

DOI:10.13745/j.esf.2020.1.13

FixAl 及同位素方法在 EGS 返排液研究中的应用

天 娇^{1,2,3}, 庞忠和^{1,2,3,*}, 张 睿⁴

1. 中国科学院 地质与地球物理研究所; 中国科学院页岩气与地质工程重点实验室, 北京 100029

2. 中国科学院 地球科学研究院, 北京 100029

3. 中国科学院大学, 北京 100049

4. 青岛盟诺学校, 山东 青岛 266000

TIAN Jiao^{1,2,3}, PANG Zhonghe^{1,2,3,*}, ZHANG Rui⁴

1. *Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences; Key Laboratory of Shale Gas and Geoengineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100029, China*

2. *Institutions of Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China*

3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

4. *Mena School Qingdao, Qingdao 266000, China*

TIAN Jiao, PANG Zhonghe, ZHANG Rui. The application of FixAl and isotopic methods in the study of flowback fluids from Enhanced Geothermal Systems (EGS). *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(1): 112-122

Abstract: Enhanced Geothermal Systems (EGS) is an emerging technology for exploiting the geothermal resource in hot rocks with low permeability. The flowback fluid injected into the deep reservoir to extract heat, reflects not only the physico-chemical properties of the reservoir but also efficiency of the geothermal resource exploitation. FixAl method and oxygen isotope thermometry have been used widely in natural geothermal systems. In this study, we focused on the applicability of these two methods in EGS flowback experiment. Based on flowback fluids data collected from typical EGS around the world, we evaluated chemical equilibrium states of minerals and flowback fluids and calculated underground fluids thermal exchange temperatures using FixAl method. Using isotope model we verified the mixing and displacement processes of brine. Our studies validated the usefulness of these two methods in EGS research. Moreover, we showed that the chemical characteristics of flowback fluid can be useful in determining brine content of flowback fluids, identifying dissolution of magmatic volatiles and additive residues after reservoir renovation, and predicting scaling trend or corrosiveness of fluids. Future work should focus on in-depth studies of chemical properties of flowback fluids through experiments and modeling, so as to establish a scientific evaluation model for deep geothermal resource extraction.

Keywords: hot dry rock; enhanced geothermal systems; flowback fluids; chemical characteristics

摘 要: 增强地热系统(EGS)是开采低渗透率热岩体中热能的技术,属于广义的地热储工程。其中,作为换热介质被注入岩体并在换热后返回地表的返排液,不仅是岩体地球化学特征的信息载体,而且其物理化学行为直接影响着 EGS 系统的运行效果。FixAl 化学热力学模拟和水同位素十三线图解在天然水热系统评价中得到了广泛应用,对返排液研究的实用性则是文章的核心问题。文中收集了全球主要 EGS 项目的返排液资料,基于 FixAl 方法分析矿物与返排液的化学平衡状态,并计算了流体在深部的热交换温度,用同位素模型验证了 EGS 系统中原生卤水的驱替过程。研究表明,上述方法在 EGS 返排液研究中是适用的。此外,返排

收稿日期:2019-03-29;修回日期:2019-08-30

基金项目:国家自然科学基金项目(41430319,41902252);中国博士后科学基金面上资助项目(2018M641471);中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA21050500)

作者简介:天 娇(1990—),女,博士,主要从事地热地质方向的研究工作。E-mail:tianjiao@mail.iggcas.ac.cn

* 通信作者简介:庞忠和(1961—),男,研究员,博士生导师,主要从事地热地质学及水文地质学研究。E-mail:z.pang@mail.iggcas.ac.cn

液的化学特征对 EGS 的指示意义还包括厘定原生卤水在返排液中所占比例, 识别岩浆挥发分溶解及储层改造时的添加剂残留, 预测结垢趋势和流体腐蚀性等。未来需要通过更多的实验和模拟方法深入研究返排液的化学特征, 建立 EGS 的热-水-力-化学 (THMC) 耦合模型, 为科学开发深层地热能提供依据。

关键词: 干热岩; 增强地热系统; 返排液; 化学特征

中图分类号: P314; P597.2; P641.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2321 (2020) 01-0112-11

0 引言

地热资源是备受瞩目的清洁能源, 在当今能源战略调整中占有重要地位。干热岩型地热资源因具有资源储量巨大、分布广泛、热能连续性好、开发过程对环境破坏程度小等优势, 越来越受到国内外研究学者的关注。自 20 世纪 70 年代美国 Los Alamos 国家实验室提出干热岩 (hot dry rock, HDR) 型地热能的概念以来, 干热岩的定义也在不断发展。2018 年发布的中国国家能源行业标准《地热能术语》指出: 干热岩是不含或仅含少量流体, 温度高于 180 °C, 其热能在当前技术经济条件下可以利用的岩体^[1]。从地质条件来讲, 干热岩体通常上覆沉积岩隔热层, 热能主要赋存于结晶岩基底中, 常见的干热岩包括花岗岩、花岗闪长岩、片麻岩、砂岩等^[2]。汪集旸等^[3]研究表明, 中国大陆地区 3~10 km 深度的干热岩地热资源总量为 2.09×10^7 EJ, 相当于 7.15×10^{14} t 标准煤, 若按 2% 的可开采资源量计算, 可以满足中国 4 400 年左右的能源需求。2017 年, 青海共和盆地的 GR1 并在 3 760 m 深处的花岗岩体中获得 210 °C 的干热岩体, 据测算共和盆地的平均大地热流值为 119.3 mW/m²^[4]。

干热岩资源的开发需要依靠增强/工程地热系统 (enhanced/engineered geothermal systems, EGS), 即利用工程技术手段开采干热岩地热能或强化开采低孔渗性热储中的地热能而建造的人工地热系统^[1,5], 属于广义的地热储工程技术。1974 年, 在美国新墨西哥州的芬顿山 (Fenton Hill) 首次利用 EGS 提取出干热岩体中的热量, 迄今世界范围已有 30 多个 EGS 试验性项目。2008 年, 德国 Landau 的 EGS 项目成为世界上首个投入商业运营的干热岩发电站, 装机容量为 3.6 MWe^[6], 随后德国的 Insheim、Bruchsal, 法国的 Soultz-sous-Forêts、Bouillante, 奥地利的 Altheim 和日本的 Hijiori 等 10 多个干热岩开发项目, 也都相继试运行发电, 装机容量为 0.13~4.8 MWe 不等^[7]。其中, 最为成功的是 2010 年在法国 Soultz-sous-Forêts 建立的世界上第一个 EGS 示范电站, 装机容量为 2.5 MWe, 目前已经持续运行 8 年, 证实了 EGS 有望成为

一种可持续的清洁发电技术^[8]。

然而, 一些 EGS 项目因诱发地震或流体循环受阻而被迫关停。其中, 德国 GeneSys Hannover 的 EGS 因井中盐分沉淀严重而被搁浅^[7]。可见流体循环换热技术直接决定了地热系统的换热效率和运行寿命^[9-10]。因此, 国内开发干热岩资源不仅需要优选靶区并实现人工造储, 而且需要在掌握已有 EGS 项目中循环流体的运移与变化机理的基础上, 合理设计流体循环体系以实现可持续的高效换热。

