

引文: 于志琪, 刘汇川, 朱光有, 等. 基于蛇纹石化生氢影响因素的制氢方式新思考[J]. 天然气工业, 2023, 43(8): 156-169.

YU Zhiqi, LIU Huichuan, ZHU Guangyou, et al. New thoughts on hydrogen production method based on the influencing factors of hydrogen generation in serpentinization reaction[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(8): 156-169.

基于蛇纹石化生氢影响因素的制氢方式新思考

于志琪¹ 刘汇川¹ 朱光有² 陈玮岩² 桂丽黎²

1. 中国石油大学(北京)地球科学学院 2. 中国石油勘探开发研究院

摘要: 基性—超基性岩的蛇纹石化反应是自然界生成氢气的重要方式之一, 一直以来其生氢机制、生氢速率的影响因素以及能否利用该反应进行规模化工业制氢等问题尚不明确。为此, 在调研大量国内外文献的基础上, 探讨了该反应的生氢机制和影响因素, 评估了利用该反应进行工业制氢的潜力, 并提出了原位和非原位2种制备氢气方案。研究结果表明: ①蛇纹石化生氢过程主要受控于温度, 在300 °C时可达到生氢高峰, 且越接近最佳生氢温度, 水岩比的影响作用越强; ②岩石类型对生氢的影响取决于矿物组成, 辉石和尖晶石释放的Al对蛇纹石化氢气的产率有促进作用, 而尖晶石中的Cr和Ni也是提高氢气产率的重要因素, 尤其Ni²⁺是低温蛇纹石化反应高效产氢的关键因素; ③低盐度的流体更有利于产氢, 在一定条件下酸性和碱性环境均可以提高生氢速率; ④高SiO₂含量则不利于氢气的产出。结论认为: ①与传统制氢方式相比, 蛇纹石化反应生氢具有低成本、低碳环保、原料来源广的优势, 并可以结合碳封存过程推动能源向“碳中和”过渡; ②基于蛇纹石化生氢机理来发展新型工业制氢前景广阔, 潜力巨大, 为缓解我国当前工业制氢压力提供了新的发展方向和思路。

关键词: 氢能; 蛇纹石化; 水岩反应; 橄榄石; 斜方辉石; 温度; 碱性; 工业制氢

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2023.08.015

New thoughts on hydrogen production method based on the influencing factors of hydrogen generation in serpentinization reaction

YU Zhiqi¹, LIU Huichuan¹, ZHU Guangyou², CHEN Weiyang², GUI Lili²

(1. College of Geosciences, China University of Petroleum - Beijing, Beijing 102249, China; 2. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China)

Natural Gas Industry, Vol.43, No.8, p.156-169, 8/25/2023. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: Serpentinization of basic-ultrabasic rocks is one of the most important processes of hydrogen generation in nature. However, the factors influencing its hydrogen generation mechanism and rate and the application feasibility of serpentinization for large-scale industrial hydrogen production remain unclear. On the basis of literature review, this paper discusses the mechanism and influencing factors of hydrogen generation by serpentinization, evaluates the potential of serpentinization for industrial hydrogen production, and proposes two hydrogen production schemes (in situ and non-in situ). The results are obtained in four aspects. First, the hydrogen generation process of serpentinization is mainly sensitive to temperature. The hydrogen generation peaks at 300 °C. The closer to the optimal temperature, the greater the influence of water-rock ratio on hydrogen generation. Second, the effect of rock type on hydrogen production depends on mineral composition. Al in pyroxene and spinel promotes the hydrogen yield in serpentinization, while Cr and Ni in spinel are key factors to improve the hydrogen yield. In particular, Ni²⁺ is essential to the efficient hydrogen production in the low-temperature serpentinization reaction. Third, low-salinity fluid environment and acidic or alkaline environment under certain conditions are more conducive to hydrogen generation. Fourth, the high content of SiO₂ at low temperature is not conducive to hydrogen production. In conclusion, compared with traditional hydrogen production methods, serpentinization has the advantages of low cost, low carbon and wide source of raw materials. It also can be combined with carbon storage process to promote the transition of energy to carbon neutrality. Moreover, the new technique of industrial hydrogen production based on the hydrogen generation mechanism of serpentinization is promising and highly potential. It provides an additional option for industrial hydrogen production in China.

