arXiv:2601.00710v1 [physics.geo-ph] 2 Jan 2026

CO_2—海水—玄武岩体系中的碳矿化：反应性运移动力学与泡孔结构控制

Mohammad Nooraiepour[1*]、Mohammad Masoudi[2], 和 Helge Hellevang[1]

[1]奥斯陆大学地球科学系环境地球科学，0316 Blindern，奥斯陆，挪威。[2]SINTEF Industry，应用地球科学系，7465 特隆赫姆，挪威*通讯作者：mohammad.nooraiepour@geo.uio.no

摘要

玄武岩中的碳矿化有望实现快速且永久的 CO_2 封存，但反应性运移和沉淀模式的基本控制因素仍知之甚少。本研究将 CO_2—酸化海水条件下 80°°C的流通实验，与地球化学模拟和多尺度孔隙成像相结合，以阐明玄武质玻璃中的矿化动力学。结果表明，碳酸盐沉淀受成核控制且具有随机性，而非受生长控制且具有确定性；尽管体系持续处于过饱和状态，孤立的沉积仍会随机形成。停留时间发挥主要控制作用：将流速从 0.05 mL/min 降至 0.005 mL/min，是形成可见沉淀的必要条件。实验后分析鉴定出碳酸钙和蒙脱石相。对三种玄武岩相的多尺度表征显示，连通孔隙度比例（1.3–32%）与总孔隙度（18–42%）存在显著差异，表明网络拓扑结构控制着渗透率。显微CT分析显示，玄武岩中的孔隙配位数（众数为= 2）明显低于储层砂岩中的孔隙配位数，从而形成容易因少量沉淀而发生灾难性渗透率损失的串联流动路径。研究提出了沉淀诱发的堵塞情景：分散的小型沉淀物会比大型沉积造成更严重的渗透率劣化。与淡水相比，使用海水会使地球化学过程更加复杂，并降低矿化效率。研究结果强调，有必要采用概率性反应性运移建模框架和真实的孔隙拓扑结构；这些因素与传统碳捕集与封存作业存在根本差异。

关键词：玄武岩；海水；反应性运移；气孔孔隙度；碳矿化；地质CO_2 封存。

1 引言

人为排放的二氧化碳（CO_2）加剧了气候危机，凸显出亟需可规模化解决方案来减缓气候变化的不利影响。大气中的CO_2浓度已升至前所未有的水平，导致全球气温升高、海洋酸化以及极端天气事件频发 [1, 2]。为将全球变暖限制在高于工业化前水平1.5–2°C的范围内，正如《巴黎协定》所述 [3], ，不仅必须减少CO_2 排放，还必须大规模部署捕集和封存CO_2 的技术。碳捕集与封存（CCS）和地质碳封存（GCS）已成为安全、永久封存大量CO_2 的可行策略 [4–6]。

咸水含水层因其储存能力大、分布广泛且靠近排放源 [4, 7, 8]，成为地质CO_2 封存的首选。然而，长期储存

咸水含水层中的安全性在很大程度上依赖于盖层完整性，以防止具有浮力的CO_2 迁移至地表 [9, 10], ，因为这些系统主要针对构造/地层圈闭和残余圈闭机制。相比之下，在镁铁质和超镁铁质岩石中开展地质碳封存则提供了一种有前景的替代方案，并具有CO_2 矿化这一额外优势，可实现快速的矿物圈闭 [11–14]。玄武岩富含硅酸盐矿物中的二价阳离子，例如钙（Ca^{2+}）、镁（Mg^{2+}）和铁（Fe^{2+}），可与CO_2反应形成稳定的碳酸盐矿物。矿物圈闭机制代表了最安全的碳封存形式。

镁铁质和超镁铁质地层用于碳矿化的潜力已通过全球多个开创性项目得到证实，包括冰岛的 CarbFix 项目 [11, 15], 美国华盛顿州的瓦卢拉试点项目 [16, 17], 以及 CO_2Lock [18], Car- bonStone [19], 和 44.01 [20]等新兴计划。CarbFix 项目利用 CO_2 在淡水中的溶解形成碳酸，碳酸再与玄武岩反应，沉淀出碳酸盐矿物。据报道，在 20–50°C 条件下，两年内的矿化率可达 95% [11, 15]。然而，这种方法需要大量淡水资源——在 30bar 和 20°C 条件下，每吨 CO_2 约需 22 公吨淡水——因此引发了对可扩展性的担忧，也可能与水资源使用产生冲突。相比之下，瓦卢拉项目将超临界 CO_2 ($scCO_2$)直接注入玄武岩地层，依靠盖层完整性实现封存；水文建模表明，两年内矿化率最高可达 60% [14, 16, 17]。

这些项目证明了在局部条件下，镁铁质和超镁铁质岩石中的原位矿物碳酸化是可行的。然而，要实现全球规模化，必须扩大野外场址范围并解决若干关键挑战：优化 CO_2 注入速率，确保储存储层内流体长期持续运移，并提高溶解—沉淀速率。尽管试点项目取得了成功，但仅凭野外观测推导出详细的水文、化学和力学参数仍然困难。这项技术要在全球推广，仍存在一些关键缺口。首先，必须确保在百万吨级注入规模下维持已报告的矿化率，这需要深入了解现场条件下的地球化学和反应运移过程。其次，必须以海水或原位咸水替代淡水，以增强技术的适用性，尤其是用于海上玄武岩矿床。这些海上玄武岩地层具有巨大的理论储存潜力，最高可达 100,000 吉吨 CO_2, ，超过当前全球年排放量的 2,000 倍。还有一些亟待解决的关键问题，包括：(i) 评估 $scCO_2$ 注入对反应性运移和封存完整性的影响，这需要可靠的盖层和较长的滞留时间，以实现完全矿化；(ii) 确定矿物溶解和沉淀过程的现实时间尺度，为矿物圈闭提供工业规模时间框架；以及 (iii) 确定裂缝（以平流为主）与孔隙和基质（以扩散为主）中的反应性表面积和反应速率，从而实现对反应流情景的随机模拟。

尽管已有大量关于碳矿化的综述 [14, 21–28], ，但富含 CO_2 的海水在玄武岩中的地球化学相互作用和反应性运移动力学仍未得到充分理解。为弥补在反应流动条件下将海水用作水相方面的知识空白，本研究结合实验室实验与地球化学流体-岩石相互作用模拟，评估 CO_2 矿化动力学。我们重点关注三个方面：(1) 在反应性运移条件下利用海水快速矿化 CO_2 的潜力；(2) 平流速度变化对矿化的停留时间效应；以及 (3) 气孔状玄武岩储层的孔隙空间结构及其特征。

2 Ch利用海水在玄武岩中进行碳矿化的挑战 r

使用 CO_2 充注海水对玄武岩进行碳矿化，由于不同热力学和地球化学条件下发生的竞争反应，过程十分复杂。以海水替代淡水会带来额外挑战，影响碳酸盐成核与生长；异质的矿物-流体相互作用也使反应路径和效率存在很大的不确定性。

实验研究表明，CO_2富集海水与玄武岩之间的相互作用高度依赖温度和组成。在 90–150°C 条件下，硅酸盐溶解与碳酸盐沉淀速率达到最佳平衡，碳矿化效率最高。较低温度（<50 °C）会导致反应动力学变慢，而温度高于 200°C 则会引发逆溶解度效应，并形成沸石等竞争相，从而降低产率。Rosenbauer等人 [29] 证明，在 100°C 下可形成含铁菱镁矿，实现 8–26% 的 CO_2 矿化；而 Shibuya 等人[30] 观察到，在 250–350°C 下，方解石是主要沉淀物，可使溶解态 CO_2 浓度降低 75–100%。

海水中较高的 Mg^{2+} 含量会与 Ca^{2+} 竞争碳酸盐的结合，通常形成稳定性低于纯方解石或菱镁矿的钙镁混合碳酸盐 [31–33]。硫酸盐的存在会促进硬石膏和石膏（$CaSO_4$）沉淀，从而降低孔隙度并固定必需的 Ca^{2+} 离子。Rigopoulos 等人 [34] 证明，从人工海水中去除硫酸盐可最大限度地减少硬石膏的干扰，使碳酸盐产率提高 30%。然而，在天然海水系统中重现这些条件会增加操作复杂性，尤其是在海上实施时。

动力学限制源于亚稳态副产物的形成。Voigt等人 [35] 表明，在海底玄武岩中，高 CO_2 分压（16 bar）有利于形成菱镁矿而非富镁黏土，五个月内可矿化 20% 的 CO_2 。在较低压力下，黏土形成会消耗 Mg^{2+} ，并阻碍碳酸盐生长。Wolff-Boenisch 和 Galeczka [36] 证明，诱导 Ca/Mg 碳酸盐沉淀需要人为提高碳酸盐饱和度，而这在天然储层中很少能够实现。若不人为制造过饱和，黏土和沸石等次生矿物会固定关键阳离子，使成核在能量上不那么有利。若不人为制造过饱和，黏土和沸石等次生矿物会固定关键阳离子，降低游离 Mg^{2+} （和 Ca^{2+}）浓度，进而降低碳酸盐过饱和度（Ω）。这会提高菱镁矿的成核能垒，使自发碳酸盐形成在动力学上不利。

海水基体系的效率在很大程度上取决于温度和 pH 值的优化。较低温度和酸性条件会抑制碳酸盐沉淀，或有利于蒙脱石等非碳酸盐相的形成 [37]。较高温度和接近中性的 pH 值（7.6–8.7）有利于稳定形成碳酸盐，凸显了优化反应条件的重要性。

尽管大量批次型实验室研究 [35, 38–42] 已增进了对玄武岩-海水-CO_2 相互作用的认识，但将这些发现转化为现场尺度应用仍具有挑战性。这些研究凸显了进一步开展地球化学和反应性运移研究的必要性，并应结合对次生矿物的表征，尤其是在海底环境中。为阐明决定成功结果的复杂平衡，有必要开展广泛研究，以优化玄武岩体系中海水基碳矿化的反应条件，特别是在较低温度和近中性 pH值条件下。

3 材料与方法

3.1 流通式柱式反应器实验

采用定制设计的玻璃管反应器（长度40 cm，内径14mm）开展了流通式反应性运移实验。反应器经过填充并仔细装填，分为两个不同区域：前4 cm հատված填充碎碳酸钙颗粒，用于在与注入的CO_2-酸化海水反应后提供溶解态Ca^{2+} 并发挥pH 缓冲作用；剩余36 cm则填充玄武质玻璃，作为碳酸盐成核与生长的主要基底。

来自冰岛雷克雅内斯半岛 Stapafell 山的玄武质玻璃，是柱实验的主要反应性基质。这种拉斑玄武岩的化学成分与洋中脊玄武岩（MORB）相近（表 1），其二价阳离子氧化物含量（氧化钙 $+$氧化镁 $+$ Fe_2O_3 $=$ 23.8 重量百分比）适于碳矿化。

将粉碎的碳酸钙和玄武岩颗粒置于 Milli-Q 超纯去离子水中进行超声清洗，随后在环境温度下干燥，再加入反应器中。玄武质玻璃取自 Stapafell（冰岛雷克雅内斯半岛），因其反应性强、化学成分均一且颜色较深而被选用，这些特性有助于识别次生碳酸盐相。

从奥斯陆峡湾采集海水（约 1 L），经 0.45 µm Millipore®滤膜过滤后用作基液，因其化学性质与北海海水的平均化学性质相近。在强制对流台式烘箱内的加压流体蓄能器中，于 4 MPa 压力下通过 CO_2 溶解使海水酸化。随后，使用 ISCO 双活塞泵以两种受控流速（0.05 和 0.005 mL/min）注入平衡后的 CO_2饱和海水，以评估停留时间对矿物沉淀动力学的影响。改变流速可产生不同的停留时间，从而评估平流速度对碳酸盐形成的影响。

柱体总体积为 61.6 mL，孔隙体积约为 25 mL。在较高流速 0.05 mL/min 下，每 $\sim$8.2 h 交换 ~ 1 个孔隙体积，达西速度为 5.4×10^{-6} m/s（0.032 cm/min），孔隙（孔隙空间）速度为 1.4×10^{-5} m/s（0.081 cm/min）。在较低流速 0.005 mL/min 下，每 $\sim$82 h 交换 ~ 1 个孔隙体积，达西速度为5.4×10^{-7} m/s（0.0032 cm/min），孔隙速度为 1.4×10^{-6} m/s（0.0081 cm/min）。

