

橄榄岩蛇纹石化和碳酸盐化反应动力学、反馈机制及固碳-产氢效应

张宓^{1,2}, 李玟玟^{1,2}, 黄瑞芳^{1,2*}

1. 中国科学院南海海洋研究所, 热带海洋环境与岛礁生态全国重点实验室, 广东广州 510301

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 蛇纹石化通常是指超基性岩 (如橄榄岩和科马提岩) 的热液蚀变, 岩石中的橄榄石和斜方辉石与富水流体反应, 生成蛇纹石、(±)滑石和 (±)磁铁矿等矿物。橄榄岩作为地幔中最具代表性的超镁铁质岩石, 其蛇纹石化过程在地壳-地幔水循环和岩石圈演化中扮演关键角色, 并且在天然氢生成和固碳方面具有重要潜力。本研究系统探究了影响橄榄岩蛇纹石化与碳酸盐化反应动力学的关键因素, 重点分析了二者之间能量与物质传递的反馈机制, 以评估其在碳封存与制氢领域的应用前景。温度、压力、盐度、pH 及溶液组分 (如 NaCl 和 NaHCO₃ 浓度) 是影响蛇纹石化与碳酸盐化反应动力学的核心参数。特定温压条件能够显著加快反应速率, 而流体化学成分的变化也对反应整体进程具有关键调控作用。此外, 反应的自热特征、自限性以及生成的富硅层共同构成了复杂的动力学反馈机制。蛇纹石化与碳酸盐化本质上均为放热反应, 释放的热量能够有效提高体系温度, 从而促进反应动力学过程。尽管橄榄石蛇纹石化与碳酸盐化反应速率均高度依赖温度, 但两者存在不同的最佳反应温度区间。同时, 蛇纹石化与碳酸盐化反应通常伴随着体积膨胀和孔隙度的变化。反应初期, 孔隙发育有利于流体渗入与矿物接触, 但随着碳酸盐矿物持续沉淀, 孔隙率与渗透率显著降低, 对流体运移形成负反馈。由于二者沉淀动力学的差异, 最终产物在高流速区与低流速区呈现明显的分异分布。此外, 固液界面形成的钝化层会抑制矿物溶解和碳酸盐沉淀, 严重制约蛇纹石化与碳酸盐化反应的持续进行。未来的研究可通过优化反应条件, 提升固碳效率与产氢速率, 并针对协同反应中的离子迁移行为展开深入探索, 从而有效缓解溶解点位附近因沉淀导致的孔隙堵塞与钝化层问题。同时, 推动原位固碳-产氢技术的实际应用, 有望为应对气候变化与满足能源需求提供兼具“固碳”与“产氢”双重效益的解决方案。

关键词: 橄榄岩; 蛇纹石化; 产氢; 碳封存; 反馈机制。

基金项目: 科技部重点研发专项 (2023YFF0807101), 广州市南沙区重点科技计划 (2023ZD018)。

作者简介: 张宓 (2003-), 硕士研究生, 从事蛇纹石化过程中碳的地球化学行为实验研究. ORCID: 0009-0003-2896-3044. E-mail: zhangmi200307@163.com.

通讯作者简介: 黄瑞芳 (1986-), 博士, 研究员, 从事蛇纹石化反应机制及其地球宜居性效应研究. ORCID: 0000-0002-3052-5890. E-mail: rfhuang@scsio.ac.cn.

Kinetics of Serpentinization and Carbonation of Peridotite and Their Feedback Mechanisms: Implications for Carbon Sequestration Coupled with Hydrogen Production

Zhang Mi^{1, 2}, Li Wenwen^{1, 2}, Huang Ruifang^{1, 2*}

1. State Key Laboratory of Tropical Oceanography, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou

510301, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Serpentinization generally refers to the hydrothermal alteration of ultramafic rocks (e.g., peridotite and komatiite), where olivine and orthopyroxene react with water-rich fluids to form secondary minerals including serpentine, ($\pm$) talc, and ($\pm$) magnetite. Peridotite is the most representative ultramafic rock of the Earth's mantle, and its serpentinization is central to crust-mantle water cycling and lithospheric evolution. Concurrently, this process holds significant potential for natural hydrogen generation and carbon sequestration. This study systematically investigates the key reaction kinetic factors of peridotite serpentinization and carbonation, and elaborates in depth on the feedback mechanism of energy and material transfer between the two reactions, aiming to assess their application prospects in carbon sequestration and hydrogen production. In the reactions of peridotite serpentinization and carbonation, temperature, pressure, salinity, pH, and solution components (such as NaCl and NaHCO₃ concentrations) are the core controlling factors influencing the reaction kinetics of both. Specific temperature and pressure conditions can significantly accelerate the reaction rate, and changes in fluid chemical composition also play a crucial role in altering the overall reaction process. Additionally, the self-heating feature, self-limiting nature, and the formation of a silica-rich layer during the reaction constitute a complex kinetic feedback mechanism. Both serpentinization and carbonation are exothermic reactions, and the heat they release can effectively increase the system temperature and promote the reaction kinetics. Although the reaction rates of olivine serpentinization and carbonation are highly dependent on temperature, they have different optimal temperature ranges. Moreover, serpentinization and carbonation reactions are usually accompanied by volume expansion and changes in porosity. Although this is beneficial for the infiltration and contact of

reaction fluids in the initial stage, the sharp decline in pore permeability due to the precipitation of carbonate minerals has a negative feedback effect on fluid flow. Due to the differences in precipitation kinetics between the two, the final products show different precipitation distributions in high-flow and low-flow areas. The passivation layer formed at the solid-liquid interface limits mineral dissolution and carbonate precipitation, severely restricting the serpentinization and carbonation processes. In the future, conditions can be optimized to enhance carbon sequestration efficiency and hydrogen production rate, and further research can be conducted on ion migration in the coupled reactions to effectively control the clogging of pores and the formation of passivation layers near the dissolution sites. At the same time, efforts should be made to promote the practical application of in-situ carbon sequestration-hydrogen production technology, providing a solution that offers dual benefits of "carbon sequestration" and "hydrogen production" for addressing climate change and meeting energy demands.

Key words: Peridotite; Serpentinization; Hydrogen production; Carbon sequestration; Feedback mechanism.

0 引言

蛇纹石化是地球深部和洋壳环境中广泛发育的一种水-岩反应过程，其本质是超镁铁质岩石（如橄榄岩）与水发生反应，生成蛇纹石族矿物及其他次生矿物的水热变质作用 (Moody, 1976)。作为地幔最具代表性的超镁铁质岩石，橄榄岩的蛇纹石化不仅是地壳-地幔系统中水迁移与重新分配、岩石圈演化的关键环节 (Mével, 2003; Guillot and Hattori, 2013)，还在天然氢的生成与矿物固碳方面具有重要潜力 (Hand, 2023)。

近年来的研究显示，天然氢作为一种潜在的零碳能源，正受到日益广泛的关注 (刘全有等, 2024)。已发现的高浓度天然氢富集区，其氢气来源主要与板块边界活动中超镁铁质岩石的蛇纹石化有关，其中 Fe^{2+} 的氧化还原反应驱动了 H_2 的生成 (Tamblyn and Hermann, 2023)。由于蛇纹石化广泛发生于深海洋壳及构造活跃区域，推测尚未探明的氢气资源规模十分可观 (索艳慧等, 2024)。全球范围内天然氢的赋存条件与保存机制也逐步被揭示 (Liu et al., 2025b)，尤其在火山-沉积盆地等特定地质环境中，氢气的来源、转化与产出效率受到多因素控制 (Liu et al., 2025a)。综合地球化学手段进一步助力于天然氢源的识别与成因解析 (Liu et al., 2024)。这类非生物来源的 H_2 深刻影响深部热液系统的生物地球化学过程，不仅为深部生命提供能量，也促进非生物成因烃类（如 CH_4 ）的合成 (Klein and McCollom, 2013; Grozeva et al., 2017; Adam and Perner, 2018)。

橄榄岩主要由富含 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等阳离子的橄榄石等硅酸盐矿物构成，易与 CO_2 反应生成稳定的碳酸盐矿物。图 1 中对比了常见硅酸盐矿物的碳酸盐化速率，显示橄榄石在短时间内即可实现高达 80% 的 CO_2 封存率，表现出优异的固碳能力 (Giammar et al., 2005)。镁铁质-超镁铁质基底的天然碳化过程，通过吸收大气 CO_2 、岩浆脱气以及溶解含碳矿物等方式，构成地球碳循环的重要组成部分 (Peuble et al., 2019)。在逆冲断层作用下，橄榄岩从地幔被推覆至地表，与地表水及 CO_2 处于不平衡状态，从而驱动碳酸盐脉的形成 (张舟和张宏福, 2012)。

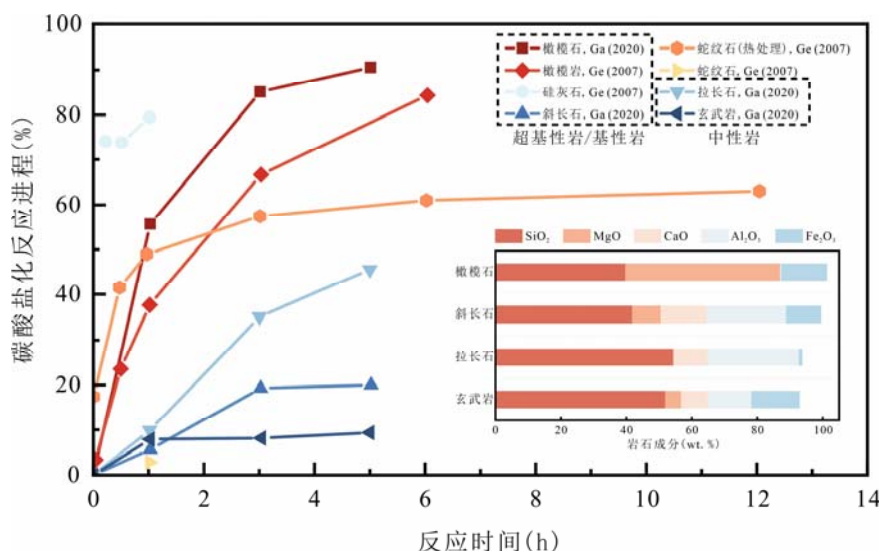


图 1 不同硅酸盐矿物的碳酸盐化反应速率对比 (据 Gerdemann et al., 2007; Gadikota et al., 2020)

Fig.1 Comparison of carbonation reaction rates of different silicate minerals

Gerdemann et al. (2007)反应条件: 颗粒粒径大小为 $<37\ \mu\text{m}$, 温度 $185\ ^\circ\text{C}$, 压力 140 bar, 溶液 1 M NaCl+0.64 M NaHCO_3 , 搅拌转速 800rpm; Gadikota et al. (2020)反应条件: 颗粒粒径大小为 $<38\ \mu\text{m}$, 温度 $180\ ^\circ\text{C}$, 压力 150 bar, 溶液 1 M NaCl+0.64 M NaHCO_3 , 搅拌(转速未说明)