Key words: Hydrogen energy; Serpentinization; Water-rock reaction; Olivine; Orthopyroxene; Temperature; Alkalinity; Industrial hydrogen production

基金项目: 国家重点研发计划项目“富氢天然气成藏机制及氢资源分布预测技术”(编号: 2021YFA0719000)、中石油科技创新基金“磷酸盐矿物原位U-Pb测定含油气盆地油气成藏期次”(编号: 2021DQ02-0103)。

作者简介: 于志琪, 1996年生, 博士研究生; 主要从事构造地质学、岩石地球化学和小分子气体化学研究工作。地址: (102249)北京市昌平区府学路18号。ORCID: 0000-0001-8532-7077。E-mail: yuzhiqiwen@163.com

通信作者: 刘汇川, 1986年生, 副教授; 主要从事构造地质学、岩石地球化学和小分子气体化学方面的研究工作。地址: (102249)北京市昌平区府学路18号。E-mail: lhc@cup.edu.cn

0 引言

氢能作为一种绿色低碳的优质能源, 具有热值高和燃烧无污染的特点, 正逐步成为全球能源转型发展的重要载体之一。氢能工业生产领域也发挥着重要作用, 如加氢催化和加氢裂化是石油炼化产业的主要技术发展方向; 很多化工产品(如甲醇、烯烃、成品油、合成天然气等)生产加工过程中常使用氢气作为中间原料或保护气^[1-2]。氢能制造是氢能产业的基础, 困于生产成本、制氢工艺、氢气品质等问题, 目前工业上以工艺成熟、原料价格相对低廉的化石能源制氢为主, 但不可避免地出现高碳排放问题。基于目前“双碳”目标, 国家在统筹推进氢能“制、储、输、加、用”全链条发展的同时, 也重点强调了制氢的重要性, 并提出“重点发展可再生能源制氢, 严格控制化石能源制氢”。因此, 不管是从国家政策还是市场需求来看, 寻找操作更为简单、原料低廉易得、无污染的制氢方法对于填补能源需求缺口、减少不可再生资源消耗和碳排放、促进工业进步和提高人民生活水平等均具有重要的意义。

前人研究结果表明, 蛇纹石化反应是自然界中重要的氢气成因之一, 这个反应的本质是基性—超基性岩中的橄榄石或辉石在经历水热蚀变后形成各种蛇纹石的过程^[3-6]。蛇纹石化反应能够产生氢气, 关键点在于发生反应的硅酸盐矿物中必须含有二价铁。二价铁与水发生氧化还原反应, 使水中的氢变成游离氢进而产生氢气^[7]。当体系中有CO₂或者碳酸盐时, 氢气可与之通过费托反应形成甲烷、乙烷和丙烷等烷烃, 成为油气的前驱物^[8-9], 这是天然气非生物成因说中非常重要的理论之一。而一些自养微生物群落也可以从这些有机质中获取能量^[8-9], 因此, 研究蛇纹石化反应生氢甚至可以为理解早期生命起源提供帮助。虽然目前已经有不少蛇纹石化反应生氢的研究和报道, 但影响蛇纹石化生氢反应速率的因素及其影响机制和能否利用该反应进行规模化工业制氢等问题尚未完全解决。笔者在前人研究的基础上, 系统总结并探讨了蛇纹石化反应生氢机制以及制约生氢速率的因素, 认为利用超基性岩石蛇纹石化反应进行工业制氢有较大潜力, 希望通过该研究推动我国新型经济环保高效的制氢工艺发展, 助力“双碳”目标实现。

1 氢气成因类型

一般认为氢气因其密度小、质量轻及强还原性的特征难以大量赋存, 而近年来研究发现高含量氢气

(> 10%)^[10]在世界范围内广泛分布, 可按照赋存状态将其分为游离氢、溶解态氢和包裹体氢3种类型^[11]。如阿曼北部火山岩地区的氢气含量超过10%^[12], 美国Kansas气田的氢气含量高达40%^[10]等。目前对富氢气藏的研究还处于起步阶段, 全球仅西非马里的1口氢气井(氢气含量高达98%)已被工业开发^[13]。虽然这些高含量氢气的形成过程尚不完全清楚, 但研究发现它们往往分布于沉积盆地、构造活动地带、地热活动区和火山岩区等位置^[14]。不同地质背景赋存的氢气不仅在成因上存在差异, 而且氢气含量也有很大差异(图1)。

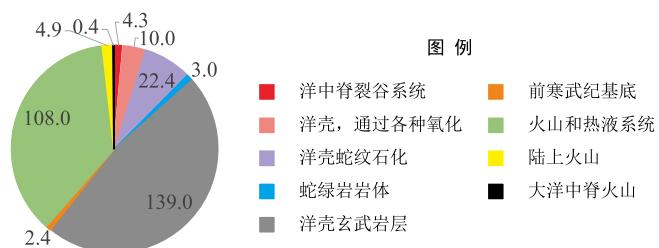


图1 自然界中天然氢的氢源年生成量 (10⁹ m³) 饼图

(资源来源: 本文参考文献[11,15])

