doi:10.3799/dqkx.2012.015

基性、超基性岩:二氧化碳地质封存的新途径

张 舟,张宏福

中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室,北京 100029

摘要: CO_2 地质封存是控制全球 CO_2 净排放量的有效手段.自然界存在大量基性、超基性岩石的碳酸盐风化作用,与 CO_2 反应生成稳定的碳酸盐矿物.影响基性、超基性岩石与 CO_2 反应速率的因素有温度、压力、pH值、流体流动速率以及与矿物接触的表面积等.矿物在反应过程中放热可以使碳酸盐化体系进入自我加热的良性循环,同时控制流体的流动速率可以保持最佳温度并使反应速率最大化.蛇绿岩中的橄榄岩、大陆玄武岩和深海玄武岩在地球表层广泛分布,可贮存大量 CO_2.目前研究表明此方法在技术上可行,经济成本上有优势.因此,基性、超基性岩石具有封存 CO_2 的巨大潜力,可以作为地质封存 CO_2 的新途径.

关键词: 基性岩石;二氧化碳;地质封存;岩石学;岩石圈.

中图分类号: P584 **文章编号**: 1000-2383(2012)01-0156-07 **收稿日期**: 2011-05-19

Carbonation of Mafic-Ultramafic Rocks: A New Approach to Carbon Dioxide Geological Sequestration

ZHANG Zhou, ZHANG Hong-fu

State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, *China*

Abstract: Geological sequestration is an effective way to enhance the net reduction of global CO_2 emission. In nature, there is vast amount of carbonation of mafic-ultramafic rocks, reacting with CO_2 to produce stable carbonate minerals. Factors that affect carbonation reaction rates of mafic-ultramafic rocks with CO_2 include temperature, pressure, pH values, fluid flow rate, and contact surface area, etc.. Exothermic mineral reactions can drive the carbonation system into a self-heating regime. Meanwhile, controlling fluid flow rates can maintain the optimal temperature for reaction rate. Peridotites in ophiolite, continental flood basalt and deep-sea basalt are widespread on the shallow surface of the earth, providing an alternative for CO_2 storage. Current research demonstrates that both technology and economic cost are available. Therefore, mafic-ultramafic rocks have huge potential for CO_2 sequestration and it is a new approach to CO_2 geological sequestration.

Key words: mafic rocks; carbon dioxide; geological sequestration; petrology; lithosphere.

由于化石燃料在可预见的未来仍然是人类获取能源的主要手段,CO_2 封存便成为控制 CO_2 净排放量的迫切需要(Oelkers and Cole, 2008).目前的 CO_2 地质封存方法大致可分为3类:(1)物理封存(physical trapping),即选取低渗透率岩石(如页岩)覆盖高孔隙度岩石(如砂岩)地层,将 CO_2 封存于高孔隙度的岩石中,例如枯竭的油气藏;(2)溶解封存(solubility trapping),即将 CO_2 溶解于地层水中,形成富含 CO_2 的水合物,如咸水层;(3)矿物封存(mineral trapping),即 CO_2 与矿物反应形成稳定的碳酸盐矿物(Oelkers *et al.*, 2008).

当前世界上投入商业运行的地质封存只有咸水层项目(庞忠和等,2008;Michael *et al.*, 2010;张鸿翔等,2010).在我国,一些学者已开始对咸水层、枯竭的油气藏、不可采煤层等 CO_2 封存手段进行研究(张炜等,2008;江怀友等,2009).矿物可以封存 CO_2 是由 Seifritz(1990)最早提出的.基性、超基性岩石因其近地表的广泛分布、巨大的封存储量、可达到的较快反应速率以及相对较低的工程成本而成为 CO_2 地质封存的新途径(Matter and Kelemen, 2009;

基金项目:岩石圈演化国家重点实验室自主研究课题(No.专1008);国家自然科学基金(No.91014007).