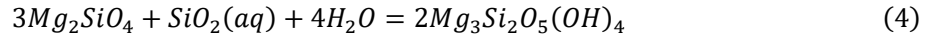
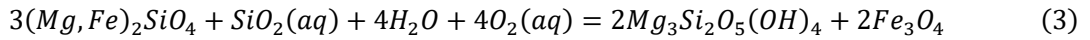
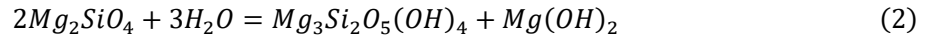
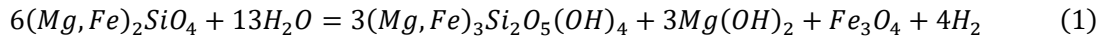
近地表的橄榄岩体中普遍同时发育低温蛇纹石化和碳酸盐化反应 (Kelemen and Matter, 2008; Kelemen et al., 2011), 表明该体系在自然条件下具备耦合产氢 (H_2)与固碳 (CO_2 封存)的潜力。在阿曼 Samail 蛇绿岩 (Kelemen and Matter, 2008)及西藏罗布莎 (Zhang et al., 2015)等地的超镁铁质岩区, 广泛发育由蛇纹石和碳酸盐矿物组成的蚀变带, 其结构特征表现为蛇纹石化镁铁质岩石与碳酸盐脉共生 (Streit et al., 2012)。全球规模最大、暴露条件最佳的阿曼蛇绿岩中的橄榄岩具备巨大的 CO_2 封存潜力: 岩体体积约 1.5 万立方千米, 在平均深度约为 15 米的风化层中, 每年可封存约 4×10^7 公斤 (约 4 万吨)大气 CO_2 (Kelemen and Matter, 2008; Kelemen et al., 2020; Menzel et al., 2022; Decrausaz et al., 2023)。同时, 阿曼也是目前已知天然氢产量最高的地区, 样品中氢气体积分数可达 60%~99% (索艳慧等, 2024)。Kularatne et al. (2018) 通过批量实验证实, 利用富含橄榄石的尾矿封存 CO_2 的同时产生 H_2 作为副产物。在当前的全球环境背景下, 氢气作为一种天然的零碳能源受到广泛关注, 深入探索超镁铁质岩石蚀变反应, 将为实现“减碳生氢”的能源前景提供支撑 (李三忠等, 2024)。

然而, 现有研究多聚焦于单独分析蛇纹石化或碳酸盐化过程, 普遍忽视了二者在真实地质环境中作为连续反应的耦合关系, 尤其未能系统揭示固碳效率与产氢能力之间潜在的协同机制。为此, 本文将系统研究 H_2O -橄榄岩- CO_2 体系整体反应过程及动力学机制, 重点探讨蛇纹石化与碳酸盐化之间的反馈机制及其对固碳-产氢协同效率的影响, 旨在为提升橄榄岩的产氢能力与固碳效率提供理论基础, 进一步揭示该体系作为高效固碳产氢途径的内在优势。

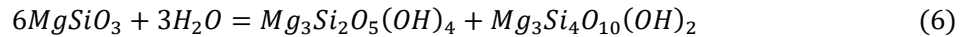
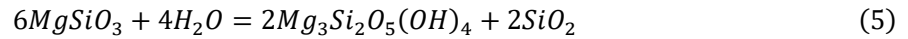
1 橄榄岩蛇纹石化与碳酸盐化反应机理

橄榄岩的蛇纹石化过程是通过热液流体对富铁镁岩石进行交代蚀变来实现的，形成以蛇纹石类矿物为代表的水-岩反应产物 (Mével, 2003; 黄瑞芳等, 2013; 丁兴等, 2016)。在自然蚀变环境中，蛇纹石通常沿橄榄岩裂隙呈网格状生长，构成由残余橄榄石、蛇纹石、磁铁矿及水镁石组成的典型矿物组合 (Klein et al., 2009)。该过程释放的 OH^- 和金属阳离子 (Mg^{2+} 、 Fe^{2+}) 可与流体中的 CO_2 反应，直接沉淀出菱镁矿、滑石和石英等矿物，从而实现 CO_2 的矿物封存 (Power et al., 2013)。这一系列反应构成了洋底、俯冲带及蛇绿岩体中持续进行的天然 CO_2 矿化机制。此外，蛇纹石化产生的 H_2 可能与深部非生物来源的 CO_2 进一步发生费托反应 (Dry, 2002)，生成另一种烃类物质甲烷 (CH_4) (Corre et al., 2023)。现将橄榄岩蛇纹石化 (反应 1-6)、碳酸盐化 (反应 7-13) 及费托反应 (反应 14-15) 的化学方程式归纳如下：

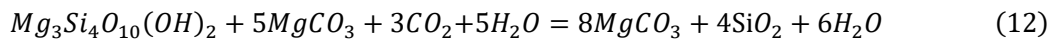
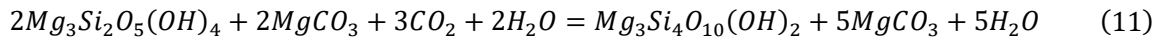
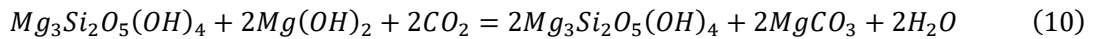
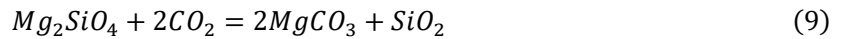
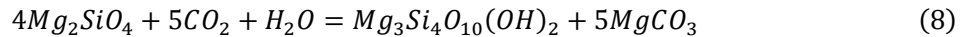
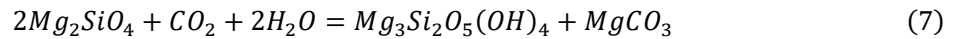
橄榄石蛇纹石化：



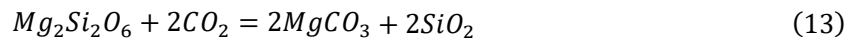
斜方辉石蛇纹石化：



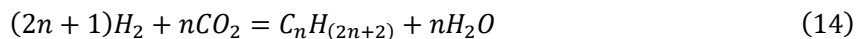
镁橄榄石碳酸盐化：



斜方辉石碳酸盐化：



费托反应：





上述反应主要基于单一的 H_2O-CO_2 流体环境。然而，实际地质体系中常含有 Ca^{2+} 、 SiO_2 、 H_2 等其他组分，这些组分可能显著改变反应路径与机制 (Kelemen et al., 2011; Wang et al., 2019b)。目前已有部分研究开始关注橄榄石在蛇纹石化与碳酸盐化共存条件下 H_2 的生成及反应速率 (Jones et al., 2010; Lafay et al., 2014; Wang et al., 2019a, 2019b)，但在富 CO_2 体系中蛇纹石化速率及氢气形成的影响方面仍存在争议：例如，Lafay et al. (2014)发现富 CO_2 流体中的蛇纹石化反应速率较慢且表现出更复杂的动力学特征；Jones et al. (2010)则指出，在碳酸盐过饱和条件下 H_2 的生成受到显著抑制；另有研究提出，富 CO_2 的环境反而促进橄榄石的消耗，进而显著促进了 H_2 的生成和碳酸盐化过程 (Wang et al., 2019a, 2019b)。这些差异可能源于实验设计中温度、压力及 CO_2 浓度多种因素的共同影响。

尽管现有研究已对单一反应路径开展了广泛探讨，针对蛇纹石化与碳酸盐化协同反应过程的动力学定量研究仍较为缺乏。这在相当程度上制约了基于该过程发展原位碳封存与产氢技术的进程。下文将首先概述橄榄岩蛇纹石化及碳酸盐化的动力学特征，继而重点探讨两个关键反应之间的相互反馈机制。

2 橄榄岩蛇纹石化和碳酸盐化反应动力学影响因素

2.1 橄榄岩蛇纹石化反应动力学

在自然条件下，橄榄石的蛇纹石化反应通常极为缓慢 (Malvoisin and Brunet, 2014)，其反应速率受温度、压力、粒度、矿物组分、酸碱度及流体组分等多种动力学参数的共同控制 (Mével, 2003; McCollom and Bach, 2009; Malvoisin et al., 2012a; 黄瑞芳等, 2013; Huang et al., 2017a, 2020; McCollom et al., 2020)。早期实验研究多聚焦于单一橄榄石的蛇纹石化速率，并普遍认为橄榄石的反应动力学特征等同于橄榄岩整体 (Martin and Fyfe, 1970; Lafay et al., 2012; Malvoisin et al., 2012a, 2012b)。Martin and Fyfe (1970)最早测定了合成镁橄榄石的蛇纹石化速率，发现在 200-325 °C 条件下，约 40% 的橄榄石可在 8 天内蚀变形成蛇纹石和水镁石等矿物，反应速率较快。该结果广泛用于后续数值模拟研究 (Emmanuel and Berkowitz, 2006; Iyer et al., 2012)。然而，近期研究发现，天然 San Carlos 橄榄石的蛇纹石化速率比合成镁橄榄石低 1-2 个数量级 (Malvoisin et al., 2012a, 2012b; McCollom et al., 2016)。尽管如此，无论是合成还是天然橄榄石，其蛇纹石化速率随温度的变化趋势基本一致：在约 300 °C 时达到峰值，而当温度高于 350 °C 后反应速率急剧下降 (图 2a、图 3a) (Martin and Fyfe, 1970; Allen and Seyfried, 2003; Malvoisin et al., 2012a, 2012b)。这种速率的骤降可能与热力学限制有关，如

图 2b 所示, 热力学计算表明在温度高于 350 °C 时, 橄榄石蛇纹石化反应的吉布斯自由能 (ΔG) 大于零, 反应无法自发进行 (Allen and Seyfried, 2003)。

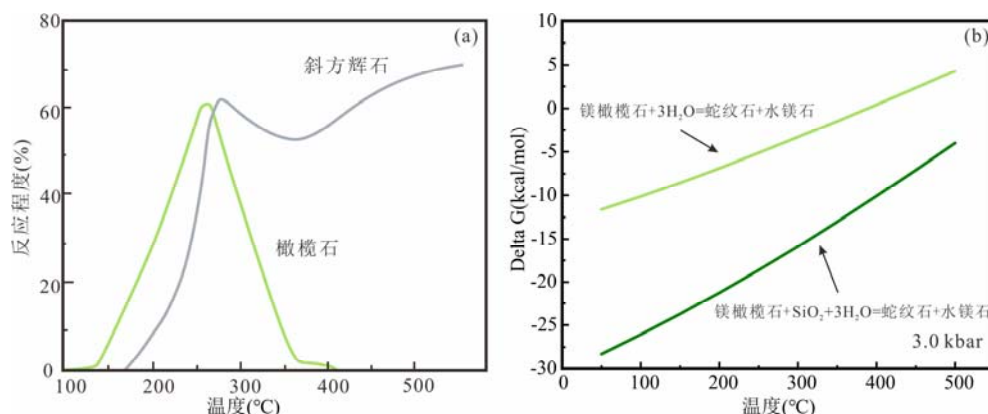


图 2. a. 橄榄石和斜方辉石的蛇纹石化程度与温度的相关关系图 (Martin and Fyfe, 1970) b. 橄榄石蛇纹石化反应的吉布斯自由能随温度的变化关系 (压力条件: 3.0 kbar)