事实上, 氢是一种非常活泼的元素, 除稀有气体元素外, 几乎所有的元素都能与氢生成化合物, 是水分子、多种矿物、生物、有机物和碳氢化合物中的主要元素。在特定条件下, 这些物质也可以通过氧化还原反应产生氢。氧化还原反应可以是无机的, 也可以由生物体驱动, 还可以通过温度或辐射的作用来转化^[16]。含氢化合物的多样性和广泛存在性, 以及这些化合物转化的各种机制, 导致氢气的成因和起源具有多解性。总体上, 自然界中氢气的成因可以分为有机成因和无机成因两大类。

有机成因包括生物作用和有机质热解, 其中生物作用主要靠微生物通过氢化酶作用和固氮酶作用产生氢气^[17-19]。氢化酶通过催化反应以极低的过电位将质子和电子转化为氢气^[20], 而固氮酶通过反应式(1)进行生物固氮。

制氢原理:



然而, 最新的研究表明, 固氮细菌产生的97%的氢在进入大气之前便通过微生物和土壤活动从土壤中去除^[21], 因此对氢气成藏的贡献不大。而有机质热解机制是在高一级成熟阶段, 通过原始有机质一系列缩聚等反应释放出大量氢自由基^[22], 氢自由基重新分配并发生反应而产生氢气^[23-24], 该过程多伴随烃类气体大量生成^[25]。

无机成因的种类复杂,根据氢气的成因特点,可将其成因分为以下3类。

1.1 地球脱气

地球在宇宙中开始形成凝聚时“吸收”了原始大气中的氢并保存在地幔和地壳中。地球内部含有大量深部流体,其主要元素组成包括C、H、O、N、S,还有一些碱性元素、稀有气体组分以及F、P、Cl等微量组分,是地球脱气的主要物质基础^[26-27]。其中氢是地幔的重要组成部分,且越向地球深部,检测到氢气的频率越高,浓度也越高^[11],如上地幔主要是烃类,到中下地幔和地核主要是H₂、H及氢化物^[28]。深部流体,尤其是来自深源地幔的气体组分温度高,活动性和挥发性较强,极易发生脱气。当来自地幔的挥发份通过深大断裂、洋中脊、火山活动和地震作用运移时,可以将携带的H₂排出地表^[29-32]。我国内蒙古商都盆地钻井液槽面采集的气样中H₂含量高达1.92%,研究显示其主要来自深部地幔并沿超壳断裂上侵^[30];美国加利福尼亚州San Andreas断层附近的H₂排放可能与大陆边缘破坏性地震构造活动有关^[31];全球范围内的地下火山每年释放的氢气量约4.96×10⁹ mol^[11,32]等。另外,氢同位素研究指示地幔可将其含有的H提供给地壳岩石^[11]。因此除深部流体的挥发份之外,幔源、壳源岩石也可能是氢气运移的重要载体^[33]。我国东营凹陷幔源火成岩流体包裹体中氢气含量介于7.5%~22.8%,经前人预测东营—惠民凹陷幔源火

成—岩浆活动理论上可输入氢气约44.1×10⁹ m³^[34]。

1.2 水岩反应

水岩反应是指在地质作用过程中水与岩石间物质成分的相互交换,在涉及氢气成因的讨论中,蛇纹石化反应是其中最常见的类型^[25]。

1.2.1 蛇纹石化反应

蛇纹石化反应一般发生在大洋中脊,高温热液流体循环为铁镁矿物蚀变创造了有利条件^[35]。另外,由于大量含水流体通过俯冲的洋壳和沉积物中的脱水反应向上释放,在漫长的地质过程中,来自俯冲板块的流体逐渐将整个弧前地幔楔蛇纹石化(图2)。因此,板块碰撞带和俯冲带及其周缘等位置也是蛇纹石化作用发育的重要场所^[6,35-36]。蛇纹石化作用有以下两种类型:①基性岩或者超基性岩发生水热蚀变反应,将含镁硅酸盐类岩石中的橄榄石和斜方辉石蚀变为蛇纹石;②富含SiO₂的热液对含镁质碳酸盐岩交代反应,比较常见的是交代白云石而形成蛇纹石^[9,40]。但只有基性岩或者超基性岩的蛇纹石化反应可以产生氢气,其中橄榄石的蚀变产物主要包括蛇纹石、水镁石以及磁铁矿^[4],而斜方辉石蚀变主要产物为蛇纹石^[41-42]。蛇纹石主要包括利蛇纹石、纤蛇纹石以及叶蛇纹石3种类型,通常稳定存在于500 °C以下且都有各自的稳定域。低温环境(50~300 °C)更有利于利/纤蛇纹石的存在,而在超过300 °C的高温环境,达到利/纤蛇纹石的不稳定极限后,叶蛇纹

