

文章编号: 0253-2697(2024)12-1833-18 DOI:10.7623/syxb202412009

页岩 CO₂ 封存中的矿物溶蚀/沉淀特征及作用规律

代旭光^{1,2} 桑树勋^{1,2} 王 猛^{1,2} 刘世奇^{1,2} 郑司建^{1,2}
宋新贺³ 师 轩⁴ 宋 昱⁵ 冯光俊⁵ 全方凯⁶

(1. 中国矿业大学江苏省煤基温室气体减排与资源化利用重点实验室 江苏徐州 221008; 2. 中国矿业大学碳中和研究院 江苏徐州 221008;
3. 鸿灌环境技术有限公司 江苏苏州 215200; 4. 南京晨光集团有限责任公司 江苏南京 210006;
5. 中国矿业大学煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室 江苏徐州 221008; 6. 安徽理工大学安全科学与工程学院 安徽淮南 232001)

摘要:超临界 CO₂ (scCO₂) 反应会引起页岩的物质成分和储渗条件发生动态变化,但目前对于以溶蚀/沉淀等为特征的水-岩反应及其作用规律研究鲜有报道。基于高压水热反应实验装置和系列表征测试,分析了 scCO₂-水-页岩反应过程中页岩在化学组分、矿物成分、表面形貌和孔隙结构方面的变化特征,揭示了在 CO₂ 封存条件下页岩产生矿物溶蚀、离子溶出和沉淀作用的规律。研究结果表明:在短期反应过程中,页岩主要表现出溶蚀特征,其内方解石形貌发生改变,次生溶蚀孔发育;在长期反应过程,页岩仍以溶蚀作用为主,并在局部伴有碳酸盐沉淀现象。溶蚀过程主要受方解石的发育条件控制,方解石溶蚀导致页岩的孔体积和比表面积增大;沉淀过程受以伊利石和伊/蒙混层为代表的黏土矿物的影响,二者含量的增加会导致更多碳酸盐沉淀产生。scCO₂-水-页岩反应总体上表现为一种以溶蚀作用为主、沉淀作用为辅的地球化学行为。在溶蚀/沉淀作用下,页岩的封存空间呈正向递增演化;方解石的溶蚀有利于提高页岩的封存能力;而黏土矿物可为 CO₂ 的矿化封存提供必要的阳离子。研究页岩在 CO₂ 封存中的溶蚀/沉淀特征有助于了解在 CO₂ 封存条件下的矿物-流体地球化学作用规律,对于揭示页岩的 CO₂ 地质封存机理和发展页岩气强化开采技术有重要的参考价值。

关键词:页岩气储层;CO₂ 地质封存;超临界 CO₂-水-页岩反应;矿物成分;溶蚀/沉淀特征

中图分类号: TE122.3

文献标识码: A

Mineral corrosion/precipitation characteristics and regularities during CO₂ sequestration in shale

Dai Xuguang^{1,2} Sang Shuxun^{1,2} Wang Meng^{1,2} Liu Shiqi^{1,2} Zheng Sijian^{1,2} Song Xinhe³
Shi Xuan⁴ Song Yu⁵ Feng Guangjun⁵ Quan Fangkai⁶

(1. Jiangsu Key Laboratory of Coal-based Greenhouse Gas Control and Utilization, China University of Mining and Technology, Jiangsu Xuzhou 221008, China; 2. Carbon Neutrality Institute, China University of Mining and Technology, Jiangsu Xuzhou 221008, China; 3. Hongguan Environmental Technology Company Limited, Jiangsu Suzhou 215200, China; 4. China Aerospace Science and Industry Nanjing Chenguang Group, Jiangsu Nanjing 210006, China; 5. MOE Key Laboratory of Coalbed Methane Resource & Reservoir Formation Process, China University of Mining & Technology, Jiangsu Xuzhou 221008, China; 6. School of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Anhui Huainan 232001, China)

Abstract: Supercritical CO₂ (scCO₂) reaction may lead to dynamic changes in the material composition, accumulation and seepage conditions of shale. However, there are few reports on the water-rock reaction characterized by corrosion/precipitation and its influence regularities. Based on the use of high-pressure hydrothermal reaction experimental device and a series of characterization tests, the paper analyzes the changes of shale in chemical composition, mineral composition, surface morphology and pore structure during scCO₂-water-shale reaction, revealing the regularities of mineral corrosion, ion dissolution and precipitation in shale under CO₂ sequestration conditions. The results show that in the short-term reaction process, shale primarily exhibits corrosion characteristics, with changes in the internal calcite morphology and the development of secondary corrosion pores. In the long-term reaction process, corrosion is still dominant in shale, accompanied with occasional carbonate precipitation in partial areas. The corrosion process is mainly controlled by the development conditions of calcite, and calcite corrosion leads to an increase in the pore volume and specific surface area of shale. The pre-

基金项目:国家重点研发计划项目(2023YFE0120500)、国家自然科学基金青年科学基金项目(No. 42402177, No. 42302194, No. 42202190)、国家资助博士后研究人员计划项目(GZC20233002)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(2023KYJD1001, 2024QN11069)资助。

第一作者:代旭光,男,1991年8月生,2023年获中国矿业大学地质资源与地质工程专业博士学位,现为中国矿业大学碳中和研究院博士后,主要从事 CO₂ 地质封存、煤系非常规天然气地质相关研究。Email:18252430765@163.com

通信作者:桑树勋,男,1967年11月生,1994年获中国矿业大学博士学位,现为中国矿业大学碳中和研究院院长、教授、博士生导师,主要从事碳中和地质技术(CO₂ 地质封存等)、煤系非常规油气勘探开发相关研究。Email:shxsang@cumt.edu.cn

precipitation process is affected by clay minerals represented by illite and illite/smectite mixed layers, and an increase in both contents can lead to the formation of more carbonate precipitates. In general, scCO₂-water-shale reaction exhibits a geochemical behavior that predominated by corrosion and supplemented by precipitation. Under the effect of corrosion or precipitation, the sequestration space in shale presents a positive incremental evolution. The calcite corrosion helps improve hydrocarbon sequestration capability in shale. Clay minerals can provide essential cations for CO₂ mineralization. The investigation on the corrosion/precipitation characteristics of shale during CO₂ sequestration can help understand the geochemical regularities of minerals and fluids under CO₂ sequestration conditions, which is of great reference value for revealing the CO₂ geo-sequestration mechanism of shale and developing the enhanced shale gas recovery techniques.

Key words: shale gas reservoir; CO₂ geo-sequestration; scCO₂-water-shale reaction; mineral composition; corrosion/precipitation characteristics

引用:代旭光,桑树勋,王猛,刘世奇,郑司建,宋新贺,师轩,宋昱,冯光俊,全方凯.页岩CO₂封存中的矿物溶蚀/沉淀特征及作用规律[J].石油学报,2024,45(12):1833-1850.

Cite :DAI Xuguan,SANG Shuxun,WANG Meng,LIU Shiqi,ZHENG Sijian,SONG Xinhe,SHI Xuan,SONG Yu,FENG Guangjun,QUAN Fangkai. Mineral corrosion/precipitation characteristics and regularities during CO₂ sequestration in shale[J]. Acta Petroli Sinica,2024,45(12):1833-1850.

2022年,中国与能源相关的CO₂排放量约为121×10⁸t,约占全球总排放量的32.9%^[1],碳减排形势依然严峻。CO₂的地质封存作为一种可实现大规模减排的技术,可切实有效地实现“碳达峰”“碳中和”目标^[2-3]。CO₂地质封存技术是指将分离、捕集的CO₂注入到特定地质条件及深度地质体的碳封存方式^[4]。中国主要地质体的CO₂地质封存总量为(1.21~4.13)×10¹²t^[5],其中,煤层、咸水层和枯竭油气储层的封存量分别占6.50%、77.10%和16.39%^[6-8]。咸水层和枯竭油气储层的CO₂封存潜力较大,未来可作为重要的封存目标层系^[9-10]。此外,中国的页岩气资源丰富。随着南方海相页岩气进入商业化开采阶段,利用CO₂进行页岩气增产开采并实现封存的目标逐渐成为行业的关注点。

页岩是指由细粒碎屑、黏土矿物、有机质等组成的粒径小于0.0039 mm的沉积岩^[11]。页岩气储层内部的有机质是天然气生成的物质基础,矿物成分是天然气富集、保存以及后期储层改造的重要保障^[12];成岩过程中形成的大量矿物孔隙和裂隙可为天然气的运移和赋存提供大量空间,包括矿物粒内孔、粒间孔和微裂隙等^[13]。注CO₂开发页岩气技术可作为一种有效的增产技术,其原理是利用超临界CO₂(scCO₂)具有高吸附性、高扩散性、低表面张力等特点,将CO₂注入到页岩气储层中,置换内部天然气,同时实现CO₂的地质封存^[14]。注CO₂开发页岩气技术涵盖scCO₂-水-页岩相互作用^[15]、scCO₂压裂^[16]、CO₂/CH₄竞争吸附^[17]等多个科学问题,其中,scCO₂-水-页岩的地球化学行为可为储层改造过程提供关键参数,因此,阐明其水-岩反应规律对于实现CO₂强化页岩气开采与地质封存至关重要。

CO₂注入储层后会迅速与孔隙水或地层水发生反应,生成碳酸,释放出一定量的H⁺,导致环境的pH值减小,从而引起储层内部矿物成分被溶蚀^[18]。溶蚀

过程会导致流体中的H⁺浓度降低,造成流体的溶蚀能力受限,因此,弱水动力地层中的scCO₂-卤水环境很难达到持续性溶蚀的效果,特别是对于一些缺水或裂缝不发育的储层,封存过程中储层内部的流体环境很容易交替发生矿物溶蚀/沉淀作用^[19-21]。目前,针对scCO₂-水-页岩的地球化学行为已形成初步认识:碳酸盐溶蚀作用会引起矿物溶蚀-离子溶出^[22]、微观孔隙结构变化^[23]、岩石劣化^[24]、表面润湿性降低^[25]等现象;次生沉淀作用是造成页岩原生孔隙和裂隙空间被占据^[26]、渗流通道堵塞^[27]的重要原因。现有的研究关注水-岩反应过程在不同尺度下的溶蚀/沉淀作用,但对于矿物的溶蚀/沉淀作用机理及控制规律的研究仍有不足,尤其是对次生沉淀的发育特征、生成条件、矿物学作用机理等研究相对缺乏,并未结合矿物的溶蚀/沉淀特征及作用规律,形成系统储集空间演化和CO₂封存效果的评价体系。因此,有必要结合实验手段探讨scCO₂-水-页岩在反应过程中的矿物溶蚀、离子迁移以及由此产生次生碳酸盐的控制因素,这对于揭示页岩在封存CO₂过程中的孔隙结构演化和CO₂地质封存机理具有一定的理论和现实意义。笔者以四川盆地南部(川南)地区志留系龙马溪组页岩为研究对象,借助高压水热反应实验装置开展了scCO₂-水-页岩反应实验,阐释了典型矿物离子的溶出、沉淀特征及控制规律,旨在揭示页岩在CO₂地质封存中的矿物溶蚀/沉淀的地球化学和矿物学机理。

1 样品与实验方法

1.1 样品采集与前期测试

采样区位于云南、四川、贵州3省交界处的川南低陡褶皱区^[28]。页岩样品采自云南省威信县长安镇露头,采样点位于威信背斜北西翼[图1(a)]。采样区除西南部零星出露二叠系峨眉玄武岩外,其余基本由沉积岩覆盖,地层从寒武系至白垩系均有发育^[28]。

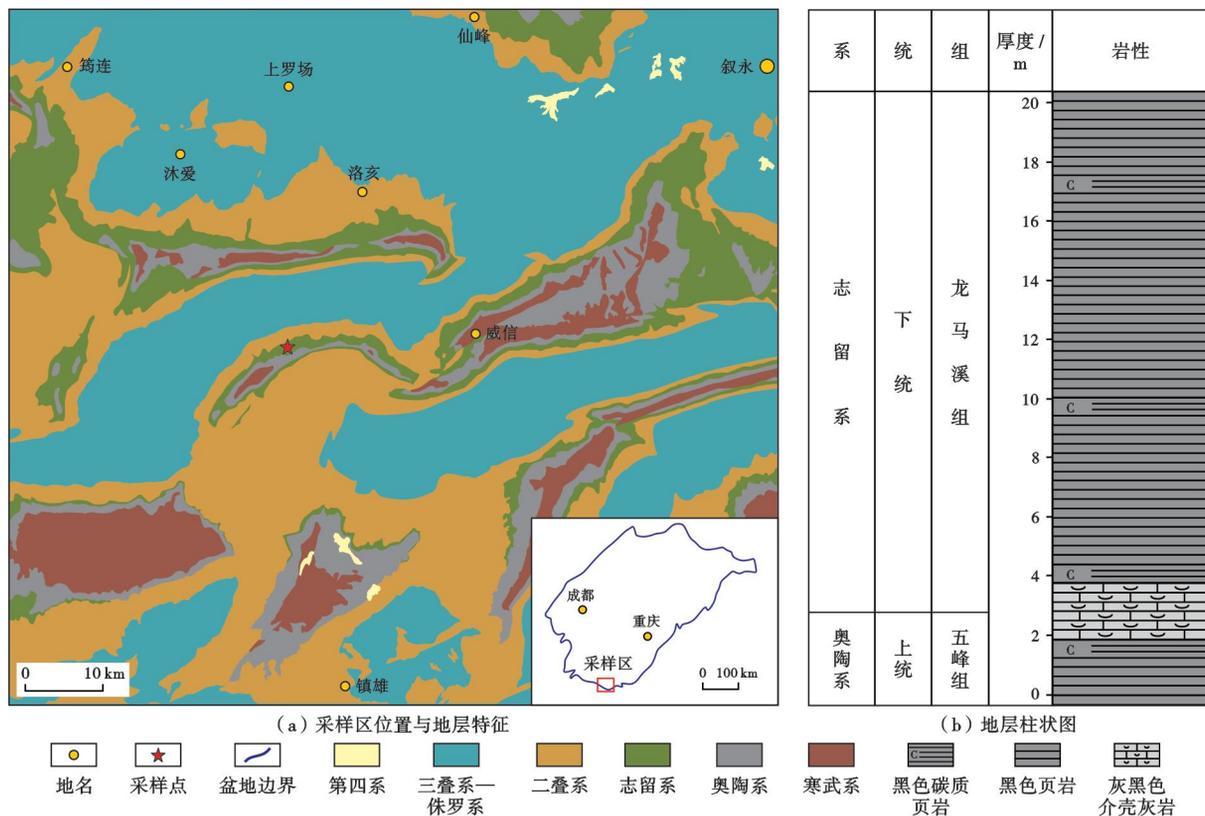


图 1 采样区地质概况(据文献[28]修改)