作者简介:张舟(1986-),男,硕士研究生,主要从事地幔地球化学和岩石圈演化研究. E-mail: zhangzhou@mail.iggcas.ac.cn

表 1　矿物封存 CO_2 的反应物和产物(据 Oelkers *et al.*, 2008)

Table 1　Reactants and resultants of CO_2 sequestration reaction

矿物	化学式	矿物质量(t/tC)
生成的碳酸盐矿物		
方解石(Calcite)	$CaCO_3$	8.34
菱镁矿(Magnasite)	$MgCO_3$	7.02
丝钠铝石(Dawsonite)	$NaAlCO_3(OH)_2$	12.00
菱铁矿(Siderite)	$FeCO_3$	9.65
铁白云石(Ankerite)	$Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$	8.60
具有封存 CO_2 潜力的矿物		
硅灰石(Wollastonite)	$CaSiO_3$	9.68
镁橄榄石(Forsterite)	Mg_2SiO_4	5.86
蛇纹石(Serpentine)	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	7.69
钙长石(Anorthite)	$CaAl_2Si_2O_8$	23.10
玄武质玻璃(Basaltic glass)	$Na_{0.08}K_{0.008}Fe(II)_{0.17}Mg_{0.28}Ca_{0.26}Al_{0.36}Fe(III)_{0.02}SiTi_{0.02}O_{3.45}$	8.76

Kelemen *et al.*, 2011).

据目前研究,具有封存 CO_2 潜力的矿物及其碳酸盐产物如表 1 所示. 本文首先介绍 CO_2 与基性、超基性岩矿物发生的化学反应,自然界观测到的相关碳酸盐化现象,随后讨论影响反应速率的条件,最后涉及基性、超基性岩石作为 CO_2 地质封存手段的应用前景.

1　CO_2 与基性、超基性岩矿物的反应

CO_2 首先与水反应,形成 HCO_3^- 和 CO_3^{2-}(式 1),这些阴离子与二价的阳离子(钙、镁、铁)结合形成稳定的碳酸盐矿物(式 2,3),如下所示:

$$CO_2(aq)+H_2O=H_2CO_3=HCO_3^-+H^+=CO_3^{2-}+2H^+, \quad (1)$$

$$(Ca,Mg,Fe)^{2+}+HCO_3^-=(Ca,Mg,Fe)CO_3, \quad (2)$$

$$(Ca,Mg,Fe)^{2+}+CO_3^{2-}=(Ca,Mg,Fe)CO_3. \quad (3)$$

基性、超基性岩石中的主要矿物为橄榄石、辉石和基性斜长石,蚀变形成的主要矿物为蛇纹石. 它们均富含二价阳离子,因而可以消耗水中的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-},促进反应 1 向右进行. 自然界观察到的基性、超基性岩矿物与 CO_2 之间的反应如下(式 4～9)(Arnórsson, 1989; Kelemen and Matter, 2008; Matter and Kelemen, 2009),它们的焓变和吉布斯自由能变均小于零,均为自发放热反应.

$$Mg_2SiO_4+Mg_2Si_2O_6+4H_2O=2Mg_3Si_2O_5(OH)_4, \quad (4)$$

$$Mg_2SiO_4+(Ca,Mg)Si_2O_6+2CO_2+2H_2O=Mg_3Si_2O_5(OH)_4+MgCO_3+CaCO_3, \quad (5)$$

$$Mg_2SiO_4+2CO_2=2MgCO_3+SiO_2, \quad (6)$$

$$Mg_2SiO_4+(Ca,Mg)Si_2O_6+2CO_2+2H_2O=Mg_3Si_2O_5(OH)_4+MgCO_3+CaCO_3, \quad (7)$$

$$CaAl_2Si_2O_8+CO_2+2H_2O=CaCO_3+Al_2Si_2O_5(OH)_4, \quad (8)$$

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4+3CO_2=3MgCO_3+2H_2O+2SiO_2. \quad (9)$$

其中,Mg_2SiO_4 为镁橄榄石;$Mg_2Si_2O_6$ 为斜方辉石;$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ 为蛇纹石;$(Ca,Mg)Si_2O_6$ 为单斜辉石;$MgCO_3$ 为菱镁矿;$CaCO_3$ 为方解石;SiO_2 为石英;$CaAl_2Si_2O_8$ 为钙长石;$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 为高岭石.