本文归纳了开发干热岩型地热资源的增强地热系统中的流体类型, 基于典型 EGS 返排液组分模拟计算其在干热岩中经历的最高温度及其与围岩矿物的化学反应平衡状态并总结了返排液的化学特征对干热岩开发的指示意义, 旨在引起对增强地热系统中循环流体的关注, 为科学、安全、高效利用干热岩地热资源奠定理论基础。

1 数据来源与处理

增强地热系统在完成储层改造后, 需进行流体循环试验评价储层改造效果和流体换热效率。本文收集了对返排液水化学和同位素组成有详细报道的 7 个经典增强地热系统 (图 1) 的数据, 分析各 EGS 项目的地热井、储层及返排液成分等信息 (表 1^[11-18])。

在地热系统中, 矿物-流体的化学平衡模拟是研究水热-化学作用过程的重要手段。通常采用

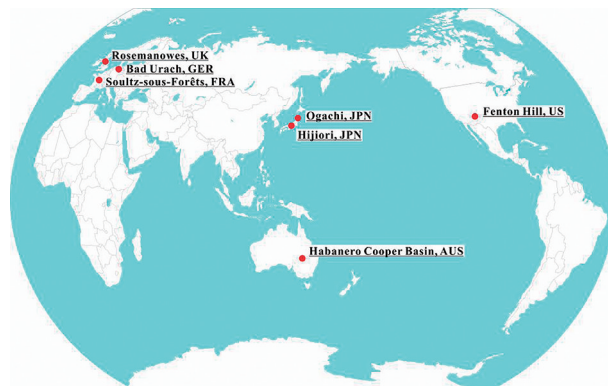


图 1 世界范围内 7 个 EGS 分布图

Fig. 1 Map showing the distribution of seven EGS projects around the world

表 1 世界范围内 7 个 EGS 项目的相关物理化学参数汇编
Table 1 Compilation of selected physico-chemical data from seven EGS projects around the world

项目	国家	试验年份	井深/m	注采井间距/m	储层温度/℃	返排液温度/℃	返排液pH	注水速率/(L·s ⁻¹)	储层岩性	质量浓度/(mg·L ⁻¹)												参考文献	
										TDS	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃	F	SiO ₂	Fe	Al		
Soultz-sous-Forêts	法国	1997	3 876	450	160	142	4.8	25	富黑云母及角闪花岗岩	90 690.25	24 472.3	3 377.4	6 880	139.44	55 522	225.6	147.62	4	139.8	30.1	na	[11]	
Bad Urach	德国	1978	3 325	na	143	143	4.2	na	花岗岩片麻岩	2 144.2	558.9	159.5	150	0.4	1 275.4	na	na	na	156.6	110.9	0.6	[12]	
Fenton Hill	美国	1992	4 010	310	327	182	7	5.5~6.5	黑云母花岗岩	2 632.65	899.3	88.9	18	0.1	955	377.3	588.1	17	423.6	0.800	8	1.2	[13]
Hijiori	日本	2002	1 800~2 200	130	260	170	9.03	16.67	石英闪长岩	1 092.9	373.9	54.6	8.3	0.1	391.4	202.1	125	na	370.5	na	na	[14]	
Ogachi	日本	1993	1 100	80	170~230	108	na	12.5~20	花岗岩	804.5	299	17.6	4	0	49.7	153.6	561.2	6.7	162	na	na	[15]	
Rosemanowes	英国	1988	2 780	250	99.8	99.8	8.8	21.6	花岗岩	302.34	100.7	3.4	13.76	0.08	73.1	74.4	73.8	11.4	65.4	0.02	0.2	[16]	
Habanero Cooper Basin	澳大利亚	2008	4 421	560	250	200	7.6	14	花岗岩	12 750.4	4 942.9	643.5	25.45	0.45	8 235	36	na	17	153	na	na	[16-18]	

注: na 代表未获得数据, 即原文献中因未测试或低于检出限而未列出相应数据。

SOLVEQ-XPT 软件对多矿物的溶解平衡指数进行计算, 以 25 °C 为步长, 计算 50~300 °C 或 350 °C 之间各矿物的饱和指数 SI。当返排液缺少 Al 浓度数据时, 采用 FixAl 方法^[19]进行计算。这种方法的原理是假定在一定温度范围内, 热水中 Al 的活度是由某一含铝矿物(如斜长石)决定的, 某含铝矿物 k 的活度系数计算公式为

$$Q_k = \prod_i a_{i,k}^{v_{i,k}} = a_{Al,k}^{v_{Al,k}} \prod_{m=1}^{i-1} a_{m,k}^{v_{m,k}} \quad (1)$$

式中: Q_k 为矿物 k 的活度积; $a_{i,k}$ 是热水中 i 组分的活度; $v_{i,k}$ 是 i 组分的化学计量数; a_{Al} 和 $v_{Al,k}$ 分别为在矿物 k 中铝的活度和化学计量数。

$$\text{定义 } Q_{k,i-1} = \prod_{m=1}^{i-1} a_{m,k}^{v_{m,k}} \quad (2)$$

$$\text{可以得到 } Q_k = a_{Al,k}^{v_{Al,k}} Q_{k,i-1} \quad (3)$$

对于任一含铝矿物 j 可以得到

$$a_{Al} = (Q_j / Q_{j,i-1})^{1/v_{Al,j}} \quad (4)$$

此时, 强制矿物 k 与上述水溶液达到平衡, 固定 Al 的活度, 即令 $Q_k = K_k$, 可以得到

$$\lg(Q/K)_j = \lg\left(\frac{K_k^S}{K_j}\right) - \lg\left(\frac{Q_{k,i-1}^S}{Q_{j,i-1}}\right) \quad (5)$$

$$S = v_{Al,j} / v_{Al,k} \quad (6)$$

式中, S 表示矿物 k 与矿物 j 中 Al 的化学计量系数比值。由上式可知, 已知温度、pH 值和水化学分析结果, 可以确定不同温度条件下水中组分 $\lg(Q/K)_j$ 与温度的关系。用这种方法制作的 $\lg(Q/K)_j$ 与温度的关系图解也就称为 FixAl 图解。根据储层岩性条件选择主要矿物绘制 $\lg(Q/K)-T$ 图。根据图中各矿物饱和曲线的收敛温度判断流体-岩石反应的平衡状态及流体在储层中达到的最高温度。预测沉淀时, 利用 SOLVEQ-XPT 软件计算返排液与易沉淀矿物在井口温度下的 $\lg(Q/K)$ 值, 该值大于 0 则有沉淀风险, 小于 0 则该矿物发生沉淀的概率较小。

水分子的氢、氧同位素组成是研究水文循环、水文地球化学过程的重要依据, 刻画水同位素变化的 $\delta D - \delta^{18}O$ 十三线图水质分析和水源判定等过程提供了理论依据^[20]。为识别 EGS 返排液化学组分与同位素变化的影响机制, 本研究利用水同位素的十三线图分析法分析返排液水同位素。