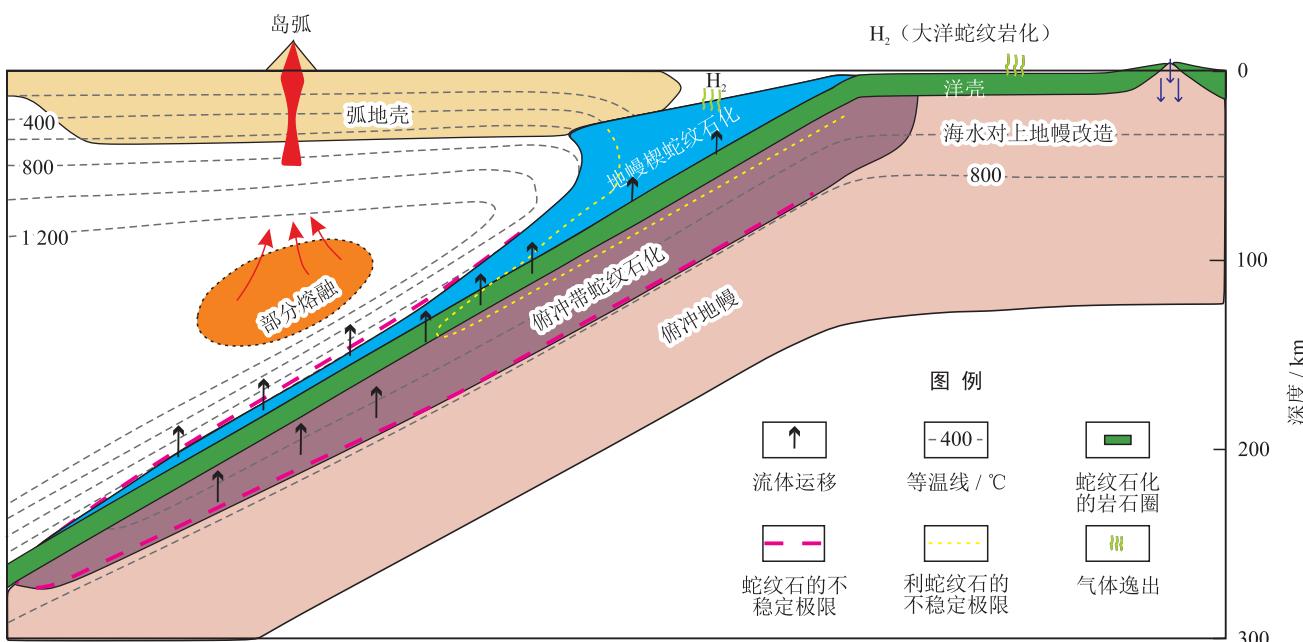
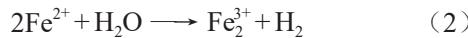


图2 俯冲过程中蛇纹石化反应模式图

(资源来源:本文参考文献[36-39],有修改)

石开始存在。叶蛇纹石在温度介于 600 ~ 700 °C 时(达到蛇纹石不稳定极限范围)彻底脱水分解(图 2)^[37]。蛇纹石化反应生氢的实质是通过将橄榄石和辉石中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 而使 H_2O 被还原为 H_2 ^[7]。

生氢实质：



由于蛇纹石和磁铁矿均可在其结构中容纳 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ^[43-44], 因此反应后的 Fe^{3+} 主要赋存于磁铁矿和蛇纹石中^[5,43,45]。此外, 也有不少学者认为氢气可以通过低温蛇纹石化反应产生^[6,12], 如阿曼的超镁铁质岩石中存在与富碱性地下水($\text{pH} = 10 \sim 12$)伴生的氢气, 被认为是在封闭的地下水环境中通过低温氧化还原反应形成; 我国东部沿海砂岩为主的即墨温泉(低温热液系统)也显示出较高的氢气浓度, 其成因与玄武岩中富 Fe 辉石和橄榄石在近地表条件下发生蛇纹石化反应有关^[46]。

1.2.2 其他反应

前人研究表明, 水与活动断层带沿线的新鲜岩石表面反应可以产生氢气^[47]。Kita 等^[48]认为该过程中氢气是由水与新鲜岩石表面的 $\text{Si}\cdot$ 和 $\text{Si}-\text{O}\cdot$ 等自由基发生化学反应产生。但这个反应有待商榷, 因为它依赖于新鲜岩石表面裂缝和裂缝的间歇性开放^[49], 且实验不能合理排除释放的氢可能是储存在孔隙中的预先存在的氢^[11]。因此, 关于该反应对氢气的生成是否有影响还有较多争议。