Fig. 1 Geological overview of the sampling area

样品的采集层位于下志留统龙马溪组底部,岩性以富含笔石的黑色碳质页岩为主[图 1(b)]。为了保证样品的新鲜程度,采样前首先将露头表面的风化层剥除,然后按从下往上的顺序采集。采样过程中尽量收集块状、致密和颜色均一的页岩。共采集样品 7 块(样品 YY1—样品 YY7),采样后随即进行密封包装,然后运至实验室进行室内分析。

页岩样品的总有机碳(TOC)含量利用 LECO CS230 型碳硫分析仪进行测定。首先,利用稀盐酸在室温条件下充分浸泡,去除样品内壁的无机碳组分;然后,将剩余样品放置在坩埚中,在温度为 393 K 的条件下进行干燥处理 4h;最后,将样品置于感应炉中充分燃烧,收集产生的 CO₂,由尾气中的 CO₂ 含量确定样品的 TOC 含量。测定过程依照标准 GB/T 19145—2022^[29] 进行。

1.2 scCO₂-水-页岩反应及背景实验流程

在进行 scCO₂-水-页岩反应实验前,需按设计方案对样品进行预处理。首先,对块状样品利用碎样机进行粗加工,经研磨、筛选后制成直径为 180~280 μm 的颗粒状样品[图 2(a)];然后,利用制备好的颗粒样品进行 scCO₂-水-页岩反应和背景实验[图 2(b)]。

scCO₂-水-页岩反应实验利用自行设计的高压水

热反应装置完成[图 2(c)]。实验步骤包括:①对样品进行水饱和处理,以提供一种相对均匀的水介质环境,减少因样品欠饱和产生的实验误差。将样品用浓度为 5% 的 NaCl 溶液浸泡 24 h,并间隔 3 h 对相同体积的样品进行称重,直至相邻时长的重量数据差值小于 0.1%,此时,认为样品已充分饱和。②打开水浴装置,将釜内温度恒定在 333 K,并将饱和样品置于高压反应釜内,打开阀门 3,通入高纯度 CO₂ 气体(含量达 99.9%)30 min,利用 CO₂ 密度较大的原理由下向上驱替出釜内残余的空气。③关闭阀门 4 进行加压操作,待压力加至 10 MPa 后关闭所有阀门,进行 scCO₂-水-页岩反应实验。实验的所用温压条件由采样区典型页岩气藏的温度场和压力场确定^[15]。在整个反应期间,对 7 块样品分别进行实验。样品 YY1 的实验时长为 2 d;样品 YY2—样品 YY7 的实验时长为 30 d。利用底部导管释放微量溶液并对其 pH 值进行定期监测,监测频率为 6 d,使用的仪器为 PHS-3BW 型台式酸度计。实验结束后分别对釜内溶液和页岩样品进行收集,液体样品利用 0.45 μm 过滤器滤除悬浮杂质后利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行测试,固体样品在 333 K 条件下真空干燥 48 h 后密封保存。

图2 scCO_2 -水-页岩反应的实验流程Fig. 2 Experimental flow of scCO_2 -water-shale reaction

为了消除水溶滤作用对样品的影响,需对样品进行水-页岩相互作用背景实验[图2(b)].背景实验利用浓度为5%的NaCl溶液对样品进行处理,处理时间与 scCO_2 -水-页岩反应的实验时长一致。

1.3 表征测试与数据处理

scCO_2 -水-页岩反应实验和背景实验均完成后,对收集的液体和固体样品分别进行过滤和干燥处理,随后进行实验后的分析测试,测试内容如图2(d)所示。

样品表面的形貌特征利用ZEISS SIGMA型扫描电镜(SEM)和OXFORD X-Max20型能谱仪(EDS)观测。观测前,需将样品切割成直径约为2 cm的小立方体,然后用导电胶将样品固定在钉型台上,置于样品腔内并进行真空处理。观测过程需联合SEM和EDS对样品的表面形貌、元素类型和含量进行分析,工作电压为18 kV,工作距离为9 mm。由于实验前后要对相同位置处观察区的形貌特征进行对比,因此,前期的SEM-EDS联测需对观测部位进行标定,以便于后期寻找位置。标定方法主要利用石英等颜色光亮且稳定的矿物,通过测定矿物与观测部位的方向和距离进行定位。SEM-EDS联测依据标准GB/T 20307—2006^[30]。

矿物成分的分析借助Ultima IV型X射线衍射仪(XRD)获取样品中各类矿物的衍射强度。XRD的工作电压为20~60 kV,电流为2~60 mA,最大输出功率为3 kW。测定过程参照标准SYT 5163—2010^[31]。

样品矿物成分的半定量分析利用K值法进行测定,测试过程参照标准GB/T 5225—1985^[32]。

化学成分分析借助VERTEX 80v型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)完成,通过获取样品的红外吸收光谱对矿物成分进行定性表征,也可通过吸收强度定量分析样品的矿物成分变化。FTIR的工作电压为220 V,分辨率可达 0.06 cm^{-1} 。测定过程按照标准GB/T 32198—2015^[33]。

孔隙结构特征借助Quadratorb Evo型全自动气体吸附分析仪完成。样品经破碎、筛选、干燥等处理后在温度为77.3 K、相对压力为0.001~0.998的条件下进行氮气吸附实验。表征测试期间的获得吸附数据由Quantachrome ASIQwin软件自动获取,同时对数据进行分析计算,利用BJH(Barrett-Joyner-Halenda)模型确定孔径分布、孔体积等参数^[34]。

液体样品的离子成分利用Agilent 7900型ICP-MS进行测定。采用跳峰扫描方式进行数据获取,扫描次数为100次,功率为1550 W,测量精度为 $0.0001 \sim 100.0000 \text{ mL/g}$ 。测试过程参照标准GB/T 39486—2020^[35]。

2 结果与分析

2.1 样品物质成分特征

7块页岩样品的有机质和矿物成分特征见表1。样品的TOC含量为1.20%~4.91%,平均为2.91%。

表 1 页岩样品中的有机质含量和矿物成分

Table 1 Organic matter contents and mineral compositions of shale samples

样品号	scCO ₂ -水-页岩 反应时长/d	TOC/ %	矿物组成/%									
			石英	长石	方解石	白云石	黄铁矿	石膏	伊/蒙混层	伊利石	绿泥石	
YY1	2	4.9	36.6	8.9	11.3	17.8	2.5	0.2	7.0	14.1	1.6	
YY2	30	4.7	57.2	5.6	8.6	9.1	3.4	0	5.6	7.8	2.7	
YY3	30	1.2	29.0	5.1	10.3	7.3	1.7	0.4	15.7	29.1	1.4	
YY4	30	1.5	38.7	7.1	5.9	2.8	2.2	0	16.9	22.1	4.3	
YY5	30	1.1	23.8	4.7	5.0	13.6	2.2	0.4	22.1	27.2	1.0	
YY6	30	3.0	45.1	4.0	9.5	3.5	1.0	0	12.9	18.8	5.2	
YY7	30	4.0	54.2	4.4	8.8	8.3	2.2	0.4	7.2	10.8	3.7	

结合采样区龙马溪组页岩的有机地球化学特征,区域上页岩样品的等效镜质体反射率为 2.33%~2.78%^[28],说明采集的样品均为高成熟页岩。

样品的矿物成分主要包括石英、黏土矿物、方解石、白云石和长石,零星分布黄铁矿和石膏。石英含量为 23.8%~57.2%,平均为 40.6%;黏土矿物含量为 16.1%~50.3%,平均为 33.9%,以伊利石和伊/蒙混层为主,二者的平均含量分别达 52.8%和 36.7%;碳酸盐矿物以方解石和白云石为主,二者的平均含量分别为 8.5%和 8.9%;长石以钾长石为主,含量为 4.0%~8.9%,平均为 5.7%;黄铁矿含量为 1.0%~3.4%,平均为 2.2%;石膏仅在部

分样品中有发现,含量均低于 1%。

2.2 短期 scCO₂-水-页岩反应中的矿物溶蚀特征

2.2.1 表面形貌变化特征

图 3 为样品 YY1 在实施 scCO₂-水-页岩反应(时长为 2 d)前后的表面形貌变化特征。由原始样品的扫描电镜照片可知,页岩中普遍发育石英、方解石、白云石和黏土矿物,其中,石英多呈团块状或条带状,方解石和白云石也呈团块状,白云石以铁白云石为主,絮状黏土矿物充填在矿物颗粒间,草莓状黄铁矿呈零星分布。原始状态下,页岩中的各类矿物呈现出密堆积形态[图 3(a)、图 3(b)]。

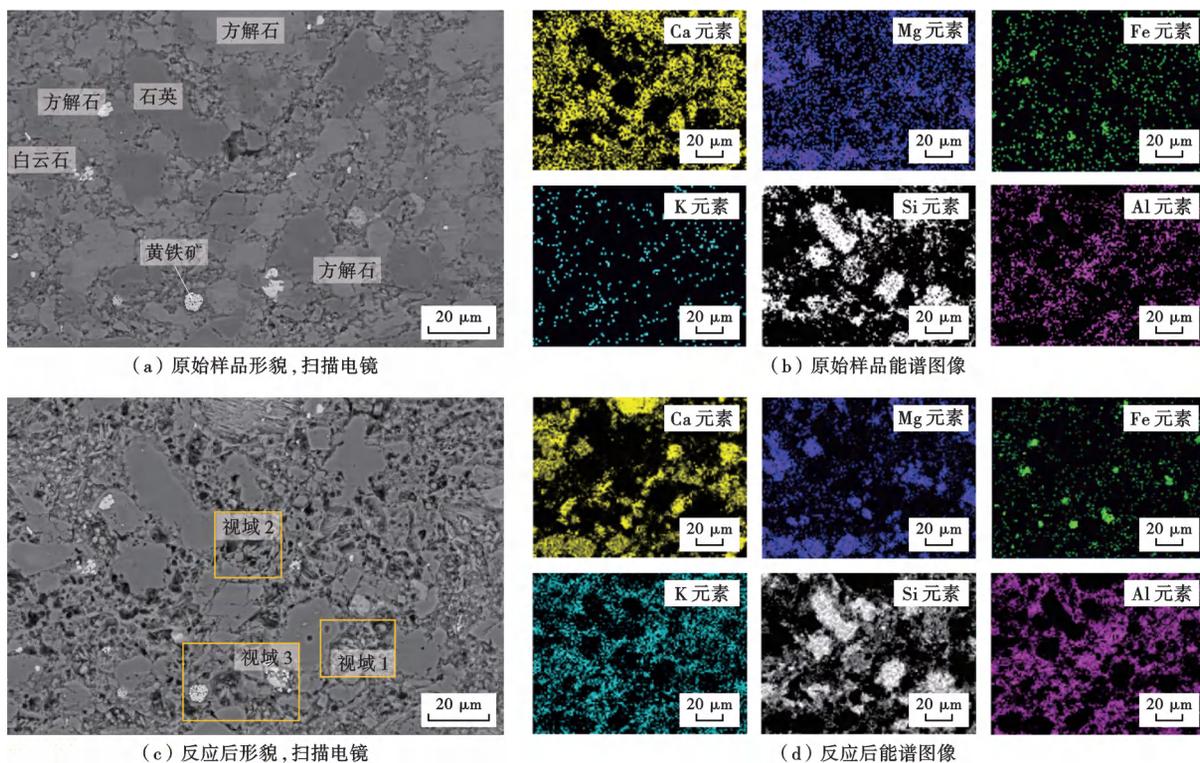


图 3 样品 YY1 实验(时长为 2 d)前后的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of sample YY1 before and after experiment for 2 days

