

玄武岩 CO₂ 矿化反应效率与封存潜力评价

包琦^{1,2}, 赵文韬^{1,3}, 王春凯², 刘琦², 张敏², 荆铁亚^{1,3}, 叶航², 袁浩伟^{1,3}, 吴胜坤², 周娟^{1,3}

(1. 中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司, 北京 102209; 2. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249;
3. 高效灵活煤电及碳捕集利用封存全国重点实验室, 北京 102209)

摘要:玄武岩矿化封存技术是 CO₂ 地质封存领域的重要方法, 是实现安全固碳最具潜力的技术之一, 可作为大规模 CO₂ 减排的重要组成。采集了海南洋浦、海口及福建漳州地区的天然玄武岩样品, 采用高温高压矿化反应实验, 探究了不同温度和反应时间对玄武岩矿化反应效率的影响, 并利用 XRD、XRF、ICP、SEM-EDS 和 CT-scan 等表征技术对矿化反应前后岩石及溶液样品进行分析。实验结果表明, 玄武岩矿化反应效率随温度升高和反应时间延长而增大, 反应过程遵循典型的溶解-沉淀机制。其中, 海南地区样品的矿化效果更为显著, 适合开展大规模矿化封存实践。此外, 基于室内矿化实验数据, 构建了更加合理的封存潜力评估公式, 并以海南地区为例进行了封存潜力评估, 结果显示海南地区玄武岩具有较大的碳封存潜力, 该潜力评价方法具有较高可信度与适用性。本研究为玄武岩矿化封存项目的开展提供了重要理论依据, 以期推进“双碳”目标下的 CO₂ 矿化封存技术的发展。

关键词: CCUS; 玄武岩; 矿化封存; 矿化反应效率; 潜力评价

中图分类号: X701 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-4772(2024)10-0111-10

Enhanced CO₂ mineralization reaction efficiency and evaluation of storage potential in basalt geology

BAO Qi^{1,2}, ZHAO Wentao^{1,3}, WANG Chunkai², LIU Qi², TONG Michelle², JING Tiewa^{1,3}, YE Hang²,
YUAN Haowei^{1,3}, WU Shengkun², ZHOU Juan^{1,3}

(1. China Huaneng Clean Energy Research Institute, Beijing 102209, China; 2. Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China; 3. National Key Laboratory of High-Efficiency Flexible Coal Power Generation and Carbon Capture Utilization and Storage, Beijing 102209, China)

Abstract: Basalt mineralization storage technology is an important method in the field of CO₂ geological storage, and it is one of the most promising technologies to achieve safe carbon sequestration, which can be used as an important component of large-scale CO₂ emission reduction. In this study, natural basalt samples from Yangpu, Haikou and Zhangzhou in Hainan Province were collected, and the effects of different temperatures and reaction times on the reaction efficiency of basalt mineralization were explored by high-temperature and high-pressure mineralization reaction experiments, and the rock and solution samples before and after the mineralization reaction were analyzed by characterization techniques such as XRD, XRF, ICP, SEM-EDS and CT-scan. The experimental results show that the reaction efficiency of basalt mineralization increases with the increase of temperature and the extension of reaction time, and the reaction process follows a typical dissolution-precipitation mechanism. Among them, the mineralization effect of the samples in Hainan is more significant, which is suitable for large-scale mineralization and storage practice. In addition, based on the experimental data of indoor mineralization, a more reasonable formula for assessing the storage potential is constructed, and the storage potential is evaluated by taking Hainan as an example, and the results show that the basalt in Hainan has a large carbon sequestration potential, and the potential evaluation method has high credibility and applicability. This study provides an important theoretical basis for the development of basalt mineralization storage projects, in order to promote the development of CO₂ mineralization storage technology.

收稿日期: 2024-10-10; 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CCUS24070301

基金项目: 华能清能院研究与开发基金资助项目(QNYJJ22-21); 内蒙古自治区科技重大专项资助项目(2021ZD0020); 北京市自然科学基金资助项目(IS23043)

作者简介: 包琦(1999—), 男, 辽宁阜新, 硕士研究生。E-mail: 1205901221@qq.com

通讯作者: 赵文韬(1991—), 男, 四川简阳人, 高级工程师, 博士。E-mail: wt_zhao@qny.chng.com.cn

引用格式: 包琦, 赵文韬, 王春凯, 等. 玄武岩 CO₂ 矿化反应效率与封存潜力评价 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(10): 111-120.

BAO Qi, ZHAO Wentao, WANG Chunkai, et al. Enhanced CO₂ mineralization reaction efficiency and evaluation of storage potential in basalt geology [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(10): 111-120.

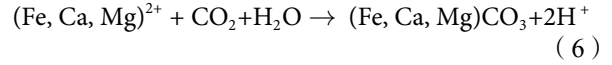
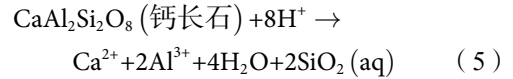
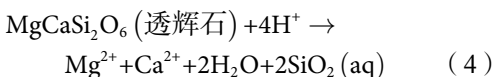
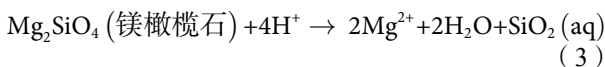
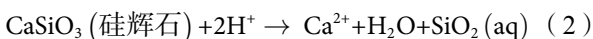
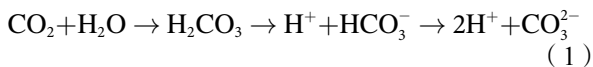


Key words: CCUS; Basalt; mineralization storage; mineralization reaction efficiency; potential evaluation

0 引言

化石燃料燃烧与其他工业生产活动的增加导致大气 CO₂ 浓度迅速升高,由此产生的气候变化可导致极端天气频发、海平面上升、生态系统失衡等一系列环境问题。为此,以 CO₂ 捕集、利用与封存 (CCUS) 为首的碳减排技术近年来颇受关注。CCUS 技术是降低能源电力产业伴生碳排放、致力于满足国际国内碳减排需求的兜底技术^[1-2]。CO₂ 封存技术则是 CCUS 技术体系不可或缺的一环,封存地质体根据特征主要划分为陆上咸水层封存、海底咸水层封存、枯竭油气藏封存、深部不可开采煤层封存等方式^[3]。深部咸水层以及枯竭油气藏中封存机制主要包括以构造封存、残余气封存为主的物理封存及以溶解封存、矿化封存为主的地球化学封存,深部不可开采煤层中 CO₂ 封存机制则主要是由煤层地质体的吸附作用所引起的^[4]。

