减弱.





Fig.5 Total CO_2 sequestrated in mineral phase in the caprock of model A(a), B(b) and C(c)

提供了大量的 Mg²⁺、Fe²⁺、AlO₂⁻等离子,随着绿 泥石含量的增加,溶解量也在增加,导致盖层的渗透 率发生了很大变化.由此推断绿泥石溶解过程中向 系统提供的 Mg²⁺、Fe²⁺、AlO₂⁻等离子是导致渗透 率变化的原因.由 Kozeny-Carman 方程可知,渗透 率的变化是由系统中矿物的溶解或沉淀致使其体积 分数发生变化而引起的.

2.4 Mg²⁺、Fe²⁺、AlO₂⁻等离子的去向分析

因整个系统中 CO_3^{2-} 、HCO₃⁻离子大量存在, Mg²⁺、Fe²⁺、AlO₂⁻等离子必将沉淀生成新的物质. 根据系统中的矿物种类,这些离子主要可以生成伊 利石[$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{1.8}(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2$]、钙蒙脱 石[$Ca_{0.145}Mg_{0.26}Al_{1.77}Si_{3.97}O_{10}(OH)_2$]、黄铁矿 [FeS_2]、赤铁矿[Fe_2O_3]、菱铁矿[$FeCO_3$]、铁白云 石 [$CaMg_{0.3}$ $Fe_{0.7}$ (CO_3)_2]、片 钠 铝 石 [$NaAlCO_3(OH)_2$]、菱镁矿[$MgCO_3$]、白 云 岩 [$CaMg(CO_3)_2$]、钾长石[$KAlSi_3O_8$]、钠长石 [$NaAlSi_3O_8$]、方解石[$CaCO_3$].随着系统中绿泥石 比例的增大,伊利石、黄铁矿、赤铁矿、菱铁矿的体积 分数几乎没有发生变化,白云岩的体积分数一百为



第 39 卷





0,而钾长石、钠长石均处于溶解状态,但溶解量很小,几乎不受绿泥石含量的影响;方解石一直溶解, 且溶解量随绿泥石含量的增加而增大.

在整个过程 中, 钙 蒙 脱 石 [Ca_{0.145} Mg_{0.26} Al_{1.77} Si_{3.97} O₁₀ (OH)₂]、铁白云 石 [CaMg_{0.3} Fe_{0.7} (CO₃)₂]、片钠 铝 石 [NaAlCO₃(OH)₂]、菱镁矿[MgCO₃]的沉淀量持续 增加,且这些矿物的体积分数随绿泥石含量的增加 呈倍数变化,见图 7~10.结合上文所述矿物的体积 变化情况,绿泥石[Mg2.5 Fe2.5 Al2 Si3 O10 (OH)8]、方 解石 [CaCO₃] 溶 解 产 生 的 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、 AlO₂⁻等离子主要用于钙蒙脱石、铁白云石、片钠铝 石、菱镁矿的合成(沉淀).

在 3 个模型中,绿泥石一直溶解,为系统提供了 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 AlO_2^{-} 等离子.但模型 A 中,由于绿泥 石含量较小,其溶解产生的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 AlO_2^{-} 等 离子形成的伊利石、白云岩、菱铁矿等矿物沉淀量很 小,CO₂矿化量也很小.在模型 B、C 中,绿泥石的溶 解提供了丰富的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 AlO_2^{-} 等离子,随绿 泥石含量的增加,不仅 CO₂开始矿化的时间大幅度

提前(由 100 a 开始提前至 10 a),而且 CO₂ 矿化捕 集量也显著增加,同时,形成了钙蒙脱石、伊利石、片 钠铝石、铁白云石、菱镁矿等矿物沉淀.这些矿物的 沉淀量大于盖层中的矿物溶解量,导致盖层发生了 自封闭现象.盖层中的矿物溶解会导致流动路径的 形成,从而帮助二氧化碳迁移;同样,自封闭机制又 会增加圈闭性.

