

海洋碱性矿物(橄榄石)固碳量计算方法研究

张敏吉, 郭雪飞, 温阳, 何庆阳, 于航

中海油研究总院, 北京

收稿日期: 2024年9月27日; 录用日期: 2024年11月25日; 发布日期: 2024年12月3日

摘要

海洋碳汇的开发目的是利用海洋生态修复、大型藻类养殖和海洋碱化等人工技术, 增强海洋吸收和储存CO₂的能力, 以减缓全球变暖。目前, 随着全球气候变化问题日益严峻, 海洋碱性矿物固碳技术作为一种创新的海洋碳汇方法, 正逐渐受到重视。海水中固定的碳量是海洋碳汇的关键部分, 其量级受多种因素影响, 如海水温度、盐度、pH值和海洋生物活动等。我国在海水固碳量的计算方法上仍缺少研究。本研究针对海洋碱性矿物固碳技术, 探讨了计算固碳量的方法, 通过分析海洋碱性矿物的固碳过程, 建立了计算模型, 为评估该技术的实际应用效果提供了理论基础。本研究提出的海水碱化速率计算方法, 已通过实验室规模的、使用真实海水进行的海洋碱性矿物溶解实验的验证。实验结果显示, 该方法计算精度较高, 能满足海洋碱性矿物增汇项目后续应用的需求。

关键词

海洋碳汇, 碱性矿物固碳技术, 固碳量, 计算方法

Study on the Calculation Method for Carbon Sequestration Quantity of Marine Alkaline Minerals (Olivine)

Minji Zhang, Xuefei Guo, Yang Wen, Qingyang He, Hang Yu

CNOOC Research Institute Ltd., Beijing

Received: Sep. 27th, 2024; accepted: Nov. 25th, 2024; published: Dec. 3rd, 2024

Abstract

The development of ocean carbon sinks aims to utilize artificial techniques such as marine ecological restoration, large-scale algae cultivation, and seawater alkalization to enhance the ocean's capacity to absorb and store carbon dioxide, thereby mitigating global warming. Currently, with the increasing

severity of global climate change issues, ocean alkaline mineral carbon sequestration technology, as an innovative method of ocean carbon sinks, is gradually gaining attention. The amount of carbon fixed in seawater is a crucial component of ocean carbon sinks, and its magnitude is influenced by various factors, such as seawater temperature, salinity, pH value, and marine biological activities. There is still a lack of research on computational methods for the amount of carbon fixed in seawater in China. This study focuses on the ocean alkaline mineral carbon sequestration technology and explores methods for calculating the fixed carbon amount. By analyzing the carbon sequestration process of ocean alkaline minerals, a computational model has been established, providing a theoretical basis for evaluating the practical application effects of this technology. The seawater alkalization rate calculation method proposed in this study has been verified through laboratory-scale experiments on the dissolution of ocean alkaline minerals using real seawater. The experimental results indicate that this method has high computational accuracy and can meet the actual requirements for subsequent applications in ocean alkaline mineral carbon sink enhancement projects.

Keywords

Ocean Carbon Sink, Alkaline Mineral Carbon Sequestration Technology, Carbon Sequestration Quantity, Calculation Method

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 中国在海洋碳汇研究方面取得了一些显著的进步。其中, 海洋碱性矿物增汇作为一种新兴的碳减排技术, 已初步显示出其技术优势和应用潜力。厦门大学焦念志院士曾提出, 在缺氧酸化的海域添加碱性矿物, 不仅可增强海洋的碳封存能力, 还能进一步解决生态环境保护的问题, 因此具有更加广阔的应用前景[1]。海洋科学研究显示, 大规模地施放碱性矿物, 提升海水碱度, 可帮助海水更有效地吸收 CO₂, 提升海洋碳库的碳封存能力[2]-[5]。然而, 目前针对海洋碱化技术的碳汇量评估方法尚不完善, 阻碍了该技术规模化应用的进度。本文旨在探究海洋碱性矿物增汇技术的固碳量计算方法, 为该技术在海上碳封存项目的实际应用提供理论依据。