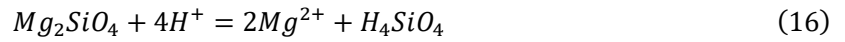
Fig.2 a. Correlation graph of the degree of serpentinization of olivine and clinopyroxene with temperature b. The variation relationship of Gibbs free energy of olivine serpentine reaction with temperature (pressure condition: 3.0 kbar)

图 a 中实验采用合成的镁橄榄石和斜方辉石(初始粒径 58-79 μm , 反应时间 6 天。橄榄石的蛇纹石化程度随着温度呈凸抛物线变化, 在~270 °C 时达到最大值。值得注意的是, 天然橄榄石的蛇纹石化速率虽低于合成镁橄榄石, 但二者随温度的变化趋势一致, 均在温度~300 °C 时达到最大速率 (Malvoisin et al., 2012a, 2012b)。相比之下, 斜方辉石的蛇纹石化程度随着温度升高而持续增加

近年来, 多项研究指出橄榄岩整体的蛇纹石化速率显著高于单一橄榄石, 二者相差可达 1-2 个数量级 (Huang et al., 2017b, 2020; Portella et al., 2024)。图 3b 中橄榄岩与橄榄石数据点的分布差异即反映了这一现象。在相同粒径和温压条件下, 橄榄岩表现出更高的蛇纹石化速率。进一步研究发现, 橄榄岩中的辉石和尖晶石对反应具有促进作用, 其机制主要包括: 这些矿物在蛇纹石化过程中释放铝和铬, 促进橄榄石的蛇纹石化; 同时辉石释放的 SiO_2 能够有效降低橄榄石蛇纹石化反应的吉布斯自由能, 从而加速反应进程 (Huang et al., 2020)。此外, 压力升高也会加快橄榄岩的蛇纹石化速率。例如, 在 500 °C 和 20 kbar 条件下, 反应速率比低压条件 (3.0 kbar) 提高了约 4 倍。压力的促进作用一方面来源于其直接效应, 另一方面则与辉石释放的 SiO_2 共同作用, 进一步降低反应的吉布斯自由能 (Huang et al., 2020)。

初始流体的酸碱性同样是影响橄榄石和橄榄岩蛇纹石化速率的重要因素 (Lafay et al., 2012; Malvoisin et al., 2012a; Huang et al., 2019)。自然界中, 大西洋中脊热液系统通常具有低 pH (2.8-4.3) 和高温 (275-365 °C) 环境; 而 Lost City 及阿曼 Samail 蛇绿岩等大陆蛇纹石化系统则表现为高碱性 (pH>9) 和低温 (55-90 °C) 环境 (Lafay et al., 2014)。研究表明, 在 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 溶液中, 橄榄石和橄榄岩

的蛇纹石化速率显著高于以纯水或 0.5 mol/L NaCl 为初始流体时的速率 (Lafay et al., 2012; Huang et al., 2019)。然而，酸性流体对二者的影响存在差异 (Lafay et al., 2014; Huang et al., 2019)。如图 3c 所示，以橄榄岩为初始物时，弱酸性流体 (0.05 mol/L HCl, pH=2.5)可加快蛇纹石化速率，且橄榄石的蛇纹石化速率快于辉石；而高浓度酸性流体 (如 2 mol/L HCl)则会抑制整体反应速率，此时辉石的蛇纹石化速率反而快于橄榄石 (Huang et al., 2019)。Lafay et al. (2014)则提出，强酸性流体 (pH=0.63)通常会降低橄榄石的蛇纹石化速率，可能是与反应物粒度过细导致快速溶解生成二氧化硅层有关。这种 pH 引起的复杂机制可解释为：高浓度酸性流体促进辉石溶解，溶解产生的 SiO_4^{4-} 易与 H^+ 反应形成 H_4SiO_4 (反应 16)。 H_4SiO_4 不稳定，易分解生成 SiO_2 ，从而阻碍蛇纹石化反应的持续进行 (Daval et al., 2011)。



初始流体盐度对橄榄石和橄榄岩蛇纹石化速率具有显著影响 (Lamadrid et al., 2017; Huang et al., 2023)。在 300 °C, 2.2-3.4 kbar 条件下，加入不同浓度 NaCl 可显著促进橄榄石和橄榄岩的蛇纹石化进程 (图 3d)。通过 SUPCRT92 计算该体系中 NaCl 水解产物 (HCl、NaOH)的解离系数，发现 NaOH 解离常数较高，使反应环境呈碱性，从而解释了盐度提高对反应速率的促进作用 (Huang et al., 2023)，与前述碱性条件下反应速率较高的现象一致。在低盐度条件下，反应速率提高伴随着 H_2 产量上升；而在高盐度条件下， SiO_2 活性增强，从辉石中释放的 SiO_2 会抑制 H_2 的生成。Malvoisin et al. (2012a) 在 500 bar、100-150 μm 橄榄石实验中也观察到 NaCl 的促进作用，但由于初始蚀变程度较低 (<2%)，即使添加 NaCl 后反应程度仍有限。因此，相较于晶粒尺寸和温度，NaCl 对反应动力学的影响处于次要地位 (Malvoisin et al., 2012a)。然而，Lamadrid et al. (2017) 在流体包裹体中得出了相反结论，随着流体盐度增加橄榄石蛇纹石化速率降低了 1-2 个数量级。这种差异可能源于流体包裹体构成的半开放体系，反应生成的 H_2 通过流体包裹体壁逸失，进而影响 Fe^{2+} 在矿物相间的分配平衡，最终改变蛇纹石化速率。

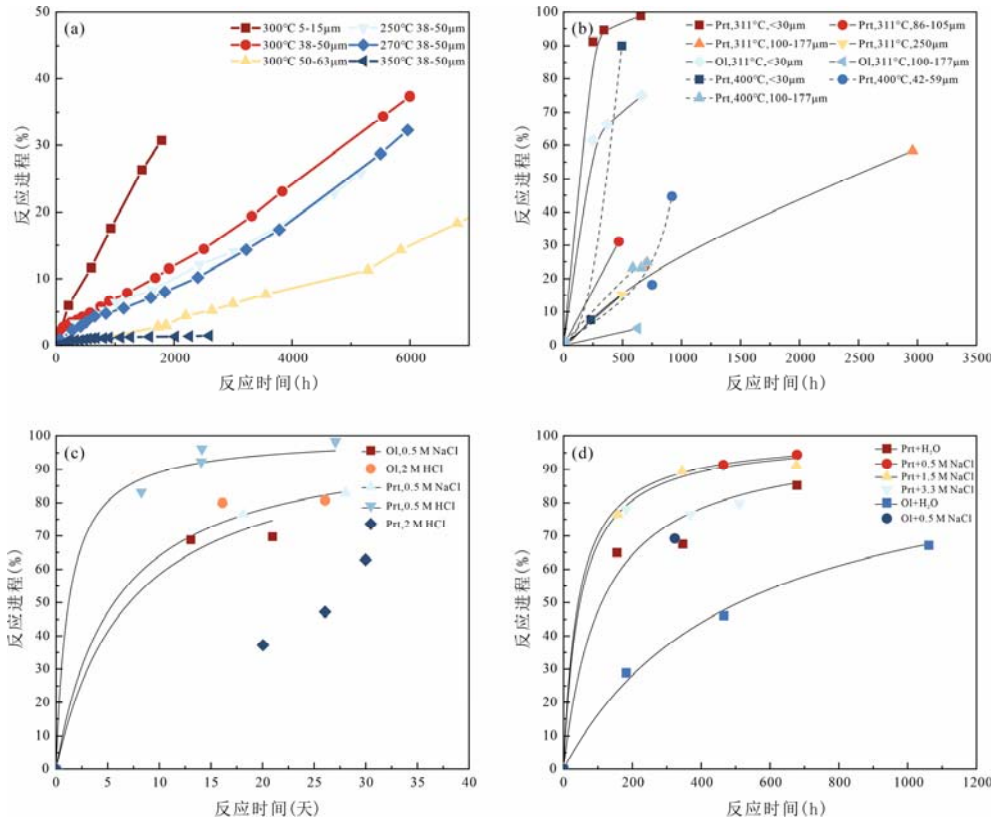


图3 橄榄岩蛇纹石化动力学影响因素 (据 Malvoisin et al., 2012a; Huang et al., 2017b, 2019, 2020, 2023)

Fig.3 Influencing factors of peridotite serpentine kinetics

- a. 橄榄石粒度与反应温度对蛇纹石化的影响；b. 橄榄岩与橄榄石在不同粒度下反应进程与时间的关系，压力均为 3 kbar，数据来自 Huang et al.(2017b, 2020)；c. 不同酸碱条件下反应进程与时间的关系，数据来自 Huang et al. (2019)；d. NaCl 对橄榄石蛇纹石化程度的影响，数据来自 Huang et al. (2023) (图中 Prt 指橄榄岩，Ol 指橄榄石)。

2.2 橄榄岩碳酸盐化反应动力学

橄榄岩的碳酸盐化反应在热力学上为放热过程，可自发进行 (Kelemen and Matter, 2008)，因此在地表常见由橄榄岩-蛇纹岩-碳酸盐岩组成的蚀变带 (姜禾禾等, 2023)。在标准大气压下，橄榄石自发进行碳酸盐化反应的温度范围为 0~130 °C，此范围内吉布斯自由能 (ΔG) 为负值，说明在标准状态及低温条件下该反应无需外界持续供能即可发生。随着压力增加，橄榄石自发进行碳酸盐化反应的温度范围也相应提高；反应焓变 ($\Delta H < 0$) 进一步表明橄榄石碳酸盐化反应过程中，体系会向环境释放热量 (常承兵, 2025)。然而，受常温常压下反应活性较低及空气中 CO_2 浓度有限等因素，实际地质环境中反应速率极为缓慢，转化率极低。

现有研究表明，提高温度与压力、添加 NaCl 与 NaHCO_3 等调控手段，不仅能提高矿物的碳酸盐化转化率，还会通过影响矿物溶解、碳酸盐成核与生长等步骤调控整体反应速率。本节汇总了相