制氢原理：



除上述机制外, 含 Fe^{2+} 角闪石的热液蚀变也可产生质量可观的氢气, 在过碱性侵入岩中尤为显著^[25]。如加拿大地盾东部构造区奇异湖(Strange Lake)伟晶岩中的流体包裹体内存在大量的烷烃和氢气^[25,50]。Salvi 等^[51]研究认为在伟晶岩侵位时亚溶花岗岩可以与岩浆流体相互作用, 当含 Fe^{2+} 的钠铁闪石在温度超过 350 °C 被蚀变为霓石时可产生大量氢气。

1.3 水的辐射分解

通过水的辐射分解产生氢气往往只需要相对简单的地球化学成分: 水和放射性核素。在辐射分解过程中, 矿物中 K 、 Th 、 U 的衰变产生 α 、 β 、 γ 辐射, 使水的氢氧键断裂, 产生氢自由基(H)和羟基自由基(OH)。两个氢自由基的后续反应生成氢气^[52-53]。研究表明, 全球范围内, 水的辐解每年可产生高达 $4.7 \times 10^{10} \text{ mol}$ 的氢气^[54]。据估计, 全球范围, 在大洋

上部地壳中由水的辐解产生的氢气为 $2 \times 10^8 \text{ mol}$ ^[55]。但氢气含量取决于放射性核素浓度, 孔隙空间和裂隙中水的可用性, 以及流体中溶解的阴离子和离子浓度等因素, 因此存在很大的不确定性^[53]。事实上, 目前的研究已经证明当氢气体积很大时, 不可能将其来源单纯归因于放射性衰变驱动的水分解, 即放射性衰变不足以产生测得的氢气体积^[11]。

2 蛇纹石化反应生氢影响因素

蛇纹石化反应生氢作为一种重要地质生氢方式, 发展潜力巨大。蛇纹石化反应通常与洋壳和上地幔超基性岩的蚀变过程有关^[56], 是一种重要的水岩反应^[8,36,57-58], 其伴随的生氢过程属于地球上氢气的自然释放。研究表明, 蛇纹石化反应生氢受温度、水岩比、岩石类型、流体环境以及 SiO_2 活性等多种因素影响。

2.1 温度和水岩比

从蛇纹石化反应的实质出发, 氢气生成量受控于 H_2O 将反应物中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的含量^[59]。Klein 等^[41]发现, 在蛇纹石化过程中, 铁的分配状态和氧化状态对温度和水岩比非常敏感。

Klein 等^[60]通过橄榄石流体包裹体探讨蛇纹石化反应的研究给我们提供了重要思路。当温度冷却到 400 °C 以下时, 橄榄石可与流体包裹体中的水发生反应, 形成蛇纹石和磁铁矿, 并在 300 °C 时体系中 H_2 产率最高^[60]。McCollom 等^[61]的实验结果同样表明在橄榄石蛇纹石化过程中, H_2 的生成速率一般在 300 °C 左右增加, 在较高的温度再次降低, 且反应时间越长越有利于氢气的生成(图 3)。但生氢过程并不总伴随着磁铁矿的生成。在降温冷却到 20 °C 的过程中, 水镁石逐渐成为平衡矿物组合的一部分^[60], 而水镁石的稳定性很大程度上取决于温度^[7,62]。热力学模型表明, 水镁石的稳定性随着温度的升高而显著下降, 超过 310 °C 几乎不产生水镁石^[7]。在橄榄石低温蛇纹石化过程中, 氢气的生成几乎全部与蛇纹石中的三价铁有关^[43]。这也得到了自然蛇纹石化岩石的检验结果和地球化学模型的支持: 随着反应温度的降低, Fe^{3+} 分配到蛇纹石中和 Fe^{2+} 分配到次生矿物(如水镁石)中的含量增加^[63]。

辉石是除橄榄石之外蛇纹石化反应的重要矿物^[64]。与橄榄石不同, 辉石不通过产生磁铁矿分配 Fe^{3+} , H_2 仅与混入蛇纹石的 Fe^{3+} 有关^[5]。另外, 辉石似乎在高温条件下有着比橄榄石更好的生氢效果。前