2.5 主要沉淀矿物敏感性分析

为进一步验证导致盖层渗透率减小的原因,进 行了敏感性分析.在模型C的基础上调整盖层中的 矿物种类,开展了以下研究:①钙蒙脱石、片钠铝石、 铁白云石、菱镁矿均可以沉淀或溶解(即模型C);② 系统中无钙蒙脱石沉淀;③系统中无片钠铝石沉淀; ④系统中无铁白云石沉淀;⑤系统中无菱镁矿沉淀.

通过敏感性分析(图 11)显示,当其中一种矿物 不发生沉淀时,盖层渗透率的减少幅度都有不同程 度的降低.当系统中菱镁矿不发生沉淀时,盖层顶部 的渗透率减小幅度发生了明显降低,表明菱镁矿的 沉淀有利于增强盖层顶部(1 000~1 005 m)的封闭 性.研究表明,在绿泥石存在的条件下,有利于钙蒙





1 0 0 0

1 0 0 5









图 9 模型 A(a)、模型 B(b)和模型 C(c)中铁白云石体积分数的变化

Fig.9 Changes of ankerite content in the caprock of model A(a), B(b) and C(c)





脱石、片钠铝石、铁白云石、菱镁矿发生沉淀作用,这 种沉淀作用促进了盖层发生自封闭效应,增强了盖 层的封闭性,并且盖层中绿泥石含量越多,盖层的自 封闭效应越明显.

在长期 CO₂-水-岩石的地球化学反应中,各 矿物的化学行为不同,发生不同程度的溶解或沉淀. 由 Kozeny-Carman 方程可知,渗透率和孔隙度的变 化是由于系统中矿物的溶解或沉淀致使矿物体积分 数发生变化而引起的.在整个系统中,绿泥石 $[Mg_{2.5}Fe_{2.5}Al_2Si_3O_{10}(OH)_8]$ 、方解石 $[CaCO_3]$ 发生 溶解,产生的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 AlO_2^{-} 等离子主要 用于钙蒙脱石 $[Ca_{0.145}Mg_{0.26}Al_{1.77}Si_{3.97}O_{10}(OH)_2]$ 、 铁白云石 $[CaMg_{0.3}Fe_{0.7}(CO_3)_2]$ 、片钠铝石 $[NaAlCO_3(OH)_2]$ 、菱镁矿 $[MgCO_3]$ 的合成(沉 淀),从而导致矿物的体积分数发生变化,且这些矿 物的体积分数随绿泥石含量的增加呈倍数变化.当 矿物的体积分数之和增大时(矿物的沉淀量大于溶 解量),盖层孔隙度减小,渗透率 k 亦随之减小;反





Fig.11 Changes of permeability in the caprock without sedimentation of different minerals a.钙蒙脱石不沉淀条件下,盖层渗透率的变化;b.片钠铝石不沉淀条件下,盖层渗透率的变化;c.铁白云石不沉淀条件下,盖层渗透率的变化; d.菱镁矿不沉淀条件下,盖层渗透率的变化

之,当矿物的体积分数之和减小时(矿物的沉淀量小 于溶解量),盖层孔隙度增大,渗透率也增大.

研究表明,绿泥石对 CO₂ 一水一岩石相互作 用、尤其是盖层渗透率的影响不可忽视.盖层渗透率 降低,盖层发生自封闭效应,对 CO₂封存具有积极 意义.钙蒙脱石、铁白云石、片钠铝石、菱镁矿的沉淀 是引起盖层渗透率减小的直接因素,而绿泥石的溶 解为这4种矿物的沉淀提供了必要的物质来源.由 此可见,在 CO₂地质封存过程中,绿泥石对盖层的 封闭性起着至关重要的作用.