2. 海洋碱性矿物固碳技术的研究

2.1. 海洋碳汇

海洋, 是覆盖地表面积最大的水体, 是地球一切生命形式的起源, 在亿万年前就曾大规模吸收火山喷发出的温室气体, 调节了地球的生态环境; 而今, 海洋已成为现代人类消减温室气体, 应对全球气候变化最核心的碳汇资源。海洋碳汇, 通常也被称为海洋碳库或蓝碳, 是海洋水体、环境和生态圈系统性地吸收、利用和封存大量 CO₂ 的一系列过程、形式和机制的统称。就储量大小而言, 海洋碳汇的规模远远超过陆地生物和全球大气碳库, 是迄今地球上存在的规模最大的活跃性碳库, 在有效吸收温室气体、持续调节全球气候和缓解温室效应方面发挥着日益重要的作用。经科学测算, 每年海洋可以吸收超过三分之一现代人类使用化石燃料所释放的 CO₂, 而陆地植被仅吸收了约 13%。此外, 相比于陆地森林碳库, 海洋碳汇不仅固碳量更大, 储碳时间也更加持久, 亿万年前火山喷发的温室气体, 目前仍存储在深海岩石的核心中。综上所述, 海洋碳库拥有大量吸纳和长期封存 CO₂ 等温室气体的巨大潜力, 是目前人类缓解因 CO₂ 过量排放所导致的全球气候变化最有效的“武器库”。

2.2. 海洋碱性矿物碳汇技术

在全球气候变化的大背景下, 全球研究者们正在积极探寻增强海洋碳汇的方法, 包括但不限于滨海生态修复、海洋牧场、大型海藻养殖、人工上升流以及海洋碱化等[6] [7]。

① 滨海生态修复: 又称为海岸带蓝碳增汇, 是利用海岸带生态系统(包括红树林、海草床和滨海沼泽等), 通过采取环境保护和生态修复措施, 提高其碳汇能力的技术。该类技术主要适用于沿海地区, 尤其是潮间带或潮上带, 由于自然或人为因素导致生态系统退化, 但具有恢复潜力的海岸带地区。

② 海洋牧场: 又称为人工鱼礁, 是指在特定海域, 通过投放鱼礁、增殖放流等措施, 构建或修复海洋生物栖息场所, 营造良好的海洋生态系统, 提升海洋生态圈碳汇能力的技术。该类技术适合平缓的浅海地区, 特别是水质良好、敌害生物少, 且与水利、港口、航道、锚泊地、倾倒地、海底管线、海上油气平台及其他海洋工程设施和国防用海等不相冲突的海域。

③ 大型海藻养殖: 是渔业碳汇的一个重要组成部分, 是指通过人工栽培大型海藻(如海带、紫菜、龙须菜等), 增进其光合作用来提升海洋碳汇的技术。该类技术适合在富营养化的浅海环境应用, 以满足大型海藻对营养盐的旺盛需求, 也有利于实现近海水体环境的修复, 并带来丰富的渔业资源。

④ 人工上升流: 是通过人工措施强化海洋水体垂直运动, 将富含营养物质的底水提升到海面, 促进贫营养海区海洋生物的生长, 从而增加碳汇的技术。此类技术适合可利用风光等可再生能源发电来产生人工上升流的近海浅水区域, 特别适合与大型海藻养殖配套, 增加藻类养殖的产量。

⑤ 海洋碱化: 海洋碱化是通过人为在海洋中施加碱性矿物以加快海水碱化速度, 提高海水碳汇能力的技术[2]。海洋碱化技术适合在各类海域应用, 具有全球大规模推广的潜力, 重点适用于富营养化严重的海岸带和近海区域, 以及大规模海水养殖导致水体缺氧和酸化的海域。

在上述海洋碳汇技术中, 海洋碱化技术路线具有规模潜力大、能耗和成本低、储碳时间长, 减排效果显著且不占用海权, 可与其他增汇手段协同应用[8]的优势。但也存在着一定的应用挑战, 比如缺乏完善的方法学理论和潜在的生态影响。在方法学研究方面, 上述海洋碳汇技术中, 只有滨海生态修复增汇的方法学目前已较成熟, 国际上已制定了一些相关的标准。其他碳汇技术在标准化研究领域都处于起步阶段, 欠缺精准碳汇计量监测技术, 缺乏被广泛认可、可直接采用的方法学, 因此不能参与国际碳汇的开发和市场化交易。在生态环境影响方面, 就海洋碱化机制而言, 无论在形式还是过程上, 其实都是地球物质自然循环的一部分。海陆矿物质的自然交换是地球系统中一个普遍且长期存在的过程, 无论是通过自然风化还是大气沉降, 陆地上的碱性矿物都会通过河流、地下水和风力的搬运, 最终输入并汇集到海洋中。而海洋碱性矿物增汇技术, 仅是采用人工辅助的方式加速了这一自然循环, 推动了局部海域碱化的过程[2], 既非在海洋水体中添加不曾存在的新物质, 亦非污染物排放, 不会造成海洋水体不可逆的非自然改变, 因此并不会造成不可预测的生态环境后果。