关实验 (表 1、图 4)，重点围绕上述因素对碳酸盐化反应速率与转化率的影响展开分析 (Giammar et al., 2005; Gerdemann et al., 2007; Kelemen et al., 2011; Johnson et al., 2014; Scambelluri et al., 2016; Miller et al., 2019; Osselin et al., 2022)。

表 1 橄榄岩碳酸盐化反应动力学影响因素反应条件 (据 Chizmeshya et al., 2007; Gerdemann et al., 2007; Eikeland et al., 2015; Li et al., 2019; Gadikota et al., 2020)

Table 1 The kinetics of peridotite carbonation reaction, influencing factors and reaction conditions								
序号	反应物	粒度 (μm)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	压力 (bar)	溶液(mol/L)	水岩 比	转速(rpm)	参考文献
温度								
1	橄榄石	<38	~	150	1 M NaCl+0.64 M NaHCO ₃	-	搅拌(转速未说明)	Gerdemann et al. (2007)
2	蛇纹石 ^a	<38	~	150	1 M NaCl+0.64 M NaHCO ₃	-	搅拌(转速未说明)	Gerdemann et al. (2007)
3	橄榄石	10	~	100	0.5 M NaCl+0.75 M NaHCO ₃	5:1	-	Eikeland et al. (2015)
4	橄榄石	<37	~	140	1 M NaCl+0.64 M NaHCO ₃	5.67:1	800	Gadikota et al. (2020)
压力								
5	橄榄石	<38	180	~	1 M NaCl+0.64 M NaHCO ₃	-	搅拌(转速未说明)	Gerdemann et al. (2007)
6	蛇纹石 ^a	<38	180	~	1 M NaCl+0.64 M NaHCO ₃	-	搅拌(转速未说明)	Gerdemann et al. (2007)
7	橄榄石	10	190	~	0.5 M NaCl+0.75 M NaHCO ₃	5:1	-	Eikeland et al. (2015)
8	橄榄石	<37	185	~	1 M NaCl+0.64 M NaHCO ₃	5.67:1	800	Gadikota et al. (2020)
NaHCO ₃ 浓度								
9	橄榄石	10	190	100	0.75 M NaCl+ ~ M NaHCO ₃	5:1	-	Eikeland et al. (2015)
10	橄榄石	<37	185	140	~ M NaHCO ₃	5.67:1	800	Gadikota et al. (2020)
11	橄榄石	<38	185	150	1 M NaCl+ ~ M NaHCO ₃	-	-	Chizmeshya et al. (2007)
12	橄榄石	-	185	65	~ M NaHCO ₃	-	~1500	Li et al. (2019)
NaCl 浓度								
13	橄榄石	10	190	100	~M NaCl+0.5 M NaHCO ₃	5:1	-	Eikeland et al. (2015)
14	橄榄石	<37	185	140	~M NaCl	5.67:1	800	Gadikota et al. (2020)

^a 热处理后.

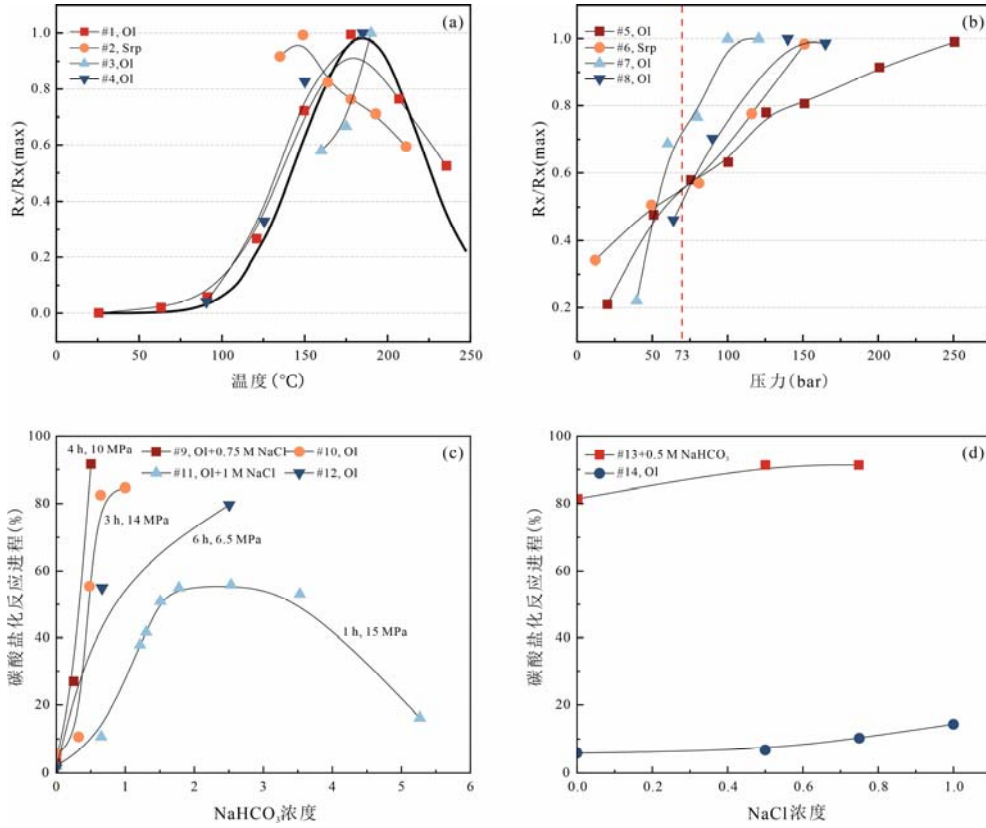


图 4 橄榄岩碳酸盐化反应动力学影响因素，反应条件列在表 1 中 (据 Chizmeshya et al., 2007; Gerdemann et al., 2007; Eikeland et al., 2015; Li et al., 2019; Gadikota et al., 2020) (据 Chizmeshya et al., 2007; Gerdemann et al., 2007; Eikeland et al., 2015; Li et al., 2019; Gadikota et al., 2020)

Fig.4 The influencing factors and reaction conditions of peridotite carbonation reaction kinetics are listed in Table 2

- a. 不同温度对碳酸盐化反应速率的影响，Rx 为一小时内矿物的反应程度，实线为橄榄石在 300 bar 条件下蛇纹石化的速率与温度的函数 (Kelemen and Matter, 2008); b. 不同 CO₂ 分压对碳酸盐化反应速率的影响，红色虚线为超临界 CO₂ 压力条件 73 bar; c. 不同 NaCl 浓度对碳酸盐化程度的影响; d. 不同 NaHCO₃ 碳酸盐化程度的影响 (图中# 代表表 1 中序号，Ol 指橄榄石，Srp 指蛇纹石).

温度是控制碳酸盐化反应的关键因素。如图 4a 所示，矿物反应速率随温度升高而加快，岩石矿物的溶解速率也随之提升，在 150-200 °C 区间反应速率达到最大值，此阶段反应活化能处于最佳范围。随着温度与溶解进程推进，橄榄石的溶解活化能逐渐降低 (Awad et al., 2000)。因此，提高温度有助于橄榄石更快溶解，并能降低碳酸盐矿物的溶解度 (He and Morse, 1993)。然而，当温度达到 185-200 °C 后，碳酸盐化反应速率急剧下降，这主要归因于二氧化碳溶解度的显著降低 (Bischoff and Rosenbauer, 1996)。

与温度不同，较高的压力有助于增加液相中溶解的 CO₂。图 4b 显示，随着二氧化碳分压 (P_{CO_2}) 升高，碳酸盐化反应速率及平均溶解速率均有所提升，这一效应可能主要由 pH 降低所驱动。橄榄

石的溶解行为对 pH 展现出显著依赖性 (Johnson et al., 2014), 尤其体现在其表面形态对 pH 变化的响应上。在酸性和中性 pH 条件下, P_{CO_2} 的变化对硅酸盐的溶解速率影响不大; 但在碱性条件下, 当 CO_3^{2-} 占主导时, 镁橄榄石的溶解能力随着 P_{CO_2} 的上升而增强 (Giammar et al., 2005)。图 4b 中 Eikeland et al. (2015) 和 Gadikota et al. (2020) 的数据显示, 在接近 CO_2 超临界压力线 (73bar) 附近, 反应速率增速明显放缓并出现平台, 这可能与相变所引起的动力学行为变化有关。

多项研究指出, 在橄榄岩碳酸盐化反应中加入 $NaHCO_3$ 或 $NaCl$ 溶液可有效促进反应进程 (Gerdemann et al., 2007)。在相同温度、 P_{CO_2} 和 pH 条件下, 1.0 M $NaCl$ -0.64 M $NaHCO_3$ 的组合可最大程度提高橄榄石碳酸盐化反应速率 (Kelemen et al., 2011), 该流体体系也有助于再现天然蛇纹石化特征: $NaCl$ 模拟深海盐水环境, 而弱碱性 $NaHCO_3$ 溶液则促进矿物的碳酸盐化 (Lafay et al., 2018)。图 4c 展示了 185-190°C 条件下不同 $NaHCO_3$ 浓度对碳酸盐化反应程度的影响。低浓度 $NaHCO_3$ 即可显著提升碳酸盐化程度, 随着 $NaHCO_3$ 浓度的增加, 橄榄石碳酸盐化程度在 0.5 M-2.5 M 浓度范围内达到最大值。反应中碳酸盐的持续沉淀可进一步促进镁的溶解, 从而突破可能的溶解度限制 (Santos et al., 2016)。通过对比反应前后 pH 值发现, $NaHCO_3$ 在体系中可作为缓冲剂维持相对恒定的 pH 环境, 同时显著加快橄榄石碳酸盐化速率。从反应路径来看, 初始阶段提供高浓度的 HCO_3^- 可绕过潜在的 CO_2 水合限速步骤, 并使反应平衡向生成更多 CO_3^{2-} 的方向移动, 进而促进镁橄榄石的溶解 (Gadikota et al., 2014)。此外, 低 pH 条件有利于橄榄石快速溶解但 $MgCO_3$ 沉淀有限, 高 pH 条件下反之。当溶液 pH 缓冲在 6-8 之间时, $NaHCO_3$ 作为碳载体有助于橄榄石直接碳酸盐化 (Gadikota et al., 2014, 2020)。然而, 当 $NaHCO_3$ 浓度超过 1 M 后, 反应速率开始减缓; 超过 3 M 时甚至会抑制碳酸盐化程度。这是因为 $NaHCO_3$ 在水中解离生成 CO_3^{2-} 和 H^+ , 过量加入会显著提高溶液 pH, 从而降低硅酸盐的溶解速率, 图 4c 中高浓度下反应程度的下降趋势即源于此。Munz et al. (2012) 的实验表明, 在仅使用去离子水且未添加 $NaHCO_3$ 缓冲液的情况下, 高 P_{CO_2} 导致低 pH 环境, 虽有利于矿物溶解, 但不利于碳酸盐形成。