实验在 80 °C 下进行，注入压力约为 1 MPa（由注入泵自动控制），出口处 CO_2 压力为大气压，实验持续 30 天。每隔 3 天从柱体入口采集流体样品，并对出口进行连续监测。采样后立即使用经校准的台式 pH 计（Metrohm 780 pH/离子计）测量溶液 pH，以追踪实验期间的地球化学演化。流体注入系统的详细说明见我们先前的研究 [43, 44]。

3.2 样品表征

分别采用X射线衍射（XRD）和X射线荧光（XRF）对矿物组成和元素组成进行鉴定和定量，具体方法参见我们此前的研究[45, 46]。

采用扫描电子显微镜（SEM）检查基底的表面结构和矿物生长情况。能量色散X射线光谱（EDS）用于化学分析和元素面分布，以识别矿物相及其空间分布。成像和光谱分析采用配备双布鲁克XFlash系统的可变压力日立SU5000 FE-SEM（肖特基场发射枪）。样品表面镀覆了薄碳层，以提升图像质量、提高化学分析的准确性并防止表面充电。更多详情见 [47]。

为表征孔隙空间，分析了三种不同的冰岛玄武岩相，其气孔发育程度各异；每种岩相选取两个试样，以涵盖非均质性和变化范围。采用高分辨率X射线显微计算机断层扫描（显微CT）研究气孔状玄武岩的孔隙结构，获取孔隙度和孔隙连通性的三维信息；这些信息对于理解流体流动和反应运移过程至关重要。图像采集、处理和分割遵循我们先前研究中所述的流程 [48, 49]。利用OpenPNM对分割后的显微CT数据集进行孔隙网络建模（孔隙网络建模） [50]。提取的三维孔隙网络对顶点（孔体）和边（孔喉）的属性进行了定量表征，包括连通性、体积、直径和横截面积分布。

3.3 地球化学建模

使用 PHREEQC v3 [51] 进行地球化学建模，以模拟水相地球化学过程，包括平流和弥散、溶质饱和状态、pH演化、CO_2 压力动态以及反应进程。计算中，假定纯矿物和 H_2O 在指定温度和压力条件下的标准态为单位活度，而所有水相物种均以无限稀释为参照的假想一摩尔质量浓度溶液为基准。

所有计算均采用 CarbFix热力学数据库 [52] 。该数据库基于 core10.dat数据库构建，而后者源自随 PHREEQC 一同分发的 llnl.dat数据库。选用此数据库可确保在本研究特定的温度、压力和组成条件下，对矿物溶解和沉淀反应进行准确的热力学预测。CarbFix 数据库已针对玄武岩-CO_2-水相互作用进行专门验证，因此尤其适用于模拟镁铁质岩石系统中的碳酸盐矿化过程。地球化学模型具有双重用途：(1) 通过热力学平衡计算和动力学评估解释实验观测结果；(2) 预测不同反应性运移条件下玄武岩中的长期 CO_2 矿化行为。

4 结果与讨论

4.1 玄武质玻璃的组成与表征

本研究所用的玄武质玻璃取自冰岛西南部雷克雅内斯半岛的 Stapafell 山。该材料具有拉斑玄武质成分，特点是二氧化硅（SiO_2）含量高、钠（Na_2O）含量低，并具有细粒喷出火成结构。实验前，玄武质玻璃表面光滑，未见次生矿物生长的迹象，但观察到一些空腔。次生矿物仅在实验后形成。

XRD 和 XRF 分析证实，Stapafell玄武质玻璃的组成与文献报道的数值高度一致 [53–56]。表 1 中详列的主量元素组成与洋中脊玄武岩（MORB）相当 [53, 57, 58]。这种玄武质材料已在此前的动力学和实验研究中得到广泛表征和应用 [35, 37, 53, 55, 56, 59–62]。

Ta表 1： 通过X射线荧光分析测定的Stapafell玄武质玻璃的化学成分（重量百分比） .

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	ZnO	SO_3
wt%	47.282	1.487	14.657	12.148	0.213	10.079	11.438	1.756	0.273	0.206	0.109	0.013	0.111

Fe_2O_3 表示铁的总量，包括Fe^{2+} 和Fe^{3+}

一份详细的 对未反应的玄武质玻璃颗粒进行了显微观察，以确定 h

反应性运移实验前的基线表面形态与组成特征。图1 展示了原始玄武质玻璃基底的多尺度扫描电子显微镜表征。低倍成像（25×，像素尺寸为 = 2µm）揭示了破碎玄武质材料的整体颗粒形貌和粒径分布（图1a）。在中倍放大下（50×，像素尺寸为 = 1µm），单个颗粒表面呈现出典型的光滑玻璃质纹理，表面粗糙度极低（图1b）。高倍成像（100×，像素尺寸为 = 0.5µm）可详细呈现表面特征，包括天然空腔、气孔结构，以及快速淬冷火山玻璃的典型贝壳状断口形貌（图1c）。尽管存在这些表面不规则结构，但未见预先存在的次生矿物相或风化产物的迹象。未发现表面蚀变产物，证实该材料适合作为原始基底，用于研究CO_2诱导的矿化过程。对未反应颗粒表面进行的能量色散X射线光谱（EDS）分析（图1d）证实存在主要组成元素，与表1所示的整体XRF组成一致1。EDS光谱显示了与拉斑玄武岩成分相对应的特征峰，其中Mg、Ca和Fe的信号尤为显著，表明存在可参与反应的二价阳离子，这是碳酸盐矿物沉淀所必需的。

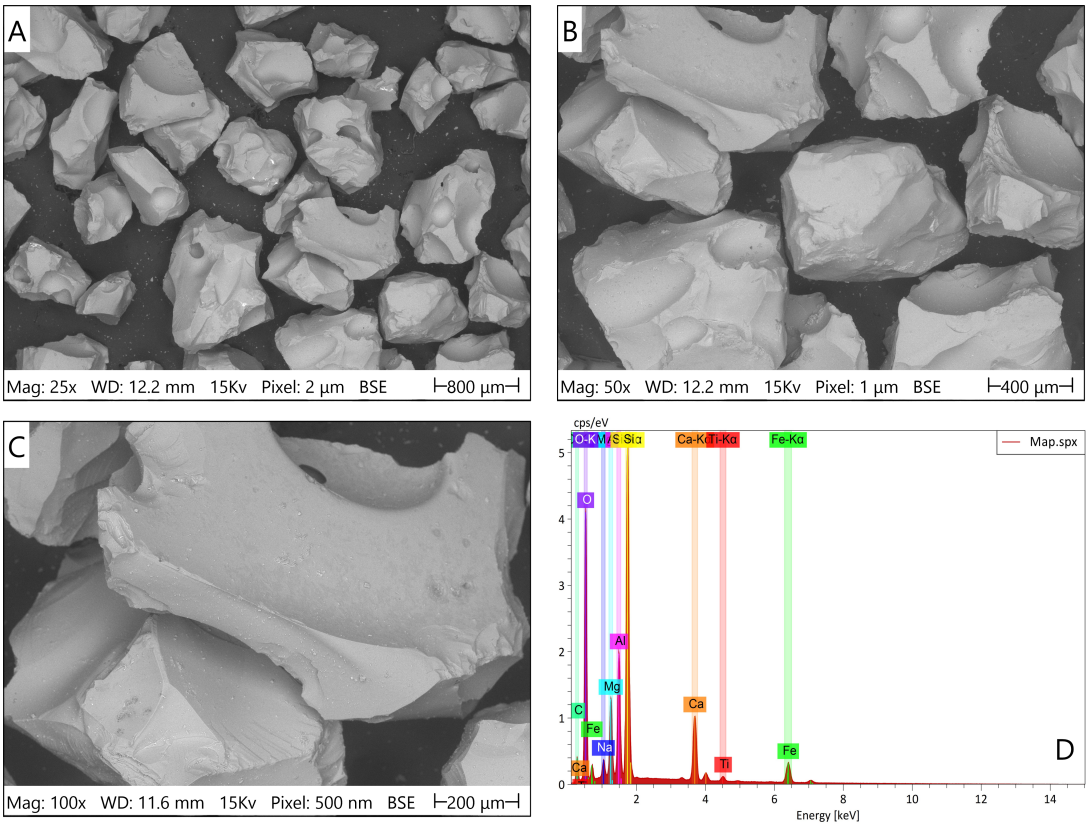

图1： 用于流通实验的未反应Stapafell玄武质玻璃颗粒的多尺度扫描电子显微镜表征。(a) 低倍概览图（25×，像素尺寸 = 2µm），显示颗粒尺寸分布和形态。(b) 中倍图像（50×，像素尺寸 = 1µm），揭示了快速冷却火山物质所特有的光滑玻璃质表面。(c) 高倍图像（100×，像素尺寸 = 0.5µm），展示了包括天然空腔、气孔结构和贝壳状断口纹理在内的表面特征，且未发现预先存在的次生矿物相。(d) 原始颗粒表面的代表性能量色散X射线光谱，确认存在主要元素（硅、Al、Fe、Ca、Mg、O），这些元素与拉斑玄武岩组成一致，并表明存在可参与CO_2 矿化反应的活性二价阳离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}）。

Stapafell玄武质玻璃的地球化学成分尤其适合碳矿化。其二价阳离子氧化物含量总和（CaO + MgO + Fe_2O_3 = 23.8 重量百分比）

接近高反应性玄武岩的 25 重量百分比阈值，因此这种材料表现出最佳的反应性特征。较高的氧化钙含量（11.44 重量百分比）尤为重要，因为在 CO_2 矿化过程中，钙是碳酸盐沉淀的主要阳离子。此外，较高的氧化镁含量（10.08 重量百分比）通过提供促进碳酸盐快速形成所必需的金属二价阳离子，增强了整体反应性。

这种玄武质玻璃的非晶质特性使其相较于结晶玄武岩具有显著的动力学优势，其溶解速率明显高于热液蚀变玄武岩 [63]。这种增强的反应性源自两个关键因素：亚稳态玻璃基质有利于快速初始溶解；同时，缺少在蚀变岩石中通常会形成保护屏障的钝化性次生矿物包覆层。

4.2 反应性运移动力学与碳酸盐矿化

本研究的主要目标之一，是评估在连续流动条件下，平流速度和流体停留时间如何影响 CO_2 充注海水与玄武质玻璃相互作用过程中的碳酸盐矿物沉淀。研究采用了两个相差一个数量级的受控流速（0.05 mL/min 和 0.005 mL/min），以系统评估停留时间对矿化动力学和空间沉淀模式的影响。对应的达西速度分别为5.4×10^{-6}m/s 和 5.4×10^{-7}m/s，平均流体停留时间约为 8.2 h 和 82 h。

在较高流速 0.05 mL/min 下开展的初始实验持续了 30 天，结果显示玄武质玻璃表面没有可见的碳酸盐沉淀物，尽管实验期间持续注入经 CO_2 酸化的海水。重复实验确认了宏观碳酸盐形成的缺失，表明这一现象并非实验假象。对实验后基底进行高分辨率扫描电子显微镜-能量色散X射线光谱表征，仅发现沉积在初始玄武质玻璃基底上的少量早期前结晶相，且钙（Ca）含量较高，只有在高倍放大下才能检测到。这些结果表明，0.05 mL/min 的流速对应较高的平流速度和较短的流体-岩石接触时间，不足以实现显著的碳酸盐成核与生长。该流速下的动力学限制表明，碳酸盐过饱和度即使可能在局部达到，也未能持续足够长的时间，无法克服稳定晶体形成所需的成核能垒。

因此，我们将流速降低了一个数量级，调至 0.005 mL/min，从而延长停留时间。这一调整通过延长流体-岩石相互作用、促进溶解态二价阳离子的逐步累积，并使碳酸盐矿物持续保持过饱和，创造了更有利于碳酸盐成核与生长的热力学和动力学条件。在这些条件下，成功实现了可见的碳酸盐沉淀，从而能够详细表征矿化过程及空间分布模式。

图2 展示了流速为 0.005 毫升/分钟的反应性运移实验。柱式反应器的配置为：起始段填充压碎的碳酸钙，4 厘米，后接36 厘米玄武质玻璃。图中以示意图形式展示了该配置，并附有实验装置的照片（图 2a）。碳酸钙段与酸化海水接触后，可快速释放溶解的钙$^{2+}$ 离子；玄武质玻璃段则提供了矿物沉淀的主要反应性基质。

在第 7 天和第 21 天进行的时间监测，以及第 30 天的终态观测，揭示了碳酸盐矿物累积的意外模式（图 2b）。白色晶体斑块被鉴定为碳酸盐沉淀物，随机分布于玄武岩填充段的全长范围内。与确定性反应性运移模型的预测相反，这些模型预测最大沉淀量将出现在