样品经 scCO₂-水-页岩反应(时长为 2 d)后,矿物表面的形貌变化明显。方解石颗粒出现了显著的溶蚀现象,表面逐渐粗糙化,溶蚀作用产生的溶蚀结构(残

余方解石及溶蚀孔)较为发育[图 3(c)视域 1]。除了影响矿物形貌特征外,溶蚀作用也会改变已有孔隙的规模,并对表面孔隙和内部孔隙造成影响,具体表现

为原始孔隙的规模扩大[图 3(c)视域 2]和内部孔隙重新暴露[图 3(c)视域 3]。相较于方解石,白云石在 scCO_2 -水-页岩反应后未表现出明显的溶蚀现象,次生溶蚀结构不发育;石英和黄铁矿的形貌在 scCO_2 -水-页岩反应前后基本保持一致,说明在地层环境下进行 CO_2 地质封存时,二者具有相对稳定的矿物学特征[图 3(a)、图 3(c)]。

溶蚀变化的过程也可以通过 EDS 面扫描分析进一步验证。由 scCO_2 -水-页岩反应前后 Ca、Mg、Fe、K、Si 和 Al 元素的能谱图像可知,Ca 元素的变化最为显著,反应后的 Ca 元素信号强度明显变弱,说明实验过程中方解石普遍遭受溶蚀;另外一个变化较为显著的元素为 K,实验后的 K 元素的信号强度增强[图 3(b)、图 3(d)],说明反应过程中样品内部的 K 元素有逐渐向外迁移的趋势。然而,结合样品的扫描电镜图像,并未观察到 K 元素发生沉淀的迹象,可能原因在于碳酸

钾的溶解度较大,限制了沉淀物的生成。相较于 Ca 和 K 元素,样品表面的 Mg、Fe、Si 和 Al 元素分布未表现出明显变化[图 3(b)、图 3(d)],说明在 scCO_2 -水-页岩反应中,溶蚀作用并不会对白云石和石英的形貌结构造成影响。

2.2.2 矿物成分和孔隙结构参数的变化特征

图 4 为样品 YY1 在实施 scCO_2 -水-页岩反应(时长为 2 d)前后样品中矿物溶蚀、元素迁移以及溶蚀产生孔隙结构的变化特征。由 XRD 分析结果可知,实验后方解石(012)、(014)和(113)晶面的衍射峰强度变弱[图 4(a)]。结合样品的 FTIR 分析结果,页岩样品在波数为 1424 cm^{-1} 、 874 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} 处出现 3 个尖锐峰值,分别对应碳酸盐矿物中 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动谱带特征峰 ν_3 (波数在 $1500\sim 1400\text{ cm}^{-1}$)、平面外弯曲振动谱带特征峰 ν_2 (波数在 800 cm^{-1}) 和平面内弯曲振动谱带特征峰 ν_4 (波数在 700 cm^{-1})^[36]。考虑

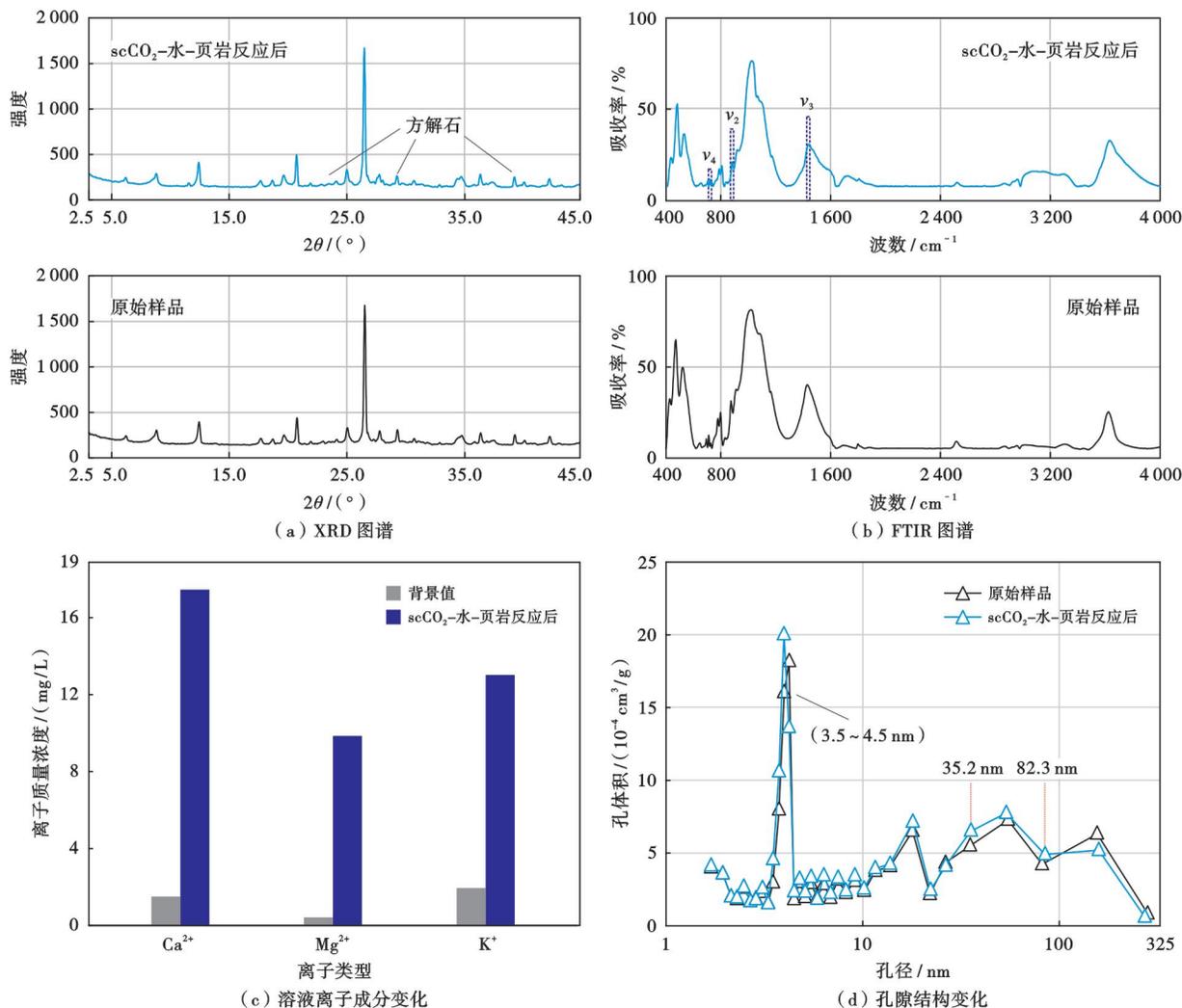


图 4 样品 YY1 实验(时长为 2 d)前后的成分和结构变化

Fig. 4 Compositional and structural changes of sample YY1 before and after experiment for 2 days

到所采样品中的碳酸盐矿物均为方解石和白云石,因此上述能带强度变化在一定程度上可反应方解石和白云石含量的变化。对比 scCO₂-水-页岩反应前后的 FTIR 数据,3 个红外光谱振动谱带(ν_3 、 ν_2 和 ν_4)的吸收率总体表现出降低趋势[图 4(b)],说明实验过程会导致样品中的碳酸盐矿物含量减少。结合 SEM-EDS 联测的分析数据发现,实验前后页岩中的白云石并未表现出形貌上的变化,因此可基本认定在 scCO₂-水-页岩反应过程中,碳酸盐溶蚀的对象主要为方解石。该结论与前期 Lahann 等^[37]的研究成果一致。

进一步结合 ICP-MS 的分析结果对比背景溶液与反应溶液的离子浓度,反应溶液中 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 K⁺ 浓度均显著增加[图 4(c)],增幅分别为 1 067%、2 253% 和 579%,此现象说明 scCO₂ 流体对页岩的溶滤作用要显著强于水。受方解石大规模溶蚀作用影响,溶液中的 Ca²⁺ 浓度要显著高于其他离子。此外,溶液中的 K⁺ 浓度也有较大幅度增加,表明 scCO₂-水-页岩反应也有助于钾元素的溶出,K⁺ 的溶出行为在一定程度上佐证了 SEM-EDS 联测的面扫描分析结果。

实验结果表明,短期反应过程会造成方解石溶蚀和离子释放,因此,溶蚀作用可能对样品的孔隙结构参数造成影响。图 4(d)为 scCO₂-水-页岩反应前后样品的孔径分布特征。对比水浸泡和 scCO₂-水-页岩反应后的数据发现,孔径在 3.4~4.5 nm 和 35.2~82.3 nm 的孔隙在反应前后有微弱增大趋势,说明在溶蚀作用影响下样品的原生孔隙结构参数发生了改变。但反应后样品的孔隙参数增幅较小(仅为 6.7%),这可能归因于短期内方解石的溶蚀量相对有限。

2.3 长期 scCO₂-水-页岩反应中的矿物溶蚀/沉淀特征

根据短期 scCO₂-水-页岩反应的实验结论,反应过

程中普遍发生了方解石溶蚀和离子释放。由于实际的 CO₂ 地质封存工作关系到一系列长期的气-水-岩反应过程,分析矿物在 scCO₂-水-页岩反应期间的溶蚀限度、流体化学成分变化和流体-矿物相互作用有助于阐释储层中 CO₂ 的地质封存量及封存空间演化特征。因此,开展长期 scCO₂-水-页岩反应实验并对其流体-矿物成分、形貌和物性条件变化规律进行持续性揭示是必要的。

2.3.1 流体反应环境的变化特征

图 5 为背景实验和长期(时长为 30 d)scCO₂-水-页岩反应期间溶液的 pH 值和主要离子浓度的测定结果。受空气中的 CO₂ 影响,背景溶液的 pH 值始终恒定在约 6.5。scCO₂-水-页岩反应期间,CO₂ 饱和后溶液的 pH 值可达到 4.0。随着反应的不断进行,实验进行 2 d 后,pH 值升至 5.83,且在随后的 6~30 d 内 pH 值始终稳定在 5.8~6.0[图 5(a)]。对比背景溶液和 scCO₂-水-页岩反应溶液 pH 值的变化认为,后者的数值在整个实验期间均小于前者,由此可判断在 scCO₂-水-页岩反应期间,溶液中的 H⁺ 并不会消耗殆尽,这保证了水-岩反应的持续。对比溶液中主要离子浓度的变化,随着时间的增加,离子浓度总体表现出上升的趋势;Ca²⁺ 质量浓度由起初的 17.45 mg/L 增至 30.58~38.33 mg/L,增幅为 75.24%~119.66%;Mg²⁺ 和 K⁺ 浓度也表现出上升趋势,增幅可分别达到 54.20%~77.99% 和 16.83%~26.80%[图 5(b)]。离子溶度的现象表明,在 scCO₂-水-页岩反应过程中,溶液的酸碱度总体维持在中性至弱酸性,经长期反应后,釜内环境仍保持有利于矿物溶蚀的条件,页岩中的矿物成分在此条件下与 scCO₂ 流体相互作用,导致内部离子相继溶出,从而引发矿物溶蚀作用。

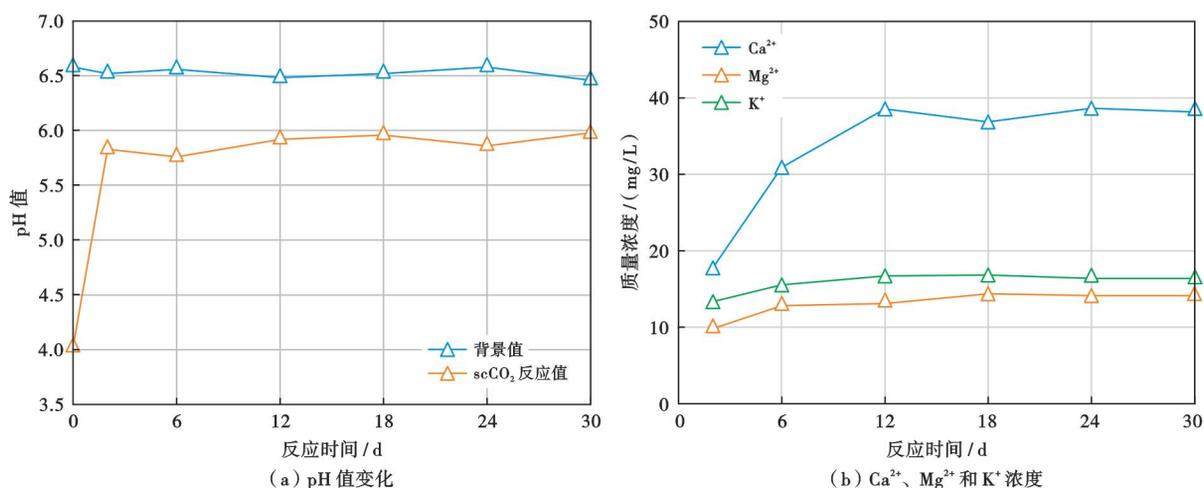


图 5 scCO₂-水-页岩反应前后溶液的化学成分变化

Fig. 5 Chemical composition changes of solution before and after scCO₂-water-shale reaction

scCO₂-水-页岩反应包含一系列复杂的物理化学相互作用过程。除溶液的酸碱度外,矿物与 scCO₂ 流体的作用还受温度、压力、离子浓度等影响^[27,36]。在 scCO₂-水-页岩体系内,复杂的矿物成分和微观结构也会改变流体-固体的物理化学条件,即使实验温度和压力恒定也会在局部形成有差异的界面环境,因此,需进一步结合表征实验对矿物溶蚀/沉淀的发育特征及控制因素进行分析。