然而,上述不同地质体沉积地层富含复杂矿物成分,CO₂ 封存注入后的溶解机制作用缓慢,矿化封存机制因缺少可释放固碳金属阳离子的矿物组分受到制约,难以形成稳定的碳酸盐次生矿物而得以安全有效封存^[4]。而玄武岩 CO₂ 矿化封存技术则是近年来国际上新提出的一种碳封存技术,即将 CO₂ 直接注入富含 Ca、Mg 的基性玄武岩地层中,通过改变活性岩层表面积、反应温度、环境酸碱度 (pH) 以及 CO₂ 分压等,加速自然矿化的进程,生成更为稳定的碳酸盐,实现 CO₂ 永久性、大规模封存^[5-6]。CO₂ 注入玄武岩地层后,玄武岩中的钙镁铁基硅酸盐矿物 (硅灰石、镁橄榄石、透辉石、钙长石) 与 CO₂ 溶解产生的 H⁺ 反应释放出 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Fe²⁺ 等二价金属阳离子,进而与地层水中的 CO₃²⁻ 与 HCO₃⁻ 发生沉淀反应生成碳酸盐沉淀矿物,如方解石 (CaCO₃)、菱镁矿 (MgCO₃)、白云石 (MgCa(CO₃)₂) 和菱铁矿 (FeCO₃) 等 (式 (1) ~ (6))^[7]。玄武岩储层作为对常规 CO₂ 封存地质体的一种补充,具有封存潜力大、成本低、安全性高等优势,有望实现 CO₂ 的安全永久封存^[8]。



迄今为止,玄武岩 CO₂ 矿化封存技术应用最成功的案例是冰岛 CarbFix 试点项目。该项目位于冰岛西南部 Hellisheiði 地热发电厂,是世界上现有的规模最大的玄武岩矿化封存项目,10 a 间累计封存了 10 万 t CO₂,目前仍在平稳运行^[9-11]。基于 CarbFix 项目成功的基础上,美国华盛顿开展了 Wallula 先导试验,将 CO₂ 注入华盛顿州瓦卢拉附近的大陆溢流玄武岩进行矿化封存。该项目的 CO₂ 注入工作在 3 周完成,近 1 000 t CO₂ 在 2 a 内成功实现矿化封存^[12-13]。另外,美国卡斯卡迪 (Cascadia) 盆地碳封存保障设施企业计划 (CarbonSAFE) 项目^[14],计划在 20 a 内捕集 5 000 万 t CO₂,并将其注入距太平洋海岸 322 km 的近海玄武岩层中进行安全永久性矿化封存。我国广东省雷州半岛地区分布较大面积的玄武岩储藏资源,目前正在筹备开展先导试验示范项目^[15]。

玄武岩 CO₂ 矿化封存技术的难点和研究热点是如何有效提高矿化反应效率。目前针对玄武岩封存 CO₂ 矿化反应效率的表征研究较少,故需要对以温度为主的关键影响因素做系统研究与分析。笔者基于前人对玄武岩矿化封存潜力的研究基础,利用东南沿海地区的天然玄武岩样品采用物理模拟室内实验深入研究 CO₂ 原位矿化封存机理和人工干预加速矿化反应效率的主要因素 (温度、反应时间等),并依托研究结果提供适合该地区的碳封存潜力评价方法,优选潜在的封存试验场所,以期开展实际玄武岩 CO₂ 封存工程提供理论依据和可行技术路径。

1 材料与方法

1.1 实验材料

我国东南沿海地区分布大量的基性玄武岩,与东部地区燃煤电厂伴生的 CO₂ 排放源形成较好的源汇匹配关系,具备开展封存示范中试项目的良好条件,因此本研究将海南洋浦、海口和福建漳州地区作为目标采样地区,采用室内物理模拟方法探究在所选地区开展实际玄武岩矿化封存工程的可能性。图 1 所示实验样品为洋浦、海口和漳州地区野外玄武岩露头样品经气冷线切割处理后的规格为 φ25 mm×25 mm 的柱状岩心样品。



图 1 玄武岩实验样品制样

Fig. 1 Preparation of basalt experimental samples

在开展室内矿化实验前采用 X 射线衍射仪 (XRD) 进行采样岩石的矿物组成分析, 对 XRD 图谱进行定性分析确定岩石矿物组成成分, 判断其是否为玄武岩以及是否具备玄武岩中橄榄石、钙长石等重要矿物组分, 为实验岩石材料提供基础物相信息。同时采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 确定待测岩石样品元素的种类及含量, 为 XRD 矿物组成分析提供更为准确的元素定量分析。

采样玄武岩样品主要由硅灰石 (CaSiO₃)、镁橄榄石 (Mg₂SiO₄)、钙长石 (CaAl₂Si₂O₈)、磁铁矿 (Fe₃O₄) 等构成, 这些矿物成分表明它们具有良好的化学稳定性和较高的反应活性且富含可以参与碳酸盐沉淀反应的钙、镁、铁金属阳离子 (表 1), 适合于 CO₂ 的矿化封存。XRF 分析结果 (表 2) 显示样品富含钙、镁、铁等对 CO₂ 矿化反应至关重要的金属元素, 这些元素不仅是 CO₂ 矿化作用不可或缺的反应基质, 它们在玄武岩基质中与 CO₂ 的交互转化中扮演着核心角色, 促进形成稳定的钙、镁、铁基碳酸盐矿物。

表 1 实验样品矿物组成质量分数

Table 1 Mass fraction of mineral composition of experimental samples %

样品	方解石 CaCO ₃	钙长石 CaAl ₂ Si ₂ O ₈	硫化亚 铁FeS	磁铁矿 Fe ₃ O ₄	菱铁矿 FeCO ₃	镁橄榄石 Mg ₂ SiO ₄	硅灰石 CaSiO ₃
漳州玄武岩	9.4	58.7	10.6	7.8	—	13.5	—
洋浦玄武岩	3.5	58.3	5.1	5.1	0.9	20.8	6.3
海口玄武岩	3.2	64.2	4.9	3.1	1.6	16.9	6.1

1.2 实验装置

高温高压矿化封存反应釜能够在室内物理模拟盖层、储层岩石 (岩心与岩石粉末) 在 CO₂ 封存过程中矿化反应, 图 2 为矿化反应装置示意, 为北京

表 2 实验样品元素组成质量分数

Table 2 Elemental composition mass fraction of experimental samples %

样品	Si	Al	Ca	Mg	Fe	Na	K
漳州玄武岩	38.30	14.12	10.40	3.50	19.74	4.70	4.53
洋浦玄武岩	38.80	13.54	13.42	3.74	19.80	4.00	2.46
海口玄武岩	38.29	14.14	13.96	4.10	22.54	2.88	0.94

