

张荣斌,陈龙,索艳慧等. 2026. 弧前地幔楔产氢量评估方法:以马利亚纳俯冲带为例. 岩石学报,42(07): 2601-2618, doi: 10.18654/1000-0569/2026.07.18; CSTR: 32089.14. APS-ysxb. 2026.07.18

弧前地幔楔产氢量评估方法:以马利亚纳俯冲带为例^{*}

张荣斌¹ 陈龙^{1,2**} 索艳慧^{1,2} 李三忠^{1,2}
ZHANG RongBin¹, CHEN Long^{1,2**}, SUO YanHui^{1,2} and LI SanZhong^{1,2}

1. 深海圈层与地球系统教育部前沿科学中心,海底科学与探测技术教育部重点实验室,中国海洋大学海洋地球科学学院,青岛 266100
 2. 崂山实验室,青岛海洋科技中心海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室,青岛 266237
 1. *Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Key Lab of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, MOE and College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*
 2. *Qingdao Marine Science and Technology Center, Laboratory for Marine Mineral Resources, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China*
- 2025-09-29 收稿, 2026-03-17 改回.

Zhang RB, Chen L, Suo YH and Li SZ. 2026. Evaluation method for hydrogen production in the forearc mantle wedge: A case study of the Mariana subduction zone. *Acta Petrologica Sinica*, 42(7): 2601-2618, doi: 10.18654/1000-0569/2026.07.18; CSTR: 32089.14. APS-ysxb. 2026.07.18

Abstract Hydrogen, as a renewable and zero-carbon energy source in the context of the national energy transition, is increasingly attracting widespread attention and recognition both domestically and internationally. Serpentinization of ultramafic rocks in nature is an important process for generating natural hydrogen, and current assessments of the hydrogen energy potential from this process are still in the early stages of development. The forearc mantle wedge of subduction zones, characterized by favorable material foundations such as mantle peridotite and suitable temperature, pressure and fluid conditions, holds significant potential for extensive serpentinization and high hydrogen production. According to stoichiometric relationships, there is a quantitative relationship between the Fe₂O₃ content of the iron-rich minerals (serpentine and magnetite) produced during serpentinization and the amount of hydrogen generated. However, accurately determining the Fe³⁺ content in different minerals of serpentinites and linking it to the degree and volume of serpentinization delineated by geological and geophysical methods to estimate the theoretical hydrogen yield has remained a research challenge. This study first employs a combination of techniques, including wet chemistry, XRF micro-area surface scanning, and saturation magnetization measurements, to systematically analyze the content of serpentine and magnetite as well as the distribution of iron valence states. Subsequently, it integrates seismic velocity anomalies to construct an evaluation model for the regional degree of serpentinization. Finally, by calculating the hydrogen production per unit volume of serpentinite and the total volume of serpentinite (volume of serpentinite per unit length of the subduction zone multiplied by the length of the subduction zone), a systematic assessment of the hydrogen resource potential in the Mariana forearc mantle wedge region is conducted. The results indicate that the hydrogen production rate during serpentinization in this region is approximately 128.64 ~ 218.04mmol/kg. Combined with the inferred serpentinization degree of 30% ~ 50% from seismic data, the total hydrogen production in this region is estimated to be about 4.55 × 10¹² ~ 12.86 × 10¹²t. Notably, if one considers that previously serpentinized forearc mantle wedge may have been transported to greater depths in the mantle due to subduction erosion, and that the extremely low-density hydrogen generated by this process is preferentially stored and preserved in the shallow part of the mantle wedge, then the actual hydrogen production may far exceed this estimate. Of course, this theoretical value represents the upper limit of potential hydrogen reserves in the region, not the actual amount. This finding not only confirms the exceptional hydrogen production potential of the Mariana forearc, but also highlights its strategic value as a significant base for future hydrogen resource development. Furthermore, the quantitative method for hydrogen yield adopted in this study demonstrates good universality and can be extended to other geological settings with similar hydrogen-forming mechanisms for potential assessment.

^{*} 本文受崂山实验室科技创新项目(LSKJ202502702)、泰山学者攀登计划(tspd20210305)、山东省重大基础科学研究项目(ZR2021ZD09)和中央高校基本科研业务费(202172003)联合资助。
第一作者简介: 张荣斌,女,2001年生,硕士生,海洋地质专业,E-mail: zhangrongbin@stu.ouc.edu.cn
^{**} 通讯作者: 陈龙,男,1985年生,副教授,主要从事汇聚板块边缘岩浆岩地球化学研究,E-mail: chenlong@ouc.edu.cn

Key words Oceanfloor Hydrogen; Forearc Serpentinite; Serpentinization; Hydrogen yield; Hydrogen productivity; Mariana

摘要 在国家能源转型的背景下,氢气作为一种可再生的零碳能源,日益受到国内外的广泛关注与重视。自然界中超镁铁质岩的蛇纹石化作用是产生天然氢气的重要过程,目前对该类氢能潜力的评估仍处于初步发展阶段。俯冲带弧前地幔楔区域因具备慢源橄榄岩等有利物质基础及适宜的温度、压力和流体条件,具有发生广泛蛇纹石化作用及高产氢量的潜力。根据化学反应计量式,蛇纹石化过程产生的富铁矿物(蛇纹石与磁铁矿)的 Fe_2O_3 含量与氢气生成量之间存在定量关系。然而,如何准确测定 Fe^{3+} 在蛇纹岩不同矿物中的含量,并将其与地质地球物理圈定的区域蛇纹石化程度和体积建立联系,从而估算氢气的理论产量,一直是研究难点。本研究首先采用湿化学法、XRF 微区面扫和饱和磁化强度测量等综合技术,系统分析蛇纹石和磁铁矿的含量及其铁价态分布;其次结合地震波速异常数据,构建区域蛇纹石化程度评估模型。最终通过计算单位体积蛇纹岩产氢量与蛇纹岩总体积(单位长度俯冲带蛇纹岩体积乘以俯冲带长度),对马里亚纳弧前地幔楔区域的氢能潜力进行了系统评估。结果表明,该区域橄榄岩在蛇纹石化过程中的氢气产率约为 $128.64 \sim 218.04 \text{ mmol/kg}$;结合地震数据所推断的 $30\% \sim 50\%$ 的蛇纹石化程度,计算得出该区域氢气总产量约为 $4.55 \times 10^{12} \sim 12.86 \times 10^{12} \text{ t}$ 。值得注意的是,若考虑曾发生蛇纹石化的弧前地幔楔可能因俯冲侵蚀作用被带入地幔深处,而这些蛇纹石化过程产生的密度极低的氢气更易储存在地幔楔浅部并得以保存,实际产氢量可能远超该数值。当然,这一理论产氢量是区域可能存在的氢气藏的上限而非实际值。这一发现不仅印证了该区域卓越的产氢潜力,更揭示了其作为未来氢气资源重要开发基地的战略价值。此外,本研究中所采用的氢气产率量化方法,具有较好的普适性,可推广应用于其他具有类似成氢机制的地质背景中进行潜力评估。

关键词 海底氢能;弧前蛇纹岩;蛇纹石化;氢气产率;氢气产量;马里亚纳

中图法分类号 P542.4; P578.964; P618.13

发展替代能源,推动能源结构从高碳向低碳乃至无碳转型已成为全球共识。中国明确提出以实现“碳中和”为目标,积极构建以新能源为主体的新型能源体系。在此背景下,氢气作为一种清洁能源载体,因其燃烧产物仅为水、几乎不产生二氧化碳排放,且具有高热值与零污染特性,被广泛视为理想的绿色能源之一,正在全球能源转型中扮演越来越重要的角色(于志琪等,2023;李三忠等,2024;刘全有等,2024;王璐等,2024;尹路等,2024;李三忠和吴立新,2026)。目前,氢气主要通过工业途径制备。根据制备过程碳排放强度的不同,通常将其区分为“灰氢”、“蓝氢”与“绿氢”(图1)。其中,源自化石燃料重整且伴随二氧化碳直接排放的氢气称为“灰氢”;同样源自化石燃料重整,但在生产过程中通过碳捕获与封存技术(CCS)实现减排的氢气称为“蓝氢”;而利用风能、太阳能等可再生能源电解水制氢,全流程无碳排放的氢气则称为“绿氢”(于志琪等,2023;刘全有等,2024)。然而,现有制氢技术仍面临一系列挑战,如生产成本高、环境污染等问题,比如,制备每千克的灰氢需要 $1.0 \sim 2.7$ 美元的成本,同时产生 $10 \sim 25 \text{ kg}$ 的碳排放量;制备每千克的蓝氢需要 $1.0 \sim 4.0$ 美元的成本,同时产生 $1 \sim 10 \text{ kg}$ 的碳排放量;制备每千克的绿氢需要 $2.5 \sim 6.5$ 美元的成本,同时产生 0.3 kg 的碳排放量(图1)。因此,发展更加经济、清洁、可持续的氢能制备与利用途径,已成为当前能源领域亟待解决的关键课题(侯佳凯等,2025)。

地质环境中的天然氢气(又称“白氢”或“金氢”)因其形成过程中不伴随二氧化碳排放(图1),被认为是一种极具潜力的清洁能源,在全球范围内广泛存在(Hand, 2023;孟庆强等,2024)。据估算,获得每千克的白氢(天然氢气),仅需要 1.0 美元的成本,同时仅产生不到 0.4 kg 的碳排放量(图1)。但是,传统观点认为,氢分子体积小、扩散性强、化学性质活

泼,难以被有效圈闭或捕获形成富集藏(刘全有等,2024)。此外,早期气体分析仪器常以氢气作为载气,导致许多富氢样品中的氢气未能被准确检测(Angino *et al.*, 1984; Zgonnik, 2020)。因此,在过去相当长时期内,天然氢气并未被视为主要能源资源,而更多被看作能量储存与运输的媒介,相关地质学研究较为有限(Smith, 2002)。近年来,随着探测技术的进步与研究深入,地质学家逐渐认识到地球深部天然氢资源的潜力亟待系统评估(Smith, 2002; Hand, 2023)。多项研究在不同地质环境下的地表渗漏、矿井及钻孔中发现了富氢流体,对早期“氢气难以富集成藏”的观点提出了挑战(Vacquand *et al.*, 2018; Zgonnik, 2020; 李三忠等, 2024)。2011年,非洲马里 Bougou-1 井生产的气体中氢气含量高达 97.40% (Prinzhofer *et al.*, 2018),并已成功用于发电,首次证实了天然氢作为可行能源的潜力。这一发现被视为天然氢勘探的里程碑,极大推动了全球范围内的探氢热潮。随后,在阿尔巴尼亚北部 Bulqize 铬铁矿区监测到每年超过 200 t 的氢气逸出(Truche *et al.*, 2024),进一步支持了天然氢可能富集成藏。Geoffrey Ellis 团队基于质量平衡方法开发了全球潜在地质氢资源评估模型,综合考量了氢气的生成速率等多种因素,估算地球内部可能存在高达 6.2 万亿 t 的天然氢储备(Ellis and Gelman, 2024)。该研究揭示,地球深部地质过程产生的氢气规模远超以往认识,但其具体赋存位置与富集机制仍待进一步探究。

根据来源差异,天然氢气可划分为原始成因氢气与次生成因氢气:前者主要指由地幔或地核直接释放至地表的氢气,后者则指在地幔或地壳中通过各类反应生成的氢气(李三忠和吴立新,2026)。此外,按形成机制的不同,天然氢气还可分为有机成因与无机成因两大类。有机成因主要包括微生物作用和有机质热解;无机成因则涵盖水岩反应、深源

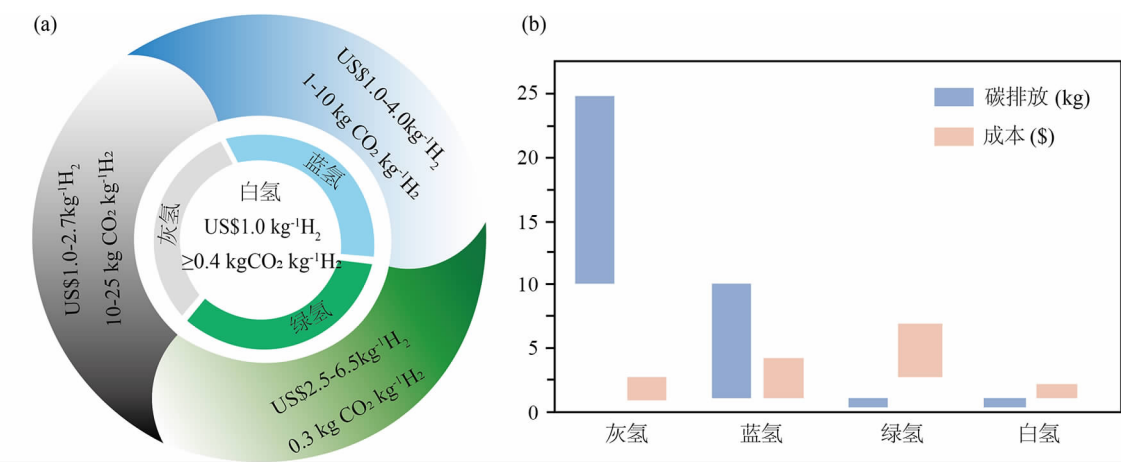


图 1 灰氢、蓝氢、绿氢与天然氢(白氢)的碳排放与成本对比(据 Ballentine *et al.* , 2025 修改)
图 a 中数字具体含义见正文;图 b 中左侧刻度为两组数据的共用坐标
Fig. 1 Carbon emissions and cost comparison of gray, blue, green and natural(white)hydrogen (modified after Ballentine *et al.* ,2025)
(a) For the meaning of numbers in the figure, see the main text. (b) The left axis is the common coordinate for the two datasets