2　自然界基性、超基性岩的碳酸盐化过程

自然界的碳酸盐矿物风化作用对于全球大气 CO_2 含量具有重要影响(Ruddiman, 1997; White, 2003). 发生碳酸盐化作用而消耗地球浅表 CO_2 的基性、超基性岩石的主要是玄武岩和橄榄岩.

玄武岩广泛分布于大陆和洋底(图 1). 在大陆地表,风化作用和地下水中的水岩反应均生成大量碳酸盐稳定矿物(Gislason and Eugster, 1987; Arnórsson, 1989). 在洋底,玄武岩的碳酸盐化发生于水热蚀变(Kelley *et al.*, 2001),深海钻探在玄武岩层中发现了方解石脉(Goldberg *et al.*, 2008). 据估算,全球玄武岩的天然碳酸盐化过程每年消耗

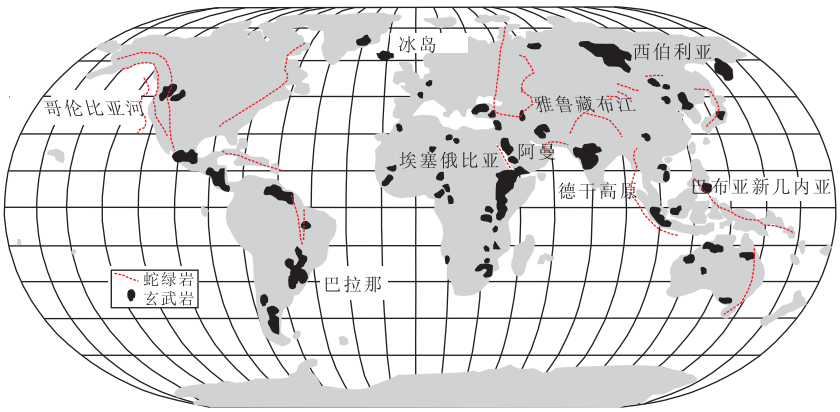

图 1 大陆玄武岩和蛇绿岩全球分布(据 Oelkers *et al*., 2008;Matter and Kelemen, 2009)

Fig. 1 Global distribution of continental basalt and ophiolite outline

CO_2 达 1.8×10^8 t(Dessert *et al*., 2003).

位于大陆 40 km 或大洋 6 km 以下的地幔橄榄岩被逆冲断层推到地表,必将导致其与地表水和 CO_2 处于不平衡状态,形成钙华沉积、碳酸盐裂隙和碳酸盐脉(Barnes and O'Neil, 1969; Neal and Stanger, 1985). 以阿曼(Oman)蛇绿岩为例,根据近 40 000 a(^{14}C 定年)的碳酸盐化橄榄岩估计,每年消耗 CO_2 大约 10^3 t/km^3 (Kelemen and Matter, 2008). 该蛇绿岩长>350 km,宽~40 km,平均厚度为 5 km,如果其中的橄榄岩(占蛇绿岩体积 30%)可以封存 0.1%质量的 CO_2,则可封存的 CO_2 质量相当于现今大气 CO_2 的 1/4(Kelemen and Matter, 2008). 在世界各地还有多处与阿曼蛇绿岩体积相当的橄榄岩块体出露(图 1).

3 反应速率

如果要利用基性、超基性岩石来封存 CO_2,需要大大提升岩石的碳酸盐化反应速率. 目前研究表明,反应速率与温度、压力、pH 值、流体的流动速率以及矿物接触表面积等因素呈函数关系(Kelemen and Matter, 2008;Matter and Kelemen, 2009)(图 2).

基性、超基性岩矿物的碳酸盐化反应速率随温度增加呈指数增长(图 2a). 在不同压力下反应速率也有差异,以橄榄石为例,不同压力下反应速率与温度的关系(图 2b). 在 185 ℃、$p_{CO_2}=1.50\times10^7$ Pa 的条件下,橄榄石碳酸盐化速率达到峰值. 橄榄岩(60%~95%橄榄石)的反应速率可以加快~10^6 倍. 同时,橄榄岩的碳酸盐化作用和脱水作用都是放热反应,高温下的快速放热会促使碳酸盐化反应进入自发加热阶段. 玄武岩的自发加热体系则需要更高的温度,因为其反应速率最低,焓变更小(Matter and Kelemen, 2009).