瑞莱博科技有限公司自行设计研发制作的矿化反应装置, 主要由控温系统、加压系统与 6 个反应釜体本身组成。控温系统由釜体底端加热装置和温度采集装置构成, 可显示加热套温度以及釜内实际温度, T1~T6 为釜体的 6 个温度传感器, 传感器类型为 PT100 温度传感器, 加热功率 800 W, 控温精度为 ±0.2 °C, 反应釜耐温最高 150 °C。加压系统由无油高效空气压缩机和气体增压泵构成, 耐压 25 MPa。釜体容积为 130 mL, 是玄武岩-水-CO₂ 三相相互之间发生反应的共存场所。高温高压矿化封存反应釜反应设备彼此独立, 可以同时进行不同温度与时间条件下的玄武岩矿化反应实验, 设备加热、加压操作简单, 气密稳定性好, 可以保证不同组高温高压矿化反应的安全进行, 有效提高实验效率。

1.3 实验方法

1.3.1 模拟地层水配置

通过参考取样地区水质离子质量浓度 (总矿化度 29.543 g/L、Na⁺: 3.035 g/L、Ca²⁺: 2.043 g/L、Mg²⁺: 0.691 8 g/L、K⁺: 0.200 2 g/L) 使用电子天平分别称取 0.325 g NaHCO₃、2.219 g Na₂SO₄、5.669 g CaCl₂、5.85 g MgCl₂ · 6H₂O、8.209 g NaCl、0.384 g KCl, 于小烧杯中加去离子水溶解后, 混于 1 L 容量瓶用去离子水定容。用作后续实验的模拟地层水。配置模拟地层水所需药品见表 3。

1.3.2 高温高压矿化反应实验

将玄武岩 φ25 mm×25 mm 柱状岩心称重后放置于 130 mL 矿化反应釜体中, 添加 80 mL 模拟地层水将岩石样品浸没; 釜体密封后通入高纯 CO₂, 通过空气压缩机加压后稳定压力, 并按照实验所设置的温度条件进行反应; 反应结束后, 待反应釜冷却, 使得反应釜内温度为室温时打开, 取出反应后的岩石样品和反应液; 岩心样品取出后烘干并称重。反应液取出后作相应离子质量浓度分析。

试验方案各组所定压力参考实际原位封存地层压力, 固定其为 10 MPa, 所定 pH 参考实际地层水以及广泛基性玄武岩地层 pH^[9], 固定其 pH=9。采用单因素实验方法探究 3 个地区 (洋浦、漳州、海

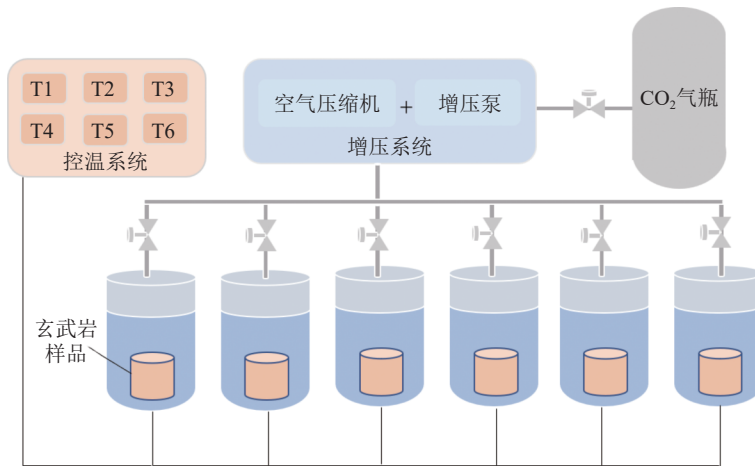


图2 矿化反应装置示意

Fig. 2 Schematic diagram of the mineralization reaction device

表3 实验材料

Table 3 Experimental materials

药品	纯度	厂商
高纯CO ₂ 气体	>99.99%	北京海普气体有限公司
无水氯化钙	分析纯	北京百灵威科技有限公司
六水合氯化镁: MgCl ₂ · 6H ₂ O	分析纯	北京百灵威科技有限公司
氯化钠: NaCl	分析纯	北京百灵威科技有限公司
碳酸氢钠: NaHCO ₃	分析纯	北京百灵威科技有限公司
硫酸钠: Na ₂ SO ₄	分析纯	北京百灵威科技有限公司
玄武岩岩心制样		中国石油大学(北京)
去离子水		中国石油大学(北京)

表4 实验测试仪器

Table 4 Experimental test instruments

测试仪器	测试项	型号
高温高压地质封存静态反应釜	矿化反应实验	北京瑞莱博科技自主研发
X射线衍射仪(XRD)	岩石矿物组分	德国布鲁克 D8 Advance
X射线荧光光谱仪(XRF)	岩石元素组成	荷兰帕纳科 Zetium
电子天平(0.001 g)	样品质量变化	上海天平JA3003
扫描电子显微镜(SEM)	样品表面形貌	蔡司 Gemini Sigma 360
能谱分析仪(EDS)	表面元素分布	xplore 30
X射线CT扫描	样品三维图像	布鲁克SkyScan2211
电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)	反应液中金属阳离子浓度	Thermo ICP7000

口) 采样玄武岩矿化反应实验中温度(50、70、90 ℃)以及反应时间(3、7、14、28 d)对矿化反应效率的影响(表4)。矿化反应效率是指封存期限内单位体积岩石的固碳量,实验岩心样品规格处理为 $\phi 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$,可由矿化反应前后岩心质量变化计算CO₂矿化反应效率为

$$\eta = \varepsilon(m_1 - m_0) / V_0 \quad (7)$$

式中, η 为玄武岩矿化反应效率,kg/m³; ε 为CO₂转化为碳酸盐沉淀的矿化反应参数,取0.1(由实验矿化离子浓度变化及文献调研共同确定)^[8,16-18]; m_1 为矿化反应后岩石与沉淀固体总质量; m_0 为反应前玄武岩的质量; V_0 为玄武岩样品的体积。

1.3.3 样品表征

实验与表征分析所需测试仪器见表4,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)可以表征水岩反应溶液中Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺阳离子浓度变化。采用全岩心三维CT系统开展岩石CT扫描,扫描电压130 kV,电流130 μA ,分辨率15 μm ,提

供岩心内部复杂结构的数字化三维表征图像,利用岩心基体与碳酸盐密度差异性分析岩心次生矿物生成情况。此外SEM结合EDS测试技术可以呈现出高分辨率的表面图像和准确的化学成分信息,故采用该方法开展矿化反应后岩心表面形貌与矿物成分分析。