氢气、断层运动、辐射成因氢气以及岩浆脱气这五类(秦臻等,2025)。在众多无机成因类型中,蛇纹石化作用备受关注(Sleep *et al.* ,2004;Zgonnik,2020;张龙等,2025;Wang *et al.* ,2026),特别是在近期由我国学者系统提出海底氢能系统之后(姜兆霞等,2024;李三忠等,2024;索艳慧等,2024;李三忠和吴立新,2026)其重要性主要体现在该过程在自然界多种地质环境中广泛发生,生氢速率高、产氢量大(李三忠等,2024;尹路等,2024)。据保守估计,地质来源氢的年排放量约为20Tg,其中约67%源于蛇纹石化作用(Zgonnik,2020)。全球蛇纹石化产氢能力估计可达 $10^{11} \sim 10^{12}$ mol/yr(Worman,2015;钟治奇等,2024),显示出巨大的资源潜力。蛇纹石化是指基性岩或超基性岩中的橄榄石、辉石等镁铁质矿物,在相对低温条件下发生水热蚀变,生成蛇纹石等产物的热液变质过程(黄瑞芳等,2015;章钰桢等,2022;张龙等,2025)。当流体进入岩石圈地幔,或因地壳构造运动使地幔岩石折返至地表时,流体与超镁铁质岩在适宜温压条件下接触,即可触发蛇纹石化反应。该过程中,Fe²⁺被水氧化为Fe³⁺,同时释放氢气,由于部分来自H₂O的氢被固定于水合矿物(如蛇纹石)结构中,最大潜在氢气产量取决于铁的最大氧化程度和矿物中氢固定量的最低值(Ballentine *et al.* ,2025;张龙等,2025;Wang *et al.* ,2026)。实验分析与天然样品观察表明,蛇纹石化过程极为复杂,包含多阶段反应并受多种动力学因素影响(Mayhew *et al.* ,2013;黄瑞芳等,2015)。自然界中的蛇纹石化主要发生在大洋扩张脊、海沟外隆区及弧前地幔楔等构造背景中(图2;李三忠等,2024;索艳慧等,2024),通常以中、低温环境为主。其中,扩张洋脊和海沟外隆区的蛇纹石化主要是海水与大洋岩石圈地幔橄榄岩的相互作用,而弧前地幔楔中的蛇纹石化则主要由俯冲板片脱水所产生的流体与地幔楔橄榄岩反应形成(汪小妹等,2010;索艳慧等,2024)。

俯冲带弧前区域是地幔橄榄岩发生水合作用的理想场

所(图2;索艳慧等,2024)。在俯冲过程中,俯冲板片中的沉积物、洋壳和蛇纹石化地幔经历前进变质作用,随着温压条件升高,含水矿物发生变质脱水反应,释放出富水流体,这些流体在浮力驱动下向上迁移至弧前地幔楔,引发地幔楔橄榄岩在低温条件下发生大规模蛇纹石化作用(图2;Hacker *et al.* ,2003;Peacock and Bostock,2025)。弧前环境中的蛇纹石化作用被认为是非生物成因氢气的重要来源之一,准确评估其产氢潜力对于理解深部碳氢循环及探索非生物能源具有重要意义(李三忠等,2024;索艳慧等,2024;李三忠和吴立新,2026)。然而,目前尚缺乏可靠方法对弧前地区蛇纹石化过程中的氢气产率及累计产量进行有效评估(Epelle *et al.* ,2022)。基于此,本文在系统整合已有研究的基础上,以马里亚纳俯冲带为例,尝试构建一种定量的理论模型与方法框架,以期较为精确地评估俯冲带弧前区域蛇纹石化过程中的氢气产率和产量。该区域是目前唯一发现蛇纹岩泥火山持续活动的地区,其活动将深部弧前地幔楔蛇纹岩样品携带至地表,为研究弧前地幔楔蛇纹石化及其伴生的氢气生成过程提供了珍贵样本(Fryer,2012)。该方法不仅适用于俯冲带弧前区域,还可推广至其他发生类似蛇纹石化过程的构造环境。

1 蛇纹石化过程中氢气产率和产量评估研究现状

近年来,越来越多的研究聚焦于蛇纹岩与前寒武系富铁岩石中的氢气生成机制,并普遍认识到岩石-流体相互作用在这一过程中发挥着关键作用(McCollom and Bach,2009;Lollar *et al.* ,2014)。目前,针对蛇纹石化过程中氢气生成的研究主要集中于对该反应影响条件的定性探讨,而关于反应速率、氢气产率及总生成量的定量评估方法仍较为有限(黄

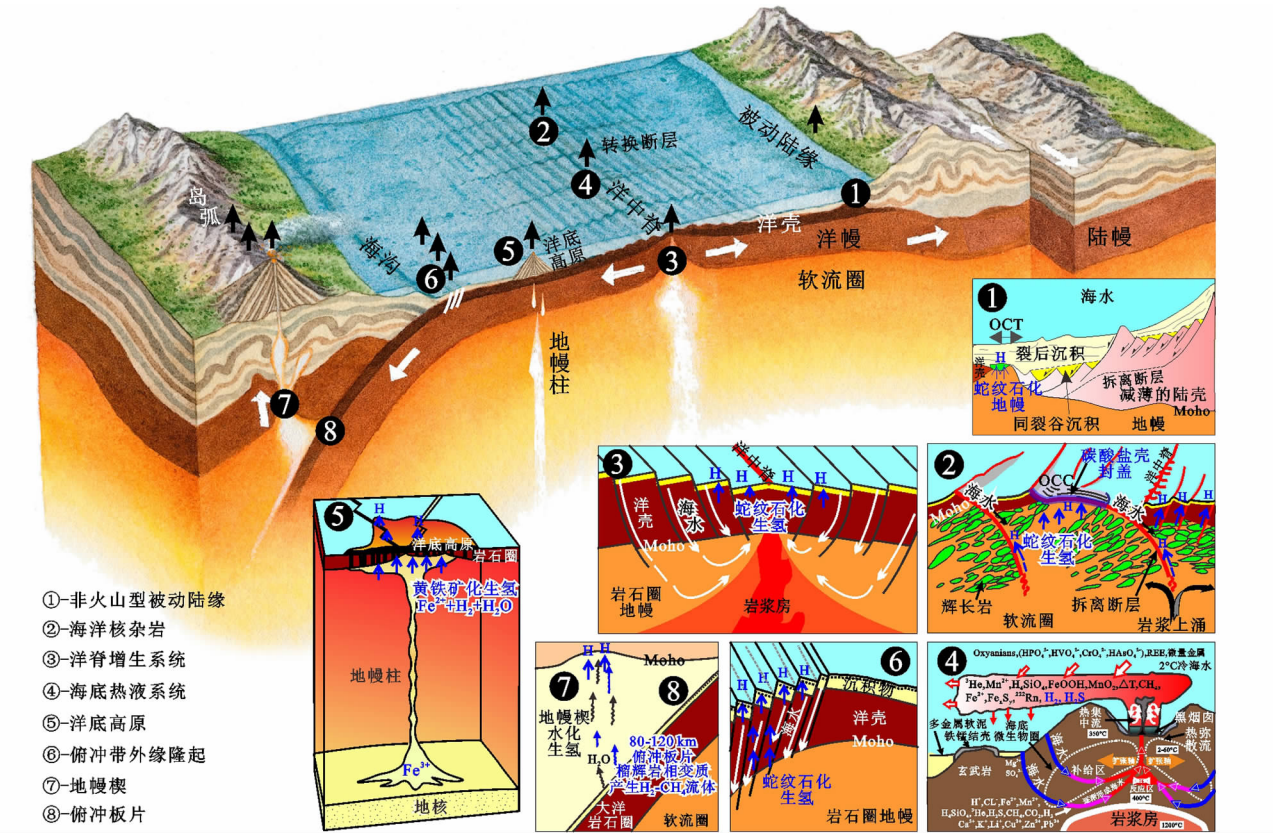


图2 不同构造背景下的蛇纹石化作用示意图(据索艳慧等,2024 修改)
Fig.2 Schematic diagram of serpentinization in different tectonic settings(modified after Suo *et al.* ,2024)

瑞芳等,2015;孟庆强等,2024;Wang *et al.* ,2026)。由于氢气在地下环境中的生成、运移、聚集与保存过程仍存在较大不确定性,其潜在资源规模难以精确估算(Ellis and Gelman, 2024;李三忠和吴立新,2026)。在此背景下,对天然氢气产率进行有效评估,将有助于揭示深层天然氢的资源潜力。总体而言,当前的氢气产率评估方法主要包括两类:直接监测法和蛇纹石化水热实验测定法。

1.1 直接监测法

天然氢气的早期勘探常以地表圆形洼地(即“仙女圈”)作为重要指示标志(Rezaee,2021)。这类构造通常呈现为半圆形至圆形的特征性凹陷,在俄罗斯、美国、澳大利亚、巴西等多个国家均被发现与天然氢气渗漏存在密切关联(房大任等,2024;姜兆霞等,2024)。近年来,随着遥感卫星、人工智能图像识别及地震数据解析等技术的广泛应用,天然氢气的勘探效率显著提升,尤其在识别地表“仙女圈”构造方面,遥感技术发挥了不可替代的作用,已成为地表氢气渗漏调查的关键手段(姜兆霞等,2024)。通过综合数字高程模型、多光谱卫星影像、数字地质图及植被指数等多源遥感数据,可有效识别潜在的富氢区域(姜兆霞等,2024;Etiopie and Orbán, 2025)。此外,手持便携式仪器(如 GA5000、Variotec460

Tracergas 和 MS400-FU-H2 等)被广泛用于土壤及温泉等环境中氢气浓度的现场测定(Vinsot *et al.* ,2014;韩双彪等, 2025)。上述技术主要适用于近地表氢气的监测,而深层地下氢的探测则通常依赖钻井勘探。例如,马里天然氢气藏便是在钻探水源井过程中偶然发现的。然而,钻井作业成本高昂、周期长,且目前尚缺乏成熟的勘探策略(姜兆霞等, 2024)。在实施钻井前,需结合地质调查与地球物理勘探方法以初步判断可能的氢气富集层位。钻井过程中,氢气含量的监测可借助在线氢气监测仪进行实时分析,或通过采集气体样品后采用气相色谱法或质谱法进行实验室测定(姜兆霞等,2024)。无论采用何种方式,氢气检测仪器的性能对监测结果具有重要影响。例如,高浓度氢气可能导致检测器饱和,超出其测量范围,从而无法准确反映实际氢气浓度(Zgonnik *et al.* ,2019)。此外,近地表天然氢的生成潜力以及生物或非生物过程沿运移路径对氢的消耗存在不确定性,使得地表氢通量测量值与深部氢生成速率之间的转换关系较为复杂(Ellis and Gelman,2024)。氢气扩散还受到地形与气象条件的显著影响,导致通量估算存在一定偏差(姜兆霞等,2024)。值得注意的是,天然氢气在人类时间尺度上表现出可再生特性,马里和美国部分钻井的监测数据显示其氢气含量在开采过程中呈现动态补给现象。然而,目前绝大多数地表氢气通量测量均为短期观测,瞬时测量结果难以反映通

量的长期平均水平 (Ellis and Gelman, 2024)。

目前, 全球范围内的天然氢气勘探活动主要集中在法国、美国和澳大利亚等国家 (姜兆霞等, 2024)。我国具备优越的地质条件, 广泛分布有多条蛇绿岩带, 如青藏高原的雅鲁藏布江缝合带、天山、祁连山等地区, 同时也发育有郯庐断裂带等深大断裂系统, 这些构造背景为天然氢气的生成提供了有利环境 (Lefeuvre *et al.*, 2022; 孟庆强等, 2021, 2024; Liu *et al.*, 2026; Wang *et al.*, 2026)。然而, 目前针对上述地区氢气的生成、运移和保存的具体机制等方面仍缺乏深入系统研究。尤其需要指出的是, 氢能潜力评估是氢气资源勘探的基础与前提, 地下氢气是否具备理论上的大规模生成条件, 直接决定了后续勘探工作的针对性、科学性与经济可行性 (姜兆霞等, 2024; 索艳慧等, 2024)。

1.2 蛇纹石化水热实验测定法

近年来, 随着对天然氢气资源勘探需求的日益增长, 蛇纹石化产氢过程的定量研究已成为地球化学领域的前沿热点。然而, 自然界中蛇纹石化反应具有长期性和复杂性, 难以进行原位直接观测, 因此蛇纹石化水热模拟实验逐渐成为揭示氢气生成机制的关键手段 (黄瑞芳等, 2015, 2024; 张龙等, 2025)。该类实验的核心在于通过精确控制温度、压力、流体组成以及岩石成分等关键参数, 在实验室中再现俯冲带、洋中脊等地质环境下的水-岩相互作用, 从而系统揭示氢气生成规律 (McCollom *et al.*, 2020a, b)。蛇纹石化水热实验的主要优势在于能够精确调控反应条件 (如温度、压力、水/岩比、流体盐度等), 并实时监测气体释放动态。通过对比不同矿物组合 (如橄榄石、辉石或其混合物) 的蛇纹石化反应动力学及氢气释放特征, 为理解地球深部化学过程提供定量实验依据。此外, 该方法还可结合原位光谱技术, 实现对反应路径的动态解析。以橄榄岩的蛇纹石化实验为例 (黄瑞芳等, 2015), 通常先将新鲜橄榄岩样品破碎至微米级粒度 (一般 $< 100\mu\text{m}$), 以增大反应界面, 促进反应进行。反应流体多采用去离子水或模拟海水 (如盐度 485mmol NaCl/kg), 以接近天然热液条件。实验在耐高温高压的钛合金反应釜中进行, 反应过程中通过气相色谱或质谱实时监测氢气浓度, 使用热导检测器或氢火焰离子化检测器进行定量, 分析误差一般控制在 $\pm 5\%$ 以内 (McCollom *et al.*, 2016)。

以往的水热实验已系统探讨了温度、压力、原岩类型、pH 值、二氧化硅活度 (aSiO_2) 及流体盐度等多种因素对蛇纹石化反应速率及氢气生成的影响 (Syverson *et al.*, 2017; Huang *et al.*, 2019, 2021, 2023; McCollom *et al.*, 2020b; Oyanagi *et al.*, 2020; 黄瑞芳等, 2024)。其中, 温度是控制氢气产率的关键参数。以橄榄石为初始反应物的实验表明, 在 $200 \sim 320^\circ\text{C}$ 范围内, 氢气生成速率在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 区间随温度升高显著增加, 并于 300°C 左右达到峰值, 此后随温度进一步升高而下降 (McCollom *et al.*, 2016)。但有实验工作指出, 单一橄榄石与复杂橄榄岩体系的反应行为存在显著差异, 后者通常能产生

更大量的氢气 (黄瑞芳等, 2015; Huang *et al.*, 2019)。橄榄岩作为由橄榄石、辉石 (包括斜方辉石和单斜辉石) 及尖晶石等组成的岩石, 其蛇纹石化过程中的氢气产率受到矿物组合的显著影响。例如, 辉石和尖晶石释放的 Al 元素可促进氢气生成, 而尖晶石中所含的 Cr、Ni 等元素 (尤其是 Ni^{2+}) 也被证实是提升产氢效率的关键因素, 且在低温条件下尤为显著 (Huang *et al.*, 2021; Song *et al.*, 2021; 于志琪等, 2023)。Song *et al.* (2021) 的研究进一步表明, 仅添加 1% 的 Ni^{2+} 即可通过促进水分子还原, 使氢气生成速率提高约两个数量级。在反应路径方面, McCollom *et al.* (2020a) 对比了 230°C 下纯橄榄石与橄榄石-辉石混合物的实验反应, 发现后者反应更为迅速。该研究还通过将体系 pH 从弱碱性人为调节至强碱性, 观察到氢气产量同步显著上升, 证实碱性环境有利于加速蛇纹石化反应并提高氢气产量。研究人员提出, 酸性至弱碱性条件下橄榄石表面易形成富硅贫镁层, 而强碱性条件下则形成富镁贫硅层 (类似水镁石结构), 这可能是反应动力学差异的原因, 但其具体机制仍需进一步实验验证 (McCollom *et al.*, 2020a)。关于 pH 影响的另一项研究显示, 在 300°C 、 300MPa 条件下, 强酸 ($\text{pH} = 2.5$) 与强碱 ($\text{pH} = 13.5$) 环境均能促进橄榄岩和橄榄石的蛇纹石化反应速率及氢气生成, 但强酸性环境会使橄榄岩体系的最终氢气产量下降约两个数量级 (Huang *et al.*, 2019)。除 pH 外, 流体盐度也对反应路径有所影响, 但其效应相对温度、pH 等因素较弱。Huang *et al.* (2023) 在 300°C 、 $220 \sim 340\text{MPa}$ 条件下开展的橄榄岩热液实验表明, 中-高盐度流体虽可促进橄榄石的蚀变, 但却抑制氢气的生成。该工作指出, 盐度升高会导致体系碱度增加, 从而加速辉石 (特别是单斜辉石) 的快速反应, 反而降低整体产氢效率 (Huang *et al.*, 2023)。