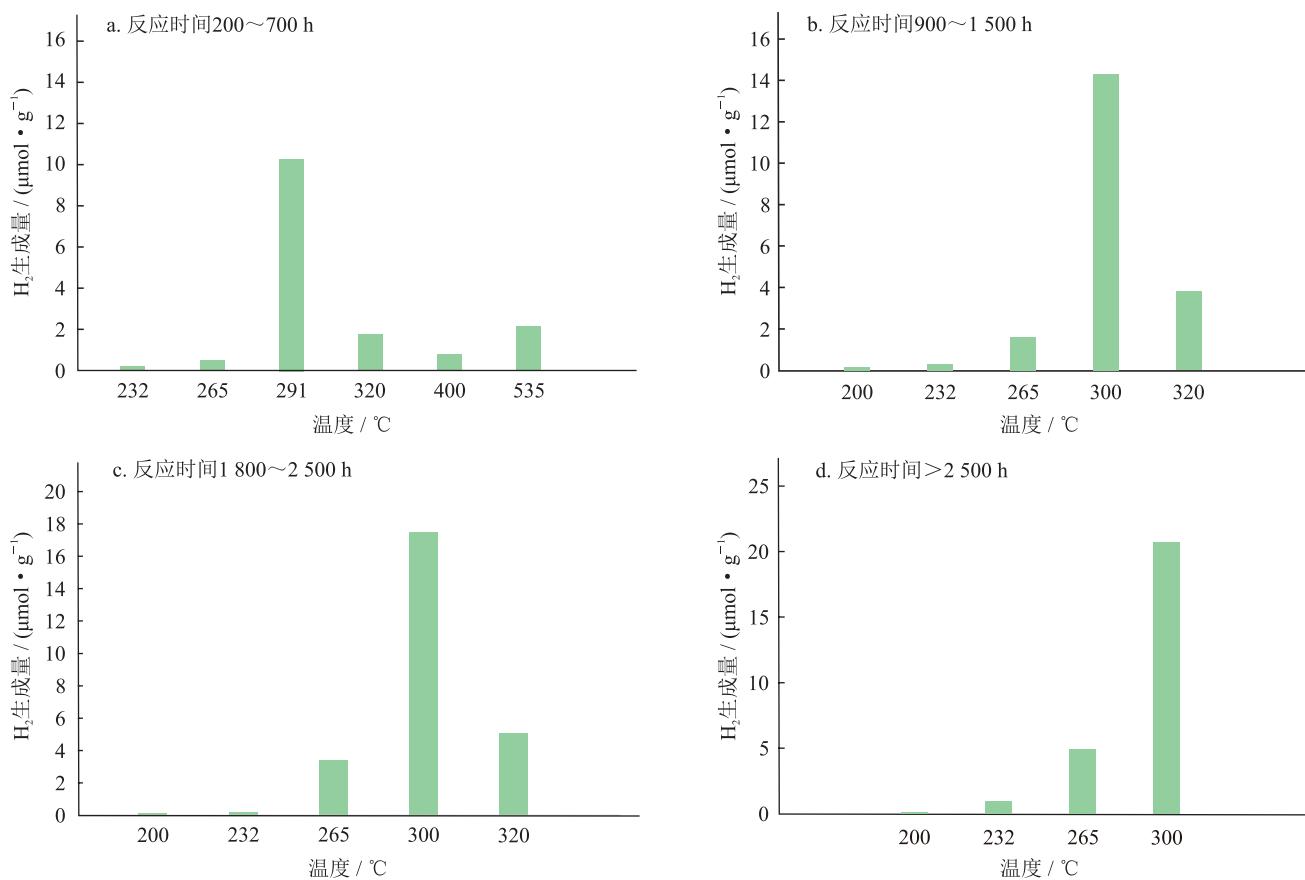


图3 不同温度条件下每克橄榄石的氢气生成量图

(资料来源: 本文参考文献 [3,61])

人研究发现,在360~390 °C范围内,由辉石岩蛇纹石化反应计算出的最大氢浓度向温度较高的方向移动,且预测的氢气浓度高于在此温度区间橄榄岩生成的氢气浓度^[65]。Klein等^[66]的研究也表明随着温度的降低,辉石产生的H₂浓度逐渐降低。

水岩比(w/r)对蛇纹石化反应的影响存在争议。有学者认为蛇纹石化反应的流体中氢气的浓度随着水岩比的增加而降低^[7]。此外,当水过量时,蛇纹石化作用生成的磁铁矿和氢气可以与水继续发生反应(反应5)而使生成的氢气被再次消耗。而黄瑞芳等^[4]通过实验发现,在80~200 °C、饱和蒸气压下,相同的初始流体组成而w/r为2.5~20.3时,均未生成铁氧化物,且不同水岩比条件下生成的蛇纹石中的铁含量几乎一样^[41]。而在该温度区间氢气的产生主要与蛇纹石有关,当蛇纹石化过程中铁的活性影响较小时,氢气的生成也将受到限制,从这个意义上说,水岩比的确对生氢的影响不大。但根据Klein等^[41]在恒温(150 °C、200 °C、250 °C、300 °C、350 °C)、不同水岩比条件下的橄榄石和斜方辉石蛇纹石化反应的模型结果发现:在不同的恒温条件下,随着w/r