2 结果与讨论

2.1 温度对矿化反应效率的影响

图3为温度对不同地区玄武岩柱状岩心样品在7 d内矿化反应效率的影响,可知在室内短期快速矿化实验中,升高温度能够有效提高玄武岩矿化反应效率。这可能是因为一方面升高温度可以加速钙长石与镁橄榄石中钙镁离子溶解动力学过程,增加钙镁离子含量;另一方面,根据反应动力学的阿伦尼乌斯方程定律,提高温度,能够加快矿化反应的速率,从而提高矿化反应效率^[16-17]。但考虑区域级玄

武岩 CO₂ 矿化封存的实际情况 (储层条件、实施成本等), 选择 70 °C 作为后续室内实验的矿化反应温度。

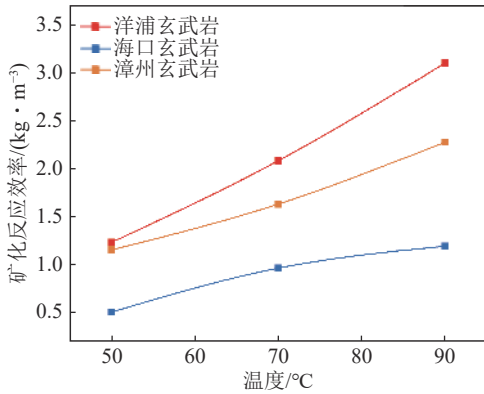
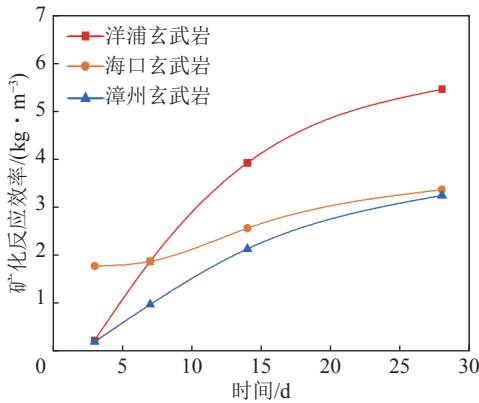


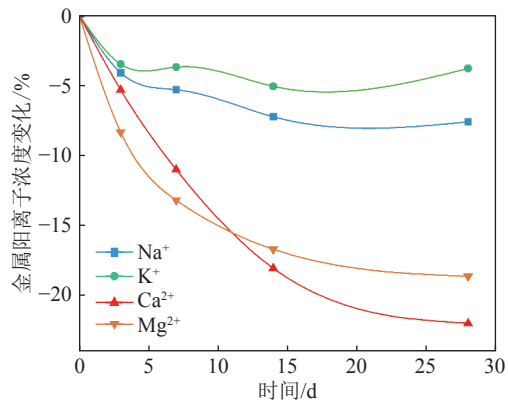
图 3 温度对玄武岩柱状岩心质量变化的影响 (pH=9, 时间 $t=7$ d)

Fig. 3 Effect of temperature on the quality change of basalt cores (pH=9, $t=7$ d)

通过对比不同地区玄武岩在矿化反应情况, 在温度为 50、70、90 °C 时洋浦、海口地区矿化增重情况均优于漳州玄武岩。且在较高温度条件下差异



(a) 不同反应时间内玄武岩矿化反应效率变化



(b) 洋浦玄武岩反应前后 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 离子浓度变化

图 4 不同反应时间对矿化反应的影响 (pH=9, 温度 $T=70$ °C)

Fig. 4 Effect of different reaction times on mineralization reaction (pH=9, $T=70$ °C)

由图 4 (b) 可以看出矿化反应前后钙镁离子浓度均有明显的下降, 这可能是因为实验样品主要富含镁橄榄石与钙长石, 且因钙长石中铝元素为两性金属, 其在碱性条件下与 OH⁻ 形成络合物, 因此钙长石的溶解速率较强, 此时碳酸沉淀作用以碳酸钙成矿作用为主导^[8]。玄武岩溶解出的钙镁离子与地层水本身所含的钙镁离子共同参与碳酸盐沉淀作用, 造成反应前后钙镁离子浓度降低, 实际溶出的钙镁离子可能更多。此外地层水溶液中的钠钾离子在反应初期被嵌入到钙镁离子中以共沉淀的形式被消耗^[19], 而后钠钾离子微量增加可能由于玄武岩溶

明显, 这可能是由洋浦玄武岩样富含较高钙元素含量的钙长石和硅灰石以及较高镁元素含量的镁橄榄石等岩石矿物组分决定的。基于漳州、洋浦、海口 3 个地区样品的矿化实验结果, 优选洋浦、海口玄武岩样品实验进行后续 CT 扫描与 SEM-EDS 表征分析。

2.2 反应时间对矿化反应效率的影响

图 4 (a) 为玄武岩柱状岩心样品在 70 °C 下不同反应时间 (3、7、14 和 28 d) 后矿化反应效率变化以及洋浦玄武岩样品溶液钙镁离子的变化量。本研究在温度条件的选取中充分考虑了取样地区的实际地层条件。随着反应时间的增加, CO₂ 矿化反应效率逐渐增加, 而矿化反应速率逐渐减缓。这是由于岩石样品对通入 CO₂ 的矿化作用遵循溶解-沉淀反应路径, 主要包括 CO₂ 溶解、硅酸盐的溶解及碳酸盐的沉淀 3 个阶段^[18], 随着反应时间的增加矿化反应釜内的溶解与沉淀作用趋于平衡, 次生碳酸盐矿物以及溶液中钙镁离子的变化也趋于稳定, 因此矿化反应效率可能随时间的增加趋于稳定或因较强的溶解作用导致玄武岩质量降低。