2 EGS 中的流体来源与返排液的化学特征

2.1 EGS 中的流体来源

含水量低是干热岩型地热资源的基本特征, 为实现对此类地热资源的开发, 需要人为增强储层的

渗透性,通过人工调控的流体循环换热过程开采地热能。目前,增强地热系统中常用的换热介质为水,因为水的比热容($4.18 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 20°C)较大,资源相对丰富易得,可取自当地河水、湖水或浅层地下水等,有利于减少原料的加工运输费用。在干热岩开发初期,为增强储层导流能力、扩大储层换热面积进行的水力压裂,也需利用注入水流的力学作用,使原已存在的密封裂隙张开,或者使靠近临界应力状态的岩体碎裂。因此,人工注入水是 EGS 流体的主要组成(图 2)。此外,根据工程需要,可能向注水中混入卤水(NaCl)以增大流体密度来实现对深部岩体的改造,或加入其他添加剂(盐酸、土酸、有机黏土酸等)以增强注入水对裂隙填充矿物(如碳酸盐、长石等)的溶蚀能力,从而提高岩石渗透性和流体的换热面积^[21-23]。

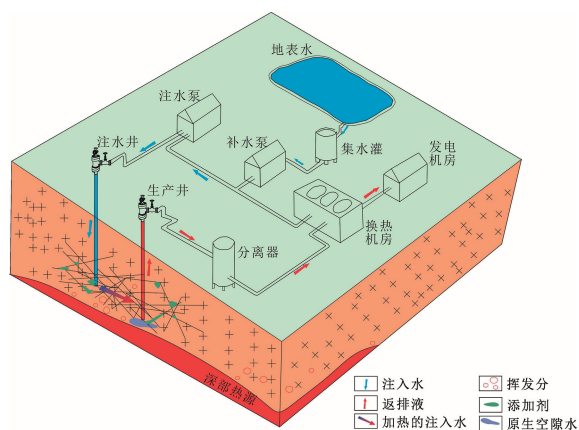


图 2 EGS 中的主要流体组成

Fig. 2 The main fluid components in EGS

事实上,绝对不含任何流体的干热岩体是不存在的^[24]。地层中的干热岩体或多或少都存在岩石矿物结晶水、原生空隙水等,而某些具有岩浆热源的地区还有大量岩浆挥发的非冷凝气体(non-condensable gases, NCG),包括 HCl 、 HF 、 SO_2 、 CO_2 和 H_2S 等^[25],它们溶解于换热流体中或直接沿 EGS 开采井溢出。例如,20 世纪末,美国 Northwest Geysers 地区 EGS 示范工程的某开采井因挥发分中 HCl 浓度过高,造成管道腐蚀而被废弃。直到 21 世纪初,两口废弃井作为注水井被重新启用,以期通过大量注水降低流体中氯化物的腐蚀性,并为开采井提供充足水汽源^[26]。

然而,水是一种宝贵资源,在储层改造或流体循环过程中会发生不可避免的水量流失,如法国 Soultz-sous-Forêts 的 EGS 项目仅在 1993—1996 年间用于储层改造储层试验的水量就已超过 $1 \times 10^5 \text{ m}^3$ ^[27],这

对干热岩开发区的水资源无疑造成沉重负担,而那些位于干旱-半干旱地区(如青海共和盆地)的干热岩资源开发更因此受到限制。2000 年, Brown^[28] 首次提出以超临界二氧化碳(SCCO_2)代替水作为 EGS 换热工质。这不仅很大程度上缓解了当地水资源的压力,而且 SCCO_2 可凭借其在岩石裂隙中的浮升力自发地从注水井运移至开采井,节省工质循环所需能耗;另一方面,与水的强溶解性不同, SCCO_2 对矿物质的溶解和传输能力极低,不会导致深部溶解的矿物质在地面设备中发生沉淀结垢的问题,因而对地面的管道、换热器和其他设备起到保护作用。

2.2 EGS 返排液的化学特征

增强地热系统中成分已知的流体注入干热岩后,必然与围岩矿物发生化学反应,返排液的化学特征因注入的流体类型、储层岩性、循环条件等不同而差异显著。世界范围内 7 个以水作为换热介质的 EGS 返排液(表 1)具有如下特征:(1)返排液的温度都接近或超过 100°C ,且储层温度越高、井间距越大或循环流速越慢时,返排液温度越高;(2)返排液的酸碱性质各不相同,如 Soultz-sous-Forêts 和 Bad Urach 的 EGS 返排液 pH 值均小于 5,呈酸性, Fenton Hill、Habano Cooper Basin 的 EGS 返排液呈中性, Hijiori 和 Rosemanowes 的 EGS 返排液 pH 值分别为 9.03 和 8.8,呈碱性;(3)返排液中的总溶解固体(TDS)含量在几百至几万 mg/L 不等,尤其 Soultz-sous-Forêts 的返排液 TDS 值最高达到 900 000 mg/L 以上;(4)返排液中阳离子以 Na^+ 、 K^+ 为主,所占比例达 80% 以上,个别表现为 Ca^{2+} 略有富集(图

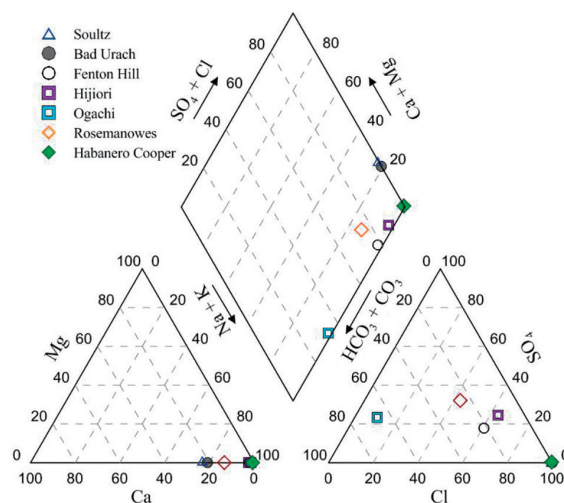


图 3 世界范围 7 个 EGS 返排水水化 Piper 图

Fig. 3 Piper diagram of flowback fluids of seven EGS projects around the world

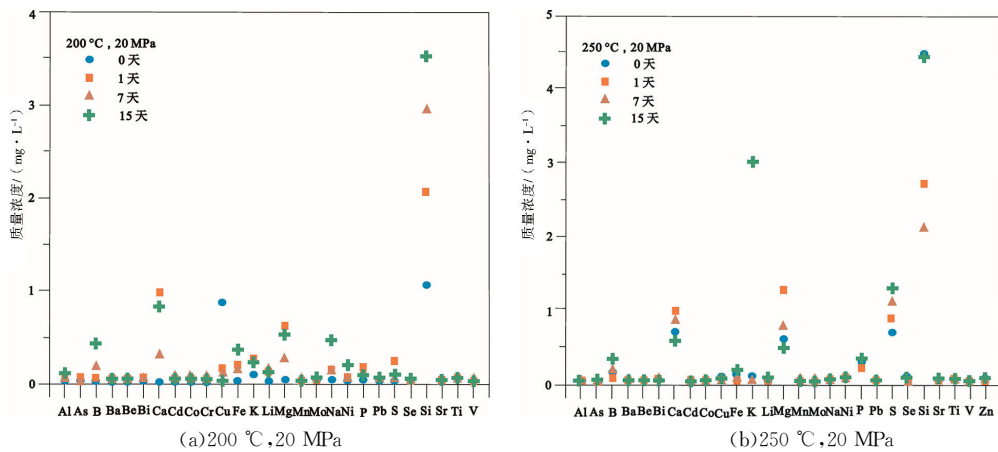


图 4 20 MPa 二氧化碳与花岗岩粉末反应后流体元素组分

Fig. 4 Elemental compositions of samples taken from 20 MPa CO₂-rock interaction experiments at different temperatures