根据图 4d 所示结果, 在仅添加 $NaCl$ 的实验组中, 橄榄石碳酸盐化程度随 $NaCl$ 浓度升高总体呈小幅上升趋势。即便在最高浓度 1 M 下, 反应程度仍被限制在较低水平 (约 15%), 虽相较于去离子水对照组 (6%) 提升了两倍, 但与 $NaHCO_3$ 体系的高反应程度相比, $NaCl$ 的促进作用较为有限。从 pH 的角度解释, 185 °C、139 atm 条件下, 1 M $NaCl$ 溶液的 pH 为 5.51, 而含 0.64 M $NaHCO_3$ 的溶液 pH 为 6.36。当 pH 维持在 6-8 范围内时, 最有利于橄榄石直接碳酸盐化 (Eikeland et al., 2015)。因此, 仅含 $NaCl$ 的实验组中碳酸盐化程度较低, 可能与 pH 偏低抑制了固体碳酸盐相的生成有关 (Gadikota et al., 2014)。多项研究指出 $NaCl$ 的影响机制较为复杂: 从矿物溶解程度看, $NaCl$ 会改变 pH 与离子强度, 进而影响矿物溶解行为; 离子强度升高也会降低 CO_2 溶解度, 并引起菱镁矿晶体

结构发生改变 (Saldi et al., 2013)。此外, NaCl 中的 Cl^- 与溶解的阳离子 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 形成络合物, 破坏矿物晶体结构并促进溶解 (Oconnor et al., 2005), 同时离子强度增大会降低 CO_2 溶解度 (Duan et al., 2006), 抑制 CO_3^{2-} 的形成。然而, King et al. (2010) 认为提高离子强度会降低水活度, 反而有利于菱镁矿沉淀。Wang et al. (2019c) 进一步指出, NaCl 可促进矿物表面形成的富硅层发生扩散, 仅保留结构相对疏松的碳酸盐层, 在富硅层未完全扩散前, NaCl 对碳酸盐化反应的促进作用才能得以显现。

3 反馈机制

3.1 反应路径

橄榄岩在富含 CO_2 的流体中发生的蚀变反应展现出复杂的协同关系, 温度是影响其反应路径和速率的关键因素 (Klein and Garrido, 2011)。橄榄石蛇纹石化与碳酸盐化反应速率对温度具有高度的依赖性, 但两者的最佳温度区间存在差异: 如图 5a 所示, 蛇纹石化的最佳温度区间为 280-300 °C, 而碳酸盐化反应速率在 185-200 °C 达到峰值 (Miller et al., 2019)。对比图 5b 与图 5c 的反应动力学拟合曲线可发现, 在较低温度 (200 °C) 条件下, 反应初期碳酸盐化在体系中占主导地位, 而在较高温度 (300 °C) 时, 蛇纹石化的反应程度始终大于碳酸盐化 (图 5b)。在低温至中温条件下, 体系中溶解的 CO_2 活性较高, 碳酸盐化反应热力学驱动力充足 (Klein and Garrido, 2011)。此时 SiO_2 过饱和度较低, 阳离子倾向进入碳酸盐相, 参与制氢反应的 Fe^{2+} 相应减少 (Kularatne et al., 2018)。随着温度的升高, 驱动碳酸盐化反应的化学势逐渐降低 (Kelemen and Hirth, 2012)。在较高的温度时, 虽然橄榄岩的溶解动力学增强导致溶液中 SiO_2 的浓度上升, 但当 SiO_2 沉淀时, 会形成捕获二价阳离子的次级层状硅酸盐 (反应 1) (Kularatne et al., 2018), 具体机制将在后文进一步阐述。

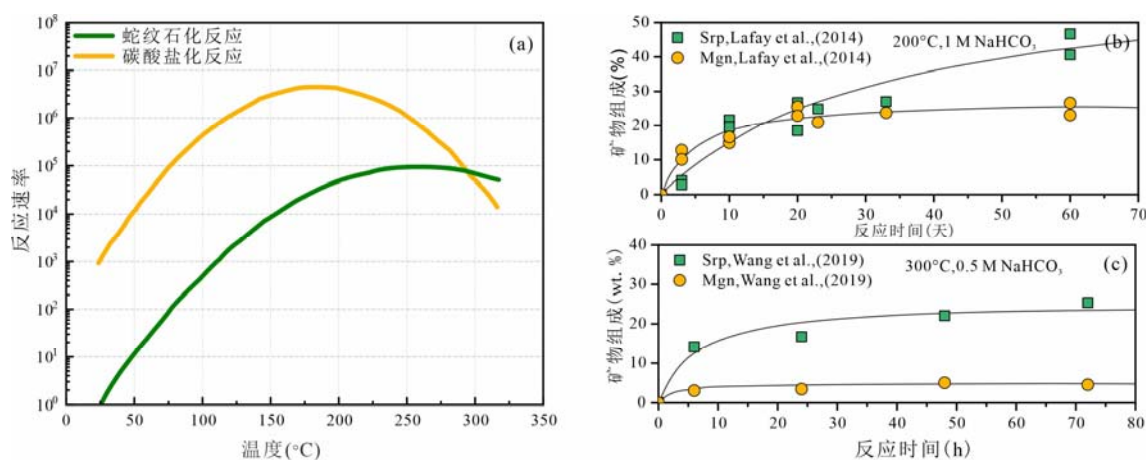


图 5 橄榄石蛇纹石化与碳酸盐化协同反应动力学

Fig.5 Kinetics of olivine serpentinization and carbonation reactions

a.橄榄石蛇纹石化与碳酸盐化反应速率与温度的函数，压力均为 300 bar (据 Kelemen and Matter, 2008)，b.c.橄榄石蚀变动力学 (Srp 指蛇纹石，Mgn 指菱镁矿) (据 Lafay et al., 2014; Wang et al., 2019b)

超基性岩的碳酸盐化和蛇纹石化反应均为放热反应，释放的热量可维持体系处于最佳反应温度，甚至可以驱动中低温热液系统 (25~150 °C) (Bach et al., 2002)，这一特征被称为自加热性或正反馈 (Matter and Kelemen, 2009; 于志琪等, 2023)。Lost City 热液喷口明显区别于其他已知海洋热液系统的特征是：其远离洋中脊，热源与岩浆活动无关，蛇纹石化反应释放的热量被认为是热液活动的主要驱动力 (Kelley et al., 2001)。Lost City 热液喷口的高 pH 和高 Ca 特征的环境，进一步促进了碳酸盐沉淀 (钱江初等, 2006)。其他高温橄榄岩喷口 (如 Rainbow 和 Saldanha 喷口) 周围也出现了碳酸盐 (Ribeiro da Costa et al., 2008)，其形成机制与 Lost City 一致：均通过传导冷却和喷口流体扩散达到碳酸盐饱和度，最终形成碳酸盐岩 (Kelemen et al., 2011)。

3.2 固液界面微观结构与次生矿物形成

橄榄岩蚀变过程中裂缝的演化及其对反应进程的影响机制较为复杂。当流体进入岩石原有裂缝后，蛇纹石化与碳酸盐化快速沉淀引起的体积膨胀和应力累积会诱导新裂缝形成，该过程有助于维持岩石的渗透性与活性表面积，促进流体进一步渗入，构成正反馈机制 (Macdonald and Fyfe, 1985; Kelemen and Hirth, 2012)。阿曼地区自然条件下形成的完全碳酸盐化橄榄岩矿床 (listwanites) 为该过程可完全进行提供了实证 (Kelemen et al., 2011)。

然而，如果反应诱导的破裂未能产生新的活性表面积，碳酸盐沉淀将因孔隙堵塞、深层流体渗透减弱及表面钝化层形成而受到限制，橄榄石的进一步反应将受到阻碍 (Plümper and Matter, 2023)。橄榄石反应消耗流体组分后，固体体积相较于初始状态增加 33% (蛇纹石化) 至 44% (碳酸盐化) (Kelemen et al., 2011)。尽管碳酸盐化反应会导致孔隙度发生显著变化，但渗透率急剧下降，表明蚀变产物对流体流动具有负反馈效应 (Peuble et al., 2019)。Osselin et al. (2022) 通过天然岩芯的流体-岩石相互作用实验证实，渗透率的急剧降低主要源于主渗流通道中碳酸盐矿物的快速沉淀，其反应动力学之快，可在短时间内形成有效堵塞。相比之下，硅酸盐矿物 (如蛇纹石) 沉淀对整体渗透率影响较小，因其缓慢的反应动力学使其倾向于在低流速区域优先沉淀 (图 6a)，因此，蛇纹石细脉中碳酸盐化反应较为少见。这种高流速区和低流速区之间产物沉淀位置的差异，与初始岩石的孔径分布特性直接相关 (Lafay et al., 2018; Osselin et al., 2022)。为实现产氢与 CO₂ 封存长期效率的最优化，最好减缓碳酸盐沉淀动力学，使其避免在主渗流路径中沉淀，转而进入较小的孔隙网络，类似于蛇纹石的沉淀行为，从而减轻对渗透性的影响 (Osselin et al., 2022)。Hövelmann et al. (2012) 提出，较低

温度可能有助于减缓此类负反馈影响，提高碳酸盐化程度：低温下缓慢的反应动力学可增加 Mg 的迁移率，促进离子长距离迁移，降低溶解点位附近因沉淀导致的孔隙堵塞。

固液界面形成的钝化层通过限制矿物溶解和碳酸盐沉淀，制约蛇纹石化与碳酸盐化进程 (Lafay et al., 2014; Sissmann et al., 2014)。反映初期，硅酸盐矿物中的 Mg^{2+} 率先从橄榄石结构中部分溶解出来 (Pokrovsky and Schott, 2000)，Si-O 骨架以不完整的硅酸盐结构保留，形成富硅层 (图 6b) (Wang et al., 2019c)。富含二氧化硅的钝化层通过减少矿物与流体的有效接触面积，降低岩石溶解和碳酸盐沉淀速率 (Ye et al., 2025)。但由于二氧化硅以非晶相存在，仍保留一定渗透性 (King et al., 2010)，质子氢可穿过钝化层继续反应 (Chizmeshya et al., 2007)，因此仅减缓反应速率而非完全终止反应进程。反应流体的氧化还原条件控制了蚀变产物的性质，并影响了固液界面的演变 (Saldi et al., 2015)：在橄榄石溶解过程中，释放的 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} ， Fe^{3+} 以不溶性形式与 SiO_2 结合，进而增强 SiO_2 层的钝化效果，抑制橄榄石的溶解 (Ye et al., 2025)。随着反应推进，硅酸盐表面的钝化层结构趋于复杂，除无定形二氧化硅外，还可能包括富 Mg、Fe、Al 层状相 (Miller et al., 2019)，逐渐形成致密的碳酸盐层以阻碍 Mg、Fe 的进一步溶解。Johnson et al. (2014) 将富镁层的形成解释为菱镁矿与二氧化硅之间具有较低的界面能。