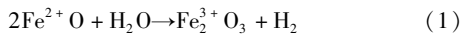
尽管蛇纹石化水热实验具有其独特优势, 并已取得上述重要进展, 但其局限性亦不容忽视。首先, 实验室尺度难以完整复现天然地质环境中多物理场耦合的长期 ($> 10^4\text{yr}$) 演化过程, 因此在区域氢气通量估算中, 可能低估非均质性介质与流体循环系统的协同效应 (Martin and Fyfe, 1970; Malvoisin, 2015)。其次, 实验体系通常对实际地质流体的复杂组成进行了简化, 可能影响反应路径与产物组成的代表性 (McCollom and Bach, 2009)。此外, 高温高压实验对设备要求高、周期较长, 也制约了其大规模系统性开展 (Berndt *et al.*, 1996)。最后, 尽管目前已积累了大量氢气产率的实验数据, 但如何将这些数据有效整合至具体地质背景下, 进而实现宏观氢气产率与通量的准确估算, 仍是一个亟待解决的关键问题。

2 弧前地幔楔蛇纹石化过程中氢气产量评估的一种潜在方法

2.1 蛇纹岩中 Fe^{3+} 丰度变化与氢气产量的对应关系

蛇纹石化过程中, 反应物 (如橄榄石) 中的 Fe^{2+} 氧化为

生成物(如磁铁矿)中的 Fe^{3+} 的同时, H_2O 的分解产生氢气。该氧化还原过程遵循确定的化学计量关系: 每有 1mol 的 FeO (代表 Fe^{2+}) 转化为 0.5mol 的 Fe_2O_3 (代表 Fe^{3+}), 便会相应地产生 0.5mol 的 H_2 (方程 1; Marcaillou *et al.*, 2011; Tamblin and Hermann, 2023; 张龙等, 2025)。



因此, 除直接测定氢气产率外, 还可通过分析蛇纹石化过程中 Fe^{3+} 的增量间接估算氢气的产率与产量 (Liu *et al.*, 2023; Tamblin and Hermann, 2023; Wang *et al.*, 2026)。其中, 最为直接的方式是通过对比新鲜橄榄岩与蛇纹石化橄榄岩的全岩 Fe^{3+} 含量来计算 Fe^{3+} 的增量。然而, 二者在自然界中通常很难同时出现, 因而缺乏同源的新鲜橄榄岩作为初始值, 导致无法精确约束原岩的本底 Fe^{3+} 含量。全球未蚀变地幔橄榄岩的 Fe^{3+} 含量虽普遍较低 (Fe_2O_3 通常 $< 0.5\%$; Canil *et al.*, 1994; Woodland *et al.*, 2006), 但受构造背景和部分熔融程度影响, 其 Fe^{3+} 含量存在一定变化, 若直接采用全球平均值进行校正, 可能引入难以量化的误差。为此, 近年来实验与理论研究均致力于揭示蛇纹石化过程中铁的迁移与转化行为 (Berndt *et al.*, 1996; Seyfried *et al.*, 2007; McCollom *et al.*, 2020a), 其中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 在不同矿物相中的分配规律, 对理解和评估氢气产量尤为关键 (Ely *et al.*, 2023)。已有研究指出, 反应产物中铁的分配受多种因素控制, 包括初始矿物的铁含量、二氧化硅活度、温度、流体 pH 值、体系氧化状态、蛇纹石类型、组分反应动力学、产物间的热力学平衡程度、反应进程以及溶解 CO_2 浓度等 (McCollom *et al.*, 2020a)。研究表明, 蛇纹石化反应生成的 Fe^{3+} 主要进入磁铁矿和/或蛇纹石中, 因此, 可通过测定产物中蛇纹石和磁铁矿的 Fe^{3+} 含量及模态丰度, 定量计算反应过程中的氢气产率 (Liu *et al.*, 2023; Tamblin and Hermann, 2023)。对二辉橄榄岩在 300°C 、30MPa 条件下与纯水反应的热液实验显示, 氢气生成整体可分为三个阶段: 初始阶段氢气产出主要受磁铁矿结晶控制, 蛇纹石中几乎不含 Fe^{3+} ; 中间阶段伴随橄榄石完全溶解, 氢气产量显著上升, 与富 Fe^{3+} 蛇纹石的形成相关, 磁铁矿结晶较少; 最终阶段磁铁矿含量进一步增加, 蛇纹石四面体位置铁含量也上升 (Marcaillou *et al.*, 2011)。对比在相近条件下开展的橄榄石-斜方辉石混合物蛇纹石化实验 (McCollom *et al.*, 2020b) 与二辉橄榄岩蛇纹石化实验 (Seyfried *et al.*, 2007) 可知, 两者在反应过程中的表现既有共性, 也存在显著差异。就共性而言, 两者早期均几乎不产氢, 随后氢气急剧增加, 同时体系 pH 转为强碱性; 就差异而言, 尽管流体演化路径相似, 但两者的产氢机制存在显著差异: 橄榄石-辉石混合物实验中生成大量磁铁矿, 而二辉橄榄岩实验则几乎不形成磁铁矿。Seyfried *et al.* (2007) 在 200°C 、50MPa 条件下的实验表明, 二辉橄榄岩部分蛇纹石化可生成富铁水镁石、蛇纹石及大量氢气 (76.7mmol/kg), 但几乎不生成磁铁矿。此外, 二辉橄榄岩体系中形成的蛇纹石具有更高的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值 (尽管两者蛇纹石总铁含量相近)。

因此, 橄榄石-辉石混合物实验中的氢气主要来源于磁铁矿生成, 而二辉橄榄岩实验中的氢气则几乎全部来自富 Fe^{3+} 蛇纹石的形成。热力学模拟进一步表明, 蛇纹石化过程中铁的分配与氧化状态对温度和水/岩比十分敏感。在温度低于 150°C 且水/岩比小于 1 的条件下, 难以形成磁铁矿 (Klein *et al.*, 2009)。McCollom *et al.* (2020b) 指出, 强碱性环境可能促使铁优先进入蛇纹石和水镁石相, 而非磁铁矿, 且蛇纹石中 Fe^{3+} 比例更高。Klein *et al.* (2014) 对来自大陆裂谷边缘、洋中脊和俯冲带弧前等不同构造背景的蛇纹岩样品进行统计, 发现磁铁矿丰度变化显著 (从近乎零至 6.15%)。例如, MARK 地区 (ODP Leg 153) 样品多为富磁铁矿蛇纹岩, 含贫铁水镁石, 形成于 $200 \sim 300^\circ\text{C}$; 而伊比利亚 (ODP Leg 173) 与马里亚纳弧前 (ODP Leg 125) 部分强蛇纹石化样品则磁铁矿匮乏, 含富铁水镁石, 形成温度低于约 200°C 。穆斯堡尔谱分析显示, 这些样品中约 66% 的铁以三价形式存在, 且与磁铁矿无关。Marcaillou *et al.* (2011) 在 300°C 的二辉橄榄岩蛇纹石化实验中亦观察到, 随反应进行, 利蛇纹石中 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值逐渐升高。这些结果共同表明, 氢气生成并非唯一依赖磁铁矿的形成; 即便在磁铁矿匮乏的体系中, 富 Fe^{3+} 蛇纹石的生成仍可贡献显著氢气 (Klein *et al.*, 2014)。

因此, 理论上可通过测定主要含 Fe^{3+} 矿物 (磁铁矿、蛇纹石) 中的 Fe^{3+} 含量, 并扣除原岩本底值, 来计算氢气产率。最早将这一思路付诸实践的是通过磁铁矿模态丰度对太古宙科马提岩进行的氢气产率的计算 (Tamblin and Hermann, 2023)。该类岩石在喷发期或喷发后不久经历高温 ($> 200^\circ\text{C}$) 热液蚀变, 蚀变产物中磁铁矿含量丰富, 因此可近似认为全部 Fe^{3+} 均赋存于磁铁矿中 (Tamblin and Hermann, 2023)。具体而言, 该方法首先将通过扫面电镜获得的磁铁矿的体积百分比, 乘以磁铁矿密度并除以岩石密度, 转换为质量百分比, 再基于磁铁矿的分子式计算其中 Fe^{3+} 的摩尔数。通过从测定的磁铁矿与硅酸盐相中总 Fe^{3+} 含量中扣除原岩蛇纹石化前已有的 Fe^{3+} 含量, 即可得到蛇纹石化过程中新生成的 Fe^{3+} 含量, 进而推算氢气产量。与之类似, Liu *et al.* (2023) 在估算大西洋贫岩浆型被动大陆边缘蛇纹石化过程中氢气通量时设定两个端元反应模型, 建立地幔岩质量与蛇纹石化过程中氢气产量之间的定量关系。这两个端元模型分别为: (1) 全部 Fe^{3+} 进入磁铁矿; (2) 全部 Fe^{3+} 进入富 Fe^{3+} 蛇纹石。理论计算表明, 每 15mol 橄榄石反应可生成 1mol 氢气, 相当于每千克橄榄岩产氢 454mmol。该值为假设上述化学路径对产氢贡献相同时的理论上限。最近, Wang *et al.* (2026) 提出的 CIPW 标准矿物计算方法, 其理论基础是岩石中铁元素的氧化是蛇纹石化生成氢气的关键。该方法通过校正烧失量并计算以橄榄石、辉石为主的含铁矿物的理论含量, 来评估俯冲带上盘型蛇绿岩的产氢潜力并进行分级。不过, 这一方案评估的是岩石固有的、理论上的总产氢能力 (包括已发生和未来可能发生的反应), 而无法独立测

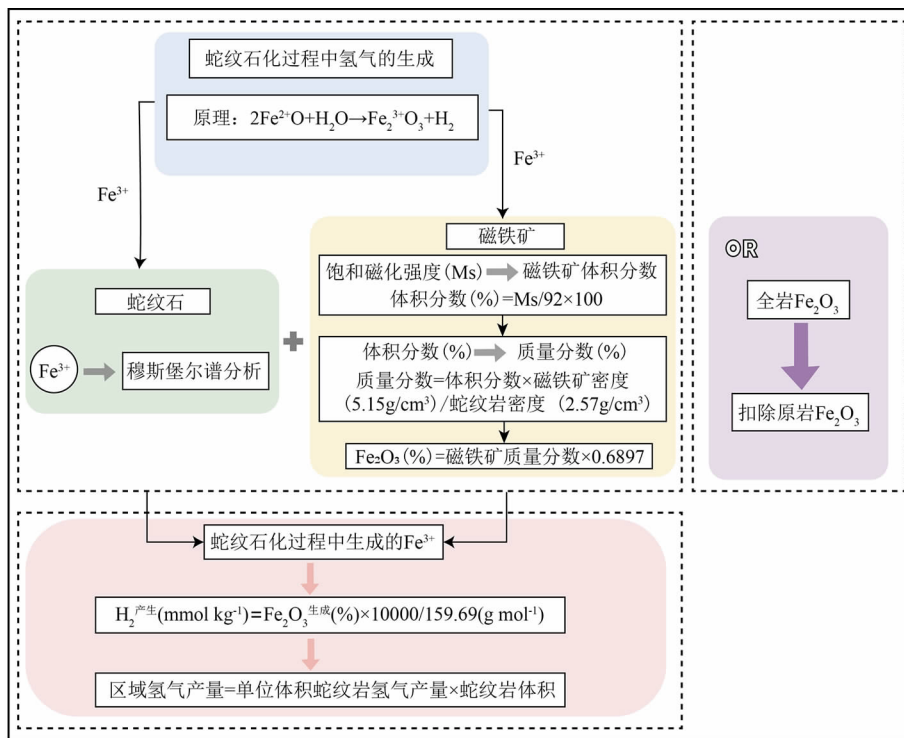


图3 氢气产率与产量评估方法流程图

Fig. 3 Flowchart of the assessment methods for hydrogen yield and production

算特定区域在地质历史上实际已经生成并积累的氢气资源量。

如上所述,蛇纹岩中 Fe^{3+} 除赋存在磁铁矿中外,还可能赋存在利蛇纹石或纤蛇纹石中。因此,在估算氢气产量时需同时考虑赋存于蛇纹石和磁铁矿中的 Fe^{3+} 。其中,准确测定蛇纹石中的 $\text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe}$ 比例尤为关键,因为磁铁矿中的 $\text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe}$ 比例是固定的。总体而言,基于 Fe^{3+} 含量对蛇纹石化产氢量进行定量时,需综合计算蛇纹石与磁铁矿中的 Fe^{3+} 总量。磁铁矿内 Fe^{3+} 的总量的量化,可先通过蛇纹岩样品的饱和磁化强度推算出磁铁矿的体积分数,再按以下步骤转换为 Fe_2O_3 质量分数:首先,将磁铁矿体积分数乘以磁铁矿密度 (5.15 g/cm^3),再除以蛇纹岩密度 (2.57 g/cm^3),得到磁铁矿的质量分数;然后再乘以系数 0.6897 (Fe_3O_4 中 Fe_2O_3 的换算系数,即 Fe_2O_3 分子量与 Fe_3O_4 分子量之比),即可获得 Fe_2O_3 质量分数 (Tamblyn and Hermann, 2023)。蛇纹石中 Fe^{3+} 的测定则需借助穆斯堡尔谱精确完成。

因此,在理论方法上,评估区域蛇纹岩的氢气资源潜力遵循以下步骤 (图3):第一,定量分析蛇纹岩中 Fe^{3+} 的赋存状态,确定含 Fe^{3+} 矿物 (如磁铁矿、富 Fe^{3+} 蛇纹石) 的种类与比例,通过矿物求和法计算铁氧化量;或直接对比新鲜橄榄岩与蚀变蛇纹岩的全岩 Fe^{3+} 含量,采用全岩 Fe^{3+} 差值法估算铁氧化量。第二,结合地球物理与磁异常数据,估算区域蛇纹石化程度。第三,基于“氢气总产量 = 单位体积蛇纹岩产氢量 $\times$ 蛇纹岩总体积”的公式,理论估算区域氢