2.3.2 矿物溶蚀/沉淀的发育特征

长期 scCO₂-水-页岩反应过程中页岩样品的微观形貌变化如图 6 所示,重点关注了反应前后的方解石溶蚀过程。样品在与 scCO₂ 流体进行长期(时长为 30 d)反应后,溶蚀现象显著,表面普遍发育方解石溶蚀孔,孔隙多呈不规则状分散分布,大小介于数十纳米至数十微米[图 6(a)–图 6(d)]。除观测到显著的溶蚀现象外,样品表面还分布有部分新生成的菱面体沉淀,主要呈分散态分布于样品的各个区域[图 6(c)、图 6(f)],次生沉淀的大小约为数微米。结合能谱分析结果,沉淀物的元素组成主要为 O、C 和 Ca,三者的质量分数超过总质量的 90%[图 6(g)、图 6(h)],说明产生的次生沉淀以 CaCO₃ 为主。这一现象表明,在长期反应过程中溶蚀和沉淀交替发生,产物既有因矿物溶蚀而产生的次生孔隙,也有因离子释放而导致的次生沉淀。

为进一步分析沉淀发育的部位和规律,笔者对样品中方解石相对不发育的部位也进行了观测。对比实验前后钾长石的形貌特征显示,在长期 scCO₂-水-页岩反应过程中,钾长石的颗粒边界和颗粒内部未发生显著溶蚀,颗粒形貌与初始状态相一致,说明实验过程并不会造成钾长石溶蚀[图 6(e)、图 6(f)]。进一步观察黏土矿物的形貌特征显示,scCO₂-水-页岩反应后并未发现黏土矿物的层片状结构有明显变化[图 6(i)],说明 scCO₂-水-页岩反应对黏土矿物形貌的破坏也相对微弱。反应后沉淀物的分布遍及各个区域,如石英、长石、白云石、黏土矿物表面或边缘,形态多呈分散状态,大小介于数微米至十几微米。

SEM-EDS 联测分析结果表明,长期的 scCO₂-水-页岩反应过程会导致溶蚀/沉淀作用交替发生。由于溶蚀对象主要为方解石,因此溶蚀结构的发育部位或多或少受方解石分布影响;而沉淀的发育部位遍及整个观测区域,说明沉淀作用机理相对复杂。鉴于沉淀作用的特殊性,笔者基于化学成分分析实验来进一步揭示沉淀的发育规模和规律。

在 scCO₂-水-页岩反应过程中,次生碳酸盐的发育会改变页岩的化学成分,因此可通过碳酸盐的能带强度变化来揭示次生碳酸盐的发育情况。一般而言,红

外光谱的峰面积大小在一定程度上与基团含量和浓度有关,所以沉淀的发育规模可通过计算与碳酸盐相关的特征峰(ν_3 、 ν_2 和 ν_4)的峰面积进行定量分析。为了计算碳酸盐的特征峰面积,笔者利用 MATLAB 对拟合方程进行了积分计算。

由于红外光谱特征峰是由单个或多个单峰叠加形成,数据服从高斯分布,因此 Gauss 函数可作为光谱数据的基本函数形式。Gauss 函数的表达式为^[38]:

$$A = a_1 \exp\{-[(x - b_1)/c_1]^2\} \quad (1)$$

与次生碳酸盐沉淀相关的特征峰(ν_3 、 ν_2 和 ν_4)的峰面积变化量为:

$$\Delta S = \int (A_s - A_0) dx \quad (2)$$

表 2 和图 7 给出了反应前后样品孔隙结构参数和碳酸盐特征峰振动强度的变化。总体而言,反应(时长 30 d)后,与碳酸盐相关的特征峰呈增强趋势, ν_3 、 ν_2 和 ν_4 这 3 个特征峰的面积增加量为 0.137~8.173 cm⁻¹,平均为 3.818 cm⁻¹(表 2)。由于实验过程中温度、压力和时间均保持一致,所以页岩矿物成分的非均质性是导致在 scCO₂-矿物反应过程中碳酸盐的生成存在差异的重要原因。笔者进一步利用 Peakfit 软件进行基线矫正并进行高斯拟合处理,分析了 ν_3 、 ν_2 和 ν_4 这 3 个碳酸盐特征峰的峰值变化,结果表明,反应后与碳酸盐相关的特征峰的红外吸收率总体表现为增大的趋势[图 7(a)、图 7(b)],说明在长期 scCO₂-水-页岩反应过程中有一部分游离的 CO₂ 被吸收,并以次生碳酸盐的形式沉淀在样品表面。scCO₂-水-页岩反应(时长 30 d)后,4 块实验样品(样品 YY2、YY3、YY6 和 YY7)中次生碳酸盐的特征峰面积增加了 10.29%~22.85%,其中, ν_3 的面积普遍增大,增幅为 9.00%~24.18%, ν_2 和 ν_4 的面积总体也表现出增大趋势,增幅分别为 3.55%~17.64% 和 12.10%~60.00% [图 7(c)–图 7(e)]。但对于其他实验样品(样品 YY4 和 YY5),其 ν_2 和 ν_4 的峰面积变化与 ν_3 并不一致[图 7(c)–图 7(d)],表明沉淀作用并不具有普遍性,溶蚀/沉淀作用的交替发生有可能造成样品中的碳酸盐含量呈波动变化,这一现象可以从前期的实验结论中得到验证^[39]。

笔者结合氮气吸附实验的测试数据对页岩的孔隙参数进行了分析。在 scCO₂-水-页岩反应后,6 块样品的累计孔体积和累计孔比表面积均一致增加[图 7(f)–图 7(l)],这说明反应过程中矿物的溶蚀作用产生了一部分空间,从而使得样品的孔体积和孔比表面积增大,样品的总孔体积和总比表面积的增幅分别为 9.52%~58.33% 和 5.50%~31.06%(表 2)。从孔隙结构参数的变化趋势[图 7(l)]可知,在 scCO₂-水-页岩反应过程中,页岩的封存空间总体为正向递增演化趋

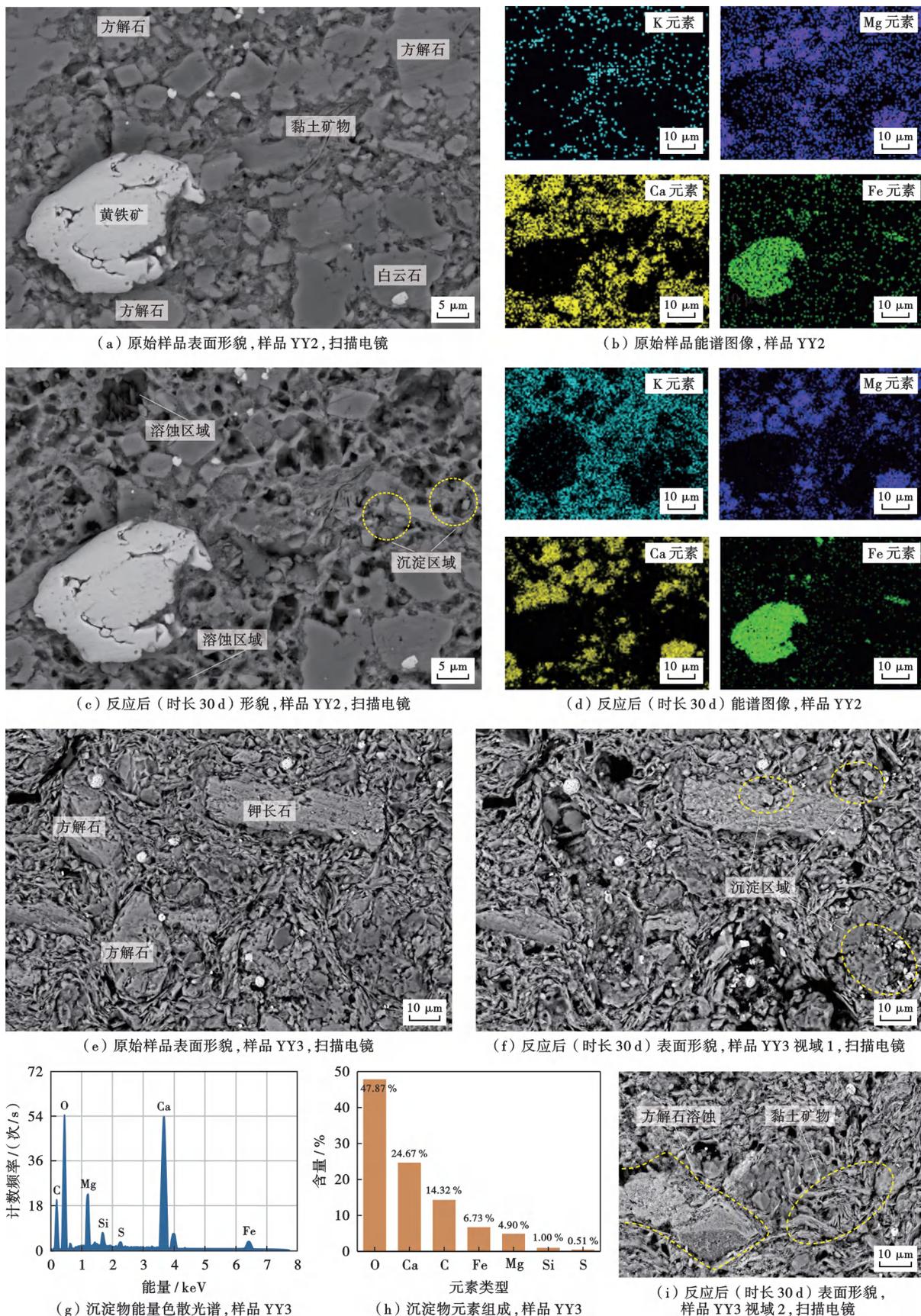


图 6 scCO₂-水-页岩反应 (时长为 30 d) 前后页岩样品的表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of shale samples before and after scCO₂-water-shale reaction for 30 days

表 2 矿物溶蚀/沉淀导致的孔隙参数以及与碳酸盐形成相关的红外振动强度变化

Table 2 Variations in pore parameters and carbonate-associated infrared vibrational intensity resulting from mineral corrosion/precipitation

样品号	scCO ₂ -水-页岩 反应时长/d	孔体积/(cm ³ /g)		孔比表面积/(m ² /g)		次生碳酸盐特征峰面积/cm ⁻¹			
		原始样品	反应后	原始样品	反应后	ΔS(ν ₃)	ΔS(ν ₂)	ΔS(ν ₄)	ΔS(ν ₃ +ν ₂ +ν ₄)
YY2	30	0.020	0.023	15.450	17.322	2.613	0.274	0.095	2.982
YY3	30	0.020	0.026	19.287	18.216	7.145	0.881	0.147	8.173
YY4	30	0.012	0.019	11.754	15.405	0.137			0.137
YY5	30	0.021	0.023	16.400	17.302	8.158			8.158
YY6	30	0.018	0.027	16.069	18.108	2.751	0.152	0.031	2.934
YY7	30	0.020	0.028	19.287	21.626	0.442	0.056	0.028	0.526