3); (5) 返排液的主要阴、阳离子分别为 Cl^- 和 Na^+ , 但 Hijiori、Fenton Hill 及 Rosemanowes 的 EGS 返排液含有大量 SO_4^{2-} , Ogachi 的 EGS 返排液则相对富集 HCO_3^- (图 3)。

超临界二氧化碳 (SCCO₂) 作为换热介质是开采干热岩资源的前瞻性技术, 当 CO₂ 温度超过 31 °C, 压力超过 7.38 MPa 时, 即进入超临界二氧化碳状态。这种换热介质不仅很大程度上缓解了当地水资源的压力, 而且可凭借其在岩石裂隙中的浮升力自发地从注水井运移至开采井, 节省工质循环所需能耗。然而, 目前只有少数 EGS 项目进行了流体循环试验, 如日本 Ogachi 的 EGS 项目自 2002 年起将其 EGS 的注入水替换为 SCCO₂ [29], 但文献中并未给出返排液的化学数据。目前, 多数研究尚着眼于 CO₂-EGS 的数值模拟或实验研究等 [30-33]。在实验室环境下, 将二氧化碳与花岗岩粉末分别在 200 °C 和 250 °C, 压强为 20 MPa 的条件下开展反应动力学实验。化学反应后的流体中 Si、Ca、Mg、B 和 Fe 等元素浓度略高 (图 4), 但仍小于或仅接近测试仪器 (ICP-OES) 的最低检出限, 如 Si 质量浓度最大但也小于 5 mg/L。这表明, 超临界二氧化碳对岩石中矿物的溶解作用微乎其微 [33-34]。理论分析认为, 超临界二氧化碳注入储层后, 流体分为三层: 核心层为超临界二氧化碳, 中间层是超临界态 CO₂ 和液相流体混合物, 外层是溶解了 CO₂ 的原生孔隙水 [34]。其中, 最外层是与岩石矿物发生化学反应的主体, 但随着 CO₂ 不断注入会产生驱替作用, 最终储层内的流体仅剩 CO₂ [29-30, 34]。因此, 溶蚀能力较弱的超临界二氧化碳作为换热介质可最大程度降低返排液在井中发生矿物沉淀的可能。

3 EGS 返排液对于干热岩开采的指示意义

增强地热系统运行时, 从成分已知的注入水变为返排液的过程携带了储层深部的信息, 且返排液的物理化学性质直接影响系统的运行效率与寿命, 主要包括以下几个方面。

3.1 FixAl 方法指示换热效率

返排液是增强地热系统的取热介质, 其在储层中的最高温度反映了系统在当前运行条件下的热能开发潜力。将地热研究中常用的矿物-流体化学平衡模拟应用于 EGS 领域, 不仅可以计算流体在干热岩体中达到的最高温度, 为准确评价热储资源量奠定基础, 而且有助于判断干热岩开发过程中流体与热储层的水-岩反应是否达到平衡状态, 为调控流体循环时选择合理的技术参数提供可靠依据。

本文根据表 2 所列的 7 个 EGS 项目中返排液的化学组分数据, 利用 FixAl 化学热力学模拟计算以 25 °C 为步长的 50~350 °C 矿物的溶解平衡指数。绘制主要矿物的 $\lg(Q/K)$ -T 图。在图中, 若一组矿物在某一温度下的 $\lg(Q/K)$ 值同时接近于零, 说明这组矿物与热水化学反应达到了平衡状态, 平衡温度即为热储温度; 若平衡曲线收敛不好, 则判断热流体-矿物反应尚未达到平衡 [35]。模拟结果 (图 5) 显示: Bad Urach、Fenton Hill 和 Rosemanowes 的矿物收敛温度接近热储温度 (误差温度小于 30 °C), 说明流体在人造储层中已经充分换热; Hijiori 的矿物平衡温度为 200~240 °C, Ogachi 的平衡温度为 120~140 °C, Habanero Cooper Basin 的流体-矿物