3 结论

本文结合鄂尔多斯盆地深部咸水含水层的基础 地质和水文地质条件,研究了 CO₂ 进入盖层之后, 盖层中绿泥石对 CO₂ 一水一岩石相互作用的影响. 得到结论如下:

(1)当绿泥石体积分数为3%时,盖层渗透率在 5000 a 期间一直处于增大状态,盖层的自溶蚀现象 严重,此时不适合 CO₂的封存;当绿泥石体积分数 为9%和15%时,盖层渗透率呈现先增大后减小的 趋势,分别在1000 a 和 500 a 时开始减小,产生自 封闭现象,这有利于 CO₂的封存. (2)盖层中绿泥石的含量越大,CO₂开始矿化的 时间越提前,由 100 a 开始提前至 10 a;CO₂的矿化 捕集量也越大,5 000 a 时最大矿化量由 3.0 kg/m³ 增加至 25.0 kg/m³.盖层的自封闭效应也越明显,渗 透率最大减少 10%.

(3)绿泥石在 CO₂ - 水-岩石相互作用过程中 一直溶解,为钙蒙脱石、铁白云石、片钠铝石、菱镁矿 的沉淀提供了必需的 Mg²⁺、Fe²⁺、AlO₂⁻等离子; 有利于钙蒙脱石、片钠铝石、铁白云石、菱镁矿等矿 物发生沉淀.

(4)绿泥石对盖层的封闭性起关键性作用.盖层 渗透率减小是由盖层中绿泥石溶解和钙蒙脱石、铁 白云石、片钠铝石、菱镁矿的沉淀引起的.绿泥石的 溶解为这4种矿物的沉淀提供了必要的物质来源, 促进了盖层发生自封闭效应,增强了盖层的封闭性, 对 CO₂封存具有积极意义.

References

Alfredo, T. B., Pedro, P. M., Xavier, L. B., et al., 2012. A Methodology for Territorial Distribution of CO₂ Emission Reductions in Transport Sector. International Journal of Energy Research, 36(14):1298-1313.doi: 10.1002/er.1871

Bachaud, P., Berne, P., Renard, F., et al., 2011. Use of Tracers

to Characterize the Effects of a CO_2 -Saturated Brine on the Petrophysical Properties of a Low Permeability Carbonate Caprock. *Chemical Engineering Research and* Design, 89(9): 1817 - 1826. doi: 10.1016/j. cherd. 2010.11.004

- Bachu, S., Adams, J.J., 2003. Sequestration of CO₂ in Geological Media in Response to Climate Change: Capacity of Deep Saline Aquifers to Sequester CO₂ in Solution. Energy Conversion and Management, 44 (20): 3151 – 3175.doi:10.1016/S0196-8904(03)00101-8
- Bildstein, O., Jullien, M., Credoz, A., et al., 2009. Integrated Modeling and Experimental Approach for Caprock Integrity, Risk Analysis, and Long Term Safety Assessment. Energy Procedia, 1 (1): 3237 - 3244. doi: 10. 1016/j.egypro.2009.02.108
- Bildstein, O., Kerwevan, C., Lagneau, V., et al., 2010. Integrative Modeling of Caprock Integrity in the Context of CO₂ Storage: Evolution of Transport and Geochemical Properties and Impact on Performance and Safety Assessment. *Oil & Gas Science and Technology*, 65(3): 485-502. doi:10.2516/ogst/2010006
- Chasset, C., Jarsjo, J., Erlstrom, M., et al., 2011. Scenario Simulations of CO₂ Injection Feasibility, Plume Migration and Storage in a Saline Aquifer, Scania, Sweden. International Journal of Greenhouse Gas Control, 5(5): 1303-1318.doi:10.1016/j.ijggc.2011.06.003
- Credoz, A., Bildstein, O., Jullien, M., et al., 2009. Experimental and Modeling Study of Geochemical Reactivity between Clayey Caprocks and CO₂ in Geological Storage Conditions. *Energy Procedia*, 1(1):3445-3452.doi:10. 1016/j.egypro.2009.02.135
- Dalgaard, T., Olesen, J.E., Petersen, S.O., et al., 2011. Developments in Greenhouse Gas Emissions and Net Energy Use in Danish Agriculture—How to Achieve Substantial CO₂ Reductions. *Environmental Pollution*, 159 (11):3193-3203.doi:10.1016/j.envpol.2011.02.024
- Dong, J.X., Li, Y.L., Yang, G.D., et al., 2012. Numerical Simulation of CO₂-Water-Rock Interaction Impact on Caprock Permeability. *Geological Science and Technology Information*, 31(1):115-121 (in Chinese with English abstract).
- Fleury, M., Pironon, J., Le Nindre, Y. M., et al., 2011. Evaluating Sealing Efficiency of Caprocks for CO₂ Storage: An Overview of the Geocarbone-Integrity Program and Results. Oil & Gas Science and Technology, 65(3):435-444. doi:10.2516/ogst/2010007
- Gherardi, F., Xu, T., Pruess, K., 2007. Numerical Modeling of Self-Limiting and Self-Enhancing Caprock Alteration