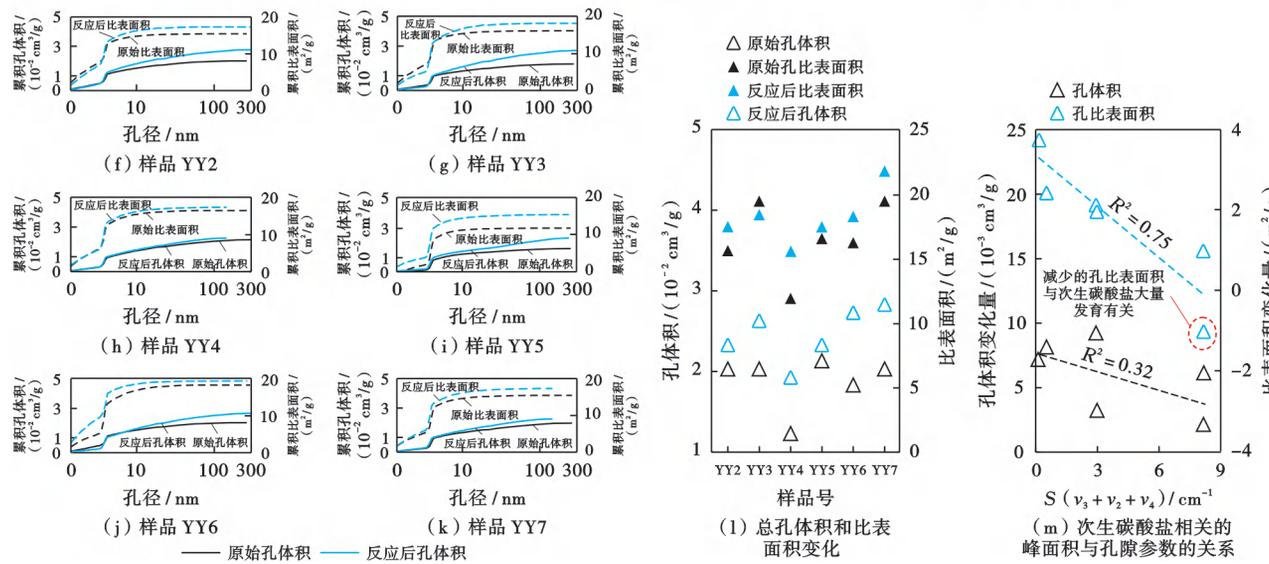
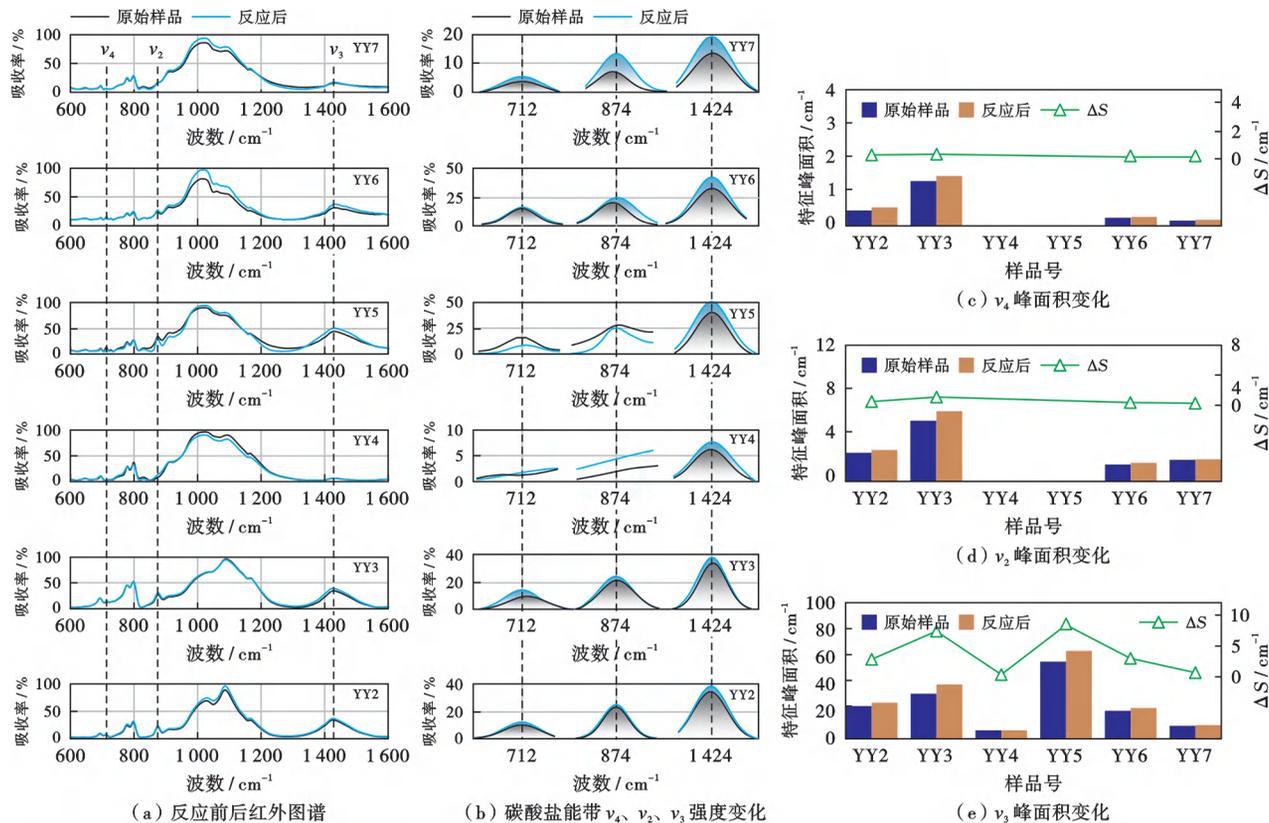


图 7 实验(时长为 30 d)前后与碳酸盐形成相关的红外振动强度和孔隙结构参数的变化

Fig. 7 Variations of carbonate-associated infrared vibrational intensity and pore structure parameters before and after the experiment for 30 days

势,溶蚀作用产生的孔隙空间主导了这一过程。但特别地,样品 YY3 的孔比表面积在反应(时长为 30 d)后减少了 5.55%(表 2),说明溶蚀增容主导的孔隙结构演化并不具有普遍意义,次生碳酸盐的大量发育可能会导致孔隙空间减少,因而次生碳酸盐的发育与孔体积和比表面积总体呈负相关关系[图 7(m)]。

受控于溶蚀作用,页岩在遭受溶蚀后其中方解石的原生结构被破坏,导致封存空间增大。相对而言,次生碳酸盐沉淀的产生会占据一部分原有空间,所以沉淀作用对孔隙、裂隙结构的影响在一定程度上与溶蚀作用相反,结果导致孔隙、裂隙被占据,封存空间会变小。综合考虑溶蚀/沉淀作用过程中的孔隙结构和化学成分变化特征后认为,在 scCO₂-水-页岩反应过程中,溶蚀作用要显著大于沉淀作用,页岩的封存空间在

反应后总体呈增大趋势,页岩的吸附能力也相应提高。然而,对于沉淀作用而言,其产生规律并不能通过微观形貌、孔隙结构参数等的变化进行验证,因而沉淀作用发生的动力学机制要更为复杂。溶蚀/沉淀作用的矿物学控制机制是接下来分析的重点。

2.3.3 溶蚀/沉淀作用的控制因素

分析矿物溶蚀和碳酸盐沉淀作用的控制因素(图 8),结果表明,页岩的 TOC 含量与孔体积呈现的相关性不显著[$R^2 = 0.01$,图 8(a)],说明 scCO₂-水-页岩反应过程并不能改变高成熟页岩中的大分子结构^[40],并对孔隙结构产生影响。结合现有认识,有机质对 scCO₂-水-页岩反应过程的影响机理相对复杂,后续仍需开展有机质参与的气-水-岩反应实验,进一步对孔隙结构演化的有机地球化学控因进行揭示。

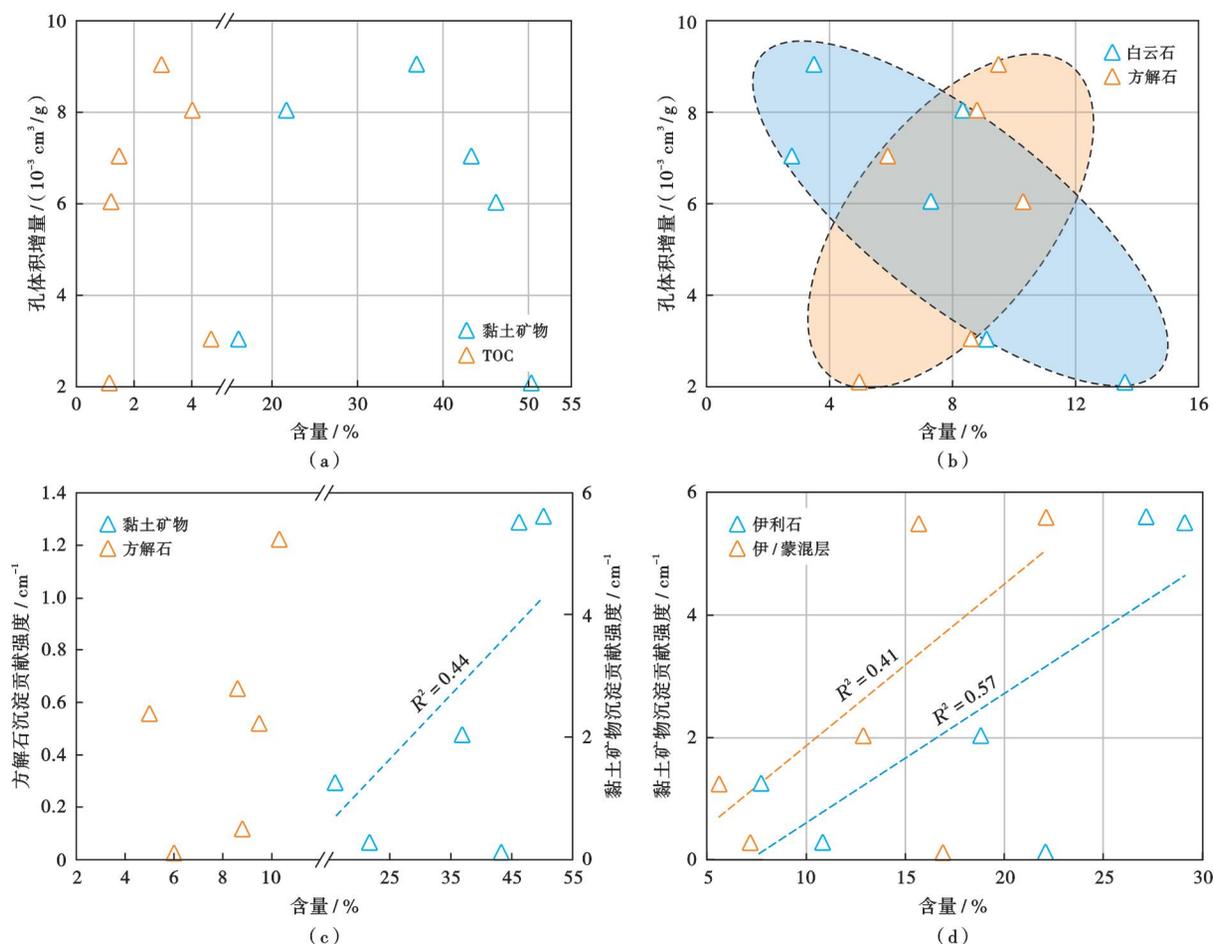


图 8 矿物溶蚀和碳酸盐沉淀作用的影响因素分析

Fig. 8 Influencing factor analyses of mineral corrosion and carbonate precipitation

页岩矿物成分与孔隙结构参数的相关性分析表明:黏土矿物与孔体积增量相关性较差[$R^2 = 0.01$,图 8(a)],这可能归因于黏土矿物的晶体结构在 scCO₂-水-页岩反应过程中相对稳定,因而溶蚀孔不发育;方解石含量与孔体积表现为正相关关系[图 8(b)],说

明在 scCO₂-水-页岩反应过程中方解石溶蚀生成的次生孔隙对孔隙空间有贡献;相比较而言,白云石与孔体积的增量呈负相关关系[图 8(b)],即样品中白云石含量越多次生孔隙越不发育,这一现象可能与白云石遇酸相对稳定的化学特性有关。

由于当前样品的沉淀作用主要受无机成因控制,因此,对于次生碳酸盐的发育规模,主要根据代表性矿物含量与特征峰面积变化量(ΔS)的相关关系进行分析。考虑到控制沉淀作用的金属离子主要为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,二者在龙马溪组页岩中的矿物载体主要包括方解石、白云石、长石和黏土矿物^[41],因此,有必要分类探讨各矿物成分对沉淀作用的影响。为了分别计算各矿物对沉淀作用的控制,通过定义方解石的沉淀贡献强度(I_c)和黏土矿物的沉淀贡献强度(I_m)分别计算对应矿物的沉淀贡献量。 I_c 和 I_m 越高说明该类矿物对沉淀作用的贡献越大:

$$I_c = \frac{\Delta S \cdot W_c}{W_c + W_d + W_f + W_m} \quad (3)$$

$$I_m = \frac{\Delta S \cdot W_m}{W_c + W_d + W_f + W_m} \quad (4)$$

分析显示:样品中的方解石含量与 I_c 的相关性并不显著 [$R^2 = 0.26$, 图 8(c)],说明页岩中方解石的溶蚀过程并不会导致大规模沉淀作用;黏土矿物含量与 I_m 的相关性较高 [$R^2 = 0.44$, 图 8(c)],表明黏土矿物在一定程度上可促进次生沉淀产生。进一步对主要黏土矿物含量与碳酸盐的特征峰强度进行相关性分析发现,伊/蒙混层和伊利石较多的样品,其沉淀作用强度往往更大[图 8(d)],这说明伊/蒙混层和伊利石含量较多的样品在 scCO_2 -水-页岩反应过程中可形成更多的次生碳酸盐。

综上所述,虽然方解石溶蚀作用遍及整个反应过程,但溶出的 Ca^{2+} 向次生碳酸盐转化的效率较低,因而方解石对沉淀作用的影响甚微。相比较而言,由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 存在于黏土矿物的层间域中,结合黏土矿物的晶体结构在 scCO_2 -水-页岩反应过程中的稳定性及其对次生碳酸盐发育的贡献,认为黏土矿物层间可交换离子的溶出可促进沉淀作用的发生,这一结论已由前期 scCO_2 -水-黏土矿物分子动力学模拟结果所证实^[39]。因此,对于黏土矿物含量较高的页岩气储层而言,黏土矿物层间离子的可交换性可在一定程度上提高储层的化学封存能力^[42]。

3 讨论

实验和量化分析结果表明, scCO_2 -水-页岩反应过程伴随着矿物溶蚀和碳酸盐沉淀作用。溶蚀作用会改变原生方解石、黏土矿物等组分的元素以离子形式迁移,从而改变页岩基质的矿物组成、孔隙和裂隙结构。沉淀作用会引起金属离子与碳酸根离子反应,生成碳酸盐,而持续的沉淀作用会改变页岩的矿物成分,导致原生孔隙和裂隙网络被占据。因此,当开展页岩气储