降低,氢气浓度逐渐增加,尤其是当w/r<1时,氢气的浓度急剧变化。黄瑞芳等^[3]的研究也表明,增加水岩比可降低反应后溶液中氢气的浓度。但蛇纹石化反应过程中,氢气来自于H₂O,而水岩比较低时还要考虑是否可以满足反应所需水含量。因此,在受控于温度的情况下,寻求合适的水岩比范围对提高蛇纹石化反应生氢速率非常重要。



2.2 岩石类型

岩石类型是影响蛇纹石化反应生氢的另一重要因素。研究表明,超镁铁质岩(如贫橄榄石的辉石岩、含单斜辉石岩、斜辉石岩和富铁橄榄岩等)的蛇纹石化反应均可以产生丰富的H₂,但H₂的生成量因岩性不同而存在差异,即岩石的矿物组成直接影响着其生氢能力^[65]。

前人研究发现橄榄石蛇纹化的速度较橄榄岩慢^[8,67]。Huang等^[67]认为这种对比的结果主要受辉石和尖晶石的影响。而这一解释的确得到了相关实验的支持,在加入辉石和尖晶石后,蛇纹石化速率明显提升(图4),这可能有助于氢气产率的提高^[67]。

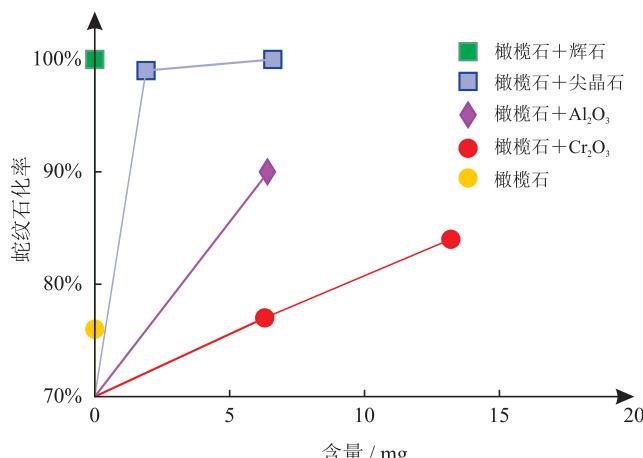
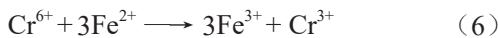


图4 辉石、尖晶石、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 含量对蛇纹化动力学的影响图

(资源来源: 本文参考文献 [67])

Nakatani 和 Nakamura^[68] 认为橄榄岩蛇纹化速度更快很可能是由于 Al 含量的增加。当有蓝晶石、石英等硅酸盐矿物存在时, 由于与 Si 的络合作用, Al 的溶解度提高了 5 倍, 而 Al—Si 配合物的形成也大大增加了硅酸盐矿物的溶解度^[69-70]。因此, 溶液中 Al 含量增加有利于橄榄石的溶解, 进而加快蛇纹化反应速率。所以辉石和尖晶石释放的 Al 可能是提高橄榄石溶解速率和蛇纹石转化率的重要因素^[67]。另外, Huang 等^[71] 的研究表明, 加入尖晶石的橄榄石蛇纹化反应 27 天后产生的氢气是不添加尖晶石反应的 3 倍, 这说明尖晶石的确加速了蛇纹化过程中氢气的产生。值得注意的是, 在加入 Al_2O_3 粉末的橄榄石蛇纹化反应中, 氢气的产量也增加了 2~3 倍, 这一实验结果清晰地表明 Al 可以提高蛇纹化反应的生氢速率^[71]。

除了 Al 之外, 尖晶石中的 Cr 可能也是提升橄榄岩蛇纹化速率的重要因素。研究发现 Cr^{6+} 从尖晶石中释放, 将橄榄石和辉石中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 如式 (6) 所示, 这可能导致磁铁矿和蛇纹石等次生含 Fe^{3+} 矿物的形成, 促进橄榄石溶解, 加速 Fe^{2+} 释放, 使蛇纹化反应的生氢速率加快^[8,67,71]。

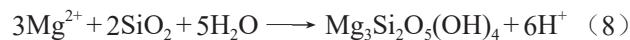
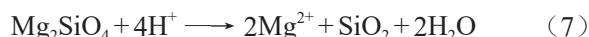


另外, 尖晶石和橄榄石中常见元素 Ni。实验研究发现, Ni^{2+} 的共存可以大大提高生氢速率^[72], 即 Ni^{2+} 共沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 将其逐渐转变为磁铁矿, 使 Fe^{2+} 被氧化。相比较于纯 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 有限的产氢速率, 在 90 °C, 仅添加 1% Ni^{2+} 的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 实验组产氢速率显著增强了两个数量级^[72]。因此, Ni^{2+} 可能是低温蛇纹化反应高效产氢的关键。此外, 在橄榄岩和海