在玄武岩中钙离子溶解浓度与 pH 值呈反比(Kelemen and Matter, 2008),进而 pH 值与反应速率呈反比,更快的反应速率会造成 H^+ 浓度增加(式 1,2). HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 被消耗,形成稳定碳酸盐矿物,H^+ 积累,pH 值降低. 其他离子的浓度对反应速率也有影响,例如实验结果表明,在高 p_{CO_2}、pH 值相同情况下,HCO_3^- 浓度增加可以加快反应速率(O'Connor *et al*., 2005;McKelvy *et al*., 2006),其原因可能是 HCO_3^- 阻碍了硅酸盐矿物在橄榄石表面形成反应边,起到了催化剂的作用. 碳酸盐化反应中离子浓度和催化剂对反应速率影响的研究目前还不够深入,这方面的突破将为加快反应速率迈出重要一步.

注入流体的流动速率同样会影响反应速率. 不断地碳酸盐化作用所放出的热向周围的低温岩石和注入的低温流体中扩散. 然而,在橄榄岩最佳反应温度(185 ℃)的条件下,碳酸盐放热速率很快,如果注入流体的流动速率太慢,可能会导致散热不足,温度上升,进而偏离最大反应速率温度,导致反应速率降低. 模拟试验表明,对于橄榄石的碳酸盐化反应,以 0.04 m/s 的速率注入纯 CO_2(3.00×10^7 Pa,25 ℃)可以维持反应的最佳温度(图 2d).

矿物与 CO_2 的接触表面积越大,反应速率越快. 然而,水—岩反应在矿物表面形成"反应边",减小了孔隙度和渗透率. 同时,研究发现孔隙中结晶矿物可以制造裂隙,增加孔隙度(Scherer, 1999). 自然界橄榄岩中的滑石菱镁矿具侵染状构造,很可能是体积变化和压力增加下的断裂响应(式 7,体积增加 44%),在反应的同时保持了矿物表面的渗透性. 玄