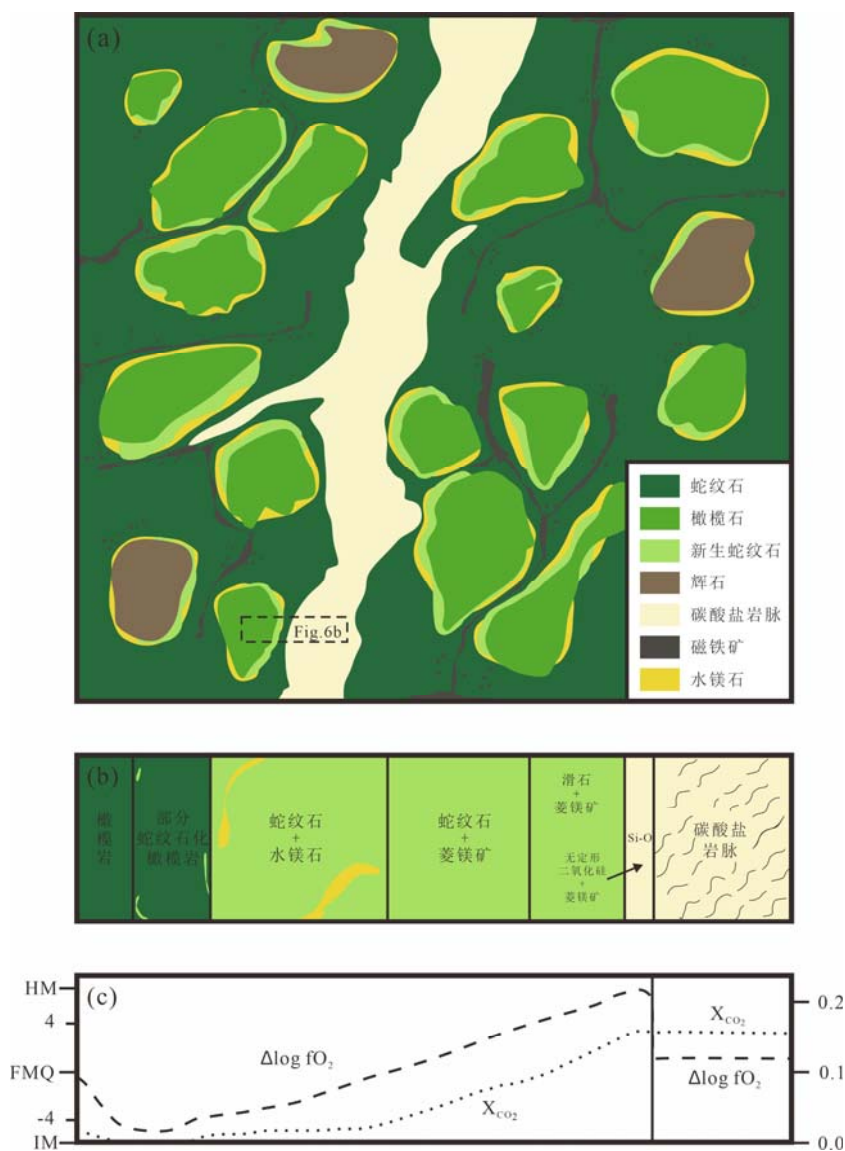


图 6 橄榄岩蛇纹石化与碳酸盐化反应水岩作用示意图 (修改自 Frost, 1985; Osselin et al., 2022; Corre et al., 2023)

Fig.6 Schematic diagram of serpentinization and carbonation reactions of peridotite during water-rock interaction

蛇纹石化与碳酸盐化反应过程中的氧化还原条件完全不同, 导致不同氧逸度条件下形成的矿物组合存在明显差异。蛇纹石化通常发生在相对还原条件下 ($fO_2 \sim FMQ-4$), 此时磁铁矿与硅酸盐的 Fe 端元控制了反应的氧逸度, 而碳酸盐化则多形成于高氧逸度 ($fO_2 > HM$) (Frost, 1985)。从碳酸岩脉截面 (图 6b) 可观察到, 从未完全蛇纹石化反应的橄榄岩边缘到碳酸盐化核心, 分别出现了石英+菱镁矿+滑石+蛇纹石+水镁石, 矿物组合和蛇纹石的化学特征主要与氧逸度 (图 6c) 及元素活性密切相关 (Früh-Green et al., 2004)。在图 6c 中从橄榄岩到碳酸盐化区域, 随着 CO_2 含量上升氧逸度也逐渐升高, 蛇纹石化区域较低含量的 CO_2 反映了 CO_2 向 CH_4 转化的进行; 在碳酸盐化边缘氧逸度达到了赤铁矿的稳定域 (Frost, 1985), 但在二氧化硅层中不含赤铁矿。其主要原因在于 Fe^{3+} 趋向于与碳酸盐

结合并沉淀，赤铁矿的溶解度在碳酸氢盐溶液中溶解加快，在较高温度下伴随着菱镁矿的沉淀， Fe^{3+} 溶解度降低，有利于赤铁矿的沉淀 (King et al., 2010)。

Klein and McCollom (2013)在轻度蛇纹石化系统中引入富 CO_2 流体，发现注入后 H_2 未持续产生，这表明蛇纹石化及伴随的 Fe^{2+} 氧化过程终止，即碳酸盐化过程在动力学上优于蛇纹石化过程 (孙泽祥等, 2018)。

橄榄岩碳酸盐化过程中碳酸盐的形成在动力学上影响蛇纹石化反应及 H_2 、 CH_4 的产生途径 (Neubeck et al., 2014)。将橄榄石暴露于水合 CO_2 条件可以提高 Fe^{2+} 释放速率，理论上可以增加 H_2 的产生。但由于 CO_2 的存在导致碳酸盐沉淀 (特别是菱镁矿和菱铁矿)，通过结合 Fe^{2+} 并将其从系统中去除，从而减少 H_2 生成 (Jones et al., 2010; Kularatne et al., 2018)。同时，碳酸盐化过程还影响了碳氢化合物 (如 CH_4) 的氧化还原反应 (Miller et al., 2019)，降低了超镁铁质热液体系中 H_2 和 CH_4 的非生物合成 (Jones et al., 2010)。 CH_4 作为温室气体，其增温效应远高于 CO_2 。Jones et al. (2010) 的实验可证实，在体系中添加过量的无机碳会显著减少 CH_4 的释放。热液蛇纹石化系统中的碳酸盐化反应可限制 CH_4 形成，转通过碳酸盐快速沉淀实现碳封存 (Klein and McCollom, 2013)。

4 结语与展望

橄榄岩蛇纹石化与碳酸盐化反应在自然地质条件下具有显著的固碳-产氢协同效应。目前，该技术仍处于理论研究阶段，距离实际应用仍面临诸多挑战。本文系统性综述了橄榄岩蛇纹石化与碳酸盐化反应的关键动力学影响因素，并深入阐述了二者之间能量与物质传递的反馈机制，揭示了这种协同作用不仅有望显著提高橄榄岩高效长期碳封存的潜力，同时兼具实现伴生天然氢气的巨大前景。在橄榄岩蛇纹石化与碳酸盐化反应中，温度、压力、盐度、pH 及溶液组分 (如 NaCl 、 NaHCO_3 浓度) 是调控反应动力学的关键因素，特定温压条件可显著提升反应速率，溶液的化学成分变化对于改变反应进程中也起到至关重要的作用。

此外，反应的自热特征、自限性以及反应生成的富硅层构成了复杂的动力学反馈机制。蛇纹石化与碳酸盐化本质上均为放热反应，其释放出的热量能够有效提高体系温度，促进反应动力学过程。尽管橄榄岩蛇纹石化与碳酸盐化反应速率都高度依赖温度，但两者存在不同的最佳温度区间，这凸显了精确的温度控制对于实现高效协同反应的重要性。同时，蛇纹石化与碳酸盐化反应通常伴随体积膨胀和孔隙度的变化，尽管在反应初期有利于反应流体的渗入和接触，但随着碳酸盐矿物沉淀，孔隙渗透率的剧烈下降，对流体流动产生负反馈效应。由于二者之间沉淀动力学差异，最终产物在高流速区和低流速区之间呈现明显的分异分布。固液界面上形成的钝化层限制矿物溶解和碳酸盐沉

淀，严重制约了蛇纹石化与碳酸盐化进程。未来可以针对协同反应的离子迁移展开进一步研究，以期有效控制沉淀对溶解点位附近孔隙的堵塞及钝化层问题。同时，开展原位固碳-产氢技术实验验证在实际地质环境中的可行性，以期实现兼具高效、可持续“固碳”与“产氢”双重效益的新技术路径。

Reference

- Adam, N., and Perner, M., 2018. Microbially Mediated Hydrogen Cycling in Deep-Sea Hydrothermal Vents. *Frontiers in Microbiology*, 9: 2873. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02873>
- Allen, D. E., and Seyfried, W. E., 2003. Compositional Controls on Vent Fluids from Ultramafic-Hosted Hydrothermal Systems at Mid-Ocean Ridges: An Experimental Study at 400°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(8): 1531-1542. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01173-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01173-0)
- Awad, A., Koster Van Groos, A. F., and Guggenheim, S., 2000. Forsteritic Olivine: Effect of Crystallographic Direction on Dissolution Kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(10): 1765-1772. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00442-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00442-1)
- Bach, W., Banerjee, N. R., Dick, H. J. B., et al., 2002. Discovery of Ancient and Active Hydrothermal Systems Along the Ultra-Slow Spreading Southwest Indian Ridge 10°-16°E. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3: 1044. <https://doi.org/10.1029/2001GC000279>
- Bischoff, J. L., and Rosenbauer, R. J., 1996. The Alteration of Rhyolite in CO₂ Charged Water at 200 and 350°C: The Unreactivity of CO₂ at Higher Temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20): 3859-3867. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00208-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00208-6)
- Chang, C., 2025. The Study of Carbon Dioxide Sequestration by Carbonation in Basal - Ultramafic Rocks(Dissertation). Taiyuan: Taiyuan University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Chizmeshya, A. V. G., McKelvy, M. J., Squires, K., et al., 2007. A Novel Approach to Mineral Carbonation: Enhancing Carbonation While Avoiding Mineral Pretreatment Process Cost. United States: Arizona State University.
- Corre, M., Brunet, F., Schwartz, S., et al., 2023. Quaternary Low-Temperature Serpentinization and Carbonation in the New Caledonia Ophiolite. *Scientific Reports*, 13(1): 19413. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-46691-y>
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., et al., 2011. Influence of Amorphous Silica Layer Formation on the Dissolution Rate of Olivine at 90°C and Elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1): 193-209. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.021>
- Decrausaz, T., Godard, M., Menzel, M. D., et al., 2023. Pervasive Carbonation of Peridotite to Listvenite (Semail Ophiolite, Sultanate of Oman): Clues from Iron Partitioning and Chemical Zoning. *European Journal of Mineralogy*, 35(2): 171-187. <https://doi.org/10.5194/ejm-35-171-2023>
- Ding, X., Liu, Z., Huang, R., et al., 2016. Water-Rock Interaction in Oceanic Subduction Zone: Serpentinization. *Journal of Engineering Studies*, 8(3): 258-268 (in Chinese with English abstract).
- Dry, M. E., 2002. The Fischer-Tropsch Process: 1950–2000. *Catalysis Today*, 71(3): 227-241. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)
- Duan, Z., Sun, R., Zhu, C., et al., 2006. An Improved Model for the Calculation of CO₂ Solubility in Aqueous Solutions Containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. *Marine Chemistry*, 98(2-4): 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.001>
- Eikeland, E., Blichfeld, A. B., Tyrsted, C., et al., 2015. Optimized Carbonation of Magnesium Silicate Mineral for CO₂ Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(9): 5258-5264. <https://doi.org/10.1021/am508432w>
- Emmanuel, S., and Berkowitz, B., 2006. An Experimental Analogue for Convection and Phase Separation in Hydrothermal Systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B9): <https://doi.org/10.1029/2006JB004351>
- Frost, B. R., 1985. On the Stability of Sulfides, Oxides, and Native Metals in Serpentine. *Journal of Petrology*, 26(1): 31-63. <https://doi.org/10.1093/petrology/26.1.31>
- Früh-Green, G. L., Connolly, J. A. D., Plas, A. et al. (2004). Serpentinization of Oceanic Peridotites: Implications for Geochemical Cycles and Biological Activity. In *The Subseafloor Biosphere at Mid - Ocean Ridges* (pp. 11