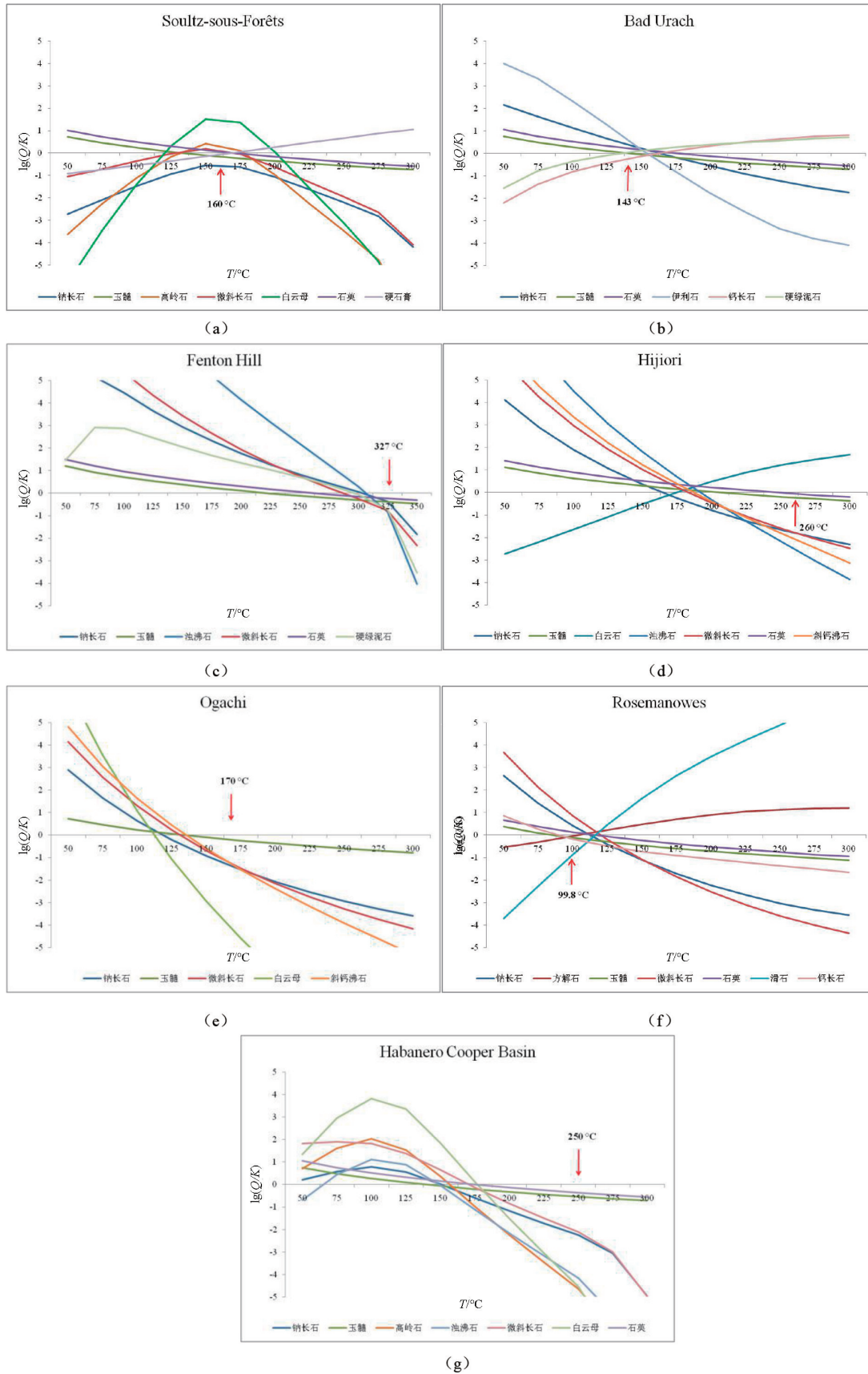


图 5 各 EGS 项目中主要矿物的 $\lg(Q/K)-T$ 图, 图中标记的温度为热储温度
Fig. 5 Plots of $\lg(Q/K)-T$ for each EGS project with reservoir temperatures labeled

平衡则分别发生在 150~180 °C, 均低于热储温度, 说明流体与热岩体并未充分换热, 可能是流速过快或换热面积较小导致的, 可以通过调整系统的运行参数或进一步增大流体与岩石的换热面积以获得更多热量; Soultz-sous-Forêts 的 $\lg(Q/K)-T$ 图中各矿物的溶解平衡曲线未呈现收敛状态, 这可能与返排液中混入大量原生空隙水有关, 因为具有极高 TDS 值 (大于 900 000 mg/L) 的返排液中矿物溶解平衡已经失真。

3.2 水同位素模型指示卤水混合

绝对不含任何流体的干热岩体是不存在的, 无论是原生矿物结晶水或者地质历史时期渗入的卤水或多或少都会在岩石空隙中富集。同位素具有指纹效应, 可以用以区分不同来源的水体。根据水同位素十三线图, 与海水、安山水、地下水等其他水体混合时氢氧同位素将同时发生不同程度富集 (图 6 a)。在 Fenton Hill 项目^[36]的流体循环试验中, 初期的返排液 $\delta^{18}\text{O}$ 明显富集, 随着注水时间延长, 水中 $\delta^{18}\text{O}$ 逐渐贫化, 趋于与注入水同位素一致 (图 6 b)。一般情况下, 干热岩中的循环流体在储层中驻留时间短暂, 来不及与围岩矿物发生同位素分馏, 所以流体-岩石反应不足以诱发返排液中水的 $\delta^{18}\text{O}$ 出现明显的富集现象。安山水是俯冲板片脱水的产物, 与干热岩型地热资源出现的构造背景不同, 因而增强地热系统的返排液中混入安山水或海水的可能性甚微。另一方面, 注入水取自附近河水, 若氧同位

素富集由地表水体蒸发导致, 其斜率应接近地表水蒸发线斜率 (约 4), 但返排液同位素拟合线的斜率 (2.37) 远小于蒸发线斜率。据此推测, 这种现象是注入的地表水体与已经发生水-岩同位素交换的原生空隙水发生混合导致的, 其同位素与水化学组成随试验持续时间的变化指示储层中的原生空隙水被注入水不断驱替与稀释。

通常返排液中 Na^+ 、 Cl^- 浓度的相关性被作为判断是否存在原生卤水或空隙水的依据, 这也是确定美国 Fenton Hill^[36]、日本 Hijiori 与 Oga-chi^[14,37-38]、英国 Rosemanowes^[23] 等 EGS 的返排液中有原生卤水混入的主要依据。Pauwels^[37] 根据法国 Soultz-sous-Forêts 的 EGS 项目中采集到的原生卤水样品的 Cl 浓度, 利用二元混合法计算出单次流体循环试验过程中原生卤水混入比例在 3%~12%, 因此 Soultz-sous-Forêts 返排液的总溶解固体质量浓度高达 90 690 mg/L。Fenton Hill 项目^[36,39] 的返排液化学组分随流体循环持续进行发生改变, 水中 Cl 含量逐渐降低而 HCO_3^- 含量逐渐升高 (图 7) 指示流体中原生卤水所占比例逐渐降低。

3.3 补充水比例的适用性评价

目前, 增强地热系统的流体循环方式分为开路和闭路。前者指返排液不重复利用; 后者即鉴于流体在岩石裂隙中有不同程度的散失, 返排液流经地表管道时按一定比例混入新的地表水或浅层地下水

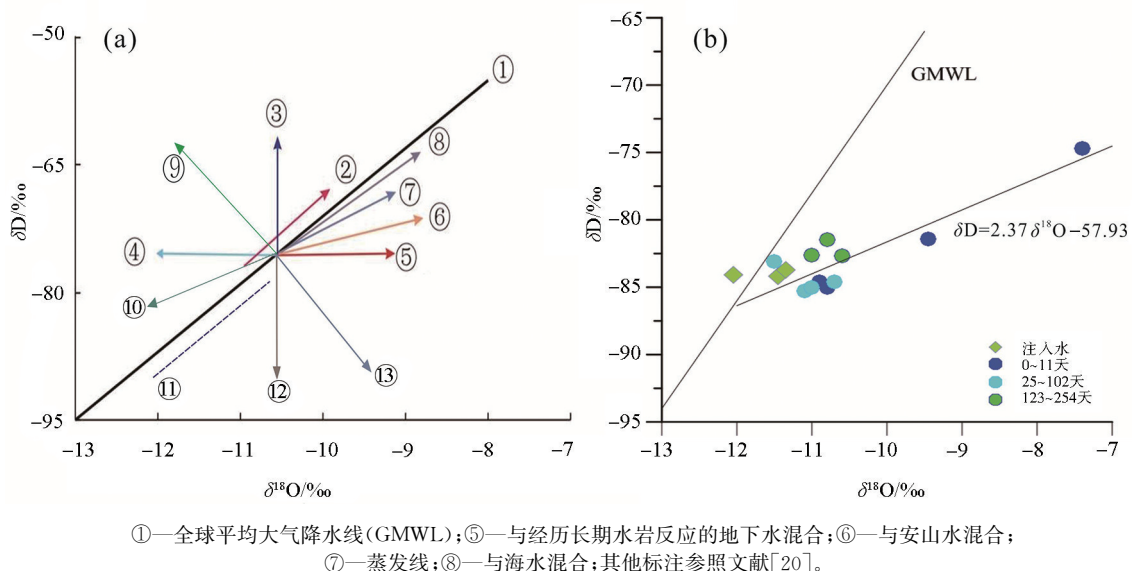


图 6 水同位素十三线图解(a)和 Fenton Hill 流体循环试验注入水与不同阶段返排液中水的 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 关系图(b)