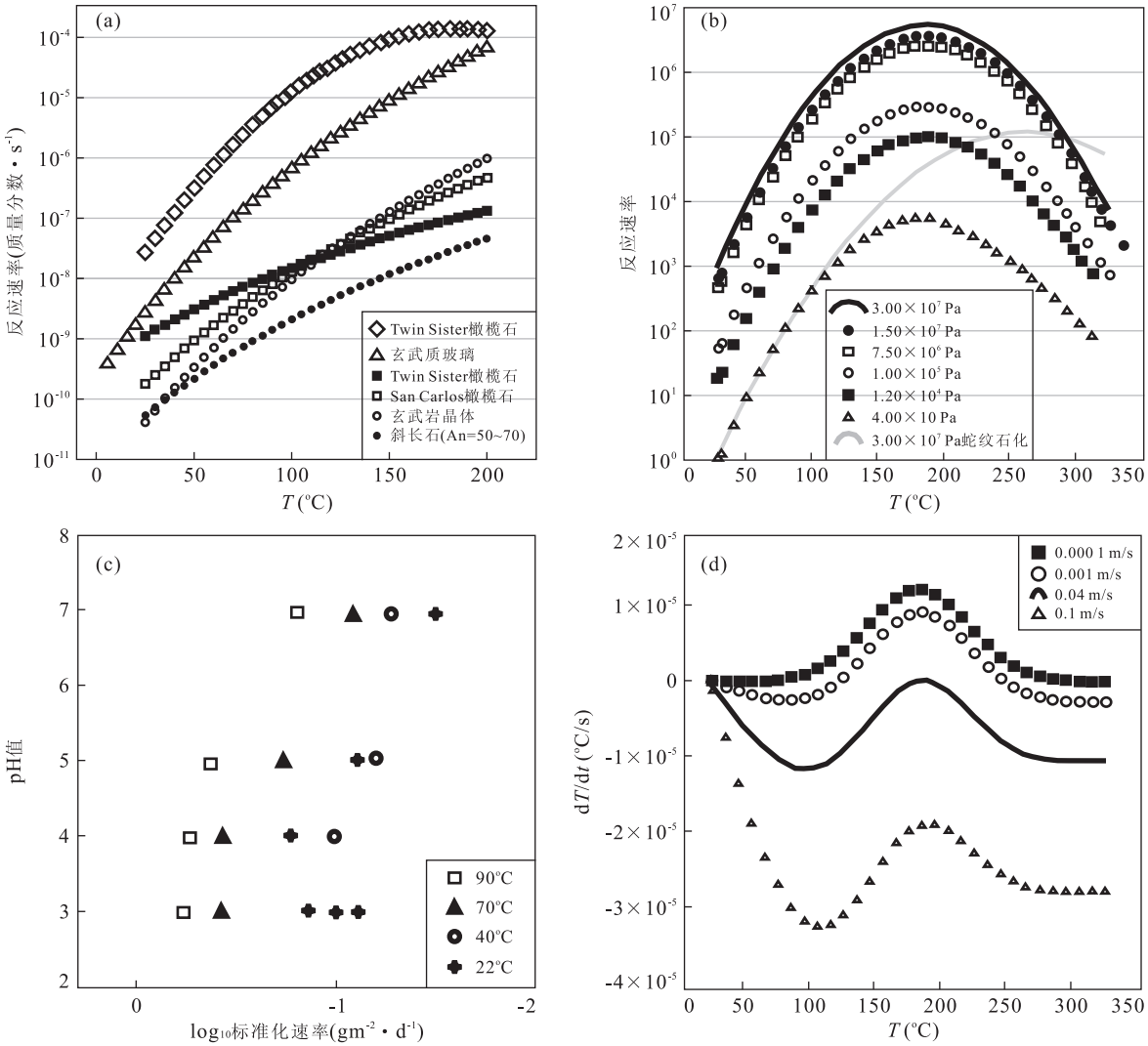

图 2　反应速率与温度、压力、pH 值以及流体的流动速率的函数关系

Fig. 2　Functional relationships between reaction rates, pressures, temperatures, pH values and fluid flow rates

a. 各种矿物反应速率与温度的关系,据 O'Connor *et al*. (2005)、Mckelvy *et al*. (2006)、Gislason and Oelkers(2003)、Palandri and Kharaka (2004)、Hänchen *et al*. (2006)和 Schaef and McGrail(2009);b. 橄榄石在不同压力下反应速率与温度的关系,相当于 25 ℃时,1×10^5 Pa 的 CO_2 饱和溶液,据 Barnes and O'Neil(1969)和 Schaef and McGrail(2009);c. 玄武岩中钙离子溶解速率与 pH 值和温度之间的关系,据 O'Connor *et al*. (2005);d. 橄榄石碳酸盐化过程中流体流动速率对温度的影响,据 Kelemen and Matter(2008)

武岩的孔隙度变化很大,在取自钻孔的部分玄武岩样品里可以达到 70%(Saar and Manga, 1999).

4　利用基性、超基性岩进行 CO_2 地质封存的方法

利用基性、超基性岩石进行 CO_2 地质封存有 2 种方式:异地(ex situ)封存和原地(in situ)封存. 最开始的封存方法是异地封存,即采集玄武岩和橄榄岩,运送到工厂后粉碎,然后与收集到的 CO_2 进行反应形成稳定的碳酸盐矿物. 这种方法在采集岩石,运输矿物,处理产物和废物的过程中产生了大量 CO_2,并且成本高昂,储存量小,不具备可行性. 但该方法在实施过程中对反应速率的研究为加快原地封存的反应速率提供了依据(Martin and Fyfe, 1970; Huijgen, 2003). 原地封存指将 CO_2 饱和溶液直接注入位于地球浅表的玄武岩和橄榄岩中. 该种方法避免了异地封存的收集岩石、运输和处理产物的过程,因而更具应用前景. 目前,进行现场试验或开展研究的对象有:橄榄岩块体,大陆玄武岩和深海玄武岩.