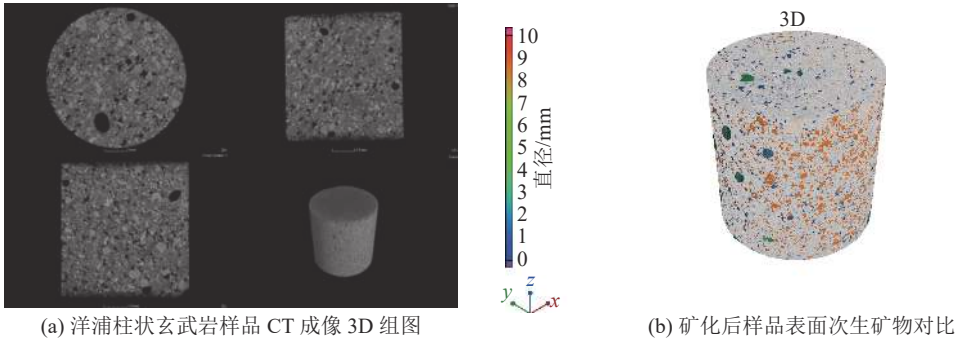
蚀导致离子被释放^[20-23], 但总体上钠钾离子浓度变化幅度较低。

2.3 次生矿物形貌与组分分析

图 5 为洋浦柱状玄武岩样品 CT 成像 3D 立体组图与表面次生矿物对比, 其中图 5 (b) 所示颜色 (除黄色外) 对比参考数据为孔隙直径, 单位为 mm, 黄色部分代表表面固体颗粒分布, 其他颜色代表玄武岩样品不同大小的孔隙结构。通过分析固体表面原岩石机体与次生矿物密度的差异性, 可以观察到岩心表面以及孔隙内有明显的固体颗粒生成, 根据上述反应前后离子浓度变化可以推测固体

颗粒是与通入的 CO_2 溶解后反应生成的碳酸盐颗粒。因此推测在实际玄武岩原位矿化封存过程中,因岩石表面钙镁基硅酸盐矿物的溶解,其随之产生的碳酸盐沉淀作用是主要碳封存机制。此外,高反

应性和充足的孔隙空间也是选择封存储层的主要因素,实验玄武岩岩心 CT 表征图像同时也呈现了洋浦玄武岩孔隙特征的优越性,解释了其矿化程度较优的原因。



(a) 洋浦柱状玄武岩样品 CT 成像 3D 组图

(b) 矿化后样品表面次生矿物对比

图 5 洋浦柱状玄武岩样品矿化后三维成像

Fig. 5 3D imaging of Yangpu basalt sample after mineralization

图 6 为洋浦玄武岩柱状样品 ($\text{pH}=9$, $70\text{ }^\circ\text{C}$) SEM-EDS 耦合分析图像,可以观察到玄武岩孔隙内产生了含钙、镁、铁元素的次生矿物,由反应前 XRD 矿物组成分析可知玄武岩样品主要富含 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 MgSiO_4 ,反应后固体质量增加主要是因为矿化反应实验产生了碳酸盐沉淀。实验玄武岩样品表面矿化反应前孔隙度较低,而在矿化反应初期玄武岩溶蚀过程导致其孔隙结构增大以及在局部孔隙边缘处形成了部分区别于硅酸盐矿物的碳酸盐次生矿物沉淀^[23]。通过电镜图形貌与元素含量判定

次生矿物主要为矿化实验产生的方解石 (CaCO_3)、白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 以及菱铁矿 (FeCO_3) 等。因所观察到的碳酸盐矿化主要富集在实验样品表面及孔隙结构内,因此参与其碳酸盐成矿作用的金属阳离子来源主要是由硅酸盐矿物溶解释放。此外,根据 EDS 元素分布图总数谱图 (图 7) 观察到非金属硅元素含量最高,金属元素钙镁含量较高。通过 SEM-EDS 表征结果可以推断玄武岩矿化反应实验实现了对 CO_2 的有效固定,使其转变为较为稳定的碳酸盐矿物。

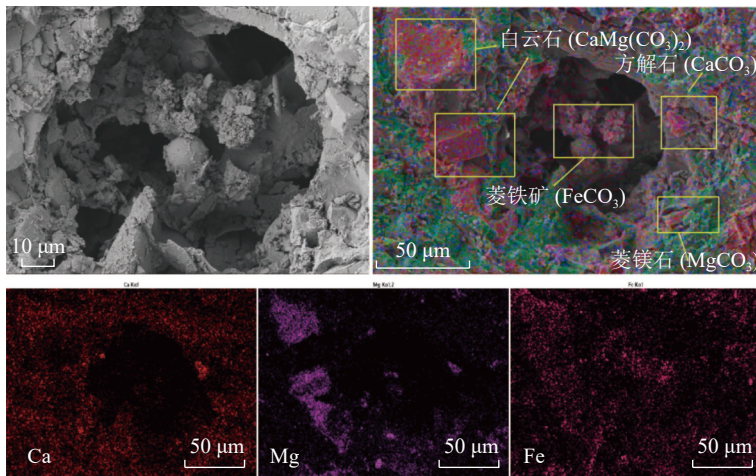


图 6 洋浦样 SEM-EDS 元素对比分布

Fig. 6 Comparative distribution of SEM-EDS elements in Yangpu sample

图 8 为海口玄武岩柱状样品 ($\text{pH}=9$, $70\text{ }^\circ\text{C}$) SEM-EDS 耦合分析图像以及碳元素分布,由图像可观察到玄武岩表面生成了文石型碳酸钙 (CaCO_3) 和白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)。文石型碳酸钙属于低温矿物,在一定程度上可能会转变为方解石。碳元素分

布显示其碳元素含量较高,由矿化反应前 XRD 与 XRF 分析知实验样品主要富含硅酸盐矿物,故岩样表面的碳元素很大程度上来源于固定后的碳酸盐沉淀。海口玄武岩样品矿物组分相较于洋浦玄武岩样具有更高含量的钙长石以及较低含量的镁橄榄石,