Induced by CO₂ Storage in a Depleted Gas Reservoir. *Chemical Geology*,244(1-2):103-129.doi:10.1016/ j.chemgeo.2007.06.009

- Hepple, R.P., Benson, S.M., 2005. Geological Storage of Carbon Dioxide as a Climate Change Mitigation Strategy: Performance Requirements and the Implications of Surface Seepage. *Environmental Geology*, 47(4):576-585. doi:10.1007/s00254-004-1181-2
- Huang, H. P., Deng, H. W., 1995. Sealing Ability and Its Influencing Factors of Mudstone Caprock. Natural Gas Geoscience, 6(27):20-26 (in Chinese).
- Jiang, H. Y., Shen, P.P., Wang, N.J., et al., 2007. Policies for CO₂ Emission Reduction and Prospects for CO₂ Geological Storage Underground. *Sino-global Energy*, 12 (5):7-13(in Chinese with English abstract).
- Li, X. C., Fang, Z. M., Wei, N., et al., 2009. Discussion on Technical Roadmap of CO₂Capture and Storage in China.*Rock and Soil Mechanics*, 30(9):2674-2678, 2696 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y.L., Fang, Q., Ke, Y.B., et al., 2012. Effect of High Salinity on CO₂ Geological Storage: A Case Study of Qianjiang Depression in Jianghan Basin. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37 (2): 283-288 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y., Wang, Y., 2011. State-of-the-Art Researches on CO₂ Geologic Storage in Deep Saline Aquifer. Advances in Science and Technology of Water Resources, 31(6): 74-79 (in Chinese with English abstract).
- McGeough, E.J., Little, S.M., Janzen, H.H., et al., 2012. Life-Cycle Assessment of Greenhouse Gas Emissions from Dairy Production in Eastern Canada: A Case Study. Journal of Dairy Science, 95(9):5164-5175. doi:10. 3168/jds.2011-5229
- Michael, K., Arnot, M., Cook, P., et al., 2009.CO₂ Storage in Saline Aquifers I—Current State of Scientific Knowledge. Energy Procedia, 1(1):3197-3204.doi:10.1016/ j.egypro.2009.02.103
- Michael, K., Golab, A., Shulakova, V., et al., 2010. Geological Storage of CO₂ in Saline Aquifers—A Review of the Experience from Existing Storage Operations. International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(4):659— 667.doi:10.1016/j.ijggc.2009.12.011
- Mitrović, M., Malone, A., 2011. Carbon Capture and Storage (CCS) Demonstration Projects in Canada. Energy Procedia, 4:5685-5691.doi:10.1016/j.egypro.2011.02.562
- Ouellet, A., Bérard, T., Desroches, J., et al., 2011. Reservoir Geomechanics for Assessing Containment in CO₂ Storage: A Case Study at Ketzin, Germany. *Energy Proce*-