层的 CO_2 地质封存时,有必要结合温压条件、矿物成分、储集空间等特征对溶蚀/沉淀作用的影响机理进行长期评估。

3.1 scCO_2 -水-页岩反应中的溶蚀作用

大量的研究发现,在页岩 CO_2 地质封存过程中,温度、流体状态、矿物成分、封存空间等均可能对溶蚀过程产生影响。

对于区域地温场和压力场相对稳定的封存环境,储层的温度和压力基本恒定,因此注入量会对 CO_2 的供给产生影响,从而影响矿物的溶蚀进程。当 CO_2 注入量一定时,注入的 CO_2 随即与地层水反应生成碳酸,同时发生电离作用释放一定量的 H^+ ^[43-44],造成地层水的 pH 值降低,引起原本平衡的水-岩环境向新的平衡状态转变,从而促进矿物的溶蚀过程;当 CO_2 注入量充足时, CO_2 -矿物作用趋于正向溶蚀,充足的 CO_2 供给会延长化学平衡过程,导致更多的矿物被溶蚀。因此, CO_2 注入量主要通过影响化学平衡的方式控制矿物的溶蚀过程。对于含水饱和度相对较高的储层,提高注入量或流体的酸度在一定程度上可加剧矿物的溶蚀作用。

CO_2 注入状态也有可能对矿物的溶蚀量产生影响。目前,已有 scCO_2 注入玄武岩储层,以此开展矿化封存的工程案例,主要利用超临界流体的物理化学特性开展 CO_2 化学封存^[45]。由于 scCO_2 流体具有高扩散性、低黏稠度、低表面张力等特点^[46-47],注入 scCO_2 后,流体可进入更窄的孔隙和裂隙中,因此利用 scCO_2 流体进行封存工作可提高流体-固体的接触效率,从而在一定程度上促进矿物的溶蚀过程。

对于储层条件而言,页岩矿物成分的非均质性也会对溶蚀过程产生影响。方解石对碳酸的敏感性较强,是 scCO_2 -水-页岩反应在短期内发生溶蚀作用的主要对象。方解石溶蚀后会产生数百纳米至数十微米大小的次生孔隙和裂隙,孔隙多沿方解石的颗粒边界发育,形态包括蜂窝状和不规则状等。页岩中的方解石多形成于成岩作用期^[48],方解石的晶体结构主要为菱面体[图 9(a)、表 3], scCO_2 -水-页岩反应过程会导致方解石的 Ca-O 键分解,造成晶体结构发生改变,从而引起晶体内部的 Ca^{2+} 释放。铁白云石作为龙马溪组页岩中的另外一种碳酸盐矿物,相较于方解石而言,其在 CO_2 地质封存过程中具有较高的化学稳定性。黏土矿物的层结构包括 TO 型和 TOT 型,化学成分主要包括结构内部的 O、Si、Al(含量超过 70%)和结构外部的层间离子[图 9(b)、表 3],其中,层间离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 等)通过库仑力和范德华力分布在层间域内,其束缚程度较低且具有可交换性^[49]。前期实

验结果表明,虽然持续的 scCO₂-水-页岩反应会导致黏土矿物的层间离子释放,引起层间离子就近沉淀,但其晶体内部的 Si—O 键和 Al—O 键不会因离子交换和沉淀作用而被分解,这将使得 TO 型或 TOT 型层结构得以保留^[50],因此 scCO₂-水-页岩反应对黏土矿物晶体结构的影响相对有限。类似地,SEM-EDS 联测结果也显示,长石矿物的晶体结构在 scCO₂-水-

页岩反应后也保持相对稳定。这一结论与前人的研究成果存在差异,而主要原因则在于笔者在实验中采用了相对较低的温压条件(Yu 等^[51]实验的温压条件分别为 373 K 和 24 MPa;Lu 等^[52]实验的温压条件分别为 423~473 K 和 30 MPa),这会导致长石在实验期间未达到化学反应的活化能,因而长石的溶蚀现象并不发育。

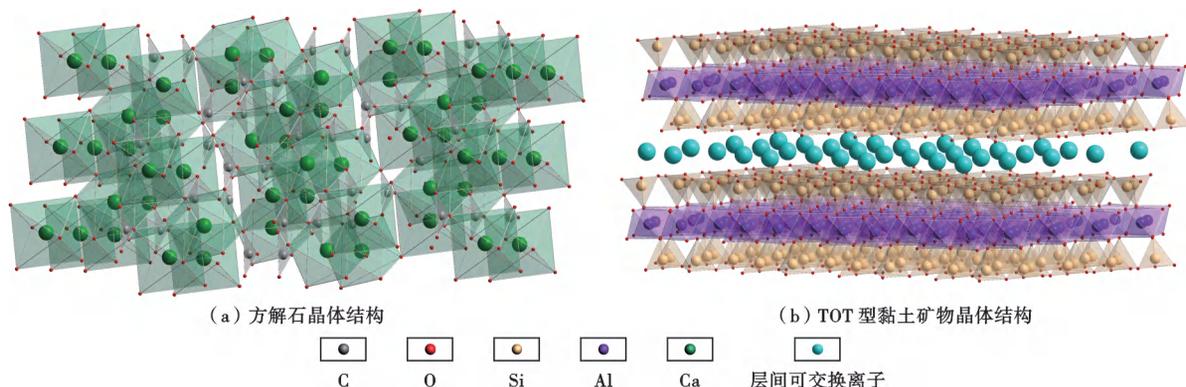


图 9 方解石和 TOT 型黏土矿物的晶体结构

Fig. 9 Crystal structures of calcite and TOT-type clay mineral

表 3 方解石与黏土矿物的晶体结构参数

Table 3 Crystal structure parameters of calcite and clay mineral

矿物	晶体形态	基本单元	化学键		晶系
			类型	键长/nm	
方解石	菱面体	CaO ₆ 八面体 CO ₃ 面	Ca—O	0. 239	三方晶系
			C—O	0. 129	
TOT 型黏土矿物	层片状	SiO ₄ 四面体	Si—O	0. 167	单斜晶系或 三斜晶系
		AlO ₆ 八面体	Al—O	0. 188	

除受多种矿物成分影响外,页岩复杂的孔隙和裂隙系统也可能对溶蚀效果产生影响。页岩气储层的纳米级孔隙和裂隙网络可以为 CO₂ 扩散、渗流和吸附过程提供重要的载体空间^[12-13]。孔隙和裂隙发育且联通性较好的页岩气储层,其封存空间往往也相对优越,而当注入 CO₂ 后,流体与页岩基质的接触效率也会更高。当储层温压恒定时,高效的流体-固体接触效率会促进化学反应的进行,从而引发更强烈的矿物溶蚀和离子溶出作用。因此,原生孔隙和裂隙网络是 CO₂ 地质封存过程中溶蚀作用发生的积极因素。此外,目前进行的 CO₂ 强化页岩气开采、协同 CO₂ 地质封存的工程实践主要针对压裂后的页岩气储层,由基质孔隙-天然裂缝-人造裂缝组成的孔隙和裂隙网络可大幅度提高 scCO₂ 流体与页岩的反应效率^[16,53-54]。因此,利用枯竭页岩气储层开展碳封存将有助于解决页岩在 CO₂ 地质封存中注入难度大、封存效果差等实际问题。

3.2 scCO₂-水-页岩反应中的沉淀作用

scCO₂-水-页岩反应过程中沉淀的形成机理复杂,温度、溶液的 pH 值、金属离子浓度等均可对次生碳酸盐沉淀产生影响。笔者主要从水介质条件和矿物类别方面对沉淀作用的控制因素进行分析。

当进行 CO₂ 地质封存时,目标储层在温压恒定的条件下,地层水的 pH 值可能是影响碳酸盐沉淀的主要因素。当地层水的 pH 值较低时,化学反应的平衡向溶解方向移动,矿物更容易遭受溶蚀,矿物内部的金属元素逐渐溶出至地层水中;持续的溶蚀过程会消耗溶液中的 H⁺,同时造成溶液中金属离子浓度升高,当存在饱和和环境时便会引发沉淀作用。目前,对于碳酸盐沉淀发生的 pH 环境已形成普遍认识,即碱性溶液(pH 值>7)是沉淀大量发生的水介质条件^[55]。然而,在 scCO₂-水-页岩反应体系中,沉淀作用的发育规律也存在特殊性。由于页岩气储层为一类物质成分和孔隙空间具有较强非均质性的岩石或岩石组合,矿物成分、孔隙和裂隙空间在岩石中分布不均匀将会对 CO₂ 地质封存过程中流体的分布和相互作用造成影响。例如,在一些连通性不好的部位,水中的离子成分可能与其他部位形成浓度差,即使在同一时期不同部位也会形成溶蚀/沉淀同时发生的局面。因此,尽管在实验过程中测定溶液的 pH 值约为 6,但这并不能如实反映原位的水-岩混合相环境,尤其是在 CO₂-矿物界面处,可能会形成局部过饱和,从而引起沉淀作用。

另外,近期的研究发现,碱性环境可能不是形成碳酸盐沉淀的必要条件,中性和弱酸性环境也可引发沉淀作用^[56],只不过沉淀物的规模相对较小。

相较于流体化学成分的影响,页岩的矿物成分主要影响着离子供给条件。在 scCO_2 -水-页岩反应过程中,方解石、黏土矿物和长石的地球化学响应不尽相同。图 10 展示了方解石在 scCO_2 -水-页岩反应过程中的溶蚀特征及分子级作用模式。 scCO_2 -水-页岩反应过程会导致方解石晶体结构内部的 Ca-O 键解离,并通过释放 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 引起晶体结构破坏^[39],因而,在方解石溶蚀作用

下,次生孔隙和裂隙相对发育[图 10(a)、图 10(b)]。此外,方解石溶蚀释放的 HCO_3^- 可与水中的 H^+ 进一步反应,最终生成 CO_2 ,逸散到大气中[图 10(c)]。因此,页岩中的方解石成分在 CO_2 地质封存过程主要扮演着被溶蚀者的角色,而溶蚀作用产生的孔隙和裂隙可为 CO_2 封存提供必要的储集空间。相对而言,方解石对 CO_2 矿化封存的贡献较弱。对于长石而言,因其晶体内部的化学键在 scCO_2 -水-页岩反应过程中保持相对稳定,短时间内晶体结构不易被碳酸破坏,因此页岩中的长石也不会对沉淀作用产生重要影响。

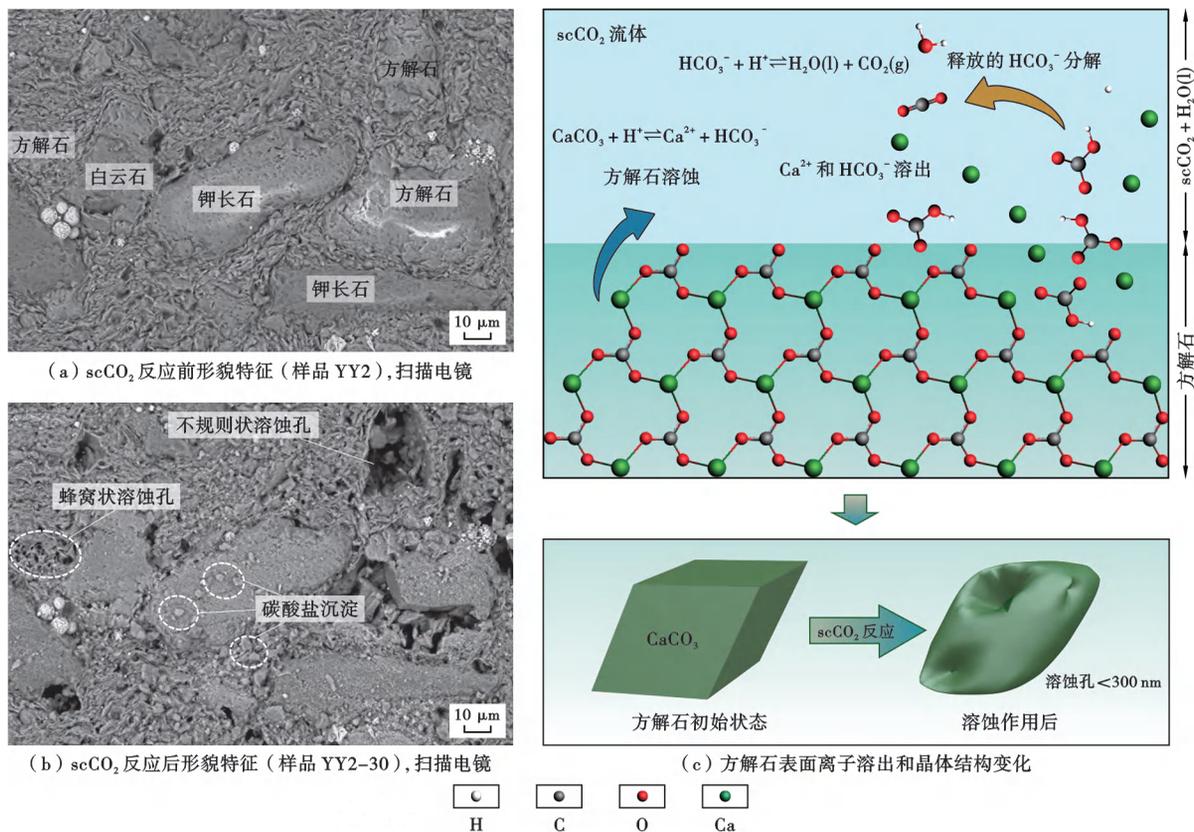


图 10 页岩 CO_2 封存中的方解石溶蚀特征及分子级作用机理

Fig. 10 Characteristics and molecular-level mechanisms of calcite dissolution during CO_2 sequestration in shale