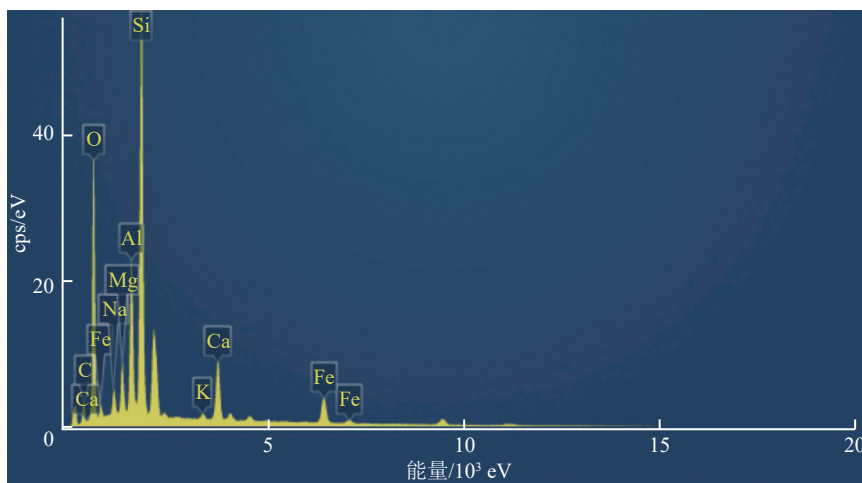


图 7 洋浦样 SEM-EDS 元素分布图总数谱图

Fig. 7 Total number of SEM-EDS element distribution spectra of Yangpu sample

孔隙结构也有差异, 因此在下一步研究中可以考虑针对 2 种样品孔隙度及渗透率等物理参数进行矿化实验对比, 探究共同影响矿化反应效率各项关键因素的主导性与差异性。

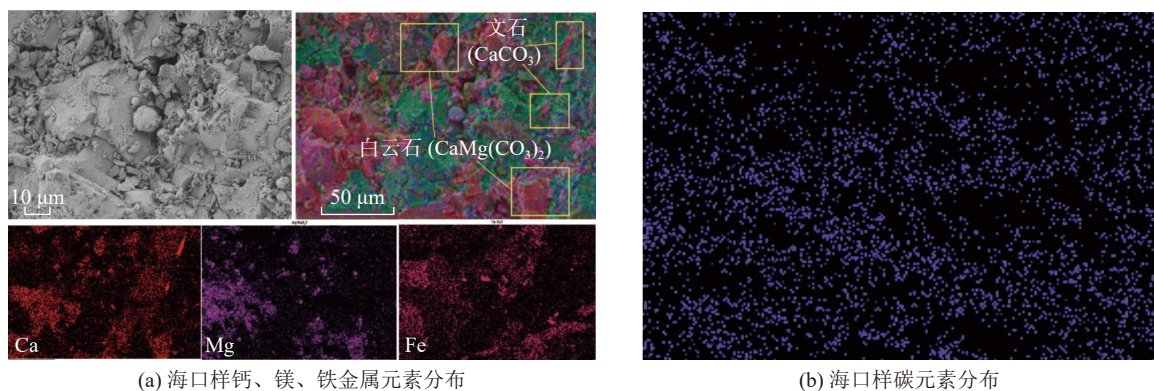
3 玄武岩矿化封存潜力评价

3.1 玄武岩封存潜力评价方法

高志豪等^[24]总结了国际国内玄武岩矿化封存潜力评价方法, 主要包括单位矿化法、矿物置换法以及孔隙充填法。上述潜力评估方法中, 单位矿化法在理论上能够提供直接的矿化潜力评估, 却高度依赖于精密的室内实验数据, 这一要求导致评估过程复杂度增加且成本高昂, 对大规模应用构成挑战; 矿物置换法在理论层面提供了封存潜力的估算框架, 但目前可参考的封存系数研究较为匮乏, 未能充分反映真实地层复杂性, 影响了评估的准确性和

实用性; 孔隙充填法倾向于高估封存潜力, 主要因为该方法在实际应用中对地层具体约束条件的考虑不够周全, 如矿物组成多样性、孔隙结构变化等因素的忽视, 可能导致评估结果偏离实际情况。

国际国内部分研究人员采用上述评价方法对部分典型玄武岩封存位点进行了相应的潜力评估。如 WIESE 等^[25]分析了冰岛地区 1500 m 深度以上的玄武岩储藏的单位 CO₂ 矿化封存潜力。SNÆBJÖRNSDÓTTIR 等^[26]基于前人的研究于评估了冰岛裂谷带与近海玄武岩的 CO₂ 封存潜力。评估结果表明, 冰岛陆上裂谷带可封存高达 (955 ~ 2470) Gt 的 CO₂, 近海海洋山脊 CO₂ 封存潜力高达 2600 Gt 以上。吾尔娜等^[27]评估了中国东北松辽盆地徐家围子的玄武岩矿化封存潜力为 9.55 Gt。GISLASON 等^[28]评估了冰岛 CarbFix 项目玄武岩矿化封存潜力约为 1.2×10^7 t。



(a) 海口样钙、镁、铁金属元素分布

(b) 海口样碳元素分布

图 8 海口玄武岩样品 SEM-EDS 元素分布

Fig. 8 Distribution of SEM-EDS elements in Haikou sample

3.2 封存潜力评估公式构建

对国内部分燃煤电厂碳源周边玄武岩富集地区进行封存潜力评估是顺利开展玄武岩矿化封存示范

项目的前提条件。本研究在孔隙充填法的基础上, 充分衡量实际地层的多项因素, 基于矿化效率最高的优化反应条件, 将反应条件对公式参数的影响通

过专项实验得出,验证数学模型中的参数赋值及常数项定值准确度,从而得到玄武岩 CO₂ 封存潜力评估结果。最终建立玄武岩 CO₂ 最大封存量和实际工程有效封存量计算公式(式(8)~(12))表示如下:

$$M_{\max} = mj\phi C \quad (8)$$

$$m = V\rho \quad (9)$$

$$M_t(\text{CO}_2) = mr_m j \partial_{\text{eff}} \phi A_{\text{inf}} f_{\text{sec}} C \quad (10)$$

$$\partial_{\text{eff}} = \partial_{\text{ava}} \partial_{\text{Mr}} \quad (11)$$

$$M_s = cM_t(\text{CO}_2)/V \quad (12)$$

式中, M_{\max} 为 CO₂ 最大封存量, Gt; $M_t(\text{CO}_2)$ 为实际工程矿化封存 CO₂ 的量, Gt; M_s 为玄武岩的单位固碳量, 即矿化反应效率, kg/m³; m 为玄武岩矿化过程中生成碳酸盐的质量, kg; r_m 为矿物置换平衡项, 取 0.25; V 为玄武岩地层体积; ρ 为碳酸盐的密度; j 为矿化填充率; ∂_{eff} 为实际填充有效率; ∂_{ave} 为平均孔隙填充率; ∂_{Mr} 为矿化平均有效率; ϕ 为玄武岩的孔隙度; A_{inf} 为次生矿物对原生孔的影响系数, 孔隙度 > 15%, 取 1, 孔隙度 < 15%, 取 0.5; f_{sec} 为次生矿物孔隙的填充修正因子, $f_{\text{sec}} = 1 + \phi_1(1 - \partial_{\text{Mr}})$, $\phi_1 = \Delta\phi/\phi$; C 为平衡常数项; c 为矿化反应修正参数。

公式中矿化填充率赋值需通过室内原位矿化实验对该区域玄武岩进行矿化反应前后的孔隙率表征; 常数项的赋值参考玄武岩封存位点的碱性金属占比以及碳酸盐密度与 CO₂ 矿化封存效率; 玄武岩地层体积与碳酸钙密度均来源于地质建模与水文条件收集; 玄武岩孔隙度以及矿化填充率通过调研封存区域的储层参数, 对该区域进行数据收集, 利用算术平均法进行数据粗化, 结合数据情况进行归一化处理和对角张量处理^[29-31]。