海洋碱性矿物增汇技术, 是全球范围内大规模提升海洋碳汇能力和应对海水酸化的重要手段。在海洋增汇方面, 人工投放碱性矿物, 可有效地提升海水碱性, 作为衡量海水中弱酸阴离子总量的指标, 海水碱性的提高就意味着海洋对 CO_2 消纳能力的增强。在应对海水酸化方面, 随着大气中温室气体浓度的上升, 海洋吸收的 CO_2 量也在增加, 这导致表层海水的碱性减弱, 并最终引发海水酸化的问题。采用人工手段提高海水碱性, 是恢复酸化海水对 CO_2 消纳能力的重要措施。更进一步, 海洋碱性矿物增汇也是维护海洋生态系统的有效措施之一。海水 pH 值是海洋生态系统中的关键环境参数, 其变化会直接降低海洋生物的生存几率, 干扰海洋生物的渗透压平衡, 尤其对那些调节酸碱度能力较弱的海洋生物, 如藻类和珊瑚等, 会造成不利影响[3]。海洋酸化还会导致海水中的碳酸根离子浓度降低, 这对那些依赖碳酸钙构建外骨骼的海洋生物, 如贝类、甲壳类动物, 构成生存的重大挑战[4]。当前, 海水酸化趋势已对海

洋生物构成威胁，而碱性矿物的添加有助于维持海水的弱碱性环境，有利于保护海洋中的刺胞、棘皮、软体、甲壳等动物，以及鱼类。综上，碱性矿物在海洋中的大规模投放，对维护海洋生态平衡和增强海洋固碳的能力，都将有明显的积极作用[3]-[5]。

美国国家科学院(NAS)曾在 2021 年发布了一份研究报告，对海洋增汇技术进行了深入的分析，并得出结论：海洋碱化作为一种增汇技术，可行性较高，潜在的环境风险有限[7]。这些研究为海洋碱化技术的应用提供了科学的依据，在此基础上，考虑到我国长达 1.8 万公里的海岸线，确有必要于近岸的合适海域尽快开展碱性矿物增汇的尝试，在修复海洋生态环境的同时实现规模化的固碳增汇。

2.3. 橄榄石在海洋固碳应用中的潜力

在海洋碱化机制中，碱性矿物是核心，对碱性矿物的比较和优选成为矿物增汇技术的重要一环。目前，构成地球岩石的主要成分硅酸盐矿物和碳酸盐矿物，都是适用于海洋碱化的碱性矿物。有研究显示，橄榄石等硅酸盐矿物的溶解，能够帮助海水吸收更多的 CO_2 ，每摩尔硅酸盐矿物可吸收至少 1.5 摩尔的 CO_2 ，而碳酸盐矿物则只能吸收其三分之一的当量，相较而言，硅酸盐矿物在海洋碱化增汇项目中具有更大的应用潜力[2]。同时，橄榄石等硅酸盐矿物溶解时所释放的硅酸盐，能够显著提高海水碱度并促进硅藻等浮游生物的生长[9]，从而增强生物泵的作用，进一步提高海洋的碳汇水平。

在硅酸盐矿物中，橄榄石被视为海洋碱化固碳的首选矿物。有研究显示，每摩尔的橄榄石在溶解过程中可以吸收多达 4 摩尔的 CO_2 [9][10]。作为一种常见的碱性硅酸盐矿物，橄榄石是上地幔的主要成分之一[11]，在全球范围内分布较广[12]。中国是世界最大的橄榄石生产国之一，橄榄石产区广泛地分布在我国河北、吉林、河南、陕西、新疆、内蒙古、云南和海南等省份。