黏土矿物在 scCO_2 -水-页岩反应过程中的影响以沉淀效应为主,黏土矿物层间存在的可交换离子会导致离子供给条件产生较大影响。结合前期对 scCO_2 -水-伊利石体系的分子动力学模拟和水热实验分析发现,伊利石层间的 K^+ 在反应过程中会发生大规模溶出[图 11(a)],溶液中的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度显著增加[图 11(b)],说明体系内的层间离子是主要溶出对象。持续的水岩作用过程会持续造成离子释放,并与溶液中的 CO_3^{2-} 反应,最终以碳酸盐沉淀的形式就近析出,造成伊利石表面被沉淀物所覆盖[图 11(c)、图 11(d)]。页岩由于矿物成分多样,在不同反应体系内产生的次生沉淀的规模可能有差异。注入的 scCO_2

会迅速溶于地层水或孔隙水中,溶液电离出部分 H^+ , H^+ 在矿物表面的扩散会引起矿物表面或晶层末端非桥氧质子化^[57],导致层间离子溶出,并与溶液中的 CO_3^{2-} 反应,生成碳酸盐[图 11(e)]。因此,黏土矿物可通过控制页岩的离子溶出能力对沉淀作用造成影响,持续的流体-固体作用会导致硅氧层的负电荷被中和,层间吸附态阳离子相继溶出^[58],从而形成较大规模的碳酸盐沉淀。此外,受层间离子迁移效应影响,沉淀作用也表现出一定的时空分异性:在靠近伊利石的层片处, H^+ 与层间离子的交换作用较强,层间离子释放量多,并在难溶碳酸盐的阴阳离子积大于溶度积时产生局部过饱和条件,引发强烈的沉淀作用;从层片区域向外,离子供

给逐渐减少,过饱和和区域受限,沉淀作用的强度减弱,最终在黏土矿物层片边缘处消失,形成规模较大的放射状沉淀物[图 11(d)]。scCO₂-水-页岩反应体系的对比分析结果认为,呈分散分布的碳酸盐沉淀主要受黏土矿物的

分布影响,在达到过饱和条件的区域呈狭小且分散状分布,生成的次生沉淀多呈分散状集合体形式出现在页岩表面[图 10(b)],因此,次生碳酸盐规模小、发育分散是 scCO₂-水-页岩体系中沉淀作用的主要特征。

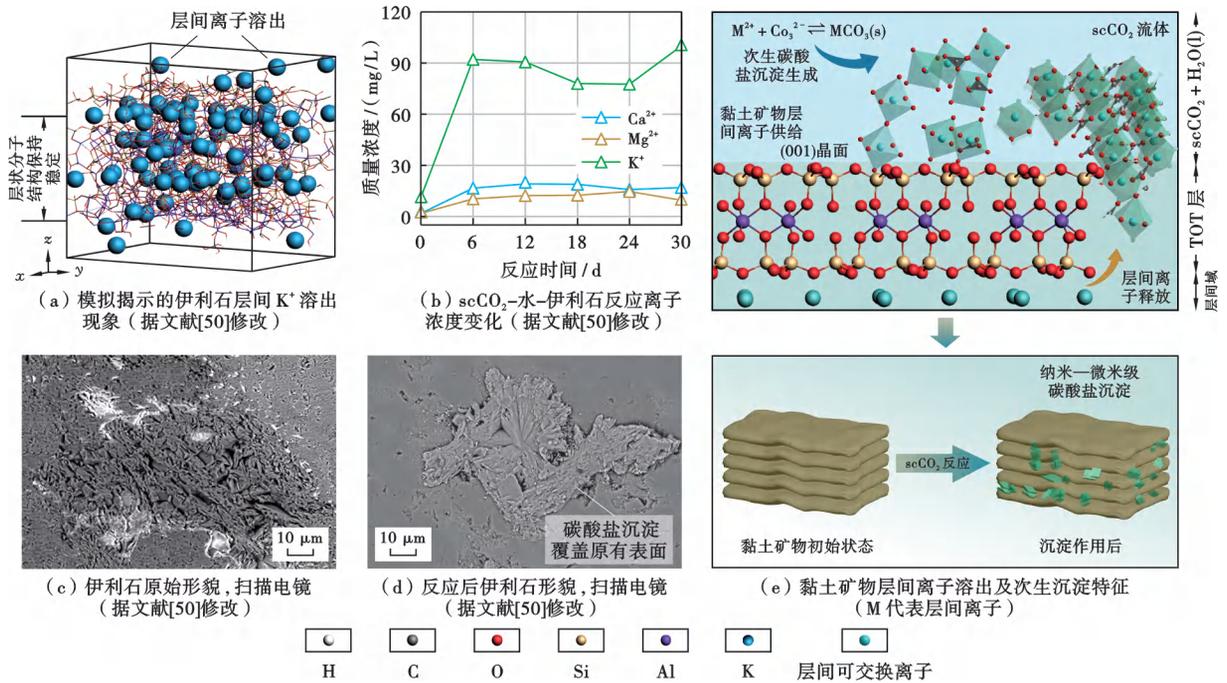


图 11 页岩 CO₂ 封存中代表性黏土矿物的层间离子溶出-沉淀特征及分子级作用机理
 Fig. 11 Interlayer cation leaching-precipitation characteristics and molecular-level mechanism of the representative clay mineral during CO₂ sequestration in shale

3.3 scCO₂-水-页岩反应中的矿物溶蚀/沉淀作用

综上所述,scCO₂-水-页岩反应总体上表现为以溶蚀作用为主、沉淀作用为辅的地球化学作用过程,矿物的溶蚀/沉淀作用是发生在流体-固体界面和结构内部的重要地球化学行为。

方解石在 scCO₂-水-页岩反应中主要表现为发生结构性变化的溶蚀作用:一方面,方解石结构被破坏,溶蚀孔发育,页岩封存空间正向演化;另一方面,由于方解石的溶蚀过程会释放出 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻,最终导致晶体内部的碳原子以 CO₂ 的方式释放到大气中^[59]。方解石的溶蚀增容作用要显著强于封存作用。

黏土矿物在 scCO₂-水-页岩反应中主要表现为发生非结构性变化的沉淀作用,黏土矿物含量、层间离子类型等均可对沉淀作用造成影响。作为层状硅酸盐矿物,TO 型和 TOT 型黏土矿物分别以高岭石、埃洛石和伊利石、伊/蒙混层、绿泥石为代表^[60]。TO 型黏土矿物基本不含层间离子,因而没有离子供给能力;TOT 型黏土矿物含有较多的层间可交换离子,当其所处的流体环境发生改变时可与外部介质发生物质交换,导致层间离子溶出^[57,61]。黏土矿物的这一特性可

为 CO₂ 的矿化过程提供一种离子来源:由非桥氧质子化引发的离子交换作用造成层间离子释放,这一作用打破了晶体结构内部与层间域的电荷平衡状态,导致层状分布的离子迅速扩散至流体中,最终与流体中的 CO₃²⁻ 形成热力学更稳定的碳酸盐。因此,黏土矿物的存在一定程度上加剧了反应过程中离子的溶出和沉淀作用,上述发现对于后期利用枯竭页岩气储层开展 CO₂ 地质封存工作有一定的指导意义。

4 结 论

(1) 短期(时长为 2 d)scCO₂-水-页岩反应过程主要表现为矿物溶蚀作用,主要溶蚀对象为方解石,反应后溶液中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 K⁺ 浓度升高,孔径在 3.4~4.5 nm 和 35.2~82.3 nm 的孔隙表现出微弱增大的趋势。

(2) 长期(时长为 30d)scCO₂-水-页岩反应伴有溶蚀作用和沉淀作用交替发生,溶液中的 Ca²⁺ 浓度显著增大,其次为 Mg²⁺ 和 K⁺。反应后,岩石中发育不规则状方解石溶蚀孔,孔径大小多为数十纳米至数十微米;沉淀物以 Ca 和 Mg 碳酸盐为主,其形态多呈菱面

体状,晶体大小约为数微米。

(3) 储层在长期 scCO_2 -水-页岩反应中的溶蚀作用主要为增容过程,总孔体积和比表面积增幅分别为 9.52%~58.33%和 5.50%~31.06%;沉淀作用主要为空间占据过程,与碳酸盐相关的红外能带的面积增加了 10.29%~22.85%。页岩封存空间主要受溶蚀作用控制,沉淀作用较弱。在溶蚀/沉淀作用下,页岩的封存空间总体表现为正向递增的演化趋势。

(4) 页岩的溶蚀/沉淀作用受不同矿物成分影响显著。溶蚀作用取决于方解石的分布条件,次生溶蚀孔的产生在一定程度上可改善页岩的封存空间;沉淀作用受黏土矿物的发育条件控制,这主要归因于黏土矿物层间可交换阳离子的溶出-沉淀行为。

(5) scCO_2 -水-页岩反应总体上表现为一类以溶蚀作用为主、沉淀作用为辅的地球化学过程。页岩中方解石组分的易溶蚀性在一定程度上可作为注 CO_2 改造页岩气储层的主要目标;黏土矿物层间域内存在的可交换离子可为 CO_2 的矿化封存提供潜在可能。

符号注释: ν_2 、 ν_3 、 ν_4 —碳酸盐矿物中 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动谱带特征峰、平面外弯曲振动谱带特征峰和平面内弯曲振动谱带特征峰, cm^{-1} ; θ —X 射线衍射角, ($^\circ$); A —红外吸收率; x —波数, cm^{-1} ; a_1 、 b_1 、 c_1 —常数; ΔS —特征峰的面积变化量,特征峰 ν_3 、 ν_2 和 ν_4 对应的面积变化量分别为 $\Delta S(\nu_3)$ 、 $\Delta S(\nu_2)$ 和 $\Delta S(\nu_4)$, cm^{-1} ; $\Delta S(\nu_3 + \nu_2 + \nu_4)$ —特征峰 ν_3 、 ν_2 和 ν_4 的面积变化量之和, cm^{-1} ; A_s — scCO_2 -水-页岩反应实验后样品的红外吸收率; A_0 —背景实验后样品的红外吸收率; I_c —方解石的沉淀贡献强度, cm^{-1} ; I_m —黏土矿物的沉淀贡献强度, cm^{-1} ; W_c 、 W_d 、 W_f 、 W_m —样品中方解石、白云石、长石和黏土矿物含量。

参 考 文 献

- [1] International Energy Agency. Global energy review: CO₂ emissions in 2021[R]. Paris: IEA, 2022.
- [2] 桑树勋,袁亮,刘世奇,等. 碳中和地质技术及其煤炭低碳化应用前瞻[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1430-1451.
SANG Shuxun, YUAN Liang, LIU Shiqi, et al. Geological technology for carbon neutrality and its application prospect for low carbon coal exploitation and utilization[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(4): 1430-1451.
- [3] 王猛,马如英,代旭光,等. 煤矿区碳排放的确认和低碳绿色发展途径研究[J]. 煤田地质与勘探, 2021, 49(5): 63-69.
WANG Meng, MA Ruying, DAI Xuguang, et al. Confirmation of carbon emissions in coal mining areas and research on low-carbon green development path[J]. Coal Geology & Exploration, 2021, 49(5): 63-69.
- [4] BACHU S, ADAMS J J. Sequestration of CO₂ in geological media

in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution[J]. Energy Conversion and management, 2003, 44(20): 3151-3175.

- [5] 张贤,杨晓亮,鲁玺,等. 中国二氧化碳捕集利用与封存年度报告(2023)[R]. 中国 21 世纪议程管理中心,全球碳捕集与封存研究院,清华大学, 2023. (2024-03-18). <https://file.vogel.com.cn/124/upload/resources/file/421008.pdf>.
ZHANG Xian, YANG Xiaoliang, LU Xi, et al. Annual report of China carbon capture, utilization and storage (2023)[R]. The Administrative Center for China's Agenda 21, the Global CCS Institute, Tsinghua University, 2023. (2024-03-18). <https://file.vogel.com.cn/124/upload/resources/file/421008.pdf>.
- [6] 唐书恒,马彩霞,叶建平,等. 注二氧化碳提高煤层甲烷采收率的实验模拟[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(5): 607-611.
TANG Shuheng, MA Caixia, YE Jianping, et al. A modeling experiment of enhancing coalbed methane recovery by carbon dioxide injection[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 35(5): 607-611.
- [7] 李小春,刘延锋,白冰,等. 中国深部咸水含水层 CO₂ 储存优先区域选择[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(5): 963-968.
LI Xiaochun, LIU Yanfeng, BAI Bing, et al. Ranking and screening of CO₂ saline aquifer storage zones in China[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(5): 963-968.
- [8] 刘延锋,李小春,方志明,等. 中国天然气田 CO₂ 储存容量初步评估[J]. 岩土力学, 2006, 27(12): 2277-2281.
LIU Yanfeng, LI Xiaochun, FANG Zhiming, et al. Preliminary estimation of CO₂ storage capacity in gas fields in China[J]. Rock and Soil Mechanics, 2006, 27(12): 2277-2281.
- [9] 张军建,常象春,吕大炜,等. 双碳目标下煤层发育区 CO₂ 地质封存研究与评价[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(增刊 1): 206-214.
ZHANG Junjian, CHANG Xiangchun, LYU Dawei, et al. Carbon dioxide geological storage system in coal seam development area under the premise of double carbon target[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(S1): 206-214.
- [10] BACHU S. Identification of oil reservoirs suitable for CO₂-EOR and CO₂ storage (CCUS) using reserves databases, with application to Alberta, Canada[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 44: 152-165.
- [11] 邹才能,董大忠,王社教,等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(6): 641-653.
ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Shejiao, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641-653.
- [12] FU Haijiao, YAN Detian, YAO Chenpeng, et al. Pore structure and multi-scale fractal characteristics of adsorbed pores in marine shale: a case study of the Lower Silurian Longmaxi shale in the Sichuan Basin, China[J]. Journal of Earth Science, 2022, 33(5): 1278-1290.
- [13] 朱炎铭,王阳,陈尚斌,等. 页岩储层孔隙结构多尺度定性-定量综合表征: 以上扬子海相龙马溪组为例[J]. 地学前缘, 2016, 23(1): 154-163.
ZHU Yanming, WANG Yang, CHEN Shangbin, et al. Qualitative-quantitative multiscale characterization of pore structures in shale reservoirs: a case study of Longmaxi Formation in the Upper Yangtze area[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(1): 154-163.