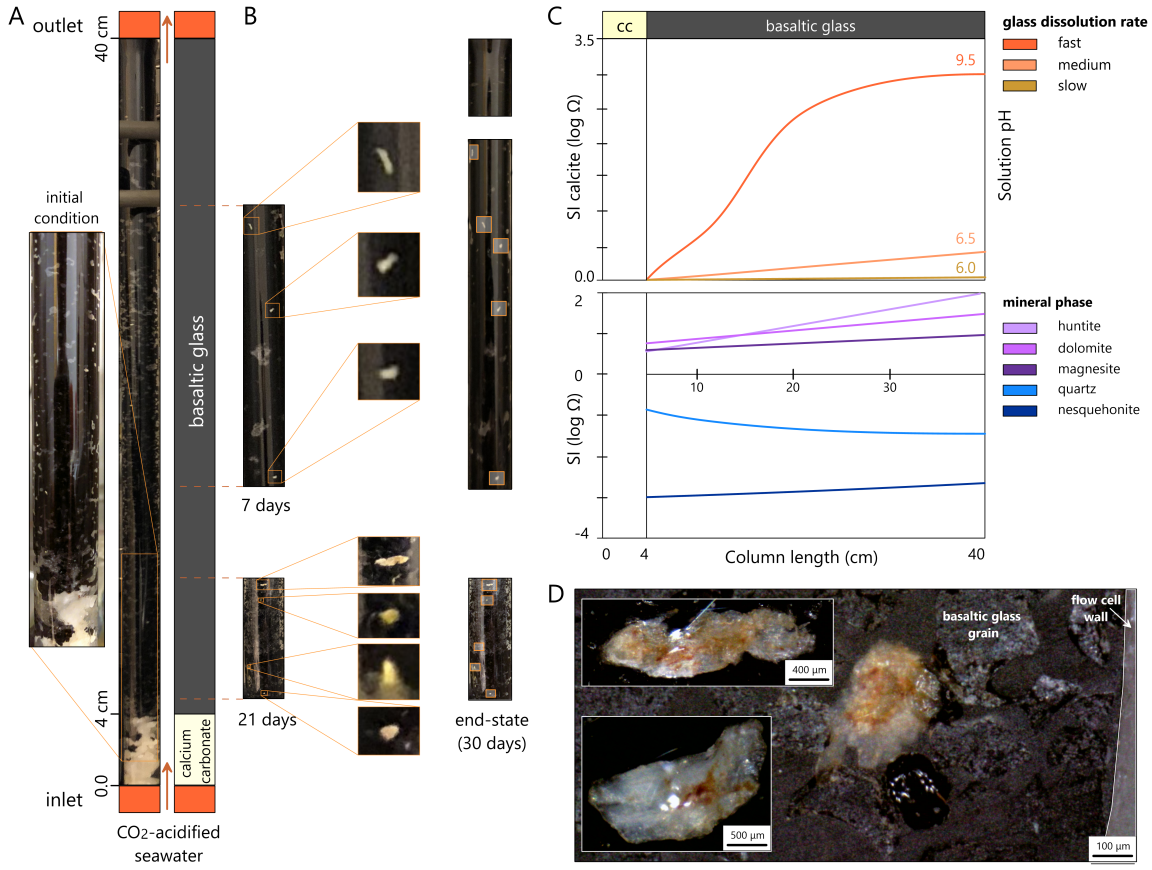

图 2： 玄武质玻璃柱中 CO_2 矿化的反应性运移实验结果与地球化学建模。(a) 实验装置，显示柱式反应器的配置：初始设置为 4 cm 方解石段和 36 cm 玄武质玻璃段，在 0.005 mL/min 的流速下注入 CO_2 酸化海水。(b) 第 7、21 和 30 天碳酸盐矿物沉淀的时间演变，显示白色碳酸盐累积体沿玄武岩段随机分布，且较大的沉淀斑块更倾向于形成于柱体后半段。(c) PHREEQC v3 反应性运移模拟结果：（上）三种玄武质玻璃溶解速率情景下方解石饱和指数的演变，分别为快速（$k = 1.0 \times 10^{-8}\,mol\,m^{-2}\,s^{-1}$）、中速（$k = 1.0 \times 10^{-9}\,mol\,m^{-2}\,s^{-1}$）和慢速（$k = 1.0 \times 10^{-10}\,mol\,m^{-2}\,s^{-1}$）；根据估算的出口 pH，实际速率接近中速情景。（下）采用中等溶解速率（$k = 1.0 \times 10^{-9}\,mol\,m^{-2}\,s^{-1}$）时，碳酸盐矿物饱和指数沿柱体长度的变化，表明体系对菱镁矿（$CaMg(CO_3)_2$）、菱镁矿（$MgCO_3$）和亨特石（$Mg_3Ca(CO_3)_4$）过饱和。(d) 深色玄武质玻璃基底上孤立碳酸盐沉淀体的高分辨率图像，比例尺显示累积体的尺度为毫米级，表明矿化具有成核控制的随机性，而非由均匀生长主导的沉淀。

方解石—玄武岩过渡区附近，因为该处的 Ca^{2+} 浓度最高；然而，柱体后半段出现了若干较大的累积体。这种违反直觉的空间分布表明，在所进行的实验中，决定沉淀模式的因素不止简单的浓度梯度。

沿柱体从入口 pH值 5.4–5.5 经方解石缓冲升至出口 pH值 6.58–7.25，这一 pH 升高可能通过受 pH值影响的碳酸盐形态分布和成核动力学改变沉淀模式。在较低 pH值下，碳酸盐主要以 H_2CO_3 和 HCO_3^- 的形式存在，而非方解石沉淀所需的 CO_3^{2-}；同时，H^+ 离子会在动力学上抑制成核。较高的 pH值会增加 CO_3^{2-} 的可用量并降低成核能垒，从而可能加快成核速率。尽管 Ca^{2+} 浓度较低，这或许可以解释为何柱体后段的沉淀反而增加：受 pH值影响的成核动力学主导了浓度驱动的热力学过程，不过随机

成核动力学使得空间分布无法进行确定性预测。

观测到的空间分布还反映了概率成核动力学 [47, 64, 65]。初始碳酸盐沉淀发生后，后续成核可能会在这些新形成的碳酸盐表面显著增强，这种现象称为在次生基底上沉淀；在这种情况下，碳酸盐-碳酸盐界面能低于碳酸盐-硅酸盐界面能。这一机制也可能导致初始随机成核位点处形成彼此分离、不断生长的累积体，而非形成均匀分布的沉淀。

对选定沉淀体进行高分辨率成像，揭示了其形态和尺寸分布（图2d）。单个碳酸盐累积体的特征尺寸从亚毫米级到数毫米不等，呈离散、孤立的囊状分布，而非形成连续涂层或均匀分散的聚集体。白色碳酸盐矿物与深色玄武质玻璃基底之间的反差，便于目视识别和量化沉淀区。值得注意的是，大型沉淀体彼此分隔，柱体中大片区域几乎看不到矿化迹象，同时可见玄武质玻璃溶解以及持续的Ca^{2+} 供应。

这些观测结果共同表明，在实验条件下，碳酸盐沉淀主要受成核动力学而非晶体生长速率控制。一旦在玄武质玻璃表面形成稳定晶核，得益于过饱和流体的持续供应，后续生长便会顺利进行。然而，成核事件本身似乎具有随机性，会沿柱体随机发生，而非仅根据过饱和梯度出现在可预测的位置。这种成核受限行为对预测现场尺度 CO_2 封存作业中的矿化效率和空间分布具有重要影响，因为它带来了确定性模型无法单独捕捉的内在不确定性。

定期监测注入的富含 CO_2 海水的酸度，并将其在整个 30 天实验期间维持在 pH值 $= 5.4–5.5$。进入柱体后，这种酸化流体首先接触碎碳酸钙段，并在此迅速发生缓冲作用。使用 PHREEQC v3 进行的水相地球化学计算表明，与方解石达到平衡后，pH值升至约 6.0，同时伴随大量 $CaCO_3$ 溶解，以及溶解态 Ca^{2+} 和碳酸盐物种浓度相应增加。随后，这种经过预缓冲的流体进入玄武质玻璃段，并通过玄武质玻璃溶解进一步发生缓冲作用，释放出更多二价阳离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}），使 pH值 逐渐升高。

实验期间测得的出口流出液pH值呈系统性下降趋势，从第1天的7.25降至第30天的6.58。这种随时间变化的pH演化可归因于两个相互竞争的过程：（1）随着活性表面被次生矿物包覆层钝化，或最具反应性的玻璃组分被优先淋滤，玄武岩溶解速率逐渐降低；（2）碳酸盐矿物在柱体内逐步沉淀，消耗碱度并改变碳酸盐平衡。过程（1）涉及非碳酸盐次生相或黏土对活性玄武岩表面的包覆和钝化，从而抑制进一步溶解；过程（2）则特指碳酸盐矿物的沉淀，该过程直接消耗CO_3^{2-} 和HCO_3^-，进而降低溶液碱度。观测到的pH值下降与系统从初始非平衡状态向准稳态转变的过程一致，在准稳态下，溶解与沉淀速率趋于平衡。

开展了一维反应运移模拟，以评估流体沿柱体的地球化学演化，并约束玄武岩溶解速率（图2c）。由于玄武质玻璃的反应性表面积和本征溶解速率常数均存在不确定性，因此模拟了三种情景，其玻璃溶解速率跨越两个数量级：快速（$k = 1.0 \times 10^{-8}\,\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$）、中速（$k = 1.0 \times 10^{-9}\,\mathrm{molm^{-2}\,s^{-1}}$）和慢速（$k = 1.0 \times 10^{-10}\,\mathrm{molm^{-2}\,s^{-1}}$）（图2c，上图）。

模拟结果显示，柱体出口的方解石过饱和程度会随假设的溶解速率而大幅变化，从接近平衡状态（饱和指数 ~ 0）

（慢速溶解情景）到极端过饱和状态（饱和指数 >3，对应 $>1000\times$过饱和度）（快速溶解情景）。将模拟的出口 pH值（快速、中速和慢速溶解情景分别为 6.0、6.5 和 9.5）与实验测得的范围（6.58–7.25）进行比较后可知，实际玄武岩溶解速率与中速情景相当或略高（$k \approx 1.0 \times 10^{-9}\,\mathrm{molm^{-2}\,s^{-1}}$）。这一速率估计与根据文献 [53, 59] 报道的玄武质玻璃在宽 pH值范围内的温度依赖性溶解动力学外推得到的数值一致。

热力学物种分布计算表明，沿柱体分布的多种碳酸盐矿物相均处于过饱和状态（图2c，下图）。包括白云石（$CaMg(CO_3)_2$）、菱镁矿（$MgCO_3$）和亨特石（$Mg_3Ca(CO_3)_4$）在内的无水富镁碳酸盐在热力学上均稳定且处于过饱和状态，而水合镁碳酸盐相（如水菱镁矿（$MgCO_3{\cdot}3H_2O$）在实验条件下仍处于欠饱和状态。方解石（$CaCO_3$）表现出最高的过饱和度和最快的沉淀动力学，这与实验后表征中将其鉴定为主要沉淀相的结果一致。

沿流动路径逐渐增加的碳酸盐矿物过饱和度，加之观测到的随机成核行为，表明该玄武岩体系中的矿化过程处于动力学控制区，其中决定沉淀速率和空间分布模式的是成核能垒，而非热力学驱动力。这说明，通过表面粗糙化、播撒碳酸盐颗粒（提供次生基底）或实施受控的pH值/碱度循环来提高成核位点密度，可能比单纯提高过饱和度更能有效加快矿化速率。

4.3 孔隙尺度矿化与次生相形成

玄武质玻璃基底的实验后表征显示，矿化模式和次生相组合复杂，偏离了理想的热力学地球化学预测，凸显了动力学限制、空间非均质性和竞争反应在控制碳矿化效率方面的关键作用。详细的孔隙尺度分析发现，在流通条件下，以下四种主要现象共同控制着反应性运移和矿物沉淀：（1）蒙脱石黏土形成；（2）流动池外围区域的优先碳酸盐沉淀；（3）早期形成的富钙表面相；（4）玄武质基底空腔和气孔特征内矿化增强（图 3）。