3.3 海南地区封存潜力计算

上述提出的玄武岩 CO₂ 封存潜力评价方法充分衡量实际地层包括体积、密度、孔隙结构以及矿化填充效果等在内的多项因素, 相比较于传统公式实际地层限制因子考虑不充分, 封存系数研究不足、评估结果相对偏大等缺陷, 优化的封存潜力评价公式更加贴近实际玄武岩地层条件, 具备较高的精确性与合理性。采用本研究评估公式对冰岛 Carbfix 项目封存潜力计算, 其结果为 0.35 Gt, 与 Carbfix 项目官方数据 0.33 Gt 相近, 验证了项目公式的科学性和可行性。

对洋浦、海口 2 个地区玄武岩储层进行地质信息调研^[32], 如海口地区以海口市琼山区的大部分地区作为封存地区, 面积为 1 378.70 km², 根据调研与

实验结果, 可得该地区玄武岩孔隙度约为 16%, 该区域平均岩层厚度为 20.33 m, 根据采集样品的表征结果, 结合元素质量分数情况, 综合可得海口地区碳酸盐密度为 2.888 g/cm³, 元素占比情况为: Ca 13.42%、Mg 3.73%、Fe 19.8%, 根据公式可得 $r_m = 0.34$, 室内实验得到的矿化填充率为 65.6%, 综合实际地层情况以及经验封存效果可得实际填充率为 37.8%。而洋浦地区则以儋州市西北部的大部分地区作为封存地区, 面积为 326.75 km², 该区域多以拉班玄武岩为主, 具有硅、铝、铁 3 元素的氧化物质量分数为 80% 左右, 氧化铝和氧化铁含量之和在 32% ~ 41%, 但碱金属和碱土金属含量在 5% 左右。根据调研与实验结果, 可得该地区玄武岩孔隙度约为 20.49%, 该区域平均岩层厚度为 58.25 m, 根据采集样品的表征结果, 结合元素占比情况, 综合可得海口地区碳酸盐密度为 2.864 g/cm³, 元素占比情况为 Ca 10.4%、Mg 3.5%、Fe 19.74%, 根据公式可得 $r_m = 0.31$, 室内实验得到的矿化填充率为 65.8%, 综合实际地层情况以及经验封存效果可得实际填充率为 37.9%。使用更新的评价方法对 2 个地区进行封存潜力评估, 洋浦地区最大封存潜力可达 0.913 Gt, 海口地区可达 1.043 Gt, 两地区具有较大的 CO₂ 地质封存潜力, 适于开展玄武岩 CO₂ 封存示范项目(表 5)。

表 5 海南、洋浦地区封存潜力计算^[32]

Table 5 Storage potential calculation in Hainan and Yangpu areas^[32]

参数	海口	洋浦
位置	海口市琼山区	儋州市西北部
面积/km ²	1 378.70	326.75
平均岩层厚度/m	20.33	58.25
碳酸盐密度/(g · cm ⁻³)	2.88	2.86
矿物置换平衡项	0.31	0.34
矿化填充率/%	37.8	37.9
孔隙度/%	16.00	20.49
次生矿物填充修正因子	1.045	1.036
M_{\max} /Gt	1.043	0.913
M_t /Gt	0.059	0.047
M_s /(kg · m ⁻³)	2.13	2.45

4 结 论

1) 矿化反应使得玄武岩岩心表面以及孔隙内有

明显的固体颗粒生成,根据综合表征结果推断次生矿物主要为文石型和方解石型碳酸钙以及钙镁离子共同参与产生的白云石。矿化反应受到岩石矿物组分与岩石孔隙结构等参数的影响,不同地区玄武岩样实际矿化作用具有一定差异。

2) 室内矿化实验研究表明,玄武岩矿化反应效率随温度升高和反应时间延长而增大。具体而言,提高温度可有效提高矿化反应效率。随着反应时间的延长,玄武岩进行持续性 CO₂ 矿化封存过程,但反应速率可能因原生及次生矿物的溶解-再沉积平衡而逐渐下降,其长期矿化过程中存在速率瓶颈。

3) 通过室内矿化实验结果优选了洋浦及海口地区作为实际玄武岩 CO₂ 封存工程开发的适宜场址,并在现有评估方法的基础上建立了更为科学合理的封存潜力评价公式,基于相关地质调研与实验表征参数,对上述两地区进行理论最大封存潜力评估,结果表明洋浦地区理论最大封存潜力可达 0.913 Gt,海口地区可达 1.043 Gt,两地区均有较大的 CO₂ 地质封存潜力。结合与东部燃煤电厂碳源的源汇匹配关系,可以在该地区开展国内首个玄武岩 CO₂ 原位矿化封存工程。

参考文献 (References):

[1] 张贤,杨晓亮,鲁玺,等.中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)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.

[2] 李阳.碳中和与碳捕集利用封存技术进展[M].北京:中国石化出版社,2021:91-119.

[3] 包琦,叶航,刘琦,等.不同地质体中 CO₂ 封存研究进展[J].低碳化学与化工,2024,49(3):87-96.

BAO Qi, YE Hang, LIU Qi, et al. Research progress on CO₂ storage in different geological formations[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(3): 87-96.

[4] BENSON S M, COLE D R. CO₂ sequestration in deep sedimentary formations[J]. *Elements*, 2008, 4(5): 325-331.

[5] SNÆBJÖRNSDÓTTIR S Ó, SIGFÚSSON B, MARIENI C, et al. Carbon dioxide storage through mineral carbonation[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2020, 1: 90-102.

[6] KELEMEN P B, MATTER J. *In situ* carbonation of peridotite for CO₂ storage[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(45): 17295-17300.

[7] 张敏,叶航,包琦,等.CO₂ 原位矿化选址关键参数及其封存潜力评估研究进展[J].化工进展,2024,43(3):1492-1505.

ZHANG Min, YE Hang, BAO Qi, et al. Research progress on key parameters of CO₂ *in situ* mineralization site selection and its storage potential evaluation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(3): 1492-1505.

[8] CAO X M, LI Q, XU L, et al. A review of *in situ* carbon mineralization in basalt[J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical*

Engineering, 2024, 16(4): 1467-1485.

[9] POGGE VON STRANDMANN P A E, BURTON K W, SNÆBJÖRNSDÓTTIR S Ó, et al. Rapid CO₂ mineralisation into calcite at the CarbFix storage site quantified using calcium isotopes[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1983.