- [14] 王海柱,沈忠厚,李根生.超临界 CO₂ 开发页岩气技术[J].石油钻探技术,2011,39(3):30-35.
WANG Haizhu, SHEN Zhonghou, LI Gensheng. Feasibility analysis on shale gas exploitation with supercritical CO₂[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2011, 39(3): 30-35.
- [15] 代旭光,王猛,冯光俊,等.超临界 CO₂-水-页岩作用矿物溶蚀/沉淀特征及其对页岩吸附性的影响[J].煤炭学报,2023,48(7):2813-2826.
DAI Xuguang, WANG Meng, FENG Guangjun, et al. Mineralogical erosion and precipitation characteristics and their effects on adsorption property of shale during scCO₂-H₂O-shale interaction [J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2813-2826.
- [16] 徐永强,李紫晶,郭冀隆,等.页岩储层-超临界 CO₂-模拟压裂液相互作用实验研究及其环境意义[J].地学前缘,2018,25(4):245-254.
XU Yongqiang, LI Zijing, GUO Jilong, et al. Experimental study on the shale reservoir-supercritical CO₂-simulated fracturing fluid interaction and its environmental significance [J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(4): 245-254.
- [17] 王晓琦,翟增强,金旭,等.地层条件下页岩有机质孔隙内 CO₂ 与 CH₄ 竞争吸附的分子模拟[J].石油勘探与开发,2016,43(5):772-779.
WANG Xiaoqi, ZHAI Zengqiang, JIN Xu, et al. Molecular simulation of CO₂/CH₄ competitive adsorption in organic matter pores in shale under certain geological conditions [J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(5): 772-779.
- [18] DASGUPTA N, HO T A, REMPE S B, et al. Hydrophobic nanoconfinement enhances CO₂ conversion to H₂CO₃[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2023, 14(6): 1693-1701.
- [19] XU Tianfu, APPS J A, PRUESS K. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system [J]. Chemical Geology, 2005, 217(3/4): 295-318.
- [20] SANGUINITO S, GOODMAN A, TKACH M, et al. Quantifying dry supercritical CO₂-induced changes of the Utica Shale [J]. Fuel, 2018, 226: 54-64.
- [21] LIU Faye, LU Peng, GRIFFITH C, et al. CO₂-brine-caprock interaction: reactivity experiments on Eau Claire shale and a review of relevant literature [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 7: 153-167.
- [22] JIANG Yongdong, LUO Yahuang, LU Yiyu, et al. Effects of supercritical CO₂ treatment time, pressure, and temperature on microstructure of shale [J]. Energy, 2016, 97: 173-181.
- [23] GOODMAN A, SANGUINITO S, KUTCHKO B, et al. Shale pore alteration: potential implications for hydrocarbon extraction and CO₂ storage [J]. Fuel, 2020, 265: 116930.
- [24] ZHOU Junping, YANG Kang, ZHOU Lei, et al. Microstructure and mechanical properties alterations in shale treated via CO₂/CO₂-water exposure [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 196: 108088.
- [25] 卢义玉,周军平,鲜学福,等.超临界 CO₂ 强化页岩气开采及地质封存一体化研究进展与展望[J].天然气工业,2021,41(6):60-73.
LU Yiyu, ZHOU Junping, XIAN Xuefu, et al. Research progress and prospect of the integrated supercritical CO₂ enhanced shale gas recovery and geological sequestration [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(6): 60-73.
- [26] ALEMU B L, AAGAARD P, MUNZ I A, et al. Caprock interaction with CO₂: a laboratory study of reactivity of shale with supercritical CO₂ and brine [J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(12): 1975-1989.
- [27] NOORAIEPOUR M, FAZELI H, MIRI R, et al. Effect of CO₂ phase states and flow rate on salt precipitation in shale caprocks—a microfluidic study [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 6050-6060.
- [28] 王笑奇.长宁地区五峰—龙马溪组页岩气成藏过程及富集机制研究[D].徐州:中国矿业大学,2021.
WANG Xiaoqi. Study on shale gas accumulation process and enrichment mechanism of Wufeng-Longmaxi Formation in Changning area [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [29] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.沉积岩中总有机碳测定:GB/T 19145—2022[S].北京:中国标准出版社,2022.
State Administration of Market Regulation, National Standardization Administration. Determination for total organic carbon in sedimentary rock: GB/T 19145-2022 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [30] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.纳米级长度的扫描电镜测量方法通则:GB/T 20307—2006[S].北京:中国标准出版社,2007.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, National Standardization Administration of the People's Republic of China. General rules for nanometer-scale length measurement by SEM: GB/T 20307-2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [31] 国家能源局.沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线衍射分析方法:SY/T 5163—2010[S].北京:石油工业出版社,2010.
National Energy Administration. Analysis method for clay minerals and ordinary non-clay minerals in sedimentary rocks by the X-ray diffraction: SY/T 5163-2010 [S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2010.
- [32] 国家标准局.金属材料定量相分析——X 射线衍射 K 值法:GB/T 5225—1985[S].北京:中国标准出版社,1986.
National Bureau of Standards. Metal materials—Quantitative phase analysis—“Value K” method of X-ray diffraction: GB/T 5225-1985 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1986.
- [33] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.红外光谱定量分析技术通则:GB/T 32198—2015[S].北京:中国标准出版社,2016.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, National Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard practice for general techniques of infrared quantitative analysis: GB/T 32198-2015 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [34] ROUQUEROL J, AVNIR D, FAIRBRIDGE C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids (technical report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(8): 1739-1758.
- [35] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.化学试剂 电感耦合等离子体质谱分析方法通则:GB/T 39486—2020[S].北京:中国标准出版社,2020.
State Administration of Market Regulation, National Standardization Administration. Chemical reagent—General rules for inductively coupled plasma mass spectrometry: GB/T 39486-2020 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2020.

- [36] POKROVSKY O S, MIELCZARSKI J A, BARRES O, et al. Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation[J]. *Langmuir*, 2000, 16(6): 2677-2688.
- [37] LAHANN R, MASTALERZ M, RUPP J A, et al. Influence of CO₂ on New Albany shale composition and pore structure[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 108: 2-9.
- [38] ROONIZI E K. A new algorithm for fitting a Gaussian function riding on the polynomial background[J]. *IEEE Signal Processing Letters*, 2013, 20(11): 1062-1065.
- [39] DAI Xuguang, WEI Chongtao, WANG Meng, et al. Interaction mechanism of supercritical CO₂ with shales and a new quantitative storage capacity evaluation method[J]. *Energy*, 2023, 264: 126424.
- [40] WANG Xiaoqi, ZHU Yanming, LIU Yu, et al. Molecular structure of kerogen in the longmaxi shale: insights from solid state NMR, FT-IR, XRD and HRTEM[J]. *Acta Geologica Sinica: English Edition*, 2019, 93(4): 1015-1024.
- [41] YANG Xiangrong, YAN Detian, WEI Xiaosong, et al. Different formation mechanism of quartz in siliceous and argillaceous shales: a case study of Longmaxi Formation in South China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 94: 80-94.
- [42] BIBI I, ICENHOWER J, NIAZI N K, et al. Clay minerals, structure, chemistry, and significance in contaminated environments and geological CO₂ sequestration[M]//PRASAD M N V, SHIH K. *Environmental materials and waste*. Amsterdam: Elsevier, 2016: 543-567.
- [43] 天津大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 61-67.
Inorganic Chemistry Teaching and Research Office of Tianjin University. *Inorganic chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010: 61-67.
- [44] 魏兵, 尚晋, 蒲万芬, 等. 碳酸水-原油体系中 CO₂ 分子的扩散行为[J]. *石油学报*, 2021, 42(1): 64-72.
WEI Bing, SHANG Jin, PU Wanfen, et al. Diffusion of CO₂ molecules in the carbonated water-crude oil system[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(1): 64-72.
- [45] SNÆBJÖRNSDÓTTIR S Ó, SIGFÚSSON B, MARIENI C, et al. Carbon dioxide storage through mineral carbonation[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2020, 1(2): 90-102.
- [46] GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG Ö, TEMELLI F. Correlating the solubility behavior of minor lipid components in supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 31(3): 235-253.
- [47] 王海柱, 李根生, 郑永, 等. 超临界 CO₂ 压裂技术现状与展望[J]. *石油学报*, 2020, 41(1): 116-126.
WANG Haizhu, LI Gensheng, ZHENG Yong, et al. Research status and prospects of supercritical CO₂ fracturing technology[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2020, 41(1): 116-126.
- [48] 于炳松, 李娟, 曾秋楠, 等. 富有机质页岩沉积环境与成岩作用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2016: 153-188.
YU Bingsong, LI Juan, ZENG Qiunan, et al. *Sedimentary environment and diagenesis of organic-rich shale*[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2016: 153-188.
- [49] 田健. 硅酸盐晶体化学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2010: 194-199.
TIAN Jian. *Crystal chemistry of silicate*[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2010: 194-199.
- [50] DAI Xuguang, WEI Chongtao, WANG Meng, et al. Understanding CO₂ mineralization and associated storage space changes in illite using molecular dynamics simulation and experiments[J]. *Energy*, 2023, 283: 128467.
- [51] YU Zhichao, LIU Li, Yang Siyu, et al. An experimental study of CO₂-brine-rock interaction at in situ pressure-temperature reservoir conditions[J]. *Chemical Geology*, 2012, 326-327: 88-101.
- [52] LU Peng, FU Qi, SEYFRIED JR W E, et al. Coupled alkali feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems-2: new experiments with supercritical CO₂ and implications for carbon sequestration[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 30: 75-90.
- [53] 李宁, 金之钧, 张士诚, 等. 水/超临界二氧化碳作用下的页岩微观力学特性[J]. *石油勘探与开发*, 2023, 50(4): 872-882.
LI Ning, JIN Zhijun, ZHANG Shicheng, et al. Micro-mechanical properties of shale due to water/supercritical carbon dioxide-rock interaction[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2023, 50(4): 872-882.
- [54] 刘世奇, 皇凡生, 杜瑞斌, 等. CO₂ 地质封存与利用示范工程进展及典型案例分析[J]. *煤田地质与勘探*, 2023, 51(2): 158-174.
LIU Shiqi, HUANG Fansheng, DU Ruibin, et al. Progress and typical case analysis of demonstration projects of the geological sequestration and utilization of CO₂[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(2): 158-174.
- [55] GAT D, RONEN Z, TSESARSKY M. Long-term sustainability of microbial-induced CaCO₃ precipitation in aqueous media[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 524-531.
- [56] MADHAV D, BUFFEL B, DESPLENTERE F, et al. Bio-inspired mineralization of CO₂ into CaCO₃: single-step carbon capture and utilization with controlled crystallization[J]. *Fuel*, 2023, 345: 128157.
- [57] MURALEEDHARAN M G, HERZ-THYHSEN R, DEWEY J C, et al. Understanding the chemistry of cation leaching in illite/water interfacial system using reactive molecular dynamics simulations and hydrothermal experiments[J]. *Acta Materialia*, 2020, 186: 564-574.
- [58] 李虹瓌, 李玉香, 易发成. 处理后的粘土矿物的阳离子交换容量[J]. *原子能科学技术*, 2007, 41(4): 420-424.
LI Hongying, LI Yuxiang, YI Facheng. Cation exchange capacity of treated clay mineral[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2007, 41(4): 420-424.
- [59] STIRLING A, PÁPAI I. H₂CO₃ forms via HCO₃⁻ in water[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(50): 16854-16859.
- [60] ISMADJI S, SOETAREDO F E, AYUCITRA A. Natural clay minerals as environmental cleaning agents[M]//ISMADJI S, SOETAREDO F E, AYUCITRA A. *Clay materials for environmental remediation*. Cham: Springer, 2015: 5-37.
- [61] MUKHERJEE S. *The science of clays*[M]. Dordrecht: Springer, 2013: 33-44.

(收稿日期 2024-04-25 改回日期 2024-08-12 编辑 雷永良)