气资源量 (图3)。需指出的是,利用直接测定的蛇纹石和磁铁矿中 Fe^{3+} 计算铁氧化量时,同样面临扣除原岩 Fe^{3+} 本底的问题,因为蛇纹石和磁铁矿中的 Fe^{3+} 可能部分继承自原岩。

2.2 蛇纹岩中 Fe^{3+} 的赋存状态与含量测定

蛇纹石化产物主要包括蛇纹石族矿物 (利蛇纹石、纤蛇纹石与叶蛇纹石)、水镁石及磁铁矿 (汪小妹等, 2010; 申婷婷等, 2016; 吴凯等, 2020)。三种蛇纹石多型具有不同的晶体结构和稳定温压范围 (图4): 利蛇纹石为平行层状结构, 纤蛇纹石由倾向于形成圆柱体的卷曲层组成, 叶蛇纹石则因 1 : 1 层周期性倒转、伴随八面体位置缺失, 呈现波浪状层型 (图4a-c)。利蛇纹石为低温稳定相, 叶蛇纹石为高温稳定相, 而纤蛇纹石在热力学上不具备稳定域, 但其在蛇纹石化反应过程中极为常见。一般认为, 利蛇纹石与纤蛇纹石形成于几乎相同的温度和压力范围内 ($< 300^\circ\text{C}$), 而利/纤蛇纹石向叶蛇纹石的转变广泛发生在 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 之间 (Evans, 2004; Schwartz *et al.*, 2013; 张龙等, 2025)。在实际鉴定中, 常借助激光拉曼光谱对蛇纹石矿物种属进行区分 (Rinaudo *et al.*, 2003)。在特定条件下, 蛇纹石是蛇纹岩中 Fe^{3+} 的主要赋存矿物相。水镁石为镁的氢氧化物, 理想化学式为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 常与蛇纹石共生。在低温条件下, 其 Mg^{2+} 易被 Fe^{2+} 替代。在富 SiO_2 流体环境中, 水镁石不稳定, 可与流体进一步反应生成蛇纹石 (Bach *et al.*, 2006)。磁铁矿的简化化学

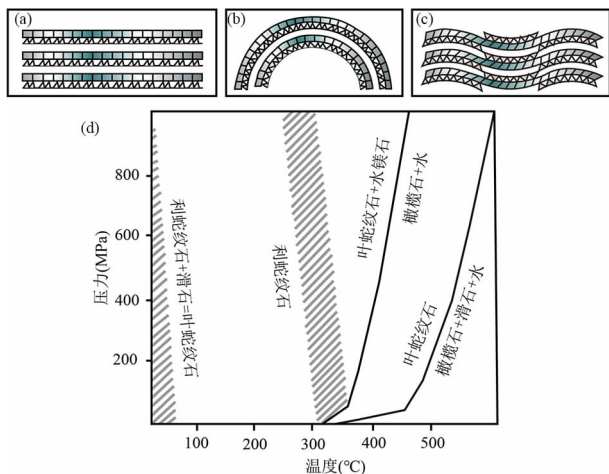


图4 不同类型蛇纹石的结构、相变关系及稳定域图解 (a) 利蛇纹石结构; (b) 纤蛇纹石结构; (c) 叶蛇纹石结构; (d) 相变关系及稳定域 (据 Evans, 2004 修改). 相图中并没有显示纤蛇纹石的稳定域

Fig. 4 Structures, phase transition relationships and stability field diagrams of different types of serpentine

(a) structure of lizardite; (b) structure of chrysotile; (c) structure of antigorite; (d) phase relations and stability fields (modified after Evans, 2004). The phase diagram does not show the stability field of chrysotile

式为 Fe_3O_4 , 其中铁以混合价态存在, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的原子数之比为 1 : 2 (高俊峰, 1983)。其主要形成于 200 ~ 400°C 区间, 常沿蛇纹石边缘分布, 形成典型的网格状构造, 是蛇纹石化产物中 Fe^{3+} 的主要赋存相之一 (章钰桢等, 2022; Tamblyn and Hermann, 2023)。

蛇纹石对 Fe^{3+} 的赋存能力主要源于其晶体结构。蛇纹石为 1 : 1 型层状硅酸盐, 其晶体结构由硅氧四面体层 (T 层) 与镁氧八面体层 (M 层) 构成 (图 4)。其理想结构式可表示为 $\text{Mg}_{3-x}(\text{M})_x\text{Si}_{2-y}(\text{T})_y\text{O}_5(\text{OH})_4$, 其中“M”位可被 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子占据, “T”位则可被 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 占据。四面体空位优先被 Al^{3+} 填充, 其次为 Fe^{3+} ; 若四面体位被 Si 或 $\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+}$ 完全占据, 过量的 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 将进入八面体位置 (de Melo Portella *et al.*, 2024)。 Fe^{3+} 同时取代四面体位置的 Si^{4+} 和八面体位置的 Mg^{2+} 可形成电荷平衡的耦合替代机制, 有助于晶体结构的稳定 (O'Hanley and Dyar, 1993; Evans *et al.*, 2013)。Greenberger *et al.* (2015) 利用可见光光谱成像技术对蛇纹岩露头进行原位分析, 通过识别 450nm 附近的自旋禁阻跃迁信号, 强调了四面体 Fe^{3+} 对最大化氢气产量的关键作用。O'Hanley and Dyar (1993) 对太古宙蛇纹岩的穆斯堡尔谱研究显示: (1) 蛇纹石中 Fe^{3+} 含量丰富, 约占全铁含量的 50%; (2) 其中约半数 Fe^{3+} 占据四面体配位位置。通常, 低硅环境 (原岩为超镁铁质) 更有利于 Fe^{3+} 进入四面体位置 (O'Hanley and Dyar, 1993; Evans *et al.*, 2013)。蛇纹石化程度对 Fe^{3+} 的赋存状态具有显著控制作

用。当蛇纹石化程度低于 75% 时, 大部分 Fe^{3+} 赋存于蛇纹石中; 而当蛇纹石化程度超过 75%, 蛇纹石趋向富镁, 更多 Fe^{3+} 则进入磁铁矿相 (Andreani *et al.*, 2013; Greenberger *et al.*, 2015)。据估算, 在蛇纹石化程度为 50% 的岩石中, 蛇纹石内铁的氧化贡献约 80% 的氢气产量; 而在蛇纹石化程度达 90% 的岩石中, 该比例降至 22% ~ 40%, 其余氢气主要来源于磁铁矿的形成 (Andreani *et al.*, 2013; Greenberger *et al.*, 2015)。此外, 在温度低于 150 ~ 200°C 的条件下, 热力学上不利于磁铁矿稳定, 此时氢气主要来自蛇纹石中铁的氧化反应 (Klein *et al.*, 2009, 2014)。

综上所述, Fe^{3+} 在蛇纹石与磁铁矿之间的分配直接影响氢气的产率, 因此准确量化这两种矿物的体积分数, 是评估产氢潜力的首要工作。前人提出了一种基于拉曼光谱谱带校正的方法, 以确定蛇纹石在蛇纹岩中相对含量。其基本原理是: 拉曼光谱可用于识别矿物组合中结构水 (羟基) 的振动信号, 并通过校准特定谱带的积分面积, 实现对不同矿物水含量的半定量分析 (Marcaillou *et al.*, 2011)。该方法的可靠性建立在成熟的拉曼光谱校准体系之上。此外, X 射线荧光微区面扫描是一种重要的原位元素分析技术。该技术通过入射 X 射线激发样品中原子的内层电子, 并检测所释放的特征 X 射线荧光, 获取的扫描数据可借助专业软件 (如 AMICS) 进行处理, 从而获得矿物的空间分布、相对丰度及化学组成等信息 (Zhou *et al.*, 2020)。

准确测定特定矿物中 Fe^{3+} 的含量存在一定挑战。电子探针分析 (EPMA) 虽能提供元素定量成分, 但通常无法直接区分 FeO 与 Fe_2O_3 。已有文献报道基于电子探针数据估算 Fe_2O_3 含量的方法, 其原理依据 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 在离子半径和价态上的差异, 使其可分别与半径相近、电价相同的其他阳离子发生类质同象替代, 进而在矿物理论化学式中形成不同的物相 (杨钟堂, 1983)。然而, 对于蛇纹石这类结构复杂的矿物, Fe^{3+} 既可替代四面体位的 Si^{4+} , 也可进入八面体位替代 Mg^{2+} , 因此基于上述原理的计算结果往往不够理想。穆斯堡尔谱学是研究铁价态与配位环境的有效手段, 能够精确提供 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值, 并定量反映铁在不同晶格位置的占位情况 (McGuire *et al.*, 1989), 从而为约束蛇纹石中铁的价态比例提供可靠依据。

2.3 区域蛇纹石化程度的定量估计与氢气产量评估

Marcaillou *et al.* (2011) 将蛇纹石化实验中实测的氢气产量与理想产氢模型 (每生成 2mol Fe^{3+} 对应产生 1mol H_2) 进行对比, 证实氢气生成量与 Fe^{3+} 的生成量之间存在线性关系。在确定蛇纹石化过程中形成的 Fe^{3+} 总量后, 可根据公式 (2) 计算每千克蛇纹岩形成时所对应的氢气产率:

$$\text{H}_2^{\text{产生}} (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = (\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{生成}} (\%) \times 10000) / 159.69 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2)$$

区域氢气产量可进一步由单位蛇纹岩氢气产率 $\times$ 蛇纹岩体积得到。区域蛇纹岩体积可通过地球物理方法进行有

效估算。蛇纹石化作用形成的含水矿物(如蛇纹石)通常具有低于原岩的地震波速,会显著降低地幔的地震波速与密度,并提高其泊松比(V_p/V_s) (Miller and Christensen, 1997; Hyndman and Peacock, 2003; Barklage *et al.*, 2015)。因此可利用地震剖面数据对蛇纹石化程度进行约束。除此之外,随着深度学习与人工智能技术的突破,基于高精度数值模拟的分析方法为区域尺度氢气通量估算提供了新的途径。在贫岩型裂谷边缘的洋陆过渡带,地幔岩石可出露数百千米并经历大规模水化作用,成为研究蛇纹石化氢气生成的理想场所(Liu *et al.*, 2023)。Liu *et al.* (2023) 基于两个理想端元模型估算氢气产率,并设定蛇纹岩产生速率是温度的函数这一动力学方程耦合地幔变形行为(如塑性应变和应变速率:断层和流体渗透的依据),模拟了地幔蛇纹石化程度。结果显示,该区域地幔蛇纹石化速率约为 $0.33 \times 10^9 \text{ kg}/(\text{yr} \cdot \text{km})$ 。结合单位蛇纹岩产氢量(227 mmol/kg)、平均蛇纹石化速率以及由广角地震剖面确定的北大西洋洋陆过渡带面积($8 \times 10^5 \text{ km}^2$),作者估算出北大西洋张开期间的累积氢气通量为 $4.3 \times 10^{18} \text{ mol}$ 。在此基础上,Zwaan *et al.* (2025) 指出裂谷反转造山带具有更低的温度背景,更有利于蛇纹石化作用与天然氢气的生成,且其中粗粒与细粒沉积物可分别作为有效的储层与盖层。同样采用数值模拟方法,其研究表明裂谷反转造山阶段的产氢能力可达裂谷阶段的 20 倍(Zwaan *et al.*, 2025)。

3 弧前地幔楔蛇纹石化过程中氢气产量评估方法的初步验证:以马里亚纳弧前蛇纹岩为例

马里亚纳弧是当前全球俯冲带弧前蛇纹岩最为发育、且研究程度最高的区域之一(图5)。在该区域,太平洋板块的大洋岩石圈斜向俯冲至菲律宾海板块之下(Oakley *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2024)。自二十世纪八十年代至今,国内外学者对马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山开展了系统研究,先后实施了3个国际深海钻探航次(ODP Leg 125、ODP Leg 195 和 IODP Leg 366),并多次利用“Alvin”号、“Jason II”及“Shinkai 6500”等深潜器进行海底观测与取样(Savov *et al.*, 2007; Fryer, 2012; 崔彩英, 2022)。已有研究在马里亚纳弧前蛇纹岩的三维分布、原岩类型、蛇纹石化温压条件及地球化学组成等方面取得了重要认识(Deschamps *et al.*, 2013; Geilert *et al.*, 2021)。然而,上述认识主要集中于岩石学和地球化学特征,针对区域蛇纹石化过程中氢气产率及区域通量的定量研究几乎仍是空白。马里亚纳弧前地幔楔具备产生大量氢气的物质基础与有利自然条件:其原岩为地幔楔橄榄岩,蛇纹石化的流体主要为俯冲板片脱水产生的流体,在板片与地幔楔交界处蛇纹石化温度在 $80 \sim 250^\circ\text{C}$ 之间,而在地幔楔内部,借助氧同位素地质温度计估算蛇纹石化温度在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间(Alt and Shanks III, 2006; Albers *et al.*,

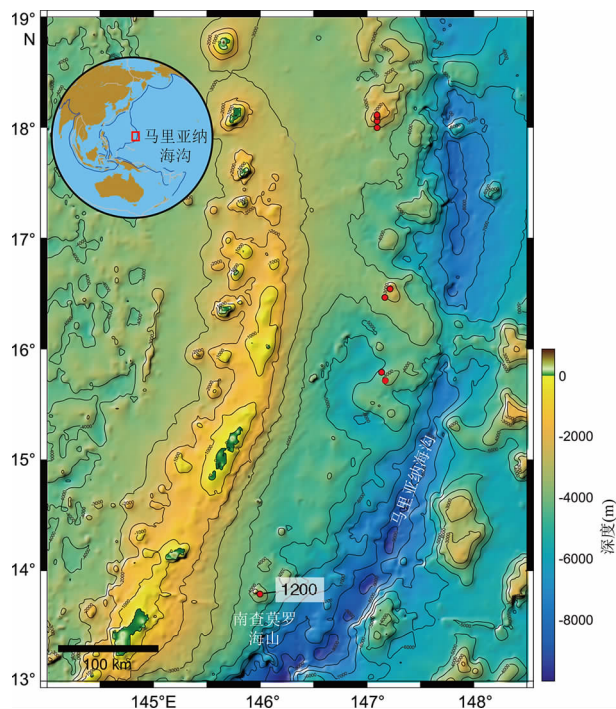


图5 马里亚纳弧前区域地质简图及 ODP 1200 站位位置(据 Fryer *et al.*, 2018 修改)

Fig. 5 Geological map of the Mariana forearc region showing the location of ODP Site 1200(modified after Fryer *et al.*, 2018)