Fig. 6 Models of stable isotopes in 13 processes (a) and plots of $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$

for injected water and flowback fluid samples in different stages of the circulation test in Fenton Hill EGS (b)

后经注入井回灌到热储层中^[23]。显然,流体在储层中的循环必然导致流体中的溶解组分持续积累。法国 Soultz-sous-Forêts 项目在流体循环试验过程中曾尝试未加入任何补充水,维持回采-注入流体量平衡,试验过程中监测到返排液的密度随循环不断增大(图 8),最终导致生产井水位有所下降^[26]。这种现象不仅增大了采热能耗,还增加产能成本,而且降低了流体在热储层中的换热效率,因为流体的比热

容随盐度(返排液的 TDS 增加必然伴随其盐度的增加)增大呈线性减小变化趋势(图 9)^[40-41]。更重要的是,过饱和热溶液可能在降温减压过程中产生碳酸钙、二氧化硅等矿物沉淀,阻塞流体循环管道,影响 EGS 的运行寿命。因此,需要对返排液的化学组成及总溶解固体含量进行实时监测,确定既节约水资源又能高效换热的新水混合比例,防止结垢堵塞,保证系统的换热效率和持续运行。

3.4 流体的结垢趋势和腐蚀性预测

由上述 SOLVEQ 模拟可以计算出返排液在不同温度情况下易沉淀矿物的饱和指数,表 2 中列出模拟计算的方解石(CaCO_3)、白云石($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$)和非定型二氧化硅(SiO_2)在井口温度下的 $\lg(Q/K)$ 值。可以推测,在获得返排液化学数据的运行模式下,7 个 EGS 系统面临的结垢问题各不相同。其中,Fenton Hill 可能发生方解石、白云石沉淀,Ogachi 系统中伴有方解石沉淀,Hijiori 和 Rosemanowes 系统中需要注意防止方解石和白云石沉淀,Habanero Cooper Basin 的系统在当前运行情况下发生结垢的概率较低。

流体中氯化物含量过高或酸性较强等情况,将腐蚀流体循环管道或混凝土部件。某些干热岩资源富集区以岩浆作为热源时,有源自岩浆挥发组分的

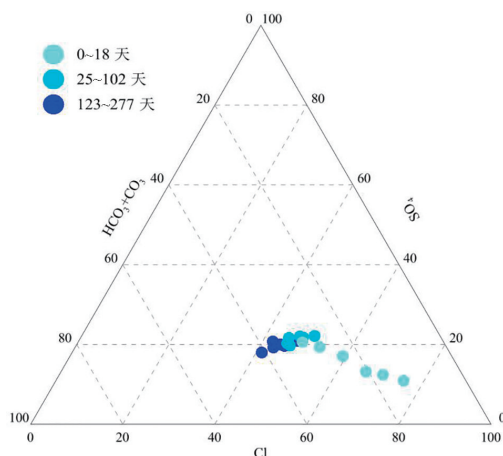


图 7 Fenton Hill 持续 277 天的流体循环试验返排液阴离子组分三角图

Fig. 7 Triangle diagram of anions in flowback fluids during a 277-day's circulation test in Fenton Hill EGS

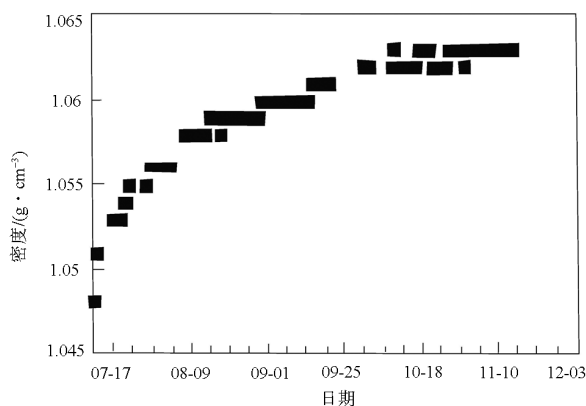
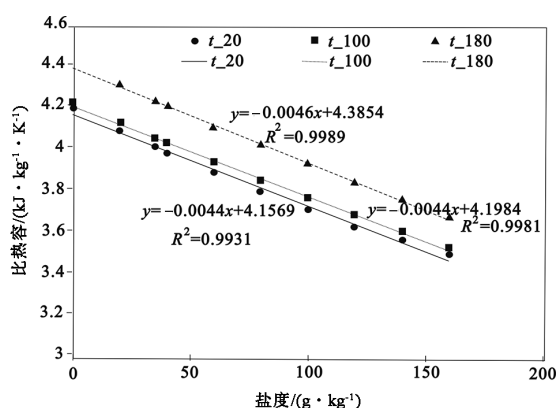


图 8 1997 年 Soultz-sous-Forêts EGS 循环试验中流体密度随时间变化 (据文献[18])

Fig. 8 Fluid density as observed during the 1997 circulation test of Soultz-sous-Forêts EGS. Adapted from [18].



t_{20} , t_{100} , t_{180} 分别代表 20 °C, 100 °C, 180 °C。

图 9 不同温度下溶液盐度与比热容关系 (据文献[40])

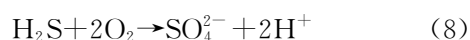
Fig. 9 Relationship of salinity and specific heat at different temperatures. Adapted from [40].

表 2 易沉淀矿物在井口温度下的 $\lg(Q/K)$ 值

Table 2 $\lg(Q/K)$ values of precipitable minerals at the wellhead temperature

矿物	$\lg(Q/K)$						
	Soultz-sous-Forêts	Bad Urach	Fenton Hill	Hijiori	Ogachi	Rosemanowes	Habanero Cooper Basin
方解石	-2.027 8	-90.393 0	0.827 8	1.467 9	1.130 3	1.163 5	-98.693 0
白云石	-4.530 0	-182.145 7	0.476 8	2.101 5	-51.484 8	1.109 6	-197.817 4
二氧化硅	-0.624 1	-0.660 4	-0.288 2	-0.809 4	-0.812 4	-1.011 8	-0.834 3

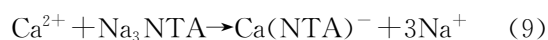
非冷凝气体, 包括 HCl、HF、SO₂、CO₂ 和 H₂S 等, 沿岩石空隙上升。当非冷凝气含量较大时, 注入的人工流体在岩石空隙中将其溶解, 这不仅导致返排液中 Cl⁻、F⁻、SO₄²⁻ 和 CO₃²⁻ 等离子积累^[42-43], 也将增强流体的酸性, 降低返排液 pH 值。研究显示, 开采井蒸气中氯化物的质量浓度接近或大于 1 mg/L 时, 可能导致管道腐蚀^[25]。同时, 岩浆挥发的 SO₂ 在岩石空隙中遇水发生歧化作用, 改变流体组分及酸碱性。如反应式(7)所示, 挥发组分中的 H₂S 遇水中溶解氧也将被氧化, 使流体中硫酸根浓度升高, pH 值降低, 氧化过程如式(8)所示^[44]。美