在海洋碱化固碳技术中，碱性矿物的溶解速率是最重要的性能指标。作为一种风化速率较高的碱性硅酸盐矿物，橄榄石的溶解速率受其粒径、海水温度和 pH 值等因素的影响，其中粒径是核心。粒径决定了其与海水接触面的比表面积，而比表面积越大，其溶解速率就越高，因此粒径越小，其溶解速度就越快[13]。有研究显示，粒径 0.3 mm 的橄榄石需要在海水中浸泡 700 年才能完全溶解，而粒径 10 μm 的橄榄石仅需 20 年就能溶解，但只有粒径 1 μm 左右的橄榄石微粒，才能在沉降出大洋混合层之前被完全溶解[14]。因此，若需在 20 年内达到显著的增汇效果，则需将橄榄石粉碎并研磨成粒径不足 10 μm 的微粒[15]，或控制其释放区域，利用自然环境的相互作用加速其研磨和溶解[9]。此外，在自然条件和资源有利的海域，还可考虑利用可再生能源，比如风电、光伏、海洋能等清洁电力，对橄榄石进行破碎、研磨，并创造利于溶解的可控环境加速其溶解，形成高碱度的海水后再有计划地向海洋中释放。

综上所述，现阶段以橄榄石作为碱性矿物，通过海水碱化进行增汇的科学理论和实施方案的探索已初步成形，但针对海洋碱性矿物增汇技术的方法学和计量评估方案仍欠完善，成为阻碍其工程实践的最大阻碍。固碳量计算方法作为海洋碱性矿物增汇方法学研究的基础，是本文研究的重点。

3. 海洋碱性矿物固碳量计算方法

本研究基于橄榄石进行了实验室培养实验，通过对碳酸盐体系参数的监测和对数值变化的拟合，建立起真实海水环境中橄榄石自然溶解的动力学方程，并在缩粒模型的基础上，构建起海洋碱性矿物增汇技术固碳能力的量化方法。缩粒模型是将微观层面不规则形状的碱性矿物微粒抽象成为简单球体，并在此基础上，以粒径变化(随镁离子、硅酸分子释放连续递减)作为变量，对不同初始粒径的橄榄石溶解速率进行逐级计算，从而确定橄榄石对海水的碱化程度，多个研究已对该模型进行了验证[9][15]-[17]。

3.1. 橄榄石固碳量计算方法概述

本研究选择使用橄榄石作为碱性矿物,使用海水碱度(TA)作为主要特征指标(直观反映橄榄石溶解速率和溶解无机碳库量),开展不同可控环境条件(温度、pH 值、盐度、搅拌速率、橄榄石粒径等)下橄榄石在海水中非化学计量溶解实验,实验中添加橄榄石的量为 1‰ (质量/质量)。通过将不同实验条件进行耦合,构建出橄榄石溶解速率 $d(TA)$ 与水体温度、橄榄石粒径、海水 pH 值及搅拌速度的数值模型。该数字模型符合混合模型特征,分为前期快速溶解和后期线性溶解 2 个阶段。

基于缩粒模型对橄榄石颗粒进行简化计算,可得到海水碱化速率的计算公式(1),继而推出基于不同海水温度、pH 值和橄榄石粒径的碱化速率缺省值(表 1~4)。假设橄榄石在海水中的溶解为化学计量溶解,可得到橄榄石溶解速率常数的计算公式(2),可基于橄榄石的摩尔质量和密度,计算不同粒径橄榄石的比表面积,并利用碱化速率缺省值,计算得到不同环境条件下的橄榄石的溶解速率。假定所有橄榄石颗粒具有相同的溶解速率,可通过公式(3)和公式(4)分别得到单个橄榄石颗粒粒径和橄榄石溶解量随时间变化的量值。基于橄榄石施加的初始质量及其固碳率,即可通过公式(5)计算橄榄石释放后不同时间区间内的固碳量。以下各小结将逐一介绍上述各计算步骤的计算公式及其参数。

3.2. 橄榄石溶解碱化海水速率参数

假设橄榄石在海水中的溶解为化学计量溶解,海水总碱度(TA)随着橄榄石的溶解而发生变化,其变化量可由公式(1)计算,如下:

$$R_i = d(TA) = f(d(t), \text{pH}, T) = \left(\frac{1192}{d(t)^2} - 1.134 \right) + 4.658 \times 10^{13-\text{pH}} \times \exp\left(-\frac{3504}{T}\right) \quad (1)$$

式中:

R_i ——为溶解产物 i 的增长速率,单位为微摩尔每公斤每天($\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{day}^{-1}$);

pH——为碱性矿物增汇海域环境 pH 值,单位无量纲;