2020)。因此,马里亚纳弧前蛇纹岩是研究俯冲带弧前地幔楔蛇纹石化生氢机制、产率及氢气通量的理想载体。

ODP Leg 195 的 1200 号站位位于马里亚纳弧南查莫罗海山的一处小山丘上(图5),是目前全球唯一已知发生蓝片岩泥火山活动的区域。该站位 1200A 钻孔取心深度达海底以下 147.2 m。地球化学分析表明,该处蛇纹石化超镁铁岩属于弧前地幔楔组成部分,主要原岩类型为方辉橄榄岩,曾经历约 20% ~ 25% 的部分熔融提取(Fryer, 1992; Salisbury *et al.*, 2002)。尽管已发生强烈蛇纹石化,岩体中仍残留部分原生造岩矿物,包括橄榄石(以镁橄榄石为主)、斜方辉石(主要为顽火辉石),以及微量单斜辉石和铬尖晶石。各矿物残留比例分别为:橄榄石 0 ~ 35%,斜方辉石 0 ~ 35%,单斜辉石 0 ~ 5%,铬尖晶石 1% ~ 3%(Salisbury *et al.*, 2002; D'Antonio and Kristensen, 2004)。已有研究提出该地幔楔橄榄岩曾经历两期蛇纹石化作用。早期事件与马里亚纳弧系统形成时上地幔挠曲诱发的区域性脆性变形有关,地幔中发育一系列构造裂缝,少量流体沿裂缝自下而上渗透,形成狭窄且间距较大的蛇纹岩脉/细脉,该阶段蛇纹石化程度不超过 1% ~ 2%;随后,在太平洋板块俯冲过程中,俯冲洋壳及沉积物等俯冲板片物质释放大流体,这些流体沿矿物边界渗透,引发了第二期大规模蛇纹石化事件(Salisbury *et al.*, 2002)。

表 1 马里亚纳弧前地幔楔蛇纹岩主量元素组成 (wt%)

Table 1 Major element compositions of serpentinites from the Mariana forearc mantle wedge (wt%)

样品号	CL06	CL07	CL08	CL11	CL12	CL14	CL16	CL17	CL18	CL18R
SiO ₂	36.40	38.09	38.24	37.25	36.40	35.59	35.51	37.88	37.79	37.66
TiO ₂	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	0.74	0.88	0.69	0.55	0.45	0.53	0.63	0.47	0.80	0.80
Fe ₂ O ₃ ^T	7.55	7.08	7.25	7.36	7.68	7.77	7.66	7.10	7.42	7.38
MnO	0.11	0.10	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11	0.10
MgO	38.70	39.21	39.88	40.92	39.90	40.57	39.67	40.22	40.51	40.40
CaO	0.38	0.65	0.56	0.50	0.42	0.34	0.33	0.44	0.58	0.58
Na ₂ O	0.14	0.07	0.10	0.07	0.08	0.04	0.08	0.05	0.04	0.05
K ₂ O	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LOI	15.63	12.99	12.80	12.81	14.54	14.06	14.94	13.10	11.87	11.90
Total	99.73	99.13	99.68	99.59	99.62	99.03	98.96	99.39	99.16	98.90
FeO	2.20	2.70	3.05	2.98	2.55	2.70	2.25	3.78	3.25	3.25
Fe ₂ O ₃	5.11	4.07	3.85	4.05	4.84	4.76	5.16	2.90	3.81	3.77

注: Fe₂O₃ = Fe₂O₃^T-FeO/0.899

表 2 马里亚纳弧前蛇纹岩饱和磁化强度 (A·m²/kg) 及据此计算的磁铁矿含量 (wt%)

Table 2 Saturation magnetization (A·m²/kg) and calculated magnetite content (wt%) of serpentinites from the Mariana forearc mantle wedge

样品号	CL06	CL07	CL08	CL11	CL12	CL14	CL16	CL17	CL18
A·m ² (×10 ⁻⁵)	2.84	3.37	1.86	1.86	2.47	3.22	3.43	11.34	2.24
饱和磁化强度 (A·m ² /kg)	0.34	0.27	0.13	0.14	0.29	0.25	0.25	1.16	0.20
称重 (g)	0.08	0.13	0.14	0.13	0.09	0.13	0.14	0.10	0.11
密度 (g/cm ³)	2.53	2.57	2.63	2.61	2.54	2.57	2.49	2.54	2.62
磁铁矿体积比 (%)	0.37	0.29	0.14	0.15	0.31	0.27	0.27	1.26	0.21
磁铁矿质量比 (%)	0.73	0.58	0.29	0.31	0.62	0.55	0.53	2.52	0.43
磁铁矿 Fe ³⁺ 含量 (%)	0.51	0.40	0.20	0.21	0.43	0.38	0.37	1.74	0.29

注: Fe₂O₃ (磁铁矿) = 磁铁矿质量比 × 0.6897

为探究马里亚纳弧前地幔楔的蛇纹石化与成氢潜力,本研究对取自 1200A 钻孔 (13.8°N、146.0°E) 的 9 个岩心样品 (CL06、CL07、CL08、CL11、CL12、CL14、CL16、CL17、CL18) 进行了综合测试,包括岩相学鉴定、主微量元素分析、电子探针成分分析、波长色散 X 射线荧光光谱法 (XRF) 微区面扫描及饱和磁化强度测定等。

3.1 马里亚纳弧前蛇纹岩全岩 Fe³⁺ 增量计算

本研究对全部 9 件样品进行了 XRF 主量元素分析。测试结果显示,样品全岩总铁含量 (以 Fe₂O₃^T 计) 介于 7.08% ~ 7.77% 之间,平均值为 7.43% (表 1)。此外,通过化学滴定法测得全岩 FeO 含量范围为 2.20% ~ 3.25%,平均值为 2.83%。基于以上数据,经换算得到全岩 Fe₂O₃ 含量为 2.90% ~ 5.11%,平均值为 4.28% (表 1)。绝大部分样品的全岩 Fe₂O₃ 含量与烧失量 (LOI) 呈显著正相关关系 (图 6),表明岩石中的 Fe₂O₃ 主要形成于蛇纹石化过程。然而,样品 CL17 (LOI = 13.1) 偏离该趋势,其全岩 Fe₂O₃ 含量相对偏低,但该样品又表现出与其它样品相比较高的饱和磁化强度,即

磁铁矿含量相对较高 (表 2)。值得注意的是,本研究中样品的 LOI 范围为 11.87% ~ 15.63% (表 1),其中 CL06、CL12、CL14、CL16 等样品的 LOI 值 (14.06% ~ 15.63%) 明显高于纯蛇纹石的理想含水量 (12% ~ 13%; Canil *et al.*, 1994; Deer *et al.*, 2013)。这一现象暗示样品中可能存在除蛇纹石以外的其他含水矿物,如水镁石、水氯铁镁石或绿泥石等。水镁石在低温蛇纹石化过程中常见,尤其在 SiO₂ 活度较低的环境中稳定存在 (Bach *et al.*, 2006; Klein *et al.*, 2014)。在水镁石中,铁主要以 Fe²⁺ 形式存在 (Klein *et al.*, 2009),因此水镁石的存在不会直接贡献 Fe³⁺ 增量,但可能影响反应体系中铁的总体分配。若存在绿泥石等含 Fe³⁺ 矿物,则仅仅考虑磁铁矿和蛇纹石中的 Fe³⁺ 可能低估 Fe³⁺ 总量。后续研究中需要结合透射电镜和 X 射线衍射精细分析,进一步查明高 LOI 样品的矿物组成。

基于上述数据,我们首先采用全岩 Fe³⁺ 差值法评估蛇纹石化过程中 Fe³⁺ 的净增量。假设马里亚纳弧前地幔楔新鲜橄榄岩的初始 Fe³⁺ 含量约为 0.5% ~ 1.0% (基于全球未蚀变方辉橄榄岩结果; Klein *et al.*, 2009; Deschamps *et al.*,

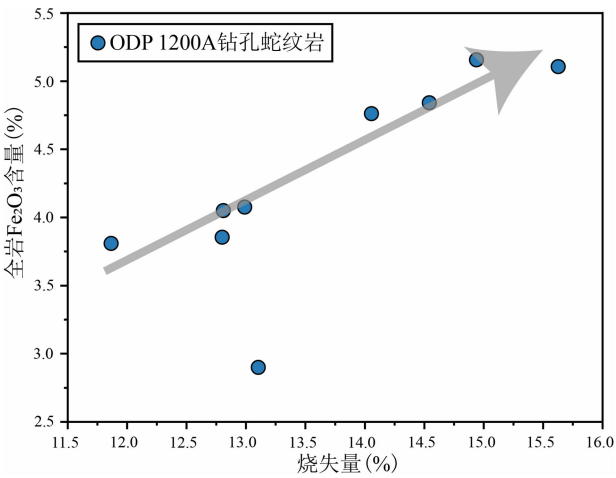


图6 马里亚纳弧前地幔楔蛇纹岩全岩 Fe₂O₃ 含量与烧失量关系图

Fig.6 Plot of whole-rock Fe₂O₃ content versus LOI for serpentinites from the Mariana forearc mantle wedge

2013), 则本研究中蛇纹岩的全岩 Fe³⁺ 净增量(ΔFe₂O₃_{全岩}) 约为 2.15% ~ 4.41% (表 1 中全岩 Fe₂O₃ 扣除初始值, 初始值取平均值 0.75% 计)。该估算结果将在下文与矿物求和法 (详见 3.2 节和 3.3 节) 获得的结果进行对比, 以相互验证 Fe³⁺ 增量估算的可靠性。

3.2 马里亚纳弧前蛇纹岩 Fe³⁺ 赋存矿物的比例

镜下观察与电子探针分析结果表明, 所研究样品经历了不同程度的蛇纹石化作用, 其主要矿物组成为蛇纹石, 并残留有橄榄石、斜方辉石、尖晶石及微量单斜辉石。在蛇纹石化过程中, 与氢气生成相关的 Fe³⁺ 主要赋存于蛇纹石与磁铁矿中 (Greenberger *et al.*, 2015; Tamblyn and Hermann, 2023)。由于测试样品中磁铁矿颗粒极为细小 (纳米级), 未能在常规手段下有效识别, 因此采用饱和磁化强度分析法估算磁铁矿比例。磁性分析显示, 其中 8 个样品的饱和磁化强度介于 0.132 ~ 0.337 A · m²/kg 之间, 另一样品则高达 1.157 A · m²/kg (表 2)。值得注意的是, 该样品的全岩 Fe₂O₃ 含量为所有样品中最低 (2.90%)。磁铁矿的体积分数计算根据下式:

磁铁矿体积分数 (m/%) = [样品饱和磁化强度 (M_s) / 92] × 100 (3)

根据前述分析可知, 该地区样品在蛇纹石化过程中形成的磁铁矿含量较低, 与前人研究结果一致 (Klein *et al.*, 2014), 其对氢气生成的贡献相对较小, 而氢气的产生主要与富 Fe³⁺ 蛇纹石的形成相关。基于 XRF 微区面扫描结果 (图 7), 样品中主要组成矿物包括蛇纹石、橄榄石、单斜辉石、斜方辉石及尖晶石。可能是因为粒径过小且含量太低, XRF 未能有效识别磁铁矿。XRF 分析显示, 蛇纹石的质量百分比介于 37.78% ~ 84.30% 之间 (图 7、表 3), 进一步证明样品经历了不同程度的蛇纹石化作用。

表 3 马里亚纳弧前蛇纹岩矿物组合及含量 (wt%)

Table 3 Mineral assemblage and content (wt%) of serpentinites from the Mariana forearc

样品号	蛇纹石	橄榄石	单斜辉石	斜方辉石	尖晶石
CL-06	49.05	45.97	1.22	1.49	2.28
CL-07	37.78	57.58	1.71	1.73	1.21
CL-08	51.39	43.37	2.05	1.58	1.61
CL-11	48.95	47.43	1.72	0.87	1.02
CL-12	75.95	19.35	1.20	0.53	2.96
CL-14	83.09	13.36	0.79	0.57	2.18
CL-16	60.71	36.55	0.30	0.67	1.78
CL-17	47.95	49.45	0.13	0.51	1.96
CL-18	84.30	12.02	1.64	0.88	1.15

3.3 马里亚纳弧前蛇纹岩 Fe³⁺ 赋存矿物中 Fe³⁺ 的含量

基于前文所得磁铁矿 (Fe₃O₄) 质量分数, 乘以系数 0.6897 可换算为磁铁矿中的 Fe₂O₃ 含量, 其范围为 0.20% ~ 1.74%。蛇纹石中 Fe₂O₃ 含量的精确测定通常依赖于穆斯堡尔谱分析技术。鉴于当前实验数据尚未完备, 本研究采用双重约束方法: (1) 整合前人发表的穆斯堡尔谱定量分析结果; (2) 结合电子探针实测的蛇纹石总铁含量数据 (表 4), 通过化学计量学模型进行间接估算。

McCollom *et al.* (2016) 对 200 ~ 320 °C 蛇纹石化实验产物 (已分离磁铁矿) 的穆斯堡尔谱分析表明, 各温度下 Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 比例均约为 3 : 1; 扣除橄榄石与水镁石中的 Fe²⁺ 后, 蛇纹石自身的 Fe³⁺ / Σ Fe 比值在 200 °C、230 °C、265 °C 和 320 °C 下分别为 0.22、0.37、0.2 和 0.28。本研究样品中的磁铁矿含量很少, 并且蛇纹石以利/纤蛇纹石为主, 指示相对较低温的蚀变条件。D'Antonio and Kristensen (2004) 通过分析 1200A 钻孔蛇纹岩中蛇纹石和水镁石的矿物化学特征, 估算其蛇纹石化温度上限为 200 ~ 300 °C。据此, 本研究假设研究样品经历的蛇纹石化温度约为 230 °C, 并采用 McCollom *et al.* (2016) 在 230 °C 条件下获得的 Fe³⁺ / Σ Fe 比值 (0.37), 计算得到蛇纹石中 Fe₂O₃ 含量为 2.24% ~ 2.81%。

需要指出的是, 本研究对蛇纹石 Fe³⁺ 含量的估算存在一定不确定性。首先, 我们采用 McCollom *et al.* (2016) 在 230 °C 实验条件下获得的 Fe³⁺ / Σ Fe 比值 (0.37) 作为近似值, 但天然样品中蛇纹石的 Fe³⁺ / Σ Fe 比值可能随原岩成分、流体性质和反应程度而有所变化 (Woodland *et al.*, 2006; Andreani *et al.*, 2013; Klein *et al.*, 2014)。并且弧前地幔楔蛇纹石化温度由浅到深逐渐增加, 板片-地幔楔交界和地幔楔位置蛇纹石化温度不同, 这会影响蛇纹石中 Fe³⁺ 的占比。其次, 电子探针测得的蛇纹石总铁含量可能包含少量微细磁铁矿包裹体的贡献, 从而导致蛇纹石表观铁含量偏高 (O'Hanley and Dyar, 1993)。此外, 若样品中存在其他含 Fe³⁺ 的次生矿物 (如绿泥石), 则仅考虑蛇纹石和磁铁矿可能低估体系的总 Fe³⁺ 增量。所以, 未来需要通过穆斯堡尔谱对代表性样品进行精确的 Fe³⁺ / Σ Fe 测定等手段, 以进一步约束当前估算值。