橄榄岩中的孔隙度小,需要通过水压产生裂隙. 但是橄榄岩碳酸盐化造成其孔隙度增加,可以降低水压致裂的工程成本. 有一部分蛇绿岩位于海平面以

下,并且区域的地热梯度比较高,橄榄岩已经处于高温状态(55～85 ℃),同时地热对流可以驱动流体循环,可以大大节省加热和驱动 CO_2 的成本(Matter and Kelemen, 2009). 捕获 CO_2 的成本也可以大大降低,其途径是选择与大气 p_{CO_2} 平衡的地表水(海水)作为注入流体,但反应速率将降低 50～100 倍. 尽管现有研究和实验表明橄榄岩封存 CO_2 的潜力巨大,但是在加热、水化和碳酸盐化条件下,橄榄岩的水压致裂结果还不能在实验室定量预测,因此现场试验必不可少. 阿曼蛇绿岩的相关研究取得了进展,现场试验也将进行(Kelemen and Matter, 2008).

大陆玄武岩孔隙度大,同时大量的玄武岩含水层表明玄武岩的横向连通性很好,玄武岩层地下水每年的补给量也证实了该特征. 玄武岩玻璃溶解速率是玄武岩晶体的 10～1 000 倍,但是在玻璃水热蚀变和风化作用中会很快水化或重结晶(Marini,2007),所以通过寻找玄武岩玻璃并抑制其在反应中结晶可以极大地加快玄武岩岩层里的碳酸盐化速率. 大陆玄武岩在各大陆均广泛分布(图 1),施工成本相对较低,可以直接与产生 CO_2 的工厂相连,减少了 CO_2 运输成本. 该项技术一旦成熟,便具有向各国推广的巨大价值. 目前在冰岛已经开始现场试验(Matter *et al.*, 2009).

深海玄武岩孔隙多、储量大、封闭性好(Goldberg *et al.*, 2010),其上被低渗透率沉积物所覆盖,即使意外泄漏的 CO_2 也会与上面温度更低的海水形成水合物,该 CO_2 水合物比周围海水密度高,不易返回大气(Goldberg *et al.*, 2008). 但是深海玄武岩封存需要进行深海地球物理探测和钻孔工作,这无疑加大了探测成本和难度,同时封存成本随着深海封存地点与陆地海岸线距离的增大而不断上升. 目前,具有封存潜力的例子是美国西海岸 Juan de Fuka 板块的深海玄武岩,据估算,深海玄武岩的封存地点在管道可以达到的范围之内,具备封存约 2 500 亿 t 碳的条件(Goldberg *et al.*, 2008). 根据 Wikipedia 资料,全球 2007 年的 CO_2 排放总量约为 300 亿 t,即 81 亿 t 碳(CO_2 密度约为 1 g/cm^3,含碳量为 0.27 g/cm^3).

5 利用基性、超基性岩进行 CO_2 地质封存的前景

每种 CO_2 地质封存方法都具备优势与不足. 利用基性、超基性岩石封存 CO_2 方法所具有的共同优势是:(1)形成了稳定的碳酸盐矿物,不易泄漏返回大气,不易污染水源,对生态系统影响很小;(2)发生的碳酸盐化反应为放热反应,形成更多裂隙,进而可以储存更多 CO_2;(3)储存量巨大,如美国西海岸的 Juan de Fuka 板块的深海玄武岩可储存的碳约为目前全球 CO_2 年排放量的 30 倍.

利用基性、超基性岩石封存 CO_2 的普遍不足是:(1)基性、超基性岩石封存地点距离 CO_2 气源(如煤电站)往往较远,远不及咸水层在人类活动区域的广泛分布(Benson and Cole, 2008);(2)封存 CO_2 过程并没有附加的经济价值,而向油气藏和地热资源中注入 CO_2 可以提高石油和热能的采收率(庞忠和等,2008; Pang *et al.*, 2010);(3)对于基性、超基性岩石封存地点的地质条件需要勘测,而人类对海底地质条件的了解程度远不及陆地详尽,因而会耗费很大成本,而油气田往往具有比较完备的地质资料(Torp and Gale, 2004).

CO_2 地质封存的经济成本是开展相关工作的关键因素,封存单位体积/质量 CO_2 的成本越低,方法的可行性越强. 除经济成本以外,环境和安全都是需要考虑的因素. 然而,不同区域的地质条件可能大相径庭,同一种封存方法的成本在不同地区也不尽相同. 因此,CO_2 地质封存方法的选择应因地制宜,不能一概而论.