dia,4:3298-3305.doi:10.1016/j.egypro.2011.02.250

- Petroleum Geology Group of Changqing Oilfield, 1992.Petroleum Geology of China (Vol. 12): Changqing Oilfield. Petroleum Industry Press, Beijing, 490 (in Chinese).
- Ren,Z.L., Zhao, C.Y., 1997. Late Mesozoic Comparative Research on the Geothermal Field of the Ordos Basin and Qinshui Basin. Acta Sedimentologica Sinica, 15 (2): 134-137(in Chinese with English abstract).
- Smith, M. M., Wolery, T. J., Carroll, S. A., 2013. Kinetics of Chlorite Dissolution at Elevated Temperatures and CO₂ Conditions. *Chemical Geology*, 347 (6): 1 - 8. doi: 10. 1016/j.chemgeo.2013.02.017
- Sun, S., Peng, S.P., Shen, P.P., et al., 2011. The Key Scientific and Technological Issues of CO₂ Sequestration in Saline Aquifer on Large-Scale. Xiangshan Science Conference— The 415th Symposium, Beijing (in Chinese).
- Wollenweber, J., Alles, S., Busch, A., et al., 2010. Experimental Investigation of the CO₂ Sealing Efficiency of Caprocks. International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(2):231-241.doi:10.1016/j.ijggc.2010.01.003
- Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., et al., 2004. TOUGHRE-ACT User's Guide: A Simulation Program for Non-Isothermal Multiphase Reactive Geochemical Transport in Variably Saturated Geological Media. Lawrence Berkeley Laboratory Report(LBNL)—55460, Berkeley, California, 195.
- Yin, L. H., Hou, G. C., Zhang, M. S., et al., 2008. Geothermal System in Ordos Basin. Geotechnical Investigation & Surveying, (2): 34 - 38 (in Chinese with English abstract).
- Zeng, R.S., Sun, S., Chen, D.Z., et al., 2004. Decrease Carbon Dioxide Emission into the Atmosphere—Underground Disposal of Carbon Dioxide. Bulletin of National Science Foundation of China, 196 - 200 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, W., Li, Y., Xu, T., et al., 2009. Long-Term Variations of CO₂ Trapped in Different Mechanisms in Deep Saline

Formations: Case Study of the Songliao Basin, China. International Journal of Greenhouse Gas Control, 3 (2):161-180.doi:10.1016/j.ijggc.2008.07.007

Zhao, X. Y., Wang, X. X., Zhang, Y. Y., et al., 1995. Clay Minerals in China Oil-Bearing Basins. China University of Geosciences Press, Wuhan, 305 (in Chinese).

附中文参考文献

- 长庆油田石油地质志编写组,1992.中国石油地质志(卷十二)长庆油田.北京:石油工业出版社,490.
- 董建兴,李义连,杨国栋,等,2012.CO₂ 一水一岩相互作用对 盖层渗透率影响的数值模拟.地质科技情报,31(1): 115-121.
- 黄海平,邓宏文,1995.泥岩盖层的封闭性能及其影响因素.天 然气地球科学,6(27):20-26.
- 江怀友,沈平平,王乃举,等,2007.世界二氧化碳减排政策与 储层地质埋存展望.中外能源,12(5):7-13.
- 李小春,方志明,魏宁,等,2009.我国 CO₂ 捕集与封存的技术 路线探讨.岩土力学,30(9):2674-2678,2696.
- 李义连,房琦,柯怡兵,等,2012.高盐度卤水对 CO₂地质封存 的影响:以江汉盆地潜江凹陷为例.地球科学──中国 地质大学学报,37(2):283-288.
- 刘阳,王媛,2011.深部咸水层 CO2地质封存研究现状.水利 水电科技进展,31(6):74-79.
- 任战利,赵重远,1997.鄂尔多斯盆地与沁水盆地中生代晚期 地温场对比研究.沉积学报,15(2):134-137.
- 孙枢,彭苏萍,沈平平,等,2011.规模化二氧化碳咸水层封存 的关键科学技术问题.香山科学会议——第415次学术 讨论会,北京.
- 尹立河,侯光才,张茂省,等,2008.鄂尔多斯盆地地热系统.工 程勘察,(2):34-38.
- 曾荣树,孙枢,陈代钊,等,2004.减少二氧化碳向大气层的排 放——二氧化碳地下储存研究.中国科学基金. 196-200.
- 赵杏媛,王信行,张有瑜,等,1995.中国含油气盆地粘土矿物. 武汉:中国地质大学出版社,305.