表 4 蛇纹石主量元素电子探针分析结果 (wt%)

Table 4 Electron probe microanalysis data of serpentine (wt%)

测点号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO ^T	MnO	Cr ₂ O ₃	Total
CL06-01	0.16	43.34	0.01	39.53	0.10	0.11	0.00	4.33	0.04	0.02	87.64
CL06-03	0.45	40.56	0.81	40.48	0.07	0.42	0.04	5.70	0.09	0.38	88.99
CL06-08	0.07	38.15	1.82	37.74	0.02	0.15	0.06	6.35	0.08	0.63	85.07
CL06-15	0.08	44.02	0.02	41.78	0.02	0.10	0.00	3.56	0.05	0.04	89.67
CL07-01	0.05	41.56	0.08	39.94	0.02	0.24	0.00	5.28	0.06	0.04	87.26
CL07-02	0.35	34.37	0.36	36.55	0.14	0.34	0.02	8.21	0.12	0.35	80.80
CL07-06	0.09	40.83	0.25	36.87	0.00	0.37	0.00	7.37	0.14	0.10	86.02
CL07-08	0.05	39.84	0.25	41.08	0.04	0.32	0.00	4.84	0.11	0.09	86.61
CL08-01	0.06	40.99	0.06	41.82	0.03	0.46	0.04	4.88	0.10	0.14	88.58
CL08-02	0.06	38.43	1.65	39.05	0.01	1.97	0.05	5.93	0.17	0.76	88.07
CL08-03	0.08	38.07	2.18	41.18	0.07	0.15	0.00	6.87	0.18	0.14	88.90
CL08-07	0.07	38.39	1.14	41.23	0.04	0.38	0.00	7.35	0.14	0.15	88.90
CL11-01	0.15	42.86	0.11	34.74	0.05	0.21	0.00	7.11	0.14	0.07	85.43
CL11-02	0.16	42.99	0.01	32.45	0.08	0.13	0.06	8.02	0.13	0.05	84.08
CL11-07	0.08	41.75	0.10	41.63	0.04	0.16	0.06	3.55	0.05	0.03	87.45
CL11-11	0.09	41.10	0.05	40.87	0.05	0.40	0.01	4.80	0.06	0.09	87.51
CL12-05	0.10	37.72	0.82	39.17	0.02	0.55	0.01	6.84	0.12	0.18	85.54
CL12-10	0.07	39.20	0.15	40.90	0.03	0.10	0.01	5.70	0.07	0.10	86.32
CL12-16	0.17	39.90	0.05	37.98	0.05	0.44	0.00	6.54	0.10	0.58	85.81
CL12-18	0.03	37.04	0.08	35.22	0.01	0.74	0.04	5.85	0.13	8.46	87.59
CL14-01	0.12	40.23	0.04	37.36	0.08	0.22	0.00	6.29	0.08	0.07	84.49
CL14-03	0.08	40.30	0.05	40.52	0.06	0.31	0.01	6.45	0.08	0.08	87.93
CL14-10	0.08	42.87	0.00	39.41	0.01	0.16	0.01	4.55	0.04	0.06	87.18
CL14-14	0.11	40.40	0.05	35.63	0.01	0.47	0.00	8.73	0.12	0.13	85.65
CL16-02	0.08	40.34	0.07	37.44	0.01	0.48	0.01	6.10	0.06	0.16	84.76
CL16-05	0.13	37.38	0.18	39.60	0.06	0.34	0.00	7.90	0.17	0.08	85.86
CL16-08	0.12	45.62	0.08	31.41	0.00	0.10	0.01	9.87	0.19	0.15	87.54
CL16-15	0.07	43.02	0.10	32.52	0.01	0.24	0.00	10.76	0.24	0.10	87.04
CL17-04	0.13	38.32	0.13	41.76	0.02	0.30	0.00	6.53	0.15	0.10	87.44
CL17-07	0.37	39.51	0.01	41.58	0.05	0.35	0.00	5.83	0.07	0.03	87.80
CL17-11	0.17	41.72	0.03	42.64	0.02	0.21	0.00	4.33	0.06	0.06	89.23
CL17-18	0.09	34.48	0.97	40.33	0.03	0.37	0.04	8.55	0.16	0.37	85.39
CL18-04	0.14	40.53	0.19	40.47	0.01	0.33	0.00	5.99	0.09	0.14	87.89
CL18-06	0.10	37.18	1.52	39.58	0.00	1.54	0.00	6.83	0.14	0.58	87.48
CL18-17	0.11	44.13	0.03	33.06	0.02	0.14	0.00	7.86	0.10	0.15	85.59
CL18-18	0.15	42.36	0.07	38.12	0.03	0.18	0.03	6.75	0.05	0.12	87.85

3.4 马利亚纳弧前蛇纹岩的氢气产率

如前文所述,蛇纹石化过程中的氢气产率可通过反应生成的 Fe³⁺ 含量进行约束,而反应生成的 Fe³⁺ 主要赋存于蛇纹石与磁铁矿中。在 3.2 节与 3.3 节中,我们已分别计算出弧前蛇纹岩中蛇纹石与磁铁矿的质量百分比及其 Fe₂O₃ 含量。基于此,可进一步求得蛇纹石化过程中新生成的 Fe₂O₃ 含量(Fe₂O₃^{生成})为 1.35%~2.96%,代入公式(4)后,得出氢气产率为 84.51~185.35mmol/kg,平均值为 128.64 mmol/kg。作为对比,我们采用全岩 Fe³⁺ 差值法对氢气产率进行平行估算。在上文基础上,我们计算得到全岩 Fe³⁺ 净增量(ΔFe₂O₃^{全岩})平均值为 3.48% (表 1 全岩 Fe₂O₃ 平均值 4.23% 减去 0.75%),代入公式(2)可得氢气产率约

218.04mmol/kg。该值高于矿物法估算的平均值(128.64mmol/kg)。两种方法结果的差异可能反映了:(1)矿物法可能遗漏了赋存于微量矿物中的 Fe³⁺; (2)全岩法采用的初始 Fe³⁺ 假设值可能偏低。需要指出的是,这些氢气产率是针对于马利亚纳弧前特定样品的分析结果,取决于该区域的地幔岩成分、流体性质及中低温蛇纹石化条件(McCollom *et al.*, 2016, 2020b; Oyanagi *et al.*, 2020; Huang *et al.*, 2021, 2024)。由于不同构造背景下的原始地幔组成、流体通量及温度-压力条件的变化,不同区域氢气产率可能存在一定差异。

$$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{生成}} = \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{蛇纹石}} + \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{磁铁矿}}$$
(4)

前人研究基于磁铁矿模态丰度,估算科马提岩在蛇纹石化过程中氢气的最高产率可达 315mmol/kg (Tamblyn and

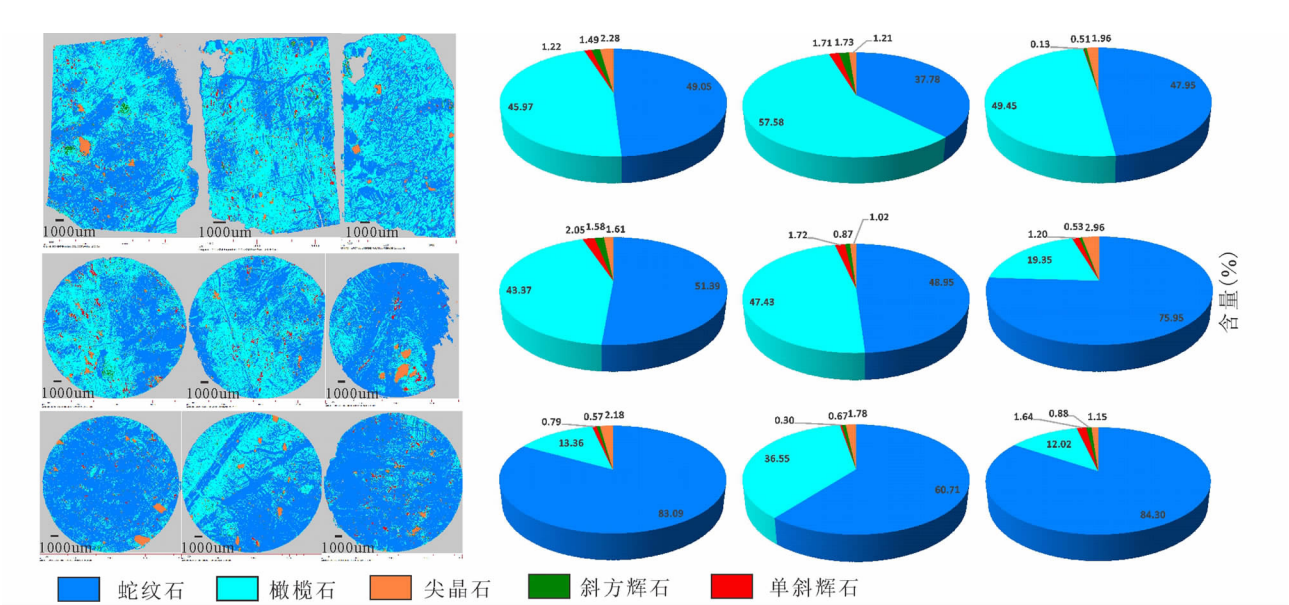


图 7 基于 X 射线荧光微区面扫描的矿物分布图
Fig. 7 Mineral distribution map derived from micro-X-ray fluorescence mapping

Hermann, 2023); 而根据理论端元模型, 橄榄石蛇纹石化的理论氢气产率约为 227mmol/kg (Liu *et al.*, 2023); Wang *et al.* (2026) 指出, 西拉木伦蛇绿岩带和中国东北其他俯冲带上盘型蛇绿岩具有较高的产氢潜力, 其氢气产率可达 340 ~ 400mmol/kg。尽管本研究估算的氢气产率低于上述数值, 但这并不否定弧前地幔楔橄榄岩具备生成氢气的潜力。科马提岩形成于高温环境, 其蛇纹石化伴随大量磁铁矿的生成 (Tamblyn and Hermann, 2023), 因而具有更高的氢气产率。本研究基于弧前背景下的实际岩石样品, 所获得的结果低于理论模型或特定岩性条件下的极值, 更符合该地质环境的实际情况。另一方面, 本研究涉及的样品蛇纹石化程度较低, 磁铁矿含量较低, 这在一定程度上限制了氢气的生成潜力。然而, 蛇纹石化是一个持续性的地质过程, 尤其在后期阶段仍可能进一步生成氢气 (Marcaillou *et al.*, 2011)。另外, 本研究建立的铁氧化与蛇纹石化程度之间的关系模型, 主要基于对 中低温条件下形成的利/纤蛇纹石的分析。在将其应用于深部高温叶蛇纹石化时需谨慎评估。因为高温热力学条件会促使磁铁矿更早、更大量地结晶, 导致 Fe^{3+} 优先进入磁铁矿晶格, 而非像中低温过程那样在蛇纹石矿物中也有显著赋存 (Marcaillou *et al.*, 2011; Klein *et al.*, 2014; 张龙等, 2025)。这种 Fe^{3+} 分配行为的差异可能导致直接应用本模型时产生潜在偏差。因此, 未来需要进一步对高温叶蛇纹石化铁 的氧化和蛇纹石化程度及氢气产率之间的关系开展深入研究。总之, 本研究为冷俯冲系统弧前背景下的氢气产率提供了一个相对保守但具有地质意义的参考范围, 进一步强调在评估全球蛇纹石化氢通量时, 必须充分考虑构造背景与岩石类型对反应过程的控制作用。

3.5 马利亚纳弧前地幔楔蛇纹石化程度

在获得氢气产率估算结果的基础上, 进一步约束区域蛇纹石化程度, 是评估氢气总产量的关键。根据 Tibi *et al.* (2008) 基于远震 P-S 转换波的研究, 马利亚纳弧前地幔楔存在广泛蛇纹石化。在该区域观测到一厚度约 10 ~ 25km 的低速带 (LVZ), 其上界埋深约为 40 ~ 55km, 被解释为蛇纹石化地幔的分布区。该低速带中 S 波速度低至约 3.6km/s, 指示蛇纹石化程度约为 30% ~ 50%。结合前人地震剖面数据, 本研究设定弧前地幔楔蛇纹石化深度范围为 50 ~ 80km, 俯冲板片倾角为 45°, 海沟-岛弧系统横向延伸 2550km (图 8; Oakley *et al.*, 2008; Fryer, 2012)。在蛇纹石化程度为 30% ~ 50%、蛇纹岩密度取 2.57g/cm³ 的条件下, 经初步理论估算, 马利亚纳弧前区域蛇纹岩的总质量约为 1.77 × 10¹⁸ ~ 2.95 × 10¹⁸kg。

3.6 马利亚纳弧前蛇纹岩的氢气产量

基于上述蛇纹岩总质量与氢气产率的估算结果, 可进一步计算马利亚纳弧前地区的氢气总生成量。根据理论模型估算, 且假设发生蛇纹石化的岩石都有效地产生了氢气, 马利亚纳弧前地区的氢气总生成量约为 4.55 × 10¹² ~ 12.86 × 10¹²t。该结果表明该区域具备形成大规模天然氢气资源的巨大潜力。

需要指出的是, 弧前地幔楔浅部蛇纹石化作用生成的氢气, 因密度极低而直接在浅部富集并得以保存。然而, 部分发生蛇纹石化的母岩在后期俯冲过程中, 可能因俯冲侵蚀作用被拖曳至地幔深处 (Tatsumi, 1986; Deschamps *et al.*, 2013)。由于氢气在生成后即与母岩分离并滞留于浅部, 并