6 结语

目前的野外和实验观测表明,基性、超基性岩石具有地质封存 CO_2 的潜在应用价值. 与咸水层,枯竭油气藏相比,利用基性、超基性岩石地质封存 CO_2 的研究程度最低. 我国拥有丰富的具储存 CO_2 潜力的地质资源,如大陆溢流玄武岩、蛇绿岩、深海玄武岩等. 同时广泛分布的地幔橄榄岩包体在地表的碳酸盐化现象也十分普遍. 这些大自然的产物为我国地质工作者开展相关研究提供了得天独厚的条件. 加深对基性、超基性岩石碳酸盐化作用的认识不仅可以为地质封存 CO_2 的可行性提供依据,同时,对于了解全球浅表碳循环亦具有重要意义.

References

Arnórsson, S., 1989. Deposition of calcium carbonate minerals from geothermal waters-theoretical considerations. *Geothermics*, 18: 33－39. doi: 10.1016/0375－6505(89)90007－2

Barnes, I., O'Neil, J. R., 1969. The relationship between flu-

ids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, western United States. *Bulletin of the Geological Society of America*, 80(10): 1947－1960. doi: 10.1130/0016－7606(1969)80[1947:TRBFIS]2.0.CO;2.

Benson, S. M., Cole, D. R., 2008. CO_2 sequestration in deep sedimentary formations. *Elements*, 4(5): 325－331. doi: 10.2113/gselements.4.5.325

Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., et al., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 202: 257－273. doi: 10.1016/j.chemgeo.2002.10.001

Gislason, S. R., Eugster, H. P., 1987. Meteoric water-basalt interactions: II. a field study in N. E. Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2841－2855. doi: 10.1016/0016－7037(87)90162－1

Gislason, S. R., Oelkers, E. H., 2003. Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. an experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 3817－3832. doi: 10.1016/S0016－7037(03)00176－5

Goldberg, D., Kent, V. D., Paul, E. O., 2010. Potential onshore and off-shore reservoirs for CO_2 sequestration in Central Atlantic magmatic province basalts. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(4): 1327－1332. doi: 10.1073/pnas.0913721107

Goldberg, D. S., Takahashi, T., Slagle, A. L., 2008. Carbon dioxide sequestration in deep-sea basalt. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(29): 9920－9925. doi: 10.1073/pnas.0804397105

Hänchen, M., Prigiobbea, V., Stortib, G., et al., 2006. Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90－150 ℃ including effects of the presence of CO_2. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 4403－4416. doi: 10.1016/j.gca.2006.06.1560

Huijgen, W. J., 2003. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. *Energy*, ECN－C－03: 1－52.

Jiang, H. Y., Shen, P. P., Lu, Y., et al., 2009. Research on the calculation of CO_2 storage in the reservoir all over the World. *Advances in Earth Science*, 24(10): 1122－1129 (in Chinese with English abstract).

Kelemen, P. B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO_2 storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(45): 17295－17300. doi: 10.1073/pnas.0805794105

Kelemen, P. B., Matter, J., Streit, E. E., et al., 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO_2 capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39: 547－576. doi: 10.1146/annurev－earth－092010－152509

Kelley, D. S., Karson, J. A., Blackman, D. K., et al., 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature*, 412(6843): 145－149. doi: 10.1038/35084000

Marini, L., 2007. Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling. Elsevier, Holand.

Martin, B., Fyfe, W. S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology*, 6: 185－202. doi: 10.1016/0009－2541(70)90018－5

Matter, J., Broeckera, W., Stutea, M., et al., 2009. Permanent carbon dioxide storage into basalt: the CarbFix pilot project, Iceland. *Energy Procedia*, 1: 3641－3646. doi: 10.1016/j.egypro.2009.02.160

Matter, J. M., Kelemen, P., 2009. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience*, 2: 837－841. doi: 10.1038/ngeo683

McKelvy, M., Chizmeshya, A., Squires, K., et al., 2006. A novel approach to mineral carbonation: enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost. *Arizona State University*, doi: 10.2172/895921

Michael, K., Golab, A., Shulakova, V., et al., 2010. Geological storage of CO_2 in saline aquifers: a review of the experience from existing storage operations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4: 659－667. doi: 10.1016/j.ijggc.2009.12.011

Neal, C., Stanger, G., 1985. The chemistry of weathering. Springer, Netherlands, 249－276.