-
- 9-136). <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/144GM08>
- Gadikota, G., Matter, J., Kelemen, P., et al., 2020. Elucidating the Differences in the Carbon Mineralization Behaviors of Calcium and Magnesium Bearing Alumino-Silicates and Magnesium Silicates for CO₂ Storage. *Fuel*, 277: 117900. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117900>
- Gadikota, G., Matter, J., Kelemen, P., et al., 2014. Chemical and Morphological Changes During Olivine Carbonation for CO₂ Storage in the Presence of NaCl and NaHCO₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(10): 4679. <https://doi.org/10.1039/c3cp54903h>
- Gerdemann, S. J., O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., et al., 2007. Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Environmental Science & Technology*, 41(7): 2587-2593. <https://doi.org/10.1021/es0619253>
- Giammar, D. E., Bruant, R. G., and Peters, C. A., 2005. Forsterite Dissolution and Magnesite Precipitation at Conditions Relevant for Deep Saline Aquifer Storage and Sequestration of Carbon Dioxide. *Chemical Geology*, 217(3-4): 257-276. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.013>
- Grozeva, N. G., Klein, F., Seewald, S., et al., 2017. Experimental Study of Carbonate Formation in Oceanic Peridotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199: 264-286. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.052>
- Guillot, S., and Hattori, K., 2013. Serpentinities: Essential Roles in Geodynamics, Arc Volcanism, Sustainable Development, and the Origin of Life. *Elements*, 9(2): 95-98. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.95>
- Hand, E., 2023. Hidden Hydrogen Does Earth hold Vast Stores of a Renewable, Carbon-Free Fuel? *Science*, 379(630-636).
- He, S., and Morse, J. W., 1993. The Carbonic Acid System and Calcite Solubility in Aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ Solutions from 0 to 90°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15): 3533-3554. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90137-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90137-L)
- Hövelmann, J., Austrheim, H., and Jamtveit, B., 2012. Microstructure and Porosity Evolution During Experimental Carbonation of a Natural Peridotite. *Chemical Geology*, 334: 254-265. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.025>
- Huang, R., Lin, C.-T., Sun, W., et al., 2017a. The Production of Iron Oxide During Peridotite Serpentinization: Influence of Pyroxene. *Geoscience Frontiers*, 8(6): 1311-1321. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.01.001>
- Huang, R., Shang, X., Zhao, Y., et al., 2023. Effect of Fluid Salinity on Reaction Rate and Molecular Hydrogen (H₂) Formation During Peridotite Serpentinization at 300°C. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 128(3): e2022JB025218. <https://doi.org/10.1029/2022JB025218>
- Huang, R., Sun, W., Ding, X., et al., 2013. Mechanism for Serpentinization of Mafic and Ultramafic Rocks and the Potential of Mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12): 4336-4348 (in Chinese with English abstract).
- Huang, R., Song, M., Ding, X., et al., 2017b. Influence of Pyroxene and Spinel on the Kinetics of Peridotite Serpentinization. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(9): 7111-7126. <https://doi.org/10.1002/2017JB014231>
- Huang, R., Sun, W., Ding, X., et al., 2020. Effect of Pressure on the Kinetics of Peridotite Serpentinization. *Physics and Chemistry of Minerals*, 47(7): 33. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01101-x>
- Huang, R., Sun, W., Song, M., et al., 2019. Influence of pH on Molecular Hydrogen (H₂) Generation and Reaction Rates During Serpentinization of Peridotite and Olivine. *Minerals*, 9(11): 661. <https://doi.org/10.3390/min9110661>
- Iyer, K., Rüpke, L. H., Phipps Morgan, J., et al., 2012. Controls of Faulting and Reaction Kinetics on Serpentinization and Double Benioff Zones. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(9). <https://doi.org/10.1029/2012GC004304>
- Jiang, H., Wang, J., and Wan, Bo., 2023. Review in Research Progress in Carbon Sequestration Technology from a Petrological and Geochemical Perspective. *Quaternary Sciences*, 43(2): 494-508 (in Chinese with English abstract).

-
- Johnson, N. C., Thomas, B., Maher, K., et al., 2014. Olivine Dissolution and Carbonation Under Conditions Relevant for in Situ Carbon Storage. *Chemical Geology*, 373: 93-105. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.02.026>
- Jones, L. C., Rosenbauer, R., Goldsmith, J. I., et al., 2010. Carbonate Control of H₂ and CH₄ Production in Serpentinization Systems at Elevated P - Ts. *Geophysical Research Letters*, 37(14): 2010GL043769. <https://doi.org/10.1029/2010GL043769>
- Kelemen, P. B., and Hirth, G., 2012. Reaction-Driven Cracking During Retrograde Metamorphism: Olivine Hydration and Carbonation. *Earth and Planetary Science Letters*, 345-348: 81-89. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.018>
- Kelemen, P. B., and Matter, J., 2008. In Situ Carbonation of Peridotite for CO₂ Storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(45): 17295-17300. <https://doi.org/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 CO₂ Capture and Storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39(1): 545-576. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-092010-152509>
- Kelemen, P. B., McQueen, N., Wilcox, J., et al., 2020. Engineered Carbon Mineralization in Ultramafic Rocks for CO₂ Removal from Air: Review and New Insights. *Chemical Geology*, 550, 119628. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119628>
- 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. <https://doi.org/10.1038/35084000>
- King, H. E., Plümper, O., and Putnis, A., 2010. Effect of Secondary Phase Formation on the Carbonation of Olivine. *Environmental Science & Technology*, 44(16): 6503-6509. <https://doi.org/10.1021/es9038193>
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., et al., 2009. Iron Partitioning and Hydrogen Generation During Serpentinization of Abyssal Peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(22): 6868-6893. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.021>
- Klein, F., and Garrido, C. J., 2011. Thermodynamic Constraints on Mineral Carbonation of Serpentinized Peridotite. *Lithos*, 126(3): 147-160. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.07.020>
- Klein, F., and McCollom, T. M., 2013. From Serpentinization to Carbonation: New Insights from a CO₂ Injection Experiment. *Earth and Planetary Science Letters*, 379: 137-145. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.08.017>
- Kularatne, K., Sissmann, O., Kohler, E., et al., 2018. Simultaneous Ex-Situ CO₂ Mineral Sequestration and Hydrogen Production from Olivine-Bearing Mine Tailings. *Applied Geochemistry*, 95: 195-205. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.020>
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., et al., 2012. Mineral Replacement Rate of Olivine by Chrysotile and Brucite Under High Alkaline Conditions. *Journal of Crystal Growth*, 347(1): 62-72. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.02.040>
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., et al., 2014. Simultaneous Precipitation of Magnesite and Lizardite from Hydrothermal Alteration of Olivine Under High-Carbonate Alkalinity. *Chemical Geology*, 368: 63-75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.01.008>
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Renard, F., et al., 2018. Intracrystalline Reaction-Induced Cracking in Olivine Evidenced by Hydration and Carbonation Experiments. *Minerals*, 8(9): 412. <https://doi.org/10.3390/min8090412>
- Lamadrid, H. M., Rimstidt, J. D., Schwarzenbach, E. M., et al., 2017. Effect of Water Activity on Rates of Serpentinization of Olivine. *Nature Communications*, 8(1): 16107. <https://doi.org/10.1038/ncomms16107>
- Li, J., Jacobs, A. D., and Hitch, M., 2019. Direct Aqueous Carbonation on Olivine at a CO₂ Partial Pressure of 6.5 MPa. *Energy*, 173: 902-910. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.02.125>
- Li, S., Suo, Y., Jiang, Z., et al., 2024. Hydrogen Tectonics and Oceanfloor Hydrogen Systems. *Chinese Science Bulletin*, 69(32): 4696-4703. <https://doi.org/10.13745/j.esf.sf.2024.6.98> (in Chinese with English abstract).