T ——为碱性矿物增汇海域环境水体绝对温度,单位为 K;

$d(t)$ ——为碱性矿物在 t 时间的粒径,单位为 μm 。

通过公式计算,得到在不同海洋温度、pH 值和橄榄石粒径下的碱化度缺省值,如表 1~4 所示。

Table 1. Olivine alkalinity rate in seawater at a bottom water temperature of 25°C

表 1. 25°C 底层水温条件下橄榄石碱化海水速率

橄榄石粒径 (μm)	橄榄石碱化海水速率($\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{day}^{-1}$)							
	pH = 7.5	pH = 7.6	pH = 7.7	pH = 7.8	pH = 7.9	pH = 8	pH = 8.1	pH = 8.2
1000	10.459	8.075	6.181	4.677	3.482	2.533	1.779	1.18
300	10.471	8.087	6.193	4.689	3.494	2.545	1.791	1.192
100	10.577	8.193	6.299	4.795	3.6	2.651	1.897	1.298
37	11.329	8.945	7.051	5.547	4.352	3.402	2.649	2.05
10	22.378	19.994	18.1	16.596	15.401	14.452	13.698	13.099

Table 2. Olivine alkalinity rate in seawater at a bottom water temperature of 20°C**表 2.** 20°C 底层水温条件下橄榄石碱化海水速率

橄榄石粒径 (μm)	橄榄石碱化海水速率($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ day}^{-1}$)							
	pH = 7.5	pH = 7.6	pH = 7.7	pH = 7.8	pH = 7.9	pH = 8	pH = 8.1	pH = 8.2
1000	8.354	6.403	4.853	3.622	2.644	1.867	1.25	0.76
300	8.366	6.415	4.865	3.634	2.656	1.879	1.262	0.772
100	8.472	6.521	4.971	3.74	2.762	1.985	1.368	0.878
37	9.223	7.272	5.722	4.491	3.513	2.737	2.12	1.63
10	20.273	18.321	16.772	15.541	14.563	13.786	13.169	12.679

Table 3. Olivine alkalinity rate in seawater at a bottom water temperature of 15°C**表 3.** 15°C 底层水温条件下橄榄石碱化海水速率

橄榄石粒径 (μm)	橄榄石碱化海水速率($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ day}^{-1}$)							
	pH = 7.5	pH = 7.6	pH = 7.7	pH = 7.8	pH = 7.9	pH = 8	pH = 8.1	pH = 8.2
1000	6.577	4.991	3.732	2.731	1.936	1.305	0.804	0.405
300	6.589	5.003	3.744	2.743	1.949	1.317	0.816	0.418
100	6.695	5.109	3.85	2.849	2.054	1.423	0.922	0.523
37	7.446	5.861	4.601	3.601	2.806	2.175	1.673	1.275
10	18.496	16.91	15.65	14.65	13.855	13.224	12.723	12.324

Table 4. Olivine alkalinity rate in seawater at a bottom water temperature of 10°C**表 4.** 10°C 底层水温条件下橄榄石碱化海水速率

橄榄石粒径 (μm)	橄榄石碱化海水速率($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ day}^{-1}$)							
	pH = 7.5	pH = 7.6	pH = 7.7	pH = 7.8	pH = 7.9	pH = 8	pH = 8.1	pH = 8.2
1000	5.087	3.808	2.792	1.984	1.343	0.834	0.43	0.108
300	5.099	3.82	2.804	1.997	1.355	0.846	0.442	0.12
100	5.205	3.926	2.91	2.102	1.461	0.952	0.548	0.226
37	5.957	4.677	3.661	2.854	2.213	1.704	1.299	0.978
10	17.006	15.727	14.71	13.903	13.262	12.753	12.348	12.027

3.3. 橄榄石溶解速率

在海水总碱度(TA)变化取值的基础上, 橄榄石溶解速率可按照公式(2)计算, 如下:

$$k_t = \frac{(\Delta TA_e - \Delta TA_0) \times M}{v \times A_{sp} \times m} \times 10^{-6} \quad (2)$$

式中:

k_t ——橄榄石的溶解速率, 单位为微摩尔每平方米每天($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{ day}^{-1}$);

ΔTA_e ——加入橄榄石的海水碱度增长速率, 单位为微摩尔每千克海水每天($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ day}^{-1}$);