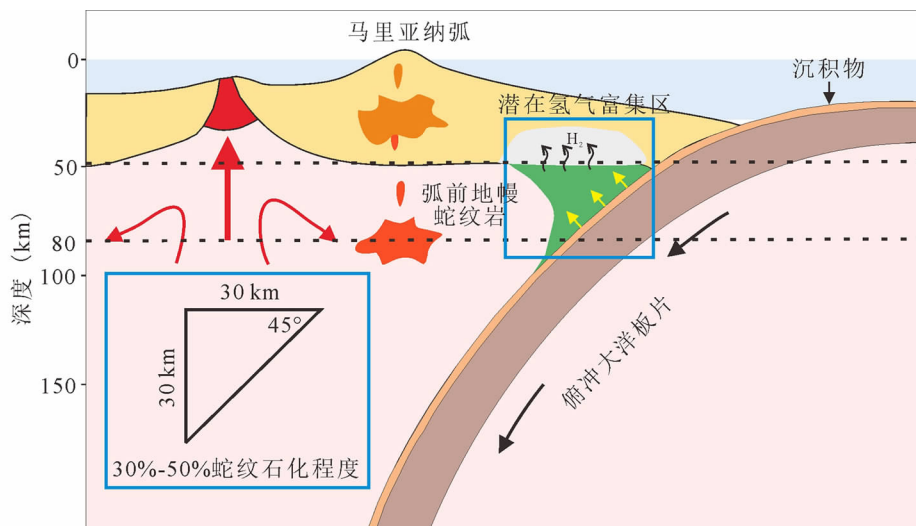


图8 马里亚纳俯冲带弧前地幔楔蛇纹岩空间分布示意图

Fig. 8 Schematic diagram of serpentinized mantle wedge distribution in the forearc of the Mariana subduction zone

未随母岩一同迁移,因此,若仅根据当前弧前地幔楔中残留的蛇纹岩体积计算氢气产量,可能会严重低估实际生成的氢气总量。这是因为被俯冲侵蚀的蛇纹岩所生成的氢气未被纳入计算,而浅部蛇纹岩的储氢能力可能远超预期。基于上述原因,实际产氢量可能远高于现有估算。后续工作需结合俯冲侵蚀速率、蛇纹岩再循环率及浅部储氢效率等动态因素,开展更精确的评估,例如采用数值模拟方法(Liu *et al.*, 2023)对蛇纹石化过程中的氢气通量进行计算。当然,理论产氢量与实际成藏潜力不能等同,本文从氢源角度评估了马里亚纳弧前地幔楔蛇纹石化的理论产氢量,而从氢汇角度来说,早期氢气因构造活动逸散、深部微生物消耗、与矿物的化学反应以及进一步向甲烷的转化等因素均会影响实际成藏潜力(Ellis and Gelman, 2024)。评估氢源潜力是将天然氢转化为一种潜在战略资源的第一步,而氢汇过程是评估一个地区是否具备形成具有经济价值的天然氢气藏的关键。一个可供开采的氢气藏,本质上需要满足一个动态条件,即氢源的生成速率 > 氢汇的消耗速率,并且存在有效的地质圈闭来聚集和保存氢气(Ellis and Gelman, 2024; 孟庆强等, 2024; 侯佳凯等, 2025; Wang *et al.*, 2026)。关于氢气的保存是一个很关键的问题,直接关系到自然界中是否存在天然氢气藏,以及氢气藏储量的多少,是未来需要深化的核心方向。为进一步评估其资源前景,仍需开展深入的构造演化分析、储层特征刻画及盖层封闭性研究。

4 结论与展望

本研究构建了多技术融合的氢气产量评估方法。通过全岩 Fe^{3+} 差值法与矿物 Fe^{3+} 求和法双重路径,估算蛇纹石化过程中 Fe^{3+} 的净增量,进而计算单位质量氢气产率。在此

基础上,结合地震波速异常约束的区域蛇纹石化程度与体积,定量评估马里亚纳弧前地幔楔的氢气资源潜力。结果表明,两种方法获得的 Fe^{3+} 增量相互吻合(1.35% ~ 4.41% Fe_2O_3),对应氢气产率亦具有较好的一致性,分别为 128.64 mmol/kg(矿物法)和 218.04 mmol/kg(全岩法)。

基于上述单位质量产氢量数据,结合地震数据约束的 30% ~ 50% 区域蛇纹石化程度及密度-磁化率法计算的区域蚀变体积,我们发现,马里亚纳弧前地幔楔区域的蛇纹岩具有巨大的产氢潜力,理论总产量高达 $4.55 \times 10^{12} \sim 12.86 \times 10^{12} \text{t}$ 。若考虑部分蛇纹石化母岩因俯冲侵蚀被拖曳至地幔深部,而氢气在生成后即滞留于浅部未随母岩迁移,实际资源量可能显著高于上述估算。需要指出的是,上述理论产氢量仅代表潜在的氢气生成总量,并不等同于可开采的氢气藏规模。氢气能否有效成藏,除了需要具备有利的圈闭条件、盖层封闭性和足够的保存时间外,还取决于氢源生成速率与氢汇消耗速率之间的动态平衡(Ellis and Gelman, 2024)。目前对这些过程的认识仍十分有限,相关不确定性亟待进一步研究。

本研究不仅为全球俯冲带氢气资源评估提供了方法学范式,揭示了马里亚纳弧前地幔楔等俯冲带地区作为战略氢源储备区的潜力,同时该方法可推广至全球其他蛇纹石化活跃区,为能源转型提供新的地质解决方案。

致谢 感谢两位审稿专家提出的宝贵修改意见。本研究的样品由大洋钻探计划(ODP)第 195 航次在 1200 号站位(1200A 钻孔)采集,感谢日本高知岩芯中心提供样品。

References

Albers E, Kahl WA, Beyer L and Bach W. 2020. Variant across-forearc

- compositions of slab-fluids recorded by serpentinites: Implications on the mobilization of FMEs from an active subduction zone (Mariana forearc). *Lithos*, 364-365: 105525
- Alt JC and Shanks III WC. 2006. Stable isotope compositions of serpentinite seamounts in the Mariana forearc: Serpentinization processes, fluid sources and sulfur metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 242(3-4): 272-285
- Andreani M, Muñoz M, Marcaillou C and Delacour A. 2013. μ XANES study of iron redox state in serpentinite during oceanic serpentinization. *Lithos*, 178: 70-83
- Angino EE, Coveney RMJ, Goebel ED, Zeller EJ and Dreschhoff G. 1984. Hydrogen and nitrogen-origin, distribution, and abundance, a follow-up. *Oil & Gas Journal*, 82(49): 142-146
- Bach W, Paulick H, Garrido CJ, Ildefonse B, Meurer WP and Humphris SE. 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: Petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophysical Research Letters*, 33(13): L13306
- Ballentine CJ, Karolytė R, Cheng AR, Lollar BS, Gluyas JG and Daly MC. 2025. Natural hydrogen resource accumulation in the continental crust. *Nature Reviews Earth & Environment*, 6(5): 342-356
- Barklage M, Wiens DA, Conder JA, Pozgay S, Shiobara H and Sugioka H. 2015. P and S velocity tomography of the Mariana subduction system from a combined land-sea seismic deployment. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(3): 681-704
- Berndt ME, Allen DE and Seyfried Jr WE. 1996. Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500bar. *Geology*, 24(4): 351-354
- Canil D, O'Neill HSC, Pearson DG, Rudnick RL, McDonough WF and Carswell DA. 1994. Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states. *Earth and Planetary Science Letters*, 123(1-3): 205-220
- Cui CY. 2022. Petrology and geochemistry of breccia serpentinite from south Chamorro serpentinite mud volcano in Mariana forearc. Master Degree Thesis. Shanghai: Shanghai Ocean University (in Chinese with English abstract)
- D'Antonio M and Kristensen MB. 2004. Serpentine and brucite of ultramafic clasts from the south Chamorro Seamount (ocean drilling program leg 195, site 1200): Inferences for the serpentinization of the Mariana forearc mantle. *Mineralogical Magazine*, 68(6): 887-904
- de Melo Portella Y, Conceição RV, Siqueira TA, Gomes LB and Iglesias RS. 2024. Experimental evidence of pressure effects on spinel dissolution and peridotite serpentinization kinetics under shallow hydrothermal conditions. *Geoscience Frontiers*, 15(2): 101763
- Deer WA, Howie RA and Zussman J. 2013. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. McLean: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland
- Deschamps F, Godard M, Guillot S and Hattori K. 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos*, 178: 96-127
- Ellis GS and Gelman SE. 2024. Model predictions of global geologic hydrogen resources. *Science Advances*, 10(50): eado0955
- Ely TD, Leong JM, Canovas PA and Shock EL. 2023. Huge variation in H₂ generation during seawater alteration of ultramafic rocks. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 24(3): e2022GC010658
- Epelle EI, Obande W, Udourioh GA, Afolabi IC, Desongu KS, Orivri U, Gunes B and Okolie JA. 2022. Perspectives and prospects of underground hydrogen storage and natural hydrogen. *Sustainable Energy & Fuels*, 6(14): 3324-3343
- Etiopie G and Orbán A. 2025. Surface gas geochemical exploration for natural hydrogen: Uncertainties and holistic interpretation. In: Rezaee R and Evans BJ (eds.). *Natural Hydrogen Systems: Properties, Occurrences, Generation Mechanisms, Exploration, Storage and Transportation*. Berlin: De Gruyter, 347-366
- Evans BW. 2004. The serpentinite multisystem revisited: Chrysotile is metastable. *International Geology Review*, 46(6): 479-506
- Evans BW, Hattori K and Baronnet A. 2013. Serpentinite: What, why, where? *Elements*, 9(2): 99-106
- Fang DR, Pei QM, Wang HH, Zhang W, Zhao R and Li SL. 2024. Genesis of natural hydrogen and progress in global hydrogen resource exploration. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 51(6): 989-1007, 1021 (in Chinese with English abstract)
- Fryer P. 1992. A synthesis of Leg 125 drilling of serpentine seamounts on the Mariana and Izu-Bonin forearcs. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 125: 593-614
- Fryer P. 2012. Serpentinite mud volcanism: Observations, processes, and implications. *Annual Review of Marine Science*, 4: 345-373
- Fryer P, Wheat CG, Williams T, Albers E, Bekins B, Debret BPR, Deng J, Dong Y, Eickenbusch P, Frery EA, Ichiyama Y, Johnson K, Johnston RM, Kevorkian RT, Kurz W, Magalhaes V, Mantovanelli SS, Menapace W, Menzies CD, Michibayashi K, Moyer CL, Mullane KK, Park JW, Price RE, Ryan JG, Shervais JW, Sissmann OJ, Suzuki S, Takai K, Walter B and Zhang R. 2018. Expedition 366 summary. In Fryer P, Wheat CG, Williams T and the Expedition 366 Scientists (eds.). *Mariana Convergent Margin and South Chamorro Seamount*. College Station: International Ocean Discovery Program
- Gao JF. 1983. Crystal structure and magnetic origin of magnetite. *Teaching Reference of Middle School Chemistry*, (4): 7-9 (in Chinese)
- Geilert S, Albers E, Frick DA, Hansen CT and Von Blanckenburg F. 2021. Systematic changes in serpentine Si isotope signatures across the Mariana forearc: A new proxy for slab dehydration processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 575: 117193
- Greenberger RN, Mustard JF, Cloutis EA, Pratt LM, Sauer PE, Mann P, Turner K, Dyar MD and Bish DL. 2015. Serpentinization, iron oxidation, and aqueous conditions in an ophiolite: Implications for hydrogen production and habitability on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 416: 21-34
- Hacker BR, Abers GA and Peacock SM. 2003. Subduction factory 1. Theoretical mineralogy, densities, seismic wave speeds, and H₂O contents. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B1): 2029
- Han SB, Wang J, Huang J and Wang CS. 2025. Current status and future trends of global research on natural hydrogen. *Oil & Gas Geology*, 46(3): 790-808 (in Chinese with English abstract)
- Hand E. 2023. Hidden hydrogen: Does earth hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel? *Science*, 379(6633): 630-636
- Hou JK, Zhu GY, Zhu ZG, Wang RL, Zhang ZY, Ai YF and Li MQ. 2025. The genetic mechanism, distribution characteristics and enrichment mechanism of natural hydrogen in high hydrogen gas reservoir. *Natural Gas Geoscience*, 36(11): 2123-2142 (in Chinese with English abstract)
- Huang RF, Sun WD, Ding X, Liu JQ and Zhan WH. 2015. Formation of hydrogen gas and alkane during peridotite serpentinization. *Acta Petrologica Sinica*, 31(7): 1901-1907 (in Chinese with English abstract)
- Huang RF, Sun WD, Song MS and Ding X. 2019. Influence of pH on molecular hydrogen (H₂) generation and reaction rates during serpentinization of peridotite and olivine. *Minerals*, 9(11): 661
- Huang RF, Ding X, Sun WD and Shang XQ. 2021. Contrasted effect of spinel and pyroxene on molecular hydrogen (H₂) production during serpentinization of olivine. *Minerals*, 11(8): 794
- Huang RF, Shang XQ, Zhao YS, Sun WD and Liu X. 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
- Huang RF, Sun WD, Ding X, Zhao YS, Li YB and Shang XQ. 2024. The influence of silica on reaction rates and molecular hydrogen (H₂) generation during olivine hydrothermal alteration. *Science China (Earth Sciences)*, 67(1): 222-233
- Hyndman RD and Peacock SM. 2003. Serpentinization of the forearc mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 212(3-4): 417-432
- Jiang ZX, Li SZ, Suo YH and Wu LX. 2024. Prospects for submarine hydrogen exploration and extraction technologies. *Earth Science*