4.3.1 基底溶解与表面改性

对实验后基底进行扫描电子显微镜检查，发现碳酸钙塞样颗粒和玄武质玻璃颗粒的表面均出现了明显的溶解诱发表面改性（图 3a–d）。最初置于柱入口段以便通过与酸化海水反应提供溶解态 Ca^{2+} 的碳酸钙颗粒，表现出显著的表面粗糙化，并形成了包括蚀坑和表面起伏形貌在内的溶解形貌（图 3a,b）。这些形态变化反映了注入流体的酸性（pH 5.4–5.5）所造成的溶解机制，该过程使钙离子释放到溶液中。

玄武质玻璃颗粒表面同样呈现出特征性的溶解形貌，与原始基底相比，表面粗糙度显著增加（图 3c,d）。溶解过程优先侵蚀结构薄弱区，并形成微尺度表面不规则结构，随后这些结构成为次生矿物沉淀的潜在成核位点。反应性流动过程中玄武质玻璃表面的结构演化，展现了流体-岩石相互作用的动态特性，

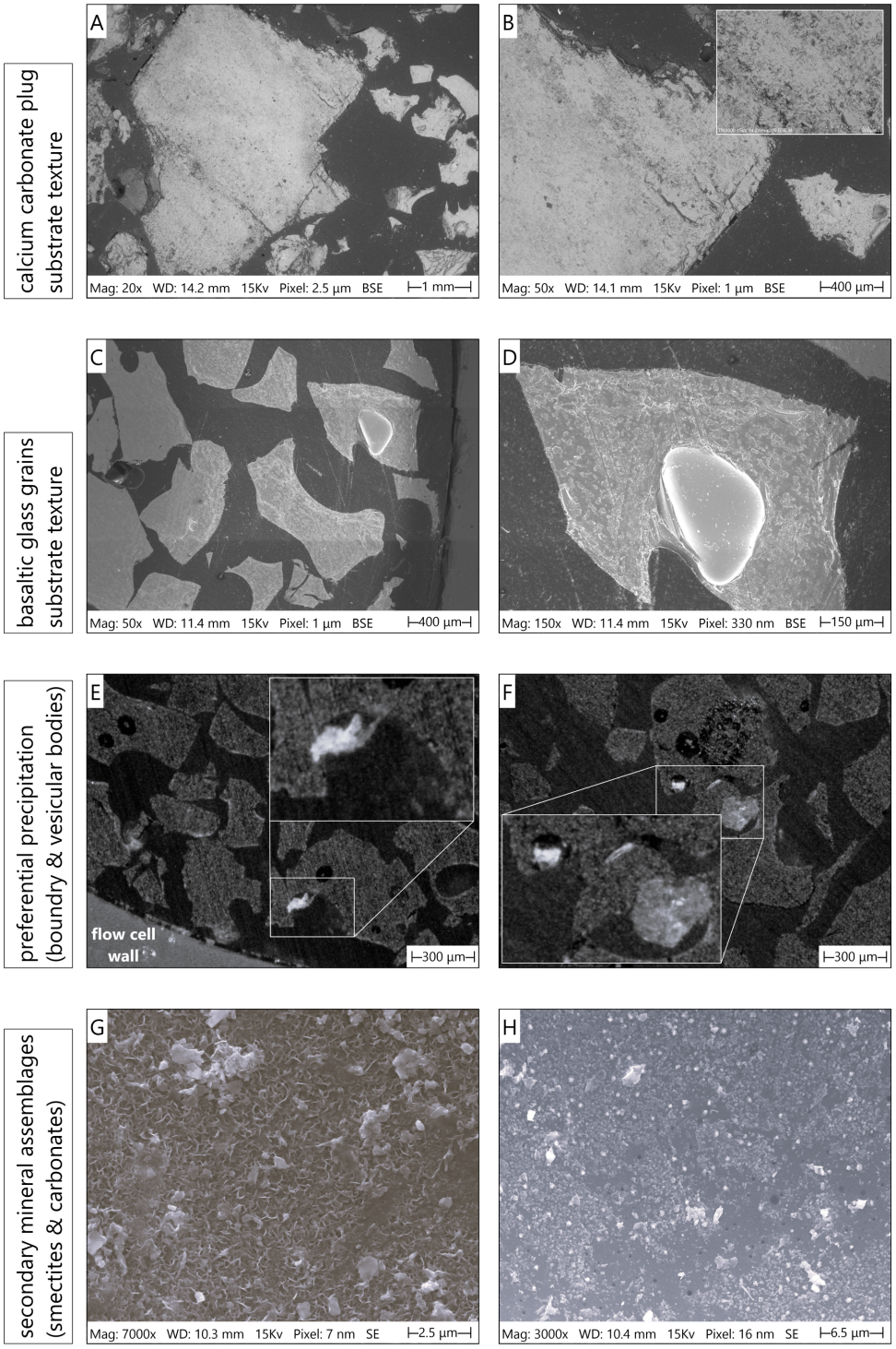

图3： 实验后基底的孔隙尺度表征，揭示了溶解形貌、空间沉淀模式和次生矿物组合。(a–b) 反应性流动后碳酸钙塞体颗粒的表面纹理，显示出与酸化海水相互作用形成的溶解形貌和表面粗糙化。(c–d) 玄武质玻璃颗粒表面，呈现出典型的溶解形态和增强的表面粗糙度。(e) 流动池壁附近外围区域的优先碳酸盐沉淀，这归因于边界层中平流速度降低，以及水润湿玻璃表面上的流体滞留增强。(f) 玄武质玻璃颗粒的天然空腔和气孔特征内，碳酸盐矿化增强。(g) 扫描电子显微镜显微照片显示，玄武质玻璃表面广泛形成蒙脱石黏土，具有典型的纹理。(h) 玄武质玻璃表面的早期碳酸盐形成，其特征为微晶和无定形富钙沉淀物。

其中初生相的同时溶解和次生相的沉淀会持续改变可用于后续矿化反应的反应性表面积和表面性质。

4.3.2 碳酸盐沉淀的空间非均质性

对实验后基底的详细检查揭示了碳酸盐分布显著的空间非均质性，表现为三种不同的定位模式：流动池壁附近及邻近区域的优先沉淀、空腔和气孔特征内增强的矿化，以及沿柱体内部随机分布的孤立大晶体（图3e、f）。这些模式可能反映了流体动力学、表面性质和成核动力学之间的复杂相互作用，而这些因素共同控制着矿化的空间分布。

玻璃管壁附近外围区域的碳酸盐累积（图3e）可归因于边界层内平流速度的降低，其中黏性阻力形成了一个从壁面向外延伸数个颗粒直径的低速区。这种速度降低会延长局部流体停留时间，使溶解阳离子逐步累积，并持续保持相对于碳酸盐矿物的过饱和状态。此外，硼硅酸盐玻璃管的亲水性可能促进壁面邻近区域的流体优先滞留，进一步增强停留时间效应。亲水玻璃表面有利于形成薄水膜，该水膜受到的平流输运极小，从而创造出有利于扩散控制的矿化条件。

玄武质玻璃颗粒多孔且空腔丰富的特性，为碳酸盐沉淀提供了优先成核位点（图3f）。表面不规则结构，包括天然空腔、气孔和贝壳状断口特征，通过降低界面能、减小临界晶核尺寸，为异相成核提供了有利的几何位点。在这些微环境中会形成流体滞留区，平流输运极少，从而形成有利于过饱和度逐步累积的扩散主导条件。

值得注意的是，玄武质玻璃表面广泛出现钙浓度升高的现象（图3h），与数量有限的宏观碳酸盐沉淀斑块形成鲜明对比，这凸显了在控制整体矿化速率方面，成核动力学比生长动力学更为关键。尽管整个系统都具备有利于碳酸盐沉淀的热力学条件，但只有特定位置——其过饱和度、停留时间和表面性质达到最佳组合——才会从初始钙富集发展为可见的晶体形成。这一观察进一步印证了柱尺度实验所揭示的碳酸盐矿化具有随机且受成核限制的特征。

4.3.3 次生矿物组合：碳酸盐和黏土

玄武质玻璃的溶解释放了大量二价阳离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}）和二氧化硅进入溶液，从而形成有利于碳酸盐和层状硅酸盐沉淀的条件。反应后的扫描电子显微镜表征揭示了两种不同的次生矿物组合：呈现典型片状形貌、与蒙脱石族层状硅酸盐相符的黏土矿物（图 3g），以及代表碳酸盐初始形成的早期富钙相（图 3h）。蒙脱石相呈现二八面体蒙脱石典型的蜂窝状结构，并在玄武质玻璃表面形成斑块状（分布不均且不连续）涂层。蒙脱石的存在可能形成活化能势垒，从动力学上抑制涂层表面的碳酸盐成核，这与此前针对玄武岩体系提出的蒙脱石诱导抑制作用类似 [37]。尽管整个柱体中普遍存在过饱和，这一作用仍可能导致碳酸盐沉淀的空间分布受限。

在我们的实验条件（80°C，pH值 6.58–7.25）下形成蒙脱石黏土，与此前关于 CO_2充注水溶液体系中玄武岩蚀变的研究 [37]相符。热力学计算表明，近中性 pH值和低于 100°C 的温度有利于蒙脱石稳定；在此条件下，Mg^{2+}/H^{+} 活度比促进层状硅酸盐形成，而非碳酸盐沉淀。玄武质玻璃表面普遍存在蒙脱石涂层，这表明黏土形成会与碳酸盐矿化竞争二价阳离子；若非如此，这些阳离子本可参与碳酸盐矿化。

与平衡热力学模拟所预测的富镁和富铁碳酸盐（菱镁矿、菱铁矿、铁白云石）形成相反，实验观测到的碳酸盐相以富钙为主。高分辨率 EDS 映射显示，大面积表面区域的钙浓度升高（图 3h），表明碳酸钙前驱体广泛成核，但其中仅少数成核位点发展为宏观晶态沉淀物。这一观察结果表明，尽管整个体系中都存在碳酸盐沉淀的热力学驱动力，但快速生长的动力学障碍限制了实际矿化的空间范围。

尽管反应流体中的镁铁钙碳酸盐在热力学上稳定且处于过饱和状态，但其未能形成，可能有以下三种机理解释：（1）形成蒙脱石时优先固定 Mg^{2+}和 Fe^{2+}，使溶液中的浓度降至混合碳酸盐成核所需阈值以下；（2）黏土（蒙脱石）涂层导致表面钝化，从而抑制碳酸盐成核，并为异相成核造成活化能势垒；（3）不利的水溶液 $Me^{2+}/{CO_3}^{2-}$ 活度比导致成核诱导时间延长至超出实验时间尺度，使晶体生长动力学变慢。这对反应性运移建模具有综合影响。仅基于过渡态理论（TST）推导速率定律的动力学框架，若未明确考虑成核能垒或水溶液活度比对沉淀动力学的影响，可能会将碳酸盐化速率高估几个数量级[37]。要准确预测玄武岩体系中的 CO_2 矿化效率，必须纳入基于成核的动力学模型，以反映碳酸盐形成的随机性以及溶液化学计量的影响 [66]。

与镁相相比，碳酸钙优先形成，反映了沉淀动力学的差异。与菱镁矿相比，方解石具有更快的成核速率和更低的活化能，尤其是在低于 100 °C 的温度下 [67]。相较于 Ca^{2+}，Mg^{2+} 较高的水合能形成了显著的动力学障碍，使菱镁矿沉淀需要更高的温度（>150°C）或更长的反应时间，才能形成大量富镁碳酸盐。在流通系统中，停留时间受到限制，这些动力学限制会进一步加剧，从而更有利于快速沉淀方解石，而非形成较慢的富镁相。

4.4 气孔状玄武岩的孔隙空间表征

采用可见光摄影、高分辨率X射线显微计算机断层扫描（显微CT）和扫描电子显微镜（扫描电子显微镜）等多尺度成像技术，对冰岛玄武岩的三种不同相进行了表征，这些相代表了玄武岩储层中预期的气孔度范围（图 4）。这些样品包括：（1）气孔连通性有限的致密流动内部相（样品 A）；（2）连通性中等的过渡相（样品 B）；以及（3）具有发育良好的孔隙网络的高气孔率流动顶部相（样品 C）。这一系列样品系统地揭示了气孔连通性和孔隙网络拓扑如何控制玄武岩 CO_2 储存储层中的反应性运移行为。