ΔTA_0 ——无橄榄石的海水碱度增长速率, 单位为微摩尔每千克海水每天($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ day}^{-1}$);

ν ——碱度溶解产物系数, 其值为 4, 无量纲参数;

A_{sp} ——实验组培养体系中橄榄石的表面积, 单位为平方米每千克($\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$);

M ——加入橄榄石海水水体的质量, 单位为千克(kg);

m ——加入的橄榄石的质量, 单位为千克(kg);

10^{-6} ——微摩尔单位转化为摩尔单位, 无量纲参数;

$\Delta TA_e - \Delta TA_0$ ——橄榄石溶解碱化海水速率, 单位为微摩尔每千克海水每天($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ day}^{-1}$), 设计阶段取值见表 1~4, 与橄榄石粒径、实施海域的水体 pH 和温度相关;

m/M ——橄榄石在实施海域的投加比例, 如 0.1% (m/m)。

3.4. 橄榄石粒径时序变化

假定所有橄榄石颗粒均具有相同的溶解速率, 则单个橄榄石颗粒的粒径可按照公式(3)计算, 如下:

$$d(t) = d_0 - 2 \cdot k_t \cdot \Omega \cdot t \quad (3)$$

式中:

$d(t)$ ——单个橄榄石颗粒 t 时刻的粒径, 单位为米(m);

d_0 ——施加的橄榄石颗粒的初始粒径, 单位为米(m);

k_t ——以碱度为计的橄榄石溶解速率, 单位为摩尔每平方米每天($\text{mol m}^{-2}\text{ day}^{-1}$);

t ——加入橄榄石日期至监测日期的溶解时间, 单位为天(days);

Ω ——橄榄石的摩尔体积, 其值为 $43.02 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}$ 。

3.5. 橄榄石溶解百分率

基于橄榄石粒径变化公式, 橄榄石溶解量的时序变化可按照公式(4)计算, 如下:

$$X_{\text{olivine}}(t) = \frac{d(t)^3 - d(t+1)^3}{d(t)^3} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

$X_{\text{olivine}}(t)$ ——单位监测时间内单个橄榄石颗粒的溶解量, 单位为百分比(%);

$d(t)$ ——本次监测时刻单个橄榄石颗粒粒径, 单位为米(m);

$d(t+1)$ ——下次监测时刻单个橄榄石颗粒粒径, 单位为米(m)。

3.6. 橄榄石固碳量计算公式

在碱性矿物固碳技术实施过程中, 以投入海水中的橄榄石的溶解量为基础, 可计算一定时间区间内碱性矿物的固碳量, 其公式如(5)所示:

$$\Delta C_{\text{Alk_P,t}} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{\text{olivine}}(t)_i \times m_0 \times a}{\sum_{i=1}^n (T_i - T_{i-1})} \quad (5)$$

式中:

$\sum_{i=1}^n X_{\text{olivine}}(t)_i$ ——单位监测时间内单个橄榄石颗粒的溶解量, 单位为百分比(%);

m_0 ——橄榄石施加初始质量，单位为吨(t)；

α ——橄榄石溶解的理论固碳量系数，取值 1.25；

T_i ——橄榄石人为施放距离第 i 次调查时的年数，单位为年(year)；

T_{i-1} ——橄榄石人为施放距离第 $i-1$ 次调查时后年数，当 $i=1$ 时， $T_{i-1}=0$ ，单位为年(year)。

4. 海水碱化速率的实验室验证

海水碱化速度是海洋碱性矿物固碳的关键因素，也是固碳量计算的基础指标。为验证本文提出的海水碱化速率计算方法的准确性，本次研究利用鳌山湾的海水进行了实验室规模的海洋碱性矿物溶解实验。实验结果表明，该方法具有较高的计算精度，可满足后续海洋碱性矿物增汇项目应用的实际需求。