Oelkers, E. H., Cole, D. R., 2008. Carbon dioxide sequestration: a solution to a global problem. *Elements*, 4(5): 305－310. doi: 10.2113/gselements.4.5.305

Oelkers, E. H., Gislason, S. R., Matter, J., 2008. Mineral carbonation of CO_2. *Elements*, 4(5): 333－337. doi: 10.2113/gselements.4.5.333

O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Rush, G. E., et al., 2005. Aqueous mineral carbonation: mineral availability, pretreatment, reaction parametrics and process studies. Final Report. In: O'Connor, ed., Department of Energy

2005. Albany Research Center, Albany, 12－18.

Palandri, J. L., Kharaka, Y. K., 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. In: Calif, M. P., ed., U. S. geological survey open-file report. U. S. Geological Survery, U. S. Dept. of the Interion.

Pang, Z. H., Yang, F. T., Duan, Z. F., 2008. Development prospect of carbon dioxide sequestration techonology. In: Underground Waste Disposal Committe of Chinese Society for Rock Machanics and Engineering, ed., 2nd workshop on underground disposal of waste. Science Press, Dunhuang, Gansu, 479－492 (in Chinese).

Pang, Z. H., Yang, F. T., Li, Y, et al., 2010. Integrated CO_2 sequestration and geothermal development: saline aquifers in Beitang depression, Tianjin, North China basin. In: Birkle, P., Torres-Alvarado, I. S., eds., Water-rock interactions. Taylor & Francis Group, London.

Ruddiman, W. F., 1997. Tectonic uplift and climate change. Plenum, New York.

Saar, M. O., Manga, M., 1999. Permeability-porosity relationship in vesicular basalts. *Geophysical Research Letters*, 26(1): 111－114. doi: 1998GL900256

Schaef, H. T., McGrail, B. P., 2009. Dissolution of Columbia River basalt under mildly acidic conditions as a function of temperature: experimental results relevant to the geological sequestration of carbon dioxide. *Applied Geochemistry*, 24: 980－987. doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.02.025

Scherer, G. W., 1999. Crystallization in pores. *Cement and Concrete Research*, 29: 1347－1358. doi: 10.1016/S0008－8846(99)00002－2

Seifritz, W., 1990. CO_2 disposal by means of silicates. *Nature*, 345: 486. doi: 10.1038/345486b0

Torp, T. A., Gale, J., 2004. Demonstrating storage of CO_2 in geological reservoirs: the saleipner and sacs projects. In: Gale, J., Kaya, Y., eds., Proceedings of the 6th international conference on greenhouse gas control technologies. Pergamon, Armsterdam, 311－316. doi: 10.1016/j.energy.2004.03.104

White, A. F., 2003. Natural weathering rates of silicate minerals. *Treatise on Geochemistry*, 5: 133－168. doi: 10.1016/B0－08－043751－6/05076－3

Zhang, H. X., Li, X. C., Wei, N., 2010. The major techonology track and analysis about carbon dioxide capture and storage. *Advances in Earth Science*, 25(3): 335－340 (in Chinese with English abstract).

Zhang, W., Li, Y. L., Zheng, Y., et al., 2008. CO_2 storage capacity estimation in geological sequestration: issus and research progress. *Advances in Earth Science*, 23(10): 1061－1069 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

江怀友，沈平平，卢颖，等，2009. 世界油气储层二氧化碳埋存量计算研究. 地球科学进展，24(10)：1122－1129.

庞忠和，杨峰田，段忠丰，2008. 二氧化碳地质封存技术发展现状与展望. 见：中国岩石力学与工程学会废物地下处置专业委员会，编，第二届废物地下处置学术研讨会论文集. 甘肃敦煌：科学出版社，479－492.

张鸿翔，李小春，魏宁，2010. 二氧化碳捕获与封存的主要技术环节与问题分析. 地球科学进展，25(3)：335－340.

张炜，李义连，郑艳，等，2008. 二氧化碳地质封存中的储存容量评估. 地球科学进展，23(10)：1061－1069.