国 Fenton Hill 的 EGS 项目在 1980 年进行的流体循环试验采样数据显示, 生产井的气体中含有较高浓度的 H₂S 气体, 尽管其含量与返排液的 SO₄²⁻ 浓度及 pH 值无明显线性关系, 但 H₂S 无疑对二者有着不可忽略的影响^[45]。酸性较强的返排液可能腐蚀流体循环系统的管道, 同时, 受水岩反应的影响, 当返排液呈强碱性或总溶解固体含量过高时, 也可能导致管道发生电化学腐蚀。因此, 返排液的腐蚀性是对干热岩开发可持续性的潜在威胁, 需要密切关注。

3.5 储层改造时的添加剂残留识别

储层改造时投放的添加剂残留在岩石空隙中, 返排液的化学成分对各种添加剂的响应也各不相同^[46]。当使用泥酸(HCl-HF 混合液)改造储层时, HCl 将溶解围岩中的方解石、白云石和菱铁矿等, 而硅酸盐矿物, 如黏土、石英和长石等则被 HF 溶解。当使用次氨基三乙酸作为添加剂时, 因其是一种弱三元酸, 能与 Fe、Ca、Mg 和 Al 等阳离子形成络合物并降低这些阳离子活性, 从而增强相应矿物(如方解石、白云石、铁白云石、菱铁矿等)的溶解性, 其溶解机理可用式(9)表示。另外, 在改造温度高(>180 °C)、埋藏深度大或黏土含量高的热储层时应用的有机黏土酸则主要溶解方解石、硅酸盐、铝硅酸盐、铁的氢氧化物及 Ca-Fe-NTA 化合物等^[47-48]。随着增强地热系统中流体循环的持续进行, 返排液中的离子含量可指示添加剂在储层中的残留程度, 因而如需继续通过添加剂进行储层改造, 则应在返排液中的相应离子含量显著降低前向注入水中补充添加剂。



4 结论与建议

综上所述, 在增强地热系统中, 将用于改造干热岩体的添加剂等成分已知的流体注入热储层, 完成热交换后返回地表时, 携带着深部储层性质和系统运行状态的信息, FixAl 化学热力学模拟方法和同位素数据处理的十三线图解法可以应用到返排液化学研究中。FixAl 方法模拟矿物与热流体的化学反应后发现: Bad Urach、Fenton Hill 和 Rosemanowes 的流体在储层中已经充分换热; Hijiori、Ogachi 和 Habanero Cooper Basin 的流体-矿物平衡温度显著低于热储温度, 可能是循环流体流速过快或换热面积较小导致的, 需要进一步改造储层, 扩大换热面积或调整系统运行参数以提高流体换热效率。基于十三线图解法分析返排液的同位素组成可以识别返排液中原生空隙水混入比例的变化趋势, 结合返排液的化学组成可以定量计算混合比例, 并识别岩浆挥发组分的溶解, 预测循环流体腐蚀性、结垢趋势等, 因此实时监测返排液的同位素和化学组成可以为调控增强地热系统的运行参数提供依据, 保证系统高效、经济、可持续运行。

为更加系统掌握增强地热系统中循环流体的化学演化, 可以通过室内实验和数值模拟等手段, 针对不同 EGS 的岩性、温压条件等模拟流体与岩石反应, 详细刻画干热岩开发时流体-岩石间的化学反应动力学过程, 为防止矿物沉淀产生的结垢阻塞循环管道以及解决提高换热效率等生产问题奠定理论基础, 也可以利用软件模拟干热岩开发过程, 预测流体注入储层后的循环深度、速度、温度的变化及相应的化学特征改变, 建立多场多相耦合过程模型, 为评价可采的热储资源量和实现优化开采提供合理方案。总之, 针对 EGS 项目靶区进行具体分析, 确定实际干热岩资源开发试验或运行发电时循环流体的化学特征及演化机理, 有助于建立环保、高效、可持续的地热能开采模式。

参考文献

- [1] 国家能源局. 地热能术语: NB/T 10097—2018 [S]. 北京: 中国石化出版社, 2018: 1-24.
- [2] SCHULTE T, ZIMMERMANN G, VUATAZ F, et al. Enhancing geothermal reservoirs [J]. Geothermal Energy Systems: Exploration, Development, and Utilization, 2010:

- 173-243.
- [3] 汪集旻, 胡圣标, 庞忠和, 等. 中国大陆干热岩地热资源潜力评估[J]. 科技导报, 2012, 30(32): 25-31.
- [4] ZHANG C, JIANG G Z, SHI Y, et al. Terrestrial heat flow and crustal thermal structure of the Gonghe-Guide area, northeastern Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Geothermics*, 2018, 72: 182-192.
- [5] TESTER J W, ANDERSON B, BATCHELOR A, et al. The future of geothermal energy: impact of enhanced geothermal systems (egs) on the united states in the 21st century [R]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2006: 209.
- [6] HORNE R N. What does the future hold for geothermal energy? [C]. New Zealand Geothermal Workshop, Stanford University, CA, USA, 2011.
- [7] BREEDE K, DZEBISASHVILI K, LIU X L, et al. A systematic review of enhanced (or engineered) geothermal systems: past, present and future[J]. *Geothermal Energy*, 2013, 1(1): 4.
- [8] GAUCHER E, SCHOENBALL M, HEIDBACH O, et al. Induced seismicity in geothermal reservoirs: a review of forecasting approaches[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 52: 1473-1490.
- [9] BROWND W, DUCHANE D V. Scientific progress on the Fenton Hill HDR Project since 1983 [J]. *Geothermics*, 1999, 28(4/5): 591-601.
- [10] POTTER R, ROBINSON E, SMITH M. Method of extracting heat from dry geothermal reservoirs [R]. Washington DC: Office of Scientific and Technical Information (OSTI), U.S. Patent and Trademark Office, 1974.
- [11] DURST P, VUATAZ F D. Fluid-rock interactions in hot dry rock reservoirs. A review of the HDR sites and detailed investigations of the Soultz-sous-Forets system [C]//Proceedings World Geothermal Congress. Kyushu-Tohoku, Japan, 2000.
- [12] ALTHAUS E. Geochemical problems in fluid-rock interaction [J]. The Urach Geothermal Project, 1982, 12: 123-133.
- [13] DUCHANE D V, WINCHESTER W W. Hot dry rock energy progress report fiscal year 1992 [R]. Washington DC: Office of Scientific and Technical Information (OSTI), U. S. Patent and Trademark Office, 1993.
- [14] YANAGISAWA N. Ca and CO₂ transport and scaling in the Hijiori HDR system, Japan [C]//Proceedings World Geothermal Congress. Kyushu-Tohoku, Japan, 2010.
- [15] KIHIO K, MAMBO V. Reservoir characterization by geochemical method at the Ogachi HDR site, Japan [C]//Proceedings of World Geothermal Congress. 1995: 2707-2711.
- [16] YANAGISAWA N, NGOTHA Y, ROSE P, et al. Geochemical behavior of EGS reservoir during first circulation test at Habanero site, Cooper basin, Australia[J]. *Journal of the Geothermal Research Society of Japan*, 2011, 33(3): 125-130.
- [17] KUNCORO G, NGOTHA Y, O'NEILL B, et al. Preliminary kinetic study on rock-fluid interaction of the enhanced geothermal systems in Cooper basin, South Australia [C]. New Zealand geothermal workshop. 2011.
- [18] KUNCORO G B. Fluid-rock interaction studies on an enhanced geothermal system in the Cooper basin, South Australia [D]. Adelaide: The University of Adelaide, 2015.
- [19] PANGZ H, REED M. Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(6): 1083-1091.
- [20] PANGZ H, KONG Y L, LI J, et al. An isotopic geoinicator in the hydrological cycle[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2017, 17: 534-537.
- [21] BAUMGARTNER J, JUNG R, GERARD A, et al. The European HDR project at Soultz-sous-Forets: stimulation of the second deep well and first circulation experiments [R]. Brussels: European Commission, 1996.
- [22] 郭剑, 陈继良, 曹文灵, 等. 增强型地热系统研究综述[J]. 电力建设, 2014, 35(4): 10-24.
- [23] BARIA R, MICHELET S, BAUMGARTNER J, et al. Microseismic monitoring of the world's largest potential HDR reservoir [C]//Proceedings of the twenty-ninth workshop on geothermal reservoir engineering. Palo Alto: Stanford University, 2004.
- [24] RICHARDS H G, SAVAGE D, ANDREWS J N. Granite-water reactions in an experimental hot dry rock geothermal reservoir, Rosemanowes test site, Cornwall, UK [J]. *Applied Geochemistry*, 1992, 7(3): 193-222.
- [25] BEALL J, WRIGHT M, HULEN J. Pre- and post-development influences on fieldwide geysers NCG concentrations [J]. *Geothermal Resources Council Transaction*, 2007, 31: 427-434.
- [26] GARCIA J, HARTLINE C, WALTERS M, et al. The Northwest Geysers EGS demonstration project, California [J]. *Geothermics*, 2016, 63: 97-119.
- [27] BAUMGARTNER J, GERARD A, BARIA R, et al. Circulating the HDR reservoir at Soultz: maintaining production and injection flow in complete balance [C]//Proceedings of the twenty-third workshop on geothermal reservoir engineering. Palo Alto: Stanford University, 1998.
- [28] BROWN D W. A hot dry rock geothermal energy concept utilizing supercritical CO₂ instead of water [C]//Proceedings of the twenty-fifth workshop on geothermal reservoir engineering. Palo Alto: Stanford University, 2000: 233-238.
- [29] UEDA A, KATO K, OHSUMI T, et al. Experimental and theoretical studies on CO₂ sequestration into geothermal fields [C]. World Geothermal Congress, Antalya, Turkey, 2005.
- [30] PRUESS K. Enhanced Geothermal Systems (EGS) Using CO₂ as working fluid: a novel approach for generating renewable energy with simultaneous sequestration of carbon [J]. *Geothermics*, 2006, 35(4): 351-367.
- [31] PRUESS K. Enhanced geothermal systems (EGS) comparing water with CO₂ as heat transmission fluids [R]. Berkeley

- ley, CA, U. S. : Lawrence Berkeley National Laboratory, 2007.
- [32] XU T, PRUESS K. Reactive transport modeling to study fluid-rock interactions in enhanced geothermal systems (EGS) with CO₂ as working fluid [C]//Proceedings of World Geothermal Congress. Bali, Indonesia, 2010; 25-29.
- [33] REMOROZA A, DOROODCHI E, MOGHTADERI B. CO₂-EGS in hot dry rock: preliminary results from CO₂-rock interaction experiments [C]//Proceedings of 37th workshop on geothermal reservoir engineering. Palo Alto: Stanford University, 2012.
- [34] FOUILLAC C, SANJUAN B, GENTIER S, et al. Could sequestration of CO₂ be combined with the development of enhanced geothermal systems[C]. Third annual conference on carbon capture and sequestration, Alexandria, VA. 2004.
- [35] REED M, SPYCHER N. Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(7): 1479-1492.
- [36] GRIGSBY O, TESTER J W, TRUJILLO P E Jr, et al. Rock-water interactions in the Fenton Hill, New Mexico, Hot dry rock geothermal systems I. Fluid mixing and chemical geothermometry[J]. *Geothermics*, 1989, 18(5/6): 629-656.
- [37] PAUWELS H. Geochemical results of a single-well hydraulic injection test in an experimental hot dry rock geothermal reservoir, Soultz-sous-Forêts, Alsace, France[J]. *Applied Geochemistry*, 1997, 12(5): 661-673.
- [38] KIHIO K, MAMBO V. Fluid geochemistry of hydraulic fracturing at the Ogachi HDR site [J]. *Geothermal Resources Council Transactions*, 1994(18): 453-453.
- [39] GRIGSBY C O, TESTER J W, TRUJILLO P E, et al. Rock-water interactions in hot dry rock geothermal systems: field investigations of in situ geochemical behavior[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1983, 15(1/2/3): 101-136.
- [40] BROMLEY A, DIAMOND A E, SALAMI E, et al. Heat capacities and enthalpies of sea salt solutions to 200 deg[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1970, 15(2): 246-253.
- [41] GRUNBERG L. Properties of sea water concentrates [C]//Proceedings of the third international symposium on fresh water from the Sea. Geneva, Switzerland, 1970 (1): 31-39.
- [42] GUO Q H, LIU M L, LI J X, et al. Acid hot springs discharged from the Rehai hydrothermal system of the Tengchong Volcanic Area (China): formed via magmatic fluid absorption or geothermal steam heating? [J]. *Bulletin of Volcanology*, 2014, 76(10): 868.
- [43] GUO Q H, NORDSTROM D K, MCCLESKEY R B. Towards understanding the puzzling lack of acid geothermal springs in Tibet (China): insight from a comparison with Yellowstone (USA) and some active volcanic hydrothermal systems[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2014, 288: 94-104.
- [44] ELLIS A, GIGGENBACH W. Hydrogen sulphide ionization and sulphur hydrolysis in high temperature solution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1971, 35(3): 247-260.
- [45] ZYVOLOSKI G, AAMODT R, AGUILAR R. Evaluation of the second hot dry rock geothermal energy reservoir: results of phase I, Run Segment 5 [R]. New Mexico, USA: Los Alamos National Laboratory, 1981.
- [46] PORTIER S, VUATAZ F D, NAMI P, et al. Chemical stimulation techniques for geothermal wells: experiments on the three-well EGS system at Soultz-sous-Forêts, France[J]. *Geothermics*, 2009, 38(4): 349-359.
- [47] PORTIER S, VUATAZ F D. Developing the ability to model acid-rock interactions and mineral dissolution during the RMA stimulation test performed at the Soultz-sous-Forêts EGS Site, France[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2010, 342(7/8): 668-675.
- [48] SANJUAN B, ROSE P, GERARD A, et al. Geochemical monitoring at Soultz-sous-Forêts (France) between October 2006 and March 2007, after the chemical stimulations (RMA, NTA and OCA) carried out in the wells GPK-4 and GPK-3 [C]. EHDRA Scientific Conference. Paris, France, 2007.