鳌山湾位于山东省青岛市即墨区的东部，面向黄海。本次研究在鳌山湾涨潮时，使用 Niskin 采水器采集了近岸 500 mm 水深处的 150 kg 海水，并通过 80 目的筛网过滤掉微颗粒物和浮游生物。实验室 25℃ 室温下采用自然阳光培养，实验周期为 10 天，体系搭建当天设置为第 0 天，每 24 hours 采集海水样品，检测溶解无机碳(DIC)、总碱度(TA)、二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)、叶绿素 a 和无机营养盐。将实验结果进行实验组减去空白组碱度变化，以屏蔽海水生物过程对碱度的影响。本实验使用橄榄石产地为河南西峡，粒径 28.7 μm ，溶解水温 25℃，且溶解鳌山湾海水 pH 值如下图 1(b)所示，不计短时间(10 days)内橄榄石的粒径变化，按公式(1)累计计算海水碱度变化，其橄榄石海水碱化速率理论值为 3.53 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 1(a))。对比表 1 中，25℃ 环境温度、8.0 的海水 pH 条件，37 μm 橄榄石溶解的溶质溶出速率为 3.402 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ ，误差可接受。

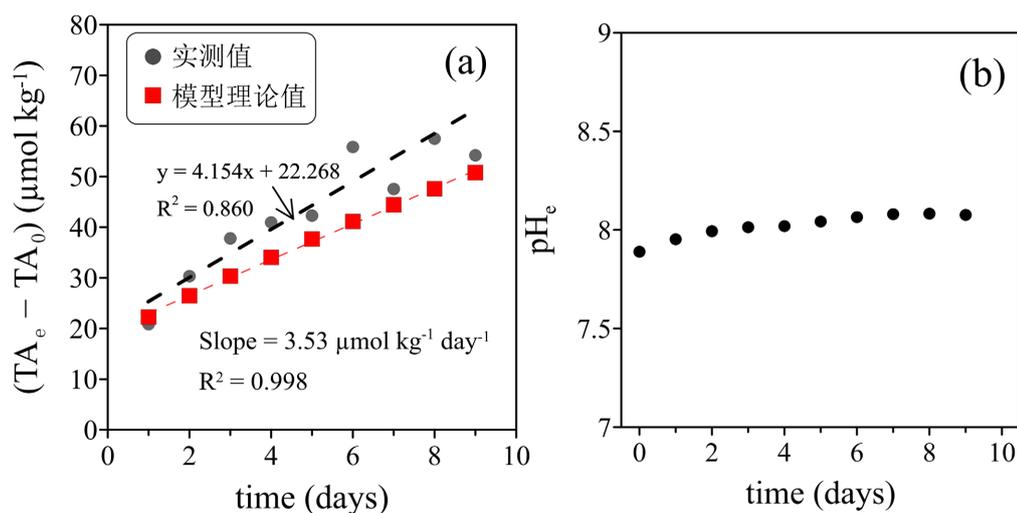


Figure 1. Temporal changes in alkalinity increment (a) and pH (b) in the olivine addition experimental group, compared to the blank control without olivine

图 1. 对比未加入橄榄石的空白对照，橄榄石添加实验组碱度增量(a)以及 pH (b)的时序变化

5. 结论

本文研究了海洋碱性矿物增汇技术的固碳量计算方法。基于橄榄石在海水中的溶解试验，构建了橄榄石溶解速率常数 $d(\text{TA})$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}$)与温度、橄榄石粒径、海水 pH 值及搅拌速度的数值模型，得到橄榄石增汇技术在不同实施海水环境条件下碱度溶出速率的计算公式。根据溶解扩散理论，建立起橄榄石粒径、溶解速率与溶解量随反应时间改变的数学算法。并在此基础上，得到碱性矿物固碳技术实施阶段中在一定时间区间内的固碳量计算方法。该计算方法具有一定的试验基础和理论可行性，可为我国海洋碱性矿物增汇项目的实施及其碳汇核算提供方法论依据。

6. 讨论

海洋碱性矿物固碳技术的固碳量计算需要考虑多种环境条件和参数，并建立相应的数学模型进行计算。实际应用中，需要根据具体情况进行选择或调整，以确保计算的准确性和可靠性。需要特别指出的是固碳量并非碳汇量，实际碳汇核算中还需考虑多种因素，如海洋碱度的自然增加，以及泄漏量，即碱性矿物在开采、破碎、研磨和运输过程产生的温室气体排放等。

此外，本研究所得到的固碳量计算公式，是建立在单次、少量(0.1%橄榄石添加)投放的基础上的，理论上随着碱性矿物的投放量增加，可实现固碳量的成倍增加，但随着碱度累积，碱度不易向外海扩散，而形成局部的碳酸钙沉淀。因此，实际增汇项目在实施过程中，需基于现场水文洋流条件估算碱性矿物的投放量上限。同时，随着碱性矿物溶解，单位水体的碱性矿物将会减少，为达到碱化速率上限，可采用分次投放的方式，则该海域海水碱化速率将在本研究计算速率的基础上，升高至少 1 个数量级。