[10] RAZA A, GLATZ G, GHOLAMI R, et al. Carbon mineralization and geological storage of CO₂ in basalt: Mechanisms and technical challenges[J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 229: 104036.

[11] GUNNARSSON I, ARADÓTTIR E S, OELKERS E H, et al. The rapid and cost-effective capture and subsurface mineral storage of carbon and sulfur at the CarbFix2 site[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 79: 117-126.

[12] MCGRAIL B P, SPANE F A, AMONETTE J E, et al. Injection and monitoring at the wallula basalt pilot project[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 2939-2948.

[13] MCGRAIL B P, SCHAEF H T, SPANE F A, et al. Wallula basalt pilot demonstration project: Post-injection results and conclusions[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 5783-5790.

[14] GOLDBERG D, ASTON L, BONNEVILLE A, et al. Geological storage of CO₂ in sub-seafloor basalt: The CarbonSAFE pre-feasibility study offshore Washington state and British Columbia[J]. *Energy Procedia*, 2018, 146: 158-165.

[15] 李鹏春,江静练,程锦辉,等.广东雷州半岛火山岩二氧化碳矿化封存潜力评估[J].高校地质学报,2023,29(1):76-84.

LI Pengchun, JIANG Jinglian, CHENG Jinhui, et al. Assessment of carbon dioxide mineralization sequestration potential of volcanic rocks in Leizhou Peninsula, Guangdong Province, China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2023, 29(1): 76-84.

[16] GUDBRANDSSON S, WOLFF-BOENISCH D, GISLASON S R, et al. Experimental determination of plagioclase dissolution rates as a function of its composition and pH at 22 °C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 139: 154-172.

[17] 李晓媛,常春,于青春.CO₂ 矿化封存条件下玄武岩溶解反应速率模型[J].现代地质,2013,27(6):1477-1483.

LI Xiaoyuan, CHANG Chun, YU Qingchun. Model of basalt dissolution rate under CO₂ mineral sequestration conditions[J]. *Geoscience*, 2013, 27(6): 1477-1483.

[18] KIRMANI F U D, RAZA A, AHMAD S, et al. A holistic overview of the *in situ* and ex-situ carbon mineralization: Methods, mechanisms, and technical challenges[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 943: 173836.

[19] 刘松辉,张海波,管学茂,等.钠离子对硅酸二钙碳化产物的影响[J].建筑材料学报,2018,21(6):956-962.

LIU Songhui, ZHANG Haibo, GUAN Xuemao, et al. Effect of sodium ions on carbonation products of dicalcium silicate[J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(6): 956-962.

[20] 田巍,邓瑞健,李中超,等.碳封存过程中溶蚀作用对岩石渗透性的影响[J].陕西科技大学学报,2018,36(6):103-109.

TIAN Wei, DENG Ruijian, LI Zhongchao, et al. The influence of dissolution on rock permeability during carbon dioxide geological storage[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2018, 36(6): 103-109.

[21] 申林方,董武书,王志良,等.干湿循环与化学溶蚀作用下玄武

- 岩传质-劣化过程的试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2021, 40(S1): 2662-2672.
- SHEN Linfang, DONG Wushu, WANG Zhiliang, et al. Experimental study on the mass transfer-deterioration process of basalt under drying-wetting cycles and chemical reaction[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2021, 40(S1): 2662-2672.
- [22] ZHANG Y C, QU X Y, YUAN Y, et al. Mineral trapping of carbon dioxide: rapid hydrothermal synthesis experiments and carbon sequestration potential of dawsonite[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 946: 174220.
- [23] KANAKIYA S, ADAM L, ESTEBAN L, et al. Dissolution and secondary mineral precipitation in basalts due to reactions with carbonic acid[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2017, 122(6): 4312-4327.
- [24] 高志豪, 夏菖佑, 廖松林, 等. 玄武岩 CO₂ 矿化封存潜力评估方法研究现状及展望 [J]. 高校地质学报, 2023, 29(1): 66-75.
- GAO Zhihao, XIA Changyou, LIAO Songlin, et al. Progress of methods for assessing CO₂ mineralization storage potential in basalt[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2023, 29(1): 66-75.
- [25] WIESE F, FRIDRIKSSON T, ÁRMANNSSON H, et al. 2008. CO₂ fixation by calcite in high-temperature geothermal systems in Iceland [J]. Report from the Iceland Geosurvey, 2008.
- [26] SNÆBJÖRNSDÓTTIR S Ó, WIESE F, FRIDRIKSSON T, et al. CO₂ storage potential of basaltic rocks in Iceland and the oceanic ridges[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 4585-4600.
- [27] 吾尔娜, 吴昌志, 季峻峰, 等. 松辽盆地徐家围子断陷玄武岩气藏储层的 CO₂ 封存潜力研究 [J]. *高校地质学报*, 2012, 18(2): 239-247.
- UERNA Amy, WU Changzhi, JI Junfeng, et al. Potential capacity and feasibility of CO₂ sequestration in petroleum reservoirs of basaltic rocks: example from basaltic hydrocarbon reservoir in the xujiaweizi fault depression the Songliao Basin, East China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2012, 18(2): 239-247.
- [28] GISLASON S R, WOLFF-BOENISCH D, STEFANSSON A, et al. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: a pre-injection overview of the CarbFix Project[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(3): 537-545.
- [29] 刘廷, 马鑫, 刁玉杰, 等. 国内外 CO₂ 地质封存潜力评价方法研究现状 [J]. 中国地质调查, 2021, 8(4): 101-108.
- LIU Ting, MA Xin, DIAO Yujie, et al. Research status of CO₂ geological storage potential evaluation methods at home and abroad[J]. *Geological Survey of China*, 2021, 8(4): 101-108.
- [30] 叶航, 郝宁, 刘琦. CO₂ 咸水层封存关键参数及其实验表征技术研究进展 [J]. *发电技术*, 2022, 43(4): 562-573.
- YE Hang, HAO Ning, LIU Qi. Review on key parameters and characterization technology of CO₂ sequestration mechanism in saline aquifers[J]. *Power Generation Technology*, 2022, 43(4): 562-573.
- [31] MCGRAIL B P, SCHAEF H T, HO A M, et al. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2006, 111(B12): B12201.
- [32] 张培枫, 胡雪峰, 安柏年, 等. 海南玄武岩发育红土与第四纪网纹红土地球化学和磁性特征的差异 [J]. *土壤通报*, 2018, 49(5): 1009-1014.
- ZHANG Peifeng, HU Xuefeng, AN Bonian, et al. Comparison of geochemical characteristics between the basaltic red clay and quaternary red clay in Hainan[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(5): 1009-1014.