-
- Liu, Q., Wei, Y., Li, P., et al., 2025a. Natural Hydrogen in the Volcanic-Bearing Sedimentary Basin: Origin, Conversion, and Production Rates. *Science Advances*, 11(4): eadr6771. <https://doi.org/doi:10.1126/sciadv.adr6771>
- Liu, Q., Wu, X., Huang, X., et al., 2024. Integrated Geochemical Identification of Natural Hydrogen Sources. *Science Bulletin*, 69(19): 2993-2996. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scib.2024.07.004>
- Liu, Q., Wu, X., Huang, X., et al., 2025b. Occurrence of Global Natural Hydrogen and Profitable Preservation. *Journal of Earth Science*, 36(4): 1525-1554. <https://doi.org/10.1007/s12583-024-0120-2>
- Liu, Q., Wu, X., Meng, Q., et al., 2024. Natural hydrogen: A Potential Carbon-Free Energy Source. *Chinese Science Bulletin*, 69(17): 2344-2350 (in Chinese with English abstract).
- Macdonald, A. H., and Fyfe, W. S., 1985. Rate of Serpentinization in Seafloor Environments. *Tectonophysics*, 116(1): 123-135. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(85\)90225-2](https://doi.org/10.1016/0040-1951(85)90225-2)
- Malvoisin, B., and Brunet, F., 2014. Water Diffusion-Transport in a Synthetic Dunite: Consequences for Oceanic Peridotite Serpentinization. *Earth and Planetary Science Letters*, 403: 263-272. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.004>
- Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., et al., 2012a. Serpentinization of Oceanic Peridotites: 2. Kinetics and Processes of San Carlos Olivine Hydrothermal Alteration. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117(B4). <https://doi.org/10.1029/2011JB008842>
- Malvoisin, B., Carlut, J., and Brunet, F., 2012b. Serpentinization of Oceanic Peridotites: 1. A High-Sensitivity Method to Monitor Magnetite Production in Hydrothermal Experiments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117(B1): 2011JB008612. <https://doi.org/10.1029/2011JB008612>
- Martin, B., and 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. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(70\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(70)90018-5)
- Matter, J. M., and Kelemen, P. B., 2009. Permanent Storage of Carbon Dioxide in Geological Reservoirs by Mineral Carbonation. *Nature Geoscience*, 2(12): 837-841. <https://doi.org/10.1038/ngeo683>
- McCullom, T. M., and Bach, W., 2009. Thermodynamic Constraints on Hydrogen Generation During Serpentinization of Ultramafic Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3): 856-875. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>
- McCullom, T. M., Klein, F., Robbins, M., et al., 2016. Temperature Trends for Reaction Rates, Hydrogen Generation, and Partitioning of Iron During Experimental Serpentinization of Olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 181: 175-200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.002>
- McCullom, T. M., Klein, F., Solheid, P., et al., 2020. The Effect of pH on Rates of Reaction and Hydrogen Generation During Serpentinization. *Philosophical Transactions of The Royal Society A-mathematical Physical and Engineering Sciences*, 378(2165): 20180428. <https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0428>
- Menzel, M. D., Urai, J. L., Ukar, E., et al., 2022. Ductile Deformation During Carbonation of Serpentinized Peridotite. *Nature Communications*, 13(1): 3478. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31049-1>
- Mével, C., 2003. Serpentinization of Abyssal Peridotites at Mid-Ocean Ridges. *Comptes Rendus Geoscience*, 335(10): 825-852. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.08.006>
- Miller, Q. R. S., Schaef, H. T., Kaszuba, J. P., et al., 2019. Quantitative Review of Olivine Carbonation Kinetics: Reactivity Trends, Mechanistic Insights, and Research Frontiers. *Environmental Science & Technology Letters*, 6(8): 431-442. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00301>
- Moody, J. B., 1976. Serpentinization: a Review. *Lithos*, 9(2): 125-138. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0024-4937\(76\)90030-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0024-4937(76)90030-X)
- Munz, I. A., Brandvoll, Ø., Haug, T. A., et al., 2012. Mechanisms and Rates of Plagioclase Carbonation Reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 27-51. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.036>
- Neubeck, A., Duc, N. T., Hellevang, H., et al., 2014. Olivine Alteration and H₂ Production in Carbonate-Rich, Low Temperature Aqueous Environments. *Planetary and Space Science*, 96: 51-61.

-
- Oconnor, W., Dahlin, D. C., Rush, G. E., et al., 2005. Aqueous Mineral Carbonation: Mineral Availability, Pretreatment, Reaction Parametrics, and Process Studies. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.23658.31684>
- Osselin, F., Pichavant, M., Champallier, R., et al., 2022. Reactive Transport Experiments of Coupled Carbonation and Serpentinization in a Natural Serpentine. Implication for Hydrogen Production and Carbon Geological Storage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 318: 165-189. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.11.039>
- Peuble, S., Godard, M., Gouze, P., et al., 2019. Control of CO₂ on Flow and Reaction Paths in Olivine-Dominated Basements: An Experimental Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 252: 16-38. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.02.007>
- Plümper, O., and Matter, J., 2023. Olivine—the Alteration Rock Star. *Elements*, 19(3): 165-172. <https://doi.org/10.2138/gselements.19.3.165>
- Pokrovsky, O. S., and Schott, J., 2000. Kinetics and Mechanism of Forsterite Dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19): 3313-3325. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00434-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00434-8)
- Portella, Y. d. M., Conceição, R. V., Siqueira, T. A., et al., 2024. Experimental Evidence of Pressure Effects on Spinel Dissolution and Peridotite Serpentinization Kinetics under Shallow Hydrothermal Conditions. *Geoscience Frontiers*, 15(2): 101763. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2023.101763>
- Power, I. M., Wilson, S., and Dipple, G. M., 2013. Serpentine Carbonation for CO₂ Sequestration. *Elements*, 9(2): 115-121. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.115>
- Qian, J., Yu, G., Liu, C., et al., 2006. Lost City Cryogenic Hydrothermal Field - A New Type of Subsea Hydrothermal Activity. *Journal of Marine Sciences*, (1): 43-49 (in Chinese).
- Ribeiro da Costa, I., Barriga, F. J. A. S., and Taylor, R. N., 2008. Late Seafloor Carbonate Precipitation in Serpentinities from the Rainbow and Saldanha Sites (mid-atlantic ridge). *European Journal of Mineralogy*, 20(2): 173-181. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1803>
- Saldi, G. D., Daval, D., Morvan, G., et al., 2013. The Role of Fe and Redox Conditions in Olivine Carbonation Rates: An Experimental Study of the Rate Limiting Reactions at 90 and 150°C in Open and Closed Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118: 157-183. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.029>
- Saldi, G. D., Daval, D., Guo, H., et al., 2015. Mineralogical Evolution of Fe–Si-Rich Layers at the Olivine-Water Interface During Carbonation Reactions. *American Mineralogist*, 100(11-12): 2655-2669. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5340>
- Santos, R. M., Knops, P. C. M., Rijnsburger, K. L., et al., 2016. CO₂ Energy Reactor – Integrated Mineral Carbonation: PERSPECTIVES on Lab-Scale Investigation and Products Valorization. *Frontiers in Energy Research*, 4: 5. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2016.00005>
- Scambelluri, M., Bebout, G. E., Belmonte, D., et al., 2016. Carbonation of Subduction-Zone Serpentine (High-Pressure Ophiocarbonate; Ligurian Western Alps) and Implications for the Deep Carbon Cycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 441: 155-166. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.034>
- Sissmann, O., Brunet, F., Martinez, I., et al., 2014. Enhanced Olivine Carbonation within a Basalt as Compared to Single-Phase Experiments: Reevaluating the Potential of CO₂ Mineral Sequestration. *Environmental Science & Technology*, 48(10): 5512-5519. <https://doi.org/10.1021/es405508a>
- Streit, E., Kelemen, P., and Eiler, J., 2012. Coexisting Serpentine and Quartz from Carbonate-Bearing Serpentinized Peridotite in the Samail Ophiolite, Oman. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164(5): 821-837. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0775-z>
- Sun, Z., Zhang, M., Wang, X. et al. 2018. A Review of the Coupling Relationship Between Serpentinization and Carbonization of Ultrabasic Rocks. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(6): 1190-1197 (in Chinese with English abstract).
- Suo, Y., Jiang, Z., Li, S., et al., 2024. Ocean-Floor Hydrogen Accumulation Model and Global Distribution. *Earth Science Frontiers*, 31(4): 175-182 (in Chinese with English abstract).

- Tamblyn, R., and Hermann, J., 2023. Geological Evidence for High H₂ Production from Komatiites in the Archaean. *Nature Geoscience*, 16(12): 1194-1199. <https://doi.org/10.1038/s41561-023-01316-x>
- Wang, F., Dreisinger, D., Jarvis, M., et al., 2019c. Kinetics and Mechanism of Mineral Carbonation of Olivine for CO₂ Sequestration. *Minerals Engineering*, 131: 185-197. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.024>
- Wang, J., Watanabe, N., Okamoto, A., et al., 2019a. Enhanced Hydrogen Production with Carbon Storage by Olivine Alteration in CO₂-rich Hydrothermal Environments. *Journal of CO₂ Utilization*, 30: 205-213. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.02.008>
- Wang, J., Watanabe, N., Okamoto, A., et al., 2019b. Pyroxene Control of H₂ Production and Carbon Storage During Water-Peridotite-CO₂ Hydrothermal Reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(49): 26835-26847. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.161>
- Ye, H., Liu, Q., Bao, Q., et al., 2025. Review on in-Situ CO₂ Mineralization Sequestration: Mechanistic Understanding and Research Frontiers. *International Journal of Coal Science & Technology*, 12(1): 15. <https://doi.org/10.1007/s40789-025-00755-8>
- Yu, Z., Liu, H., Zhu, G., et al., 2023. New Thoughts on Hydrogen Production Method Based on the Influencing Factors of Hydrogen Generation in Serpentinization Reaction. *Natural Gas Industry*, 43(8): 156-169 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L., Yang, J., Paul, T. R., et al., 2015. Origin of Listwanite in the Luobusa Ophiolite, Tibet, Implications for Chromite Stability in Hydrothermal Systems. *Acta Geologica Sinica(English Edition)*, 89(02): 402-417.
- Zhang, Z., and Zhang, H., 2012. Carbonation of Mafic Ultramafic Rocks: A New Approach to Carbon Dioxide Geological Sequestration. *Earth Science Journal of China University of Geosciences*, 37(1): 156-162 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 常承兵, 2025. 基性-超基性岩矿物碳酸化封存二氧化碳研究. 硕士学位论文. 太原: 太原理工大学.
- 丁兴, 刘志锋, 黄瑞芳, 等, 2016. 大洋俯冲带的水岩作用——蛇纹石化. *工程研究-跨学科视野中的工程*, 8(3): 258-268.
- 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 等, 2013. 基性和超基性岩蛇纹石化的机理及成矿潜力. *岩石学报*, 29(12): 4336-4348.
- 姜禾禾, 王佳敏, 和 万博, 2023. 国际岩矿地球化学固碳技术研究进展. *第四纪研究*, 43(02): 494-508.
- 李三忠, 索艳慧, 姜兆霞, 等, 2024. 氢构造与海底氢能系统. *科学通报*, 69(32): 4696-4703.
- 刘全有, 吴小奇, 孟庆强, 等, 2024. 天然氢气: 一种潜在的零碳能源. *科学通报*, 69(17): 2344-2350.
- 钱江初, 于刚, 刘春秋, 等, 2006. Lost city 低温热液场——一种新的海底热液活动类型. *海洋学研究*, (1): 43-49.
- 孙泽祥, 张明峰, 王先彬, 等, 2018. 超基性岩的蛇纹石化和碳酸盐化耦合关系. *矿物岩石地球化学通报*, 37(6): 1190-1197.
- 索艳慧, 姜兆霞, 李三忠, 等, 2024. 海底氢气成藏模式与全球分布. *地学前缘*, 31(04): 175-182.
- 于志琪, 刘汇川, 朱光有, 等, 2023. 基于蛇纹石化生氢影响因素的制氢方式新思考. *天然气工业*, 43(8): 156-169.
- 张舟, 张宏福, 2012. 基性、超基性岩: 二氧化碳地质封存的新途径. *地球科学(中国地质大学学报)*, 37(1): 156-162.