参考文献

- [1] 焦念志. 研发海洋“负排放”技术支撑国家“碳中和”需求[J]. 中国科学院院刊, 2021, 36(2): 179-187.
- [2] Renforth, P. and Henderson, G. (2017) Assessing Ocean Alkalinity for Carbon Sequestration. *Reviews of Geophysics*, **55**, 636-674. <https://doi.org/10.1002/2016rg000533>
- [3] Hoegh-Guldberg, O., Mumby, P.J., Hooten, A.J., Steneck, R.S., Greenfield, P., Gomez, E., *et al.* (2007) Coral Reefs under Rapid Climate Change and Ocean Acidification. *Science*, **318**, 1737-1742. <https://doi.org/10.1126/science.1152509>
- [4] Orr, J.C., Fabry, V.J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S.C., Feely, R.A., *et al.* (2005) Anthropogenic Ocean Acidification over the Twenty-First Century and Its Impact on Calcifying Organisms. *Nature*, **437**, 681-686. <https://doi.org/10.1038/nature04095>
- [5] Velbel, M.A. (2009) Dissolution of Olivine during Natural Weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 6098-6113. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.024>
- [6] Caldeira, K., Bala, G. and Cao, L. (2013) The Science of Geoengineering. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **41**, 231-256. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105548>
- [7] Naseem, T. and Durrani, T. (2021) The Role of Some Important Metal Oxide Nanoparticles for Wastewater and Antibacterial Applications: A Review. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, **3**, 59-75. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2020.12.001>
- [8] Bach, L.T., Gill, S.J., Rickaby, R.E.M., Gore, S. and Renforth, P. (2019) CO₂ Removal with Enhanced Weathering and Ocean Alkalinity Enhancement: Potential Risks and Co-Benefits for Marine Pelagic Ecosystems. *Frontiers in Climate*, **1**, Article 7. <https://doi.org/10.3389/fclim.2019.00007>
- [9] Montserrat, F., Renforth, P., Hartmann, J., Leermakers, M., Knops, P. and Meysman, F.J.R. (2017) Olivine Dissolution in Seawater: Implications for CO₂ Sequestration through Enhanced Weathering in Coastal Environments. *Environmental Science & Technology*, **51**, 3960-3972. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05942>
- [10] Wang, F., Dreisinger, D., Jarvis, M. and Hitchins, T. (2019) 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>
- [11] 张琦. 橄榄石的研究现状及其地质学意义[J]. 地球科学前沿, 2021, 11(4): 459-464.
- [12] 孟超, 孟庆新, 李晓龙, 等. 天然镁橄榄石在耐火行业的应用现状及展望[J]. 耐火与石灰, 2021, 46(4): 29-33.
- [13] Rigopoulos, I., Petalidou, K.C., Vasiliades, M.A., Delimitis, A., Ioannou, I., Efstathiou, A.M., *et al.* (2015) Carbon Dioxide Storage in Olivine Basalts: Effect of Ball Milling Process. *Powder Technology*, **273**, 220-229. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.046>
- [14] Köhler, P., Abrams, J.F., Völker, C., Hauck, J. and Wolf-Gladrow, D.A. (2013) Geoengineering Impact of Open Ocean Dissolution of Olivine on Atmospheric CO₂, Surface Ocean pH and Marine Biology. *Environmental Research Letters*, **8**, Article 014009. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/014009>
- [15] Hangx, S.J.T. and Spiers, C.J. (2009) Coastal Spreading of Olivine to Control Atmospheric CO₂ Concentrations: A Critical Analysis of Viability. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **3**, 757-767. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.07.001>
- [16] Strefler, J., Amann, T., Bauer, N., Kriegler, E. and Hartmann, J. (2018) Potential and Costs of Carbon Dioxide Removal

by Enhanced Weathering of Rocks. *Environmental Research Letters*, **13**, Article 034010.
<https://doi.org/10.1088/1748-9326/aaa9c4>

- [17] Moosdorf, N., Renforth, P. and Hartmann, J. (2014) Carbon Dioxide Efficiency of Terrestrial Enhanced Weathering. *Environmental Science & Technology*, **48**, 4809-4816. <https://doi.org/10.1021/es4052022>