- Frontiers, 31(4): 183-190 (in Chinese with English abstract)
- Klein F, Bach W, Jöns N, McCollom T, Moskowitz B and Berquó T. 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
- Klein F, Bach W, Humphris SE, Kahl WA, Jöns N, Moskowitz B and Berquó TS. 2014. Magnetite in seafloor serpentinite: Some like it hot. *Geology*, 42(2): 135-138
- Lefevre N, Truche L, Donzé FV, Gal F, Tremosa J, Fakoury RA, Calassou S and Gaucher EC. 2022. Natural hydrogen migration along thrust faults in foothill basins: The north Pyrenean frontal thrust case study. *Applied Geochemistry*, 145: 105396
- Li SZ, Suo YH, Jiang ZX and Wu LX. 2024. Hydrogen tectonics and oceanfloor hydrogen systems. *Chinese Science Bulletin*, 69(32): 4696-4703 (in Chinese with English abstract)
- Li SZ and Wu LX. 2026. Submarine Natural Hydrogen. Qingdao: Ocean University of China Press (in Chinese with English abstract)
- Li XH, Ishizuka O, Stern RJ, Li SZ, Lai ZQ, Somerville I, Suo YH, Chen L and Yu HX. 2024. A HIMU-like component in Mariana Convergent Margin magma sources during initial arc rifting revealed by melt inclusion. *Nature Communications*, 15(1): 4088
- Liu QY, Wu XQ, Meng QQ, Zhu D, Huang XW, Zhu DY, Li PP and Jin ZJ. 2024. Natural hydrogen: A potential carbon-free energy source. *Chinese Science Bulletin*, 69(17): 2344-2350 (in Chinese with English abstract)
- Liu T, Hu YQ, Liu CZ, Zhang C, Fei CH and Wu FY. 2026. The Earth's mantle fuels our future by hosting and emanating natural hydrogen. *Science Bulletin*, <https://doi.org/10.1016/j.scib.2026.01.026>
- Liu ZL, Perez-Gussinye M, García-Pintado J, Mezri L and Bach W. 2023. Mantle serpentinization and associated hydrogen flux at north Atlantic magma-poor rifted margins. *Geology*, 51(3): 284-289
- Lollar BS, Onstott TC, Lacroix-Couloume G and Ballentine CJ. 2014. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516(7531): 379-382
- Malvoisin B. 2015. Mass transfer in the oceanic lithosphere: Serpentinization is not isochemical. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 75-85
- Marcaillou C, Muñoz M, Vidal O, Parra T and Harfouche M. 2011. Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters*, 303(3-4): 281-290
- Martin B and Fyfe WS. 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology*, 6: 185-202
- Mayhew LE, Ellison ET, McCollom TM, Trainor TP and Templeton AS. 2013. Hydrogen generation from low-temperature water-rock reactions. *Nature Geoscience*, 6(6): 478-484
- McCollom TM and Bach W. 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3): 856-875
- McCollom TM, Klein F, Robbins M, Moskowitz B, Berquó TS, Jöns N, Bach W and Templeton A. 2016. Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 181: 175-200
- McCollom TM, Klein F, Moskowitz B, Berquó TS, Bach W and Templeton AS. 2020a. Hydrogen generation and iron partitioning during experimental serpentinization of an olivine-pyroxene mixture. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 282: 55-75
- McCollom TM, Klein F, Solheid P and Moskowitz B. 2020b. 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
- McGuire AV, Dyar MD and Ward KA. 1989. Neglected Fe³⁺/Fe²⁺ ratios: A study of Fe³⁺ content of megacrysts from alkali basalts. *Geology*, 17(8): 687-690
- Meng QQ, Jin ZJ, Sun DS, Liu QY, Zhu DY, Liu JY, Huang XW and Wang L. 2021. Geological background and exploration prospects for the occurrence of high-content hydrogen. *Petroleum Geology and Experiment*, 43(2): 208-216 (in Chinese with English abstract)
- Meng QQ, Jin ZJ, Liu QY, Sun DS, Sun JF, Zhu DY, Huang XW, Zhou Y, Li Q, Wei YB, Su YT, Wang L, Li PP, Liu RC and Liu JY. 2024. Current status, advances, and prospects of research on natural hydrogen. *Oil & Gas Geology*, 45(5): 1483-1501 (in Chinese with English abstract)
- Miller DJ and Christensen NI. 1997. Seismic velocities of lower crustal and upper mantle rocks from the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge, south of the Kane transform zone(MARK). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 153: 437-454
- O'Hanley DS and Dyar MD. 1993. The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *American Mineralogist*, 78(3-4): 391-404
- Oakley AJ, Taylor B and Moore GF. 2008. Pacific Plate subduction beneath the central Mariana and Izu-Bonin fore arcs: New insights from an old margin. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(6): Q06003
- Oyanagi R, Okamoto A and Tsuchiya N. 2020. Silica controls on hydration kinetics during serpentinization of olivine: Insights from hydrothermal experiments and a reactive transport model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 21-42
- Peacock SM and Bostock MG. 2025. Serpentinization of the forearc mantle wedge in subduction zones: Revisiting Roy D. Hyndman's seminal contributions 25 years later. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 62(4): 758-771
- Prinzhofer A, Tahara Cissé CS and Diallo AB. 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(42): 19315-19326
- Qin Z, Tao HF, Kang R, Duan K, Ma DZ and Fan QH. 2025. Origin of natural hydrogen and geological characteristics of hydrogen-rich natural gas reservoirs in China. *Natural Gas Geoscience*, 36(11): 2107-2122 (in Chinese with English abstract)
- Rezaee R. 2021. Assessment of natural hydrogen systems in western Australia. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(66): 33068-33077
- Rinaudo C, Gastaldi D and Belluso E. 2003. Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy. *The Canadian Mineralogist*, 41(4): 883-890
- Salisbury MH, Shinohara M, Richter C. 2002. Leg 195 summary. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 195: 1-63
- Savov IP, Ryan JG, D'Antonio M and Fryer P. 2007. Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana fore arc. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 112(B9): B09205
- Schwartz S, Guillot S, Reynard B, Lafay R, Debret B, Nicollet C, Lanari P and Auzende AL. 2013. Pressure-temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos*, 178: 197-210
- Seyfried Jr WE, Foustoukos DI and Fu Q. 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15): 3872-3886
- Shen TT, Zhang LF and Chen J. 2016. Metamorphism of subduction zone serpentinite. *Acta Petrologica Sinica*, 32(4): 1206-1218 (in Chinese with English abstract)
- Sleep NH, Meibom A, Fridriksson T, Coleman RG and Bird DK. 2004. H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(35): 12818-12823
- Smith NJP. 2002. It's time for explorationists to take hydrogen more seriously. *First Break*, 20(4): 246-253
- Song H, Ou XW, Han B, Deng HY, Zhang WC, Tian C, Cai CF, Lu AH, Lin Z and Chai LY. 2021. An overlooked natural hydrogen

- evolution pathway: Ni^{2+} boosting H_2O reduction by $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oxidation during low-temperature serpentinization. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(45): 24054-24058
- Suo YH, Jiang ZX, Li SZ and Wu LX. 2024. Ocean-floor hydrogen accumulation model and global distribution. *Earth Science Frontiers*, 31(4): 175-182 (in Chinese with English abstract)
- Syverson DD, Tutolo BM, Borrok DM and Seyfried Jr WE. 2017. Serpentinization of olivine at 300°C and 500bars; An experimental study examining the role of silica on the reaction path and oxidation state of iron. *Chemical Geology*, 475: 122-134
- Tamblyn R and Hermann J. 2023. Geological evidence for high H_2 production from komatiites in the Archaean. *Nature Geoscience*, 16(12): 1194-1199
- Tatsumi Y. 1986. Formation of the volcanic front in subduction zones. *Geophysical Research Letters*, 13(8): 717-720
- Tibi R, Wiens DA and Yuan XH. 2008. Seismic evidence for widespread serpentinized forearc mantle along the Mariana convergence margin. *Geophysical Research Letters*, 35(13): L13303
- Truche L, Donzé FV, Goskolli E, Muceku B, Loisy C, Monnin C, Dutoit H and Cerepi A. 2024. A deep reservoir for hydrogen drives intense degassing in the Bulqizë ophiolite. *Science*, 383(6683): 618-621
- Vacquand C, Deville E, Beaumont V, Guyot F, Sissmann O, Pillot D, Arcilla C and Prinzhofer A. 2018. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H_2 - CH_4 - N_2 gas mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 223: 437-461
- Vinsot A, Appelo CAJ, Lundy M, Wechner S, Lettry Y, Lerouge C, Fernández AM, Labat M, Tournassat C, De Canniere P, Schwyn B, McKelvie J, Dewonck S, Bossart P and Delay J. 2014. In situ diffusion test of hydrogen gas in the Opalinus Clay. In: Norris S, Bruno J, Cathelineau M, Delage P, Fairhurst C, Gaucher EC, Höhn EH, Kalinichev A, Lalieux P and Sellin P (eds.). *Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*. Geological Society, London, Special Publications, 400(1): 563-578
- Wang L, Jin ZJ, Lü ZY and Su YT. 2024. Research progress in underground hydrogen storage. *Earth Science*, 49(6): 2044-2057 (in Chinese with English abstract)
- Wang XM, Zeng ZG, Ouyang HG, Yin XB, Wang XY, Chen S, Zhang GL and Wu L. 2010. Review of progress in serpentinization research of oceanic peridotites. *Advances in Earth Science*, 25(6): 605-616 (in Chinese with English abstract)
- Wang XM, Yu ZC, Sun PC, Zhang ZM, He K, Zhang SC and Jin ZJ. 2026. Serpentinization-mediated H_2 -generation and its genesis link to supra-subduction zone ophiolites. *Earth-Science Reviews*, 273: 105369
- Woodland AB, Kornprobst J and Tabit A. 2006. Ferric iron in orogenic lherzolite massifs and controls of oxygen fugacity in the upper mantle. *Lithos*, 89(1-2): 222-241
- Worman SL. 2015. Global rates of free hydrogen (H_2) production by serpentinization and other abiogenic processes within young ocean crust. Ph. D. Dissertation. Durham: Duke University
- Wu K, Yuan HL, Lü N and Zhang LP. 2020. The behavior of fluid mobile elements during serpentinization and dehydration of serpentinites in subduction zones. *Acta Petrologica Sinica*, 36(1): 141-153 (in Chinese with English abstract)
- Yang ZT. 1983. A method for calculating Fe_2O_3 content from total iron in mineral electron probe microanalysis. *Northwestern Geology*, (2): 49-54 (in Chinese)
- Yin L, Li B, Qi W, Sun D, Yue XF and Ma H. 2024. Origins and accumulation characteristics of large-scale generation of natural hydrogen. *Lithologic Reservoirs*, 36(6): 1-11 (in Chinese with English abstract)
- Yu ZQ, Liu HC, Zhu GY, Chen WY and Gui LL. 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)
- Zgonnik V, Beaumont V, Larin N, Pillot D and Deville E. 2019. Diffused flow of molecular hydrogen through the western Hajar mountains, northern Oman. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(3): 71
- Zgonnik V. 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews*, 203: 103140
- Zhang L, Liu ZH, Cao YL and Wang Q. 2025. Serpentinization and related generation of hydrogen and methane. *Acta Petrologica Sinica*, 41(12): 4149-4163 (in Chinese with English abstract)
- Zhang YZ, Jiang ZX, Li SZ, Wang YH and Yu L. 2022. The process of oceanic peridotite serpentinization: From seafloor hydration to subduction dehydration. *Acta Petrologica Sinica*, 38(4): 1063-1080 (in Chinese with English abstract)
- Zhong ZQ, Zhou W, Zhang W, Tao HF and Fu MY. 2024. Formation mechanisms of inorganic-genetic natural hydrogen and resource potential analysis in China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 51(6): 942-952, 965 (in Chinese with English abstract)
- Zhou K, Chen YX, Ma HZ, Zheng YF and Xia XP. 2020. Geochemistry of high-pressure to ultrahigh-pressure granitic melts produced by decompressional melting of deeply subducted continental crust in the Sulu orogen, east-central China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 288: 214-247
- Zwaan F, Brune S, Glerum AC, Vasey DA, Naliboff JB, Manatschal G and Gaucher EC. 2025. Rift-inversion orogens are potential hot spots for natural H_2 generation. *Science Advances*, 11(8): eadr3418

附中文参考文献

- 崔彩英. 2022. 马里亚纳弧前南 Chamorro 蛇纹岩泥火山的角砾蛇纹岩岩石学及地球化学研究. 硕士学位论文. 上海: 上海海洋大学
- 房大任, 裴秋明, 王海华, 张炜, 赵睿, 李姝乐. 2024. 天然氢气成因与全球氢资源勘探进展. 成都理工大学学报(自然科学版), 51(6): 989-1007, 1021
- 高俊峰. 1983. 磁铁矿的晶体结构及磁性来源. 中学化学教学参考, (4): 7-9
- 韩双彪, 王缙, 黄劼, 王成善. 2025. 全球天然氢气研究现状与发展趋势. 石油与天然气地质, 46(3): 790-808
- 侯佳凯, 朱光有, 朱紫光, 王瑞林, 张志遥, 艾依飞, 历梦琪. 2025. 高含氢天然气藏中天然氢气的成因机制、分布特征及富集机理. 天然气地球科学, 36(11): 2123-2142
- 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 刘吉强, 詹文欢. 2015. 橄榄岩蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成. 岩石学报, 31(7): 1901-1907
- 姜兆霞, 李三忠, 索艳慧, 吴立新. 2024. 海底氢能探测与开采技术展望. 地学前缘, 31(4): 183-190
- 李三忠, 索艳慧, 姜兆霞, 吴立新. 2024. 氢构造与海底氢能系统. 科学通报, 69(32): 4696-4703
- 李三忠, 吴立新. 2026. 海底氢能. 青岛: 中国海洋大学出版社
- 刘全有, 吴小奇, 孟庆强, 朱地, 黄晓伟, 朱东亚, 李朋朋, 金之钧. 2024. 天然氢气: 一种潜在的零碳能源. 科学通报, 69(17): 2344-2350
- 孟庆强, 金之钧, 孙冬胜, 刘全有, 朱东亚, 刘佳宜, 黄晓伟, 王璐. 2021. 高含量氢气赋存的地质背景及勘探前景. 石油实验地质, 43(2): 208-216
- 孟庆强, 金之钧, 刘全有, 孙冬胜, 孙建芳, 朱东亚, 黄晓伟, 周袁, 李强, 魏永波, 苏宇通, 王璐, 李朋朋, 刘润超, 刘佳宜. 2024. 天然氢气研究的现状、进展及展望. 石油与天然气地质, 45(5): 1483-1501
- 秦臻, 陶辉飞, 康锐, 段堃, 马东正, 范桥辉. 2025. 天然氢成因类型及

中国富氢天然气藏氢气特征. 天然气地球科学,36(11):2107-2122

申婷婷,张立飞,陈晶. 2016. 俯冲带蛇纹岩的变质过程. 岩石学报, 32(4):1206-1218

索艳慧,姜兆霞,李三忠,吴立新. 2024. 海底氢气成藏模式与全球分布. 地学前缘,31(4):175-182

汪小妹,曾志刚,欧阳荷根,殷学博,王晓媛,陈帅,张国良,武力. 2010. 大洋橄榄岩的蛇纹石化研究进展评述. 地球科学进展,25(6):605-616

王璐,金之钧,吕泽宇,苏宇通. 2024. 地下储氢研究进展及展望. 地球科学,49(6):2044-2057

吴凯,袁洪林,吕楠,张丽鹏. 2020. 蛇纹石化和俯冲带蛇纹岩变质脱水过程中流体活动性元素的行为. 岩石学报,36(1):141-153

杨钟堂. 1983. 从矿物电子探针分析的铁含量中剔算三氧化二铁的一种方法. 西北地质,(2):49-54

尹路,李博,齐雯,孙东,乐幸福,马慧. 2024. 天然氢气规模生成的成因类型与成藏特点. 岩性油气藏,36(6):1-11

于志琪,刘汇川,朱光有,陈玮岩,桂丽黎. 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

张龙,刘子涵,曹宜陵,王强. 2025. 蛇纹石化与相关氢气和甲烷的形成. 岩石学报,41(12):4149-4163

章钰桢,姜兆霞,李三忠,王誉桦,于雷. 2022. 大洋橄榄岩的蛇纹石化过程:从海底水化到俯冲脱水. 岩石学报,38(4):1063-1080

钟治奇,周文,章威,陶辉飞,伏美燕. 2024. 无机成因天然氢气的形成机理与中国天然氢气资源潜力分析. 成都理工大学学报(自然科学版),51(6):942-952,965