宏观- 尺度摄影分析揭示了三种相之间明显不同的结构特征 es

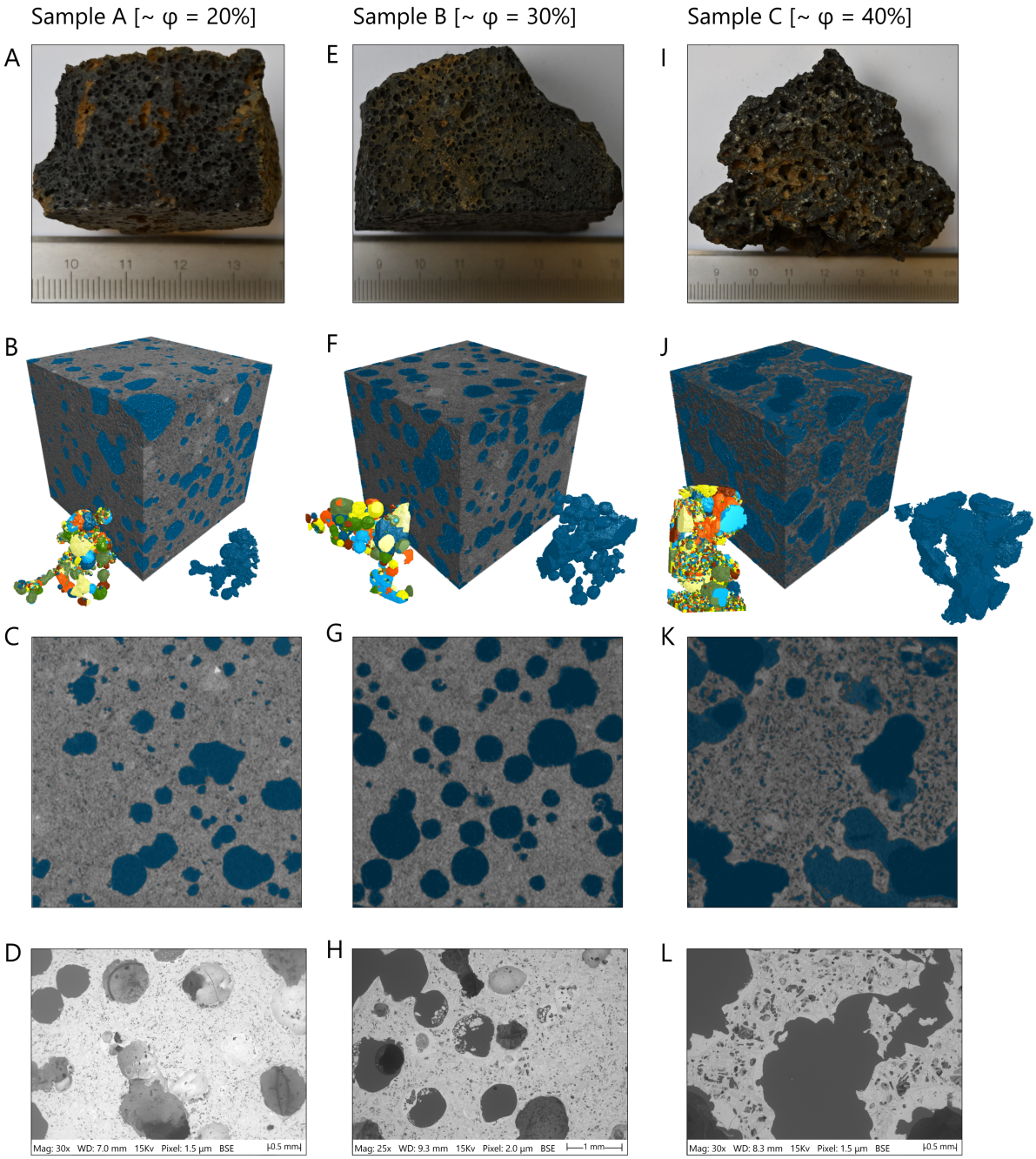

图 4：多尺度表征三种冰岛玄武岩相，展示了玄武岩储层中气孔度的变化范围。从左至右依次为：样品 A（致密流动内部相）（A-D）、样品 B（过渡相）（E-H）、样品 C（高气孔率流动顶部相）（I-L）。第一行：可见光摄影，展示宏观纹理特征和气孔分布。第二行：三维微型 CT 重建，显示分割后的孔隙空间（蓝色）、最大连通孔隙网络，以及由孔隙网络建模（PNM）提取的相应独立孔体。第三行：穿过分割体积的垂直剖面，展示气孔网络的空间分布和连通性。第四行：高分辨率扫描电子显微镜显微图像，用于表征气孔壁厚度、气孔间连通性和基质微孔隙度。请注意，基质微孔隙度从样品 A 到样品 C 逐渐增加，这不仅有助于宏观气孔结构之外的整体网络连通性，也有助于解释为何预期样品 C 的水力传导率优于样品 B。

（图4，第一行）。样品 C 中有大量气孔，尺度从毫米到厘米不等，其细长几何形态反映了岩浆侵位过程中的流动诱导变形。样品 B 则表现出

中等气孔度，粒径呈双峰分布，由小型（1–2mm）球形气泡和较大的（>5mm）不规则空洞组成。样品 A 显得明显更致密、更坚实，只有仔细观察试样各处的宏观特征，才能辨认出零散、孤立的气孔。

三维显微CT重建（图4，第二行）结合穿过分割体积的垂直剖面（图 4，第三行），量化了不同玄武岩相之间的基本拓扑差异。每个样品均对两个试样进行成像和分析，以捕捉其固有的非均质性。分割孔隙度分析显示，样品 A 的总孔隙度为 18.3–21.0%（±2%），样品 B 为 30.5–31.3%（±3%），样品 C 为 41.4–41.5%（±5%）。观测到实测孔隙度随感兴趣区域（ROI）尺寸而变化，尤其是样品 C；纳入大型聚并气泡体会显著增加孔隙体积，因此，根据所选 ROI 尺寸，整组样品的孔隙度变化幅度为 1–5%。

对最大连通分量孔隙网络有贡献的孔隙度比例（与第二行中的三维分割体积一同展示）是控制整体渗透率的关键参数。不同样品间差异显著：样品 A 中仅为 1.3–3.8%，分布于多个彼此不连通的 ROI 中；样品 B 中为 12.1–13.3%；样品 C 中则为 31.7–32.2%。这种差异表明，样品 A 主要含有孤立的无效孔隙度，而样品 C 的气泡网络几乎完全连通。第三行所示的垂直剖面清晰展示了空间分布和连通模式：样品 C 中存在多条连续、彼此连通的通道；样品 B 呈现部分连通但存在中断的网络；样品 A 则显示出较小且大多彼此孤立的孔隙簇。

高分辨率扫描电子显微镜成像可在微米尺度表征气泡形态、表面纹理和气孔间连通性（图 4，第四行）。在样品 C 中，气泡壁较薄且经常破裂，通过直径从数十微米到数毫米不等的气泡间窗口，在相邻空隙之间形成直接的水力连接。这些破裂的连接使流体能够在整个孔隙网络中高效运移。样品 A 中主要是彼此孤立、壁厚且完整的气孔，气孔间连接极少。表面纹理分析显示，样品 C 中基质微孔隙度显著；从样品 C 到样品 A，微孔隙的尺寸和丰度逐渐降低，反映了熔岩就位期间冷却速率和脱气效率的变化。

定量孔隙结构分析揭示了与总体孔隙度相关的系统性趋势。平均孔径逐渐增大：样品 A 为 0.25–1.4 毫米，样品 B 为 0.6–1.5 毫米，样品 C 为 0.7–2.2 毫米。样品 C 呈现细长且相互连通的气孔结构，形成绵延数毫米、没有狭窄收缩部位的广阔空隙空间；而样品 A 则含有较小且更孤立的气孔体。测得的孔喉直径——即控制渗透率的关键瓶颈——在样品 A 中为 0.15–0.40 毫米，在样品 B 中为 0.25–0.75 毫米，在样品 C 中为 0.3–1.0 毫米。样品 A 中狭窄的孔喉加上较差的连通性，意味着其流体渗透率较低；样品 C 中较宽且连通性良好的孔喉则形成渗透能力很强的渗流通道。

从三维微型CT数据集中提取的孔隙配位数分布揭示了网络结构拓扑的显著差异。样品 C 的配位数为 1 至 4，众数为 2，表明大多数气孔与两个相邻空隙相连，形成以串联或链状连通性为主的结构。样品 B 的配位数分布相似，但由于气孔丰度较低且存在不完全聚并，整体连通性较差。样品 A 的配位数极低，大多数气孔要么完全孤立（配位数 $= 0$），要么仅与一个相邻气孔相连（配位数 $= 1$），这证实其不存在能够维持有效流体运移的渗流网络。

综合多尺度表征显示，孔隙网络结构从致密的流动内部，经由过渡带，逐步演变为高度多孔的泡沫质流顶部。这一演变反映了

岩浆上升和侧向流动过程中气泡核化密度、气泡生长与聚并之间的相互作用，以及固化过程中的冷却速率。尽管总孔隙度的变化相对温和（18–41%），连通孔隙比例却存在显著差异（范围为 $<4\%$ 至 $>30\%$），这凸显了孔隙连通拓扑结构而非单纯孔隙度大小，对于控制水力学性质及其用于 CO_2 封存的适宜性至关重要。

对分割后的显微CT体积进行定量孔隙网络建模（孔隙网络建模），可对三个玄武岩相中的独立孔体（顶点）及其连接孔喉（边）进行详细的统计表征（表2）。孔隙网络模型分析从三维孔隙空间中提取拓扑和几何属性，从而能够系统比较孔体和孔喉的尺寸分布、连通性指标以及控制流体运移的网络结构参数。

表 2： 基于显微CT分割得到的气孔状玄武岩样品孔隙网络建模统计数据。顶点（孔体）和边（孔喉）的标量值表示提取的孔隙网络中的分布。数值以均值 ±标准差（表示统计离散程度）报告，括号内为第 5–95 百分位数范围，表示实际数据界限。孔隙比表面积（SSA_{pore}）为平均表面积与平均孔隙体积之比。总体比表面积（SSA_{bulk}）为 $SSA_{pore} \times \phi$，样品 A–C 使用孔隙度中点值。

参数	Unit	样品 A	样品 B	样品 C
顶点（孔体）属性				
连通性	–	3.2 ± 2.1 (1.0–6.8)	3.2 ± 2.6 (1.0–7.8)	5.6 ± 5.1 (1.0–12.5)
体积	mm^3	0.01 ± 0.04 (0.0001–0.0001)	0.16 ± 0.48 (0.0001–0.51)	0.06 ± 0.12 (0.00004–0.00004)
表面积	mm^2	0.09 ± 0.26 (0.02–0.17)	0.74 ± 1.52 (0.004–2.95)	0.17 ± 0.49 (0.02–0.02)
孔隙比表面积	mm^{-1}	9.00	4.63	2.83
体积比表面积	mm^{-1}	1.76	1.43	1.17
内切直径	mm	0.09 ± 0.06 (0.05–0.16)	0.24 ± 0.24 (0.03–0.73)	0.09 ± 0.06 (0.05–0.15)
等效直径	mm	0.15 ± 0.09 (0.07–0.28)	0.35 ± 0.33 (0.06–0.97)	0.14 ± 0.10 (0.04–0.26)
边缘（喉部）属性				
等效直径	mm	0.08 ± 0.06 (0.01–0.17)	0.21 ± 0.24 (0.01–0.72)	0.08 ± 0.07 (0.01–0.17)
总长度	mm	0.24 ± 0.13 (0.11–0.50)	0.64 ± 0.43 (0.17–1.49)	0.28 ± 0.21 (0.11–0.71)
横截面积	mm^2	0.01 ± 0.02 (0.0001–0.02)	0.09 ± 0.23 (0.0001–0.42)	0.02 ± 0.04 (0.0001–0.0001)

连通性表示整个体积中与每个孔体相连的孔喉数量。内切直径是可容纳于孔隙内的最大球体的直径。等效直径是与该孔隙体积相等的球体直径。横截面积指孔喉收缩面积。样品 A 的连通性数值表示孤立孔隙组内的局部聚集，而非网络尺度连通性。

顶点（孔体）分析揭示了三个相中孔隙几何形态和连通性的系统性差异。样品 B 的平均孔体积最大（0.16 ± 0.48 mm^3），表面积也最大（0.74 ± 1.52 mm^2），等效直径可达 0.35 ± 0.33 mm，95 百分位数值接近 1 mm。这些显著的孔隙尺寸反映了该相的过渡性特征：中等气孔度与部分聚并共同形成了中等尺度的空隙空间。尽管样品 C 的总孔隙度较高（41%），但其平均孔体积较小（0.06 ± 0.12 mm^3），这是因为玄武岩组构本身所占的孔隙度比例较大；其等效直径也较小（0.14 ± 0.10 mm），表明较高的孔隙度源于大量小至中等孔体（位于玄武岩骨架中及以气孔形式存在），此外还有许多大型聚并空隙。样品 A 的孔体积最小（0.01 ± 0.04 mm^3），等效直径也最小（0.15 ± 0.09 mm），这与其致密、气孔不发育的特征一致。

连通性指标表示与每个孔体相连的孔喉数量，可为理解网络拓扑结构提供重要信息。样品 C 的平均连通性最高（5.6± 5.1），95 百分位数值达到 12.5，表明其孔隙网络发育良好，单个气孔可与多个相邻气孔相连。样品 B 的连通性居中（3.2 ± 2.6），反映出孔隙网络仅部分发育。样品 A 的连通性为 3.2 ± 2.1；令人意外的是，尽管其总体连通孔隙度显著较低（1.3–3.8%，而样品 B 为 12.1–13.3%），这一数值却与样品 B 相近。这一表面上的矛盾反映了在连通性较差的系统中进行孔隙网络模型分析的特点：连通性数值表示小型孤立孔隙簇内部的局部配位情况，而非网络尺度连通性。样品 A 由许多彼此孤立的气孔群组成，各群内部均呈现中等程度的连通性，但簇间连接极少，无法形成渗流通道。所有样品的标准差都很大（接近或超过均值），凸显了气孔孔隙网络显著的非均质性。

边（喉道）分析量化了控制渗透率的关键瓶颈。与样品 C 和样品 A（均为 0.08 ± 0.06–0.07 mm）相比，样品 B 的平均喉道直径（0.21 ± 0.24 mm）明显更大，95% 百分位数值达到 0.72 mm。这些宽大的孔喉，加之中等的总孔隙度和连通性，使样品 B 尽管并未表现出最高的气孔度，仍具有良好的水力学性质。样品 B 的喉道长度（平均值 0.64 ±0.43 mm，95% 百分位数值为 1.49 mm）超过样品 C（0.28 ± 0.21 mm）和样品 A（0.24 ± 0.13 mm），反映出过渡相中气孔间连接呈细长的管状几何形态。喉道横截面积也呈现类似趋势，样品 B（0.09 ± 0.23 mm^2）的数值大于样品 C 和样品 A（分别为 0.02 ± 0.04 和 0.01 ± 0.02 mm2）。

孔隙比表面积（SSA_{pore}）从 9.0 mm^{-1} （致密流动内部相，样品 A）系统性地降至 4.6 mm^{-1}（过渡相，样品 B）和 2.8 mm^{-1}（高气孔率流动顶部相，样品 C），反映出在气孔率谱范围内，平均孔径和气孔连通性逐渐增加（平均孔隙度从 19.5% 增至 41.5%）。这种反向关系表明玄武岩中存在一种岩石物理趋势：较高的气孔度有利于形成较大的、以孔喉开度为主的孔隙网络，进而降低表面积体积比。按岩石体积归一化的体积比表面积（$SSA_{bulk} = SSA_{pore} \times \phi$）也呈现相同趋势，约为 1.8 → 1.4 → 1.2 mm^{-1}。

孔隙和孔喉指标的结合解释了观测到的渗透率层级。样品 C 尽管单个孔喉直径不大，却凭借大量连通良好的小至中等孔隙实现了较高渗透率——并联通道数量庞大，弥补了单个孔喉的收缩尺寸。样品 B 则通过数量较少但宽得多的孔喉连接较大的孔体，以不同的结构方案实现中高渗透率，并达到相近的水力传导率。样品 A 的渗透率则低得多，这是小孔隙体积、狭窄孔喉以及网络尺度连通性极差共同作用的结果，尽管局部存在聚集。

4.5 气孔状玄武岩储层中反应性流动工程的环境影响

4.5.1 气孔孔隙结构与沉淀诱发堵塞

玄武岩中的气孔特征是在岩浆固化过程中经由一系列过程形成的：挥发分出溶、气泡成核、生长、迁移和聚并 [68–70]。随着岩浆上升，围压降低，使挥发分溶解度下降，进而导致过饱和，并触发晶体表面的异质气泡成核或熔体内部的均质成核 [71]。这些新生气泡通过周围熔体中挥发分的扩散流入以及减压驱动的膨胀而生长 [69, 71]。在持续上升和侧向流动过程中，当气泡间

薄膜破裂后会形成连通空隙，其延展程度取决于上升速率、气泡数密度和熔体黏度 [71, 72]。固化后，这段气泡形成历史被保存为冻结记录，表现为从亚毫米级球形孔隙到厘米级细长连通结构的各种气孔，这些结构从根本上控制着水力学性质。

一个常见的误解是，气孔只会形成孤立且无效的孔隙。虽然流动内部和过渡带中确实存在孤立气孔 [70, 73, 74], ，但实验室测量和理论模型表明，当孔隙度超过约 30% 的渗流阈值时，连通性会很高 [75–77]。玄武岩流顶部通常会超过这一临界阈值 [70, 78], ，孔隙度可达 40–50% 或更高；我们的样品 C 表征结果也证实了这一点，其总孔隙度为 41%，连通孔隙度为 32%。

气孔状玄武岩的渗透率随孔隙度的变化呈非线性关系，这与颗粒状沉积岩中的情况存在根本差异，主要由孔隙网络拓扑结构的差异所致。孔隙配位数，即连接每个孔体与其相邻孔体的孔喉数量，是量化这些拓扑差异的关键指标。如图 5a 所示，储层级砂岩的配位数为 4 至 6，反映了近似球形颗粒的几何规则堆积。较高的配位数形成了多条平行流动通道，赋予流动结构较强的冗余性，因此，单个孔喉堵塞对整体渗透率的影响有限，因为流体会通过其他连接重新分流。

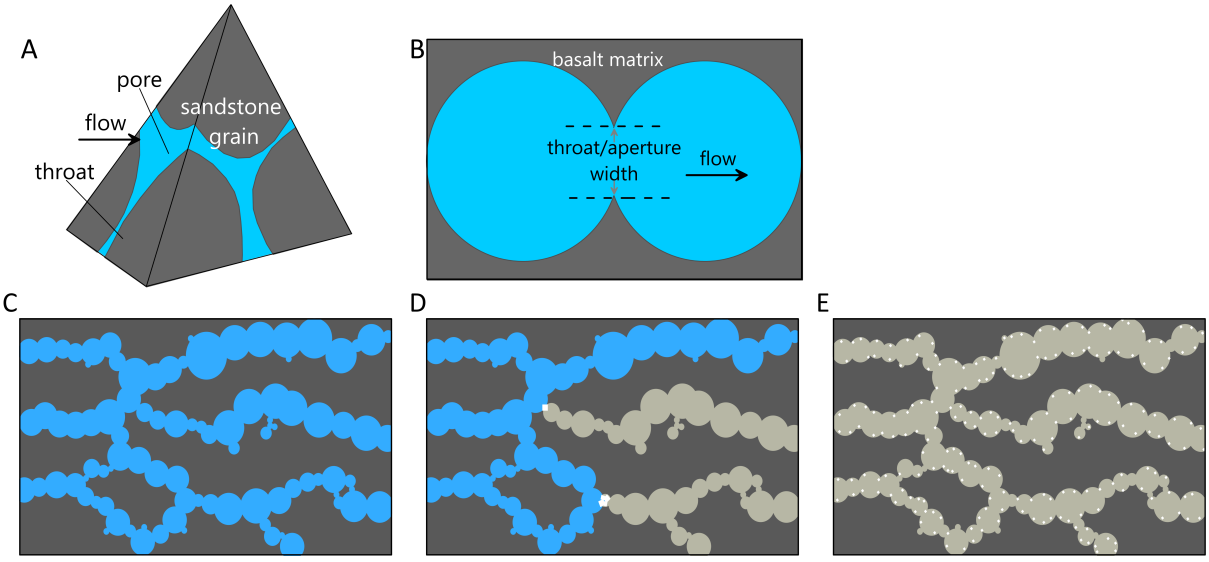

图5： 砂岩与玄武岩储层的孔隙网络拓扑及沉淀诱发堵塞情景。上排：对比孔隙和孔喉结构，展示网络连通性的根本差异。(a) 具有高配位数的典型砂岩孔隙网络（每个孔隙有 4–6 个连接），形成多条并行流动通道，冗余性高，因此即使个别孔喉堵塞，也能维持渗透率。(b) 气孔玄武岩孔隙网络的配位数较低（每个孔隙通常有 2 个连接），形成串联或链状连通性；若关键孔喉被堵塞，渗透率可能灾难性损失。尽管玄武岩的孔喉直径大于砂岩，但其低冗余拓扑使玄武岩网络更容易受到沉淀诱发的损害。下排：玄武岩孔隙网络中的沉淀情景及其对渗透率的不同影响。(c) 根据微米CT成像重建的高气孔度玄武岩渗流通道示意图，展示了气孔网络特有的脆弱且以串联为主的连通性。(d) 情景1：大型孤立碳酸盐沉淀物（白色团块）在两条主要流动渗流通道内形成，并造成程度不一的不利影响。(e) 情景2：大量分散的小型碳酸盐沉淀物（白色斑块）系统性地影响网络中的多个孔喉。正如 [79] 中的深入研究所示，尽管孔隙度损失有限，这一情景仍会导致渗透率严重劣化。

相比之下，气孔状玄武岩的配位数显著较低（1–3，众数为 2），这反映了其形成过程与颗粒堆积截然不同，而是源于气泡聚并（图 5b）。因此，其连通性呈串联或链状，而非三维网络；许多气孔仅与一个或两个相邻气孔相连，形成低冗余串联流动结构。值得注意的是，气孔状玄武岩的孔隙开口通常较大（样品 C 中喉道直径为 0.3–1.0 mm），而砂岩基质孔隙通常为 $<$0.05-0.1mm；然而，尽管单个连接更宽，较低的配位数仍使其更容易遭受渗透率损害。

砂岩（4–6）与玄武岩（1–3）的配位数差异，从根本上改变了它们对矿物沉淀的反应性运移脆弱性。在高配位数砂岩中，流体会持续转移至其他通道，因此必须堵塞相当大比例的孔喉（根据渗流理论，约为 75%），才会显著降低渗透率。然而，在低配位数玄武岩中，即使堵塞一个关键孔喉，也可能切断整个网络部分的连通性，导致局部渗透率大幅损失。渗透率与孔隙度之间的关系会呈现高度非线性的阈值行为：一旦关键瓶颈被封堵，少量沉淀体积就可能引发不成比例的渗透率降低。对于二配位系统，渗流理论预测其键渗流阈值接近 50%，这意味着堵塞约一半的孔喉就会导致连通通道完全丧失，其韧性远低于需要 ∼75%堵塞率的六配位砂岩。

气孔状玄武岩特有的显著空间非均质性进一步加剧了这种拓扑脆弱性。气孔尺寸分布跨度可达两到三个数量级，从亚毫米级球形空腔到厘米级细长孔腔不等；其中，气孔之间最小的连接通道构成关键阻塞点，控制着整体渗透率。在局部过饱和度升高且表面性质有利于异相成核的驱动下，次生矿物在这些狭窄孔喉中的优先成核与生长，会加剧渗透率过早受损的趋势。

矿物沉淀与流体流动之间的相互作用构成一个耦合且自我强化的反馈系统，其动力学特征与砂岩储层中的情况存在根本差异。在未反应的玄武岩样品中，初始均匀注入条件下的流体速度呈现显著空间非均质性，反映出气孔几何形态不规则、孔喉尺寸各异的特点。高速流体集中在大型气孔和宽阔的连通孔喉中，这些通道构成网络中的主要流动高速通道；而滞流或缓慢回流的流体则占据较小的气孔，以及从主要通道分支出的死端孔隙。这种速度非均质性为反应性运移分配奠定了初始格局。

碳酸盐沉淀在局部过饱和度达到临界成核阈值的位置开始形成，而这些位置未必与高速度流动路径重合。正如我们的柱体实验所记录的那样，成核似乎具有随机性，主要受表面性质、微观尺度的非均质性和局部停留时间支配，而不是简单地沿着总体过饱和度最高的区域分布。一旦形成稳定晶核，晶体生长速率则取决于过饱和度、与次生晶体质量相应扩大的可用生长表面积，以及传质限制之间的相互作用。至关重要的是，晶体生长会逐渐使孔喉变窄，从而在受 constricted 的区域局部提高流体速度和剪切应力。

沉淀位置的概率性导致了截然不同的渗透率演化情景（图 5c–e）。如果大量碳酸盐团块在初级流动渗流通道内成核并生长，沉淀物便会有效占据并切断流动高速通道（图5d）。这些体积虽小但足够致密的沉淀会形成串联瓶颈，限制连通网络中的流动，从而造成不成比例的渗透率降低。

我们的研究 心尺度反应性运移模拟 [79] 揭示了一项出人意料、对 if-

储层管理具有重要意义的发现：大量细小且分散的沉淀物，比少数大型、孤立的沉积更会加剧渗透率劣化（图5e）。传统观念认为，大型碳酸盐斑块是注入能力面临的主要威胁；然而，分散的细尺度沉淀会系统性地缩小多个孔喉的有效直径，从而消除低配位网络中原本可能维持渗透率的有限冗余性。这种分布式堵塞会逐步使孔隙网络从连通性较差的三维结构转变为彼此孤立、不连通的囊泡簇，尽管总体孔隙度损失很小，渗透率仍会灾难性下降。低配位数会加剧沉淀所导致的渗透率降低。在每个孔隙仅与两个邻孔相连的二配位系统中，任一连接被堵塞都会切断整条线性链，将网络分割为彼此孤立的上游和下游区段，且没有其他旁通路径。

4.5.2 碳矿化中的海水与淡水

以海水替代淡水会引入地球化学约束，从而改变矿化途径和效率。海水中较高的 Mg^{2+} (∼53mM) 和 $SO_4{}^{2-}$ (∼28mM) 浓度会引发竞争反应，系统性地降低碳矿化程度；我们的观察结果以及文献报道均证实了这一点 [29, 35, 36]。

海水中较高的 Mg^{2+}/Ca^{2+} 比值（∼5:1）在热力学上有利于形成富镁碳酸盐和文石。文石倾向于形成细长的针状晶体，因此纤维状沉淀物可能会显著降低渗透率，但对孔隙度几乎没有影响。另一方面，富镁碳酸盐的沉淀动力学在低于 100 °C 时仍慢得难以接受 [67, 80]。实验结果一致表明存在这一动力学障碍：Voigt等人[35] 仅在 pCO_2 较高（16 bar）的条件下经过 140 天才形成菱镁矿，而 Rosenbauer 等人[29] 观察到形成含铁菱镁矿需要 100 °C 和数月的反应时间。在我们的实验条件下，尽管热力学地球化学预测中出现了菱镁矿，但碳酸钙（很可能是文石）仍占主导地位，且未观察到结晶态菱镁矿。

溶解态镁$^{2+}$ 通过多种机制同时抑制方解石沉淀：表面吸附可使生长速率降低多达 90% [81, 82], ，镁的掺入会造成晶格应变 [83, 84]„ 而竞争络合会降低游离钙的$^{2+}$ 活度 [39]。我们的流通实验证实了这种抑制作用：与典型淡水系统相比，要观察到明显沉淀，停留时间需增加一个数量级。

次生矿物竞争进一步降低了矿化效率。我们的实验发现大量形成蒙脱石，这与 Voigt等人 [35]以及 Gysi 和 Stefánsson[85, 86] 的观察一致；他们记录了镁皂石会消耗可利用的镁 $^{2+}$。这种层状硅酸盐沉淀代表着一种不可逆阳离子汇，同时还可能通过孔喉堵塞降低渗透率，从而对有效储存造成双重阻碍。

海水与淡水系统之间的定量差异十分显著：使用淡水的 CarbFix 在两年内实现了 95% 的矿化 [15], ，而海水实验在相近时间尺度下，无论是批次实验 [35, 40] 还是流通实验（本研究），矿化率始终为 <20 % 。Wolff-Boenisch 和 Galeczka [36] 需要通过人工过饱和，才能在 90 °C 的海水中实现碳酸盐沉淀；这类条件在自然系统中很难长期维持。

尽管存在这些限制，工程策略仍可在一定程度上克服海水带来的约束。弱酸共注入可维持适宜的 pH值，同时防止黏土过度形成 [36, 62]。或者，采用混合方法，先注入淡水段塞以形成碳酸盐沉淀区，随后再注入海水，从而优化用水量和矿化效率。将温度优化至约90–130 °C，可在增强动力学与降低硬石膏沉淀风险之间取得平衡 [35], 尽管

仍需谨慎监测，以防止近井筒渗透率损失。

除超临界流体注入（其封存安全性有保障）外，海水是海上玄武岩储存的主要流体。溶解度封存为中期储存安全性提供了可靠机制，可促进CO_2在溶解相中的封存，同时矿化在扩散主导区逐步推进。较慢的矿化速率可由玄武岩储层巨大的储存能力所弥补；这类储层具有双重孔隙系统，由气孔网络和裂隙基质构成。尽管发生部分矿物沉淀，这些系统仍能维持良好的注入能力。通过有效的压力管理和油藏工程，CO_2储存作业可适应较长的储存运行周期而不牺牲注入效率，从而实现数十年尺度上的永久碳固定。

结论

这项综合实验与数值研究揭示了玄武岩体系中 CO_2 矿化的基本控制因素，并对传统反应运移范式提出了挑战。

流动条件下的碳酸盐沉淀受成核控制，且具有随机性，而非受生长控制且具有确定性。尽管过饱和状态持续存在，沉淀斑块仍沿流动路径随机形成，这表明过饱和度的热力学预测无法预报实际的成核位置或时间。停留时间起主要控制作用：只有将流速降低一个数量级（从 0.05 降至 0.005 mL/min），才能观察到碳酸盐形成，从而在高流量、低矿化的流动高速通道与低流量、高矿化的基质块之间形成空间分区。

多尺度表征显示，气孔状玄武岩的配位数（众数$= 2$）比砂岩（众数 $= 5$）低三倍，形成串联而非并联的流动结构。连通孔隙度比例（1.3–32.2%）与总孔隙度（18–42%）差异显著，凸显了控制渗透率的是拓扑结构，而非孔隙度大小。这种低冗余性结构使玄武岩容易发生灾难性的渗透率损失——渗流理论预测，配位数为 2 的玄武岩在 50% 的孔喉堵塞时会丧失连通性，而配位数为 6 的砂岩则要到 75% 才会如此。

次生矿物组合由方解石主导的碳酸盐和蒙脱石黏土组成，尽管热力学上有利，但未发现镁碳酸盐，这反映了100°C以下的动力学限制。蒙脱石的形成会封存二价阳离子，使反应性表面钝化并堵塞孔喉，从而降低矿化效率，但也通过黏土相关封存促进CO_2的永久封存。

海水的使用使地球化学过程更加复杂、降低了可预测性，并且与淡水相比可能会降低矿化速率；不过，利用溶解度封存的弱酸注入策略，结合适当的工程设计，或可缓解这些限制。

玄武岩中的 CO_2 封存要取得成功，需要：（1）在反应性运移模型中采用概率成核框架；（2）通过随机反应运移建模，确定孔隙度–渗透率关系和流动受损的不确定性；（3）利用成像数据构建真实的孔隙网络拓扑结构；（4）明确处理竞争性黏土反应；（5）实施自适应注入管理，防止近井筒堵塞；（6）采用保守的速率估算，并考虑沉淀–渗透率耦合。气孔状玄武岩的低配位拓扑结构既带来机遇——初始渗透率高，也带来脆弱性——少量沉淀便可能导致渗透率急剧损失，因此必须采用与传统砂岩储层管理截然不同的方法。

致谢

本研究得到“反应性地下环境中耦合矿物溶解与沉淀研究”项目的资助。该项目由挪威百年讲席（NOCC）资助，是奥斯陆大学（挪威）与明尼苏达大学（美国）开展的跨大西洋合作项目。

利益冲突

作者声明，对于本文的发表不存在任何利益冲突。

参考文献

[1] J. S. Kikstra 等。“政府间气候变化专门委员会第六次评估报告第三工作组气候评估中的减缓路径：从排放到全球气温”。载于：《地球科学模型开发》15.24（2022），第9075–9109页。[2] L. Zhang 等。“全球化、绿色经济与环境挑战：实践启示的最新综述”。载于：《环境科学前沿》10（2022），第870271页。[3] A. P. Schurer 等。“工业化前基准对于超过巴黎目标可能性的重要性”。载于：《自然·气候变化》7.8（2017），第563–567页。[4] P. S. Ringrose 等。“咸水含水层中的二氧化碳储存：物理化学过程、关键限制因素和规模化潜力”。载于：《化学与生物分子工程年度评论》12.1（2021），第471–494页。[5] H. Hellevang。“碳捕集与封存（碳捕集与封存）”。载于：《石油地球科学：从沉积环境到岩石物理学》。K. Bjørlykke 编。柏林、海德堡：Springer Berlin Heidelberg，2015，第591–602页。ISBN：978-3-642-34132-8。DOI：10.1007/978-3-642-34132-8_24。[6] M. Nooraiepour、P. Gladysz 和 E. Melaaen。“挪威—波兰碳捕集与封存网络：携手合作推动欧洲气候行动”。载于：《能源研究与社会科学》126（2025），第104106页。[7] A. Izadpanahi 等。“咸水含水层碳封存综述：机制、先决条件和关键考量”。载于：Fuel 369（2024），第131744页。[8] M. Nooraiepour 等。“新兴碳捕集与封存地区的地质二氧化碳封存评估：波兰的封存潜力、政策制定和社会经济因素综述”。载于：《国际温室气体控制期刊》148（2025），第104524页。[9] Y. Song 等。“地质二氧化碳封存过程中的地质力学挑战：综述”。载于：《化学工程杂志》456（2023），第140968页。[10] R. Gholami、A. Raza 和 S. Iglauer。“二氧化碳封存场址的泄漏风险评估：综述”。载于：《地球科学评论》223（2021），第103849页。[11] E. H. Oelkers 和 S. R. Gislason。“碳捕集与封存：从全球循环到全球解决方案”。载于：《地球化学视角》12.2（2023），第179–180页。[12] D. Sandalow 等。《碳矿化路线图草案，2021年10月》。技术报告。劳伦斯利弗莫尔国家实验室（LLNL），美国加利福尼亚州利弗莫尔，2021。[13] P. Kelemen 等。“矿物和地质构造中的二氧化碳封存现状与挑战概述”。载于：《气候前沿》1（2019），第482595页。

[14] H. Nisbet 等。“裂隙镁铁质岩和超镁铁质岩中的碳矿化：综述”。载于：地球物理学评论 62.4（2024），e2023RG000815。[15] J. M. Matter 等。“快速碳矿化，实现人为二氧化碳排放的永久处置”。载于：*Science* 352.6291（2016），第1312–1314页。[16] S. K. White 等。“瓦卢拉玄武岩试点项目中二氧化碳矿化的定量研究”。载于：《环境科学与技术》 54.22（2020），第14609–14616页。[17] B. P. McGrail 等。“瓦卢拉玄武岩试点示范项目：注入后结果与结论”。载于：《能源学报》 114（2017），第5783–5790页。[18] N. Mosavat、P. Bradshaw 和 D. Molinski。“水镁石：以二氧化碳矿化革新可持续永久碳封存”。载于：*SSRN 5071425* 页面 （2024）。[19] P.-A. Teboul 等。“CarbonStone：镁铁质储层中二氧化碳矿化的实验洞见及其对气候变化缓解的意义。”载于：*2024*年戈德施密特会议。戈德施密特。2024。[20] S. Rassenfoss。“阿曼群山蕴藏巨量二氧化碳封存潜力，关键在于能否找到进入致密岩石的途径”。载于：《石油技术杂志》 75.05（2023），第28–33页。[21] A. Raza 等。“玄武岩中的碳矿化与二氧化碳地质封存：机制和技术挑战”。载于：《地球科学评论》 229（2022），第104036页。[22] X. Cao 等。“玄武岩原位碳矿化综述”。载于：《岩石力学与岩土工程学报》 16.4（2024），第1467–1485页。[23] K. Kim 等。“地质二氧化碳封存过程中碳矿化机制综述”。载于：《*Heliyon*》 （2023）。[24] P. N. Otabir、A. Khanal 和 F. Nath。“碳酸盐岩与玄武岩地层中二氧化碳矿化的地球化学影响：挑战与未来展望的批判性综述”。载于：*Energy & Fuels*（2025）。[25] M. H. Rasool 和 M. Ahmad。“原位矿化实现二氧化碳封存的玄武质矿物反应性：综述”。载于：《矿物》 13.9（2023），第1154页。[26] V. Romanov 等。“二氧化碳矿化：文献综述”。载于：《化学生物工程评论》2.4（2015），第231–256页。[27] P. Lu 等。“玄武岩—二氧化碳—水体系中二氧化碳矿化建模的知识空白与研究需求：实验室实验综述”。载于：《地球科学评论》 （2024），第104813页

[28] S. Lu等人。“岩浆岩中的二氧化碳储存：综述与展望”。载于：《可再生能源与可持续能源评论》202（2024），第114728页。[29] R. J. Rosenbauer等人。“通过与玄武岩反应实现碳封存：地球化学建模与实验结果”。载于：《地球化学与宇宙化学学报》89（2012），第116–133页。[30] T. Shibuya等人。“250和350 C、500 bar条件下玄武岩与富含二氧化碳的海水之间的反应：对现代洋壳二氧化碳封存以及富含二氧化碳的早期海洋中热液喷口流体组成的启示”。载于：*Chemical Geology* 359（2013），第1–9页。[31] J. Xu等人。“测试阳离子水合效应对环境条件下钙镁碳酸盐结晶的影响”。载于：《美国国家科学院院刊》110.44（2013），第17750–17755页。[32] E. Loste等人。“镁在稳定无定形碳酸钙和控制方解石形貌中的作用”。载于：《晶体生长杂志》254.1-2（2003），第206–218页。

[33] J. Rodriguez-Blanco等人。“无定形碳酸钙镁（ACMC）”。载于：矿物学学会（2020）。[34] I. Rigopoulos等人。“海水中橄榄岩和玄武岩强化风化实现碳封存”。载于：《应用地球化学》91（2018），第197–207页。[35] M. Voigt等人。“130° C条件下玄武岩–海水–二氧化碳相互作用的实验研究”。载于：《地球化学与宇宙化学学报》308（2021），第21–41页。[36] D. Wolff-Boenisch和I. Galeczka。“90° C和中性pH条件下玄武岩–（海）水–二氧化碳反应的流通式反应器实验。注入后条件下玄武岩孔隙空间发生了什么？”载于：《国际温室气体控制期刊》68（2018），第176–190页。[37] H. Hellevang、B. G. Haile和A. Tetteh。“旨在更好理解影响玄武岩矿物圈闭二氧化碳潜力因素的实验研究”。载于：《温室气体：科学与技术》7.1（2017），第143–157页。[38] P. V. Brady和S. R. Gíslason。“海底风化对大气二氧化碳和全球气候的控制作用”。载于：《地球化学与宇宙化学学报》61.5（1997），第965–973页。[39] D. Wolff-Boenisch等人。“海水中、配体和二氧化碳存在条件下玄武岩与橄榄岩的溶解：对二氧化碳矿物封存的启示”。载于：《地球化学与宇宙化学学报》75.19（2011），第5510–5525页。[40] C. Marieni、J. M. Matter和D. A. Teagle。“二氧化碳–海水–岩石体系中镁铁质岩石溶解速率的实验研究”。载于：《地球化学与宇宙化学学报》272（2020），第259–275页。[41] E. Stavropoulou、C. Griner和L. Laloui。“富含二氧化碳的海水注入对玄武岩流动性质的影响”。载于：《国际温室气体控制期刊》134（2024），第104128页。[42] A. Kopf等人。“雷克雅内斯海岭海床下玄武岩封存二氧化碳试点项目的初步结果”。载于：《碳捕集科学与技术》13（2024），第100265页。[43] M. Nooraiepour等人。“二氧化碳相态和流速对页岩盖层盐沉淀影响的微流体研究”。载于：《环境科学与技术》52.10（2018），第6050–6060页。[44] J. Naseryan Moghadam等人。“斯匹次卑尔根岛西部中部、斯瓦尔巴群岛Wilhelmøya亚群侏罗纪Brentskardhaugen层砂岩中的相对渗透率和残余气态二氧化碳饱和度”。载于：《挪威地质学杂志》99.2（2019），第317–328页。[45] M. Nooraiepour等人。“重构页岩和泥岩骨料的实验机械压实：巴伦支海西南部盖层序列岩石物理和声学性质研究”。载于：《海洋与石油地质学》80（2017），第265–292页。[46] M. Nooraiepour、B. G. Haile和H. Hellevang。“挪威北海中新世中期泥岩的压实与机械强度——Skade二氧化碳储存储层的主要封盖层”。载于：《国际温室气体控制期刊》67（2017），第49–59页。[47] M. Nooraiepour等人。“多孔介质中的概率成核与晶体生长：碳酸钙在初级和次级基底上沉淀的新认识”。载于：《*ACS Omega*》6.42（2021），第28072–28083页。[48] M. Nooraiepour等人。“碳封存期间盐沉淀和二氧化碳–卤水相互作用可能导致砂岩储层机械强度下降50%”。载于：《岩石力学与岩石工程》58.1（2025），第1239–1269页。[49] M. Nooraiepour等人。“自增强岩盐生长在咸水含水层二氧化碳储存过程中形成次生孔隙网络”。载于：《*arXiv*预印本 *arXiv:2506.17241*》（2025）。

[50] J. Gostick等人。《OpenPNM：孔隙网络建模软件包》。载于：《计算机科学与工程》18.4（2016），第60–74页。[51] D. L. Parkhurst、C. Appelo等人。《PHREEQC 3版输入说明及示例——用于物种分布、批次反应、一维传输和反向地球化学计算的计算机程序》。载于：美国地质调查局技术与方法6.A43（2013），第497页。[52] M. Voigt等人。《矿物碳酸化热力学数据库的评估与完善》。载于：《能源学报》146（2018），第81–91页。[53] E. H. Oelkers和S. R. Gislason。《玄武质玻璃溶解的机制、速率与后果：I. 在25 C和pH= 3 及11条件下，研究水溶液中铝、硅和草酸浓度对玄武质玻璃溶解速率影响的实验》。载于：《地球化学与宇宙化学学报》65.21（2001），第3671–3681页。[54] J.-C. Viennet等人。《二八面体层状硅酸盐与沸石、碳酸盐与沸石之间的竞争：对理解火星早期蚀变条件的约束》。载于：《地球物理研究：行星》122.11（2017），第2328–2343页。[55] G. J. Stockmann等人。《碳酸盐沉淀物是否影响溶解动力学? 1：玄武质玻璃》。载于：*Chemical Geology* 284.3-4（2011），第306–316页。[56] A. P. Gysi和A. Stefánsson。《二氧化碳–水–玄武岩相互作用：低温条件下二氧化碳封存于玄武岩中的数值模拟》。载于：《地球化学与宇宙化学学报》75.17（2011），第4728–4751页。[57] A. Ronov和A. Yaroshevsky。《地壳化学成分的新模型》。载于：*Geokhimiya* 12（1976），第1763页。[58] H. Staudigel等人。《地球地球化学参考模型（GERM）：倡议说明》。载于：*Chemical Geology* 145.3-4（1998），第153–159页。[59] S. R. Gislason和E. H. Oelkers。《玄武质玻璃溶解的机制、速率与后果：II. 研究pH值和温度对玄武质玻璃溶解速率影响的实验》。载于：《地球化学与宇宙化学学报》67.20（2003），第3817–3832页。[60] T. K. Flaathen、S. R. Gislason和E. H. Oelkers。《水溶液中的硫酸根对玄武质玻璃溶解速率的影响》。载于：*Chemical Geology* 277.3-4（2010），第345–354页。[61] H. Hellevang、D. Wolff-Boenisch和M. Nooraiepour。《二氧化碳–玄武岩相互作用过程中次生沉淀物分布的动力学控制》。载于：*E3S*会议网络。第98卷。EDP Sciences。2019，第04006页。[62] I. Galeczka等人。《22和50 C条件下玄武质玻璃–水–二氧化碳相互作用的实验研究：对二氧化碳地下储存的启示》。载于：《地球化学与宇宙化学学报》126（2014），第123–145页。[63] D. Wolff-Boenisch、S. R. Gislason和E. H. Oelkers。《结晶度对硅酸盐溶解速率及二氧化碳消耗能力的影响》。载于：《地球化学与宇宙化学学报》70.4（2006），第858–870页。[64] M. Nooraiepour、M. Masoudi和H. Hellevang。《概率成核决定多孔介质中矿物沉淀的时间、数量和位置，以及几何演化》。载于：《科学报告》11.1（2021），第16397页。[65]《优先成核位点对次生矿物沉淀物分布的影响》。载于：第*83*届*EAGE*年度会议暨展览。第2022卷。第1期。欧洲地球科学家与工程师协会。2022，第1–5页。

[66] H. Hellevang、B. G. Haile和R. Miri。《解释溶液化学计量对晶体生长速率影响的统计方法》。载于：*Crystal Growth & Design* 16.3（2016），第1337–1348页。[67] O. S. Pokrovsky、S. Golubev和G. Jordan。《有机和无机配体对60 C、30 atm二氧化碳分压条件下方解石和菱镁矿溶解速率的影响》。载于：*Chemical Geology* 265.1-2（2009），第33–43页。[68] R. Sparks。《火山碎屑流的气体释放速率：评估流态化在其就位过程中的作用》。载于：*Bulletin Volcanologique* 41.1（1978），第1–9页。[69] A. Toramaru。岩浆发泡与结晶。Springer，2022。[70] J. M. Millett等人。《熔岩流赋存储层：综述》。载于：（2024）。[71] J. E. Gardner等人。《岩浆中的气泡形成》。载于：*Annual Review of Earth and PlanetarySciences* 51（2023），第131–154页。[72] J. M. Castro等人。《硅质岩浆中气泡聚并的机制》。载于：*Bulletin of Volcanology*74.10（2012），第2339–2352页。[73] J. C. Aubele、L. Crumpler和W. E. Elston。《玄武岩熔岩流的气孔分带与垂向结构》。载于：*Journal of Volcanology and Geothermal Research* 35.4（1988），第349–374页。[74] C. Couves等人。《利用X射线计算机断层扫描定量表征火山岩的岩石物理性质：来自特内里费岛（加那利群岛）的案例研究》。载于：*Journal of Petroleum Geology* 39.1（2016），第79–94页。[75] M. O. Saar和M. Manga。《气孔状玄武岩中的渗透率—孔隙度关系》。载于：*GeophysicalResearch Letters* 26.1（1999），第111–114页。[76] S. Mueller等人。《快速减压过程中穹丘熔岩的渗透率与脱气：实验测定》。载于：*Bulletin of Volcanology* 67.6（2005），第526–538页。[77] L. Bai、D. R. Baker和R. J. Hill。《斯特龙博利岛玄武质玻璃的渗透率：格子玻尔兹曼模拟与实验室测量》。载于：*Journal of Geophysical Research: SolidEarth* 115.B7（2010）。[78] K. V. Cashman和J. P. Kauahikaua。《重新评估玄武岩熔岩流中的气孔分布》。载于：*Geology* 25.5（1997），第419–422页。[79] M. Masoudi等人。《多孔结构中的矿物沉淀与几何形态改变：如何将渗透率—孔隙度关系的变化向上尺度化？》。载于：*Energy & Fuels* 38.11 （ 2024 ），第 9988–10001 页。[80] G. D. Saldi 等人。《菱镁矿生长速率与温度及饱和状态的关系》。载于：《地球化学与宇宙化学学报》73.19（2009），第5646–5657页。[81] K. J. Davis、P. M. Dove和J. J. De Yoreo。《镁2+ 作为杂质在方解石生长中的作用》。载于：*Science* 290.5494（2000），第1134–1137页。[82] F. Liendo等人。《控制和影响经碳酸化途径合成碳酸钙多晶型、形态及尺寸的因素：综述》。载于：*Powder Technology* 398（2022），第117050页。[83] F. C. Meldrum和H. Cölfen。《调控生物和合成系统中的矿物形貌与结构》。载于：*Chemical reviews* 108.11（2008），第4332–4432页。[84] K. J. Davis等人。《结构不同的方解石台阶处镁2+ 差异性掺入所导致的形态学后果》。载于：*American Mineralogist* 89.5-6（2004），第714–720页。

[85] A. P. Gysi 和 A. Stefánsson。《二氧化碳–水–玄武岩相互作用：低温实验及其对玄武岩中二氧化碳封存的启示》。载于：《地球化学与宇宙化学学报》81（2012），第 129–152 页。[86] A. P. Gysi 和 A. Stefánsson。《热液玄武岩蚀变过程中二氧化碳封存的实验与地球化学建模》。载于：*Chemical Geology* 306（2012），第 10–28 页。