水发生蛇纹化实验中含 Ni 不透明矿物 (钴 / 硫镍铁矿、铁镍矿和黄镍铁矿) 在水镁石和橄榄石的交界处较为稀少, 但其丰度和晶粒大小从中心到边缘逐渐增大^[73]。Klein 等^[41] 研究发现, 在部分蛇纹化的岩石中具有典型的网状结构, 即中心是橄榄石, 其次是蛇纹石 + 水镁石 + 磁铁矿带, 边缘是蛇纹石和磁铁矿带。含镍不透明矿物和磁铁矿都在边缘生长的特性表明两者间可能存在一定的相关关系, 为 Ni^{2+} 共沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 生成磁铁矿的理论提供了支持。

2.3 流体环境

自然界中的蛇纹化反应离不开流体的支持, 尤其是海水。Lamadrid 等^[74] 实验发现橄榄石蛇纹化速率受水溶液盐度影响显著。一般情况下, 在蛇纹化反应中首先发生的是橄榄石的溶解 [反应式 (7)], 之后的反应式 (8) 和式 (9) 消耗 H_2O , 产生 H^+ , 反过来促进橄榄石溶解 [反应式 (7)]。整个过程达到一个稳定的状态, 橄榄石溶解 [反应式 (7)] 释放 Mg^{2+} 和 SiO_2 的速率被蛇纹石 $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 和水镁石 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 形成的消耗速率平衡。与上述过程相似, 当橄榄石发生溶解后, Fe^{2+} 被释放, 与 H_2O 反应生成 Fe^{3+} 和 H_2 。由于蛇纹石和水镁石的形成消耗了 H_2O , 体系水溶液的盐度也随之增加, 蛇纹化速率迅速降低^[74]。实际上大洋岩石圈普遍的蛇纹化 (主要由橄榄石主导) 需要开放系统行为, 特别是需要持续注入低盐度的含水流体 (海水) 使橄榄石的蛇纹化反应得以继续, 进而将更多的 Fe^{2+} 氧化^[74]。因此, 处于弱盐度海水环境中的蛇纹化反应更有利生氢。



除盐度外, 流体环境的酸碱度也是影响蛇纹化反应的重要因素。热力学计算表明, 蛇纹化流体的 pH 值可随温度的升高而降低, 如 50 °C 时流体的 pH 值为 11, 400 °C 时 pH 值降至 6^[7], 这一认识得到了 Syverson 等^[75] 的支持: 在蛇纹化过程中, 氢气产量随时间逐渐增加, 且随着反应不断进行, 低温 (25 °C) 溶液 pH 值呈明显碱性 (图 5)。但由于低温条件下的反应过程比较缓慢, 50 °C 的 pH 值变化可能要长达一年^[7]。因此, pH 值对该反应进程的潜在贡献需要进一步评估。

前人认为橄榄石的蛇纹化反应速率在碱性流体中最快, 其次是中性和酸性流体^[76-77]。甚至

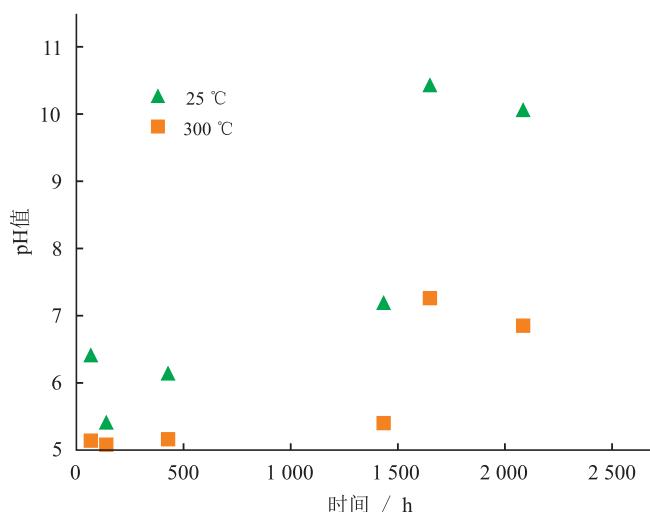


图 5 高、低温蛇纹石化反应溶液 pH 值随时间的变化图

(资源来源: 本文参考文献 [75])

Janecky 和 Seyfried^[78]就提出了蛇纹石化过程中铁的氧化速率以及磁铁矿的产生与 pH 值密切相关的观点。并且这些作者从低温实验观察中推断, 在 pH=9 时, Fe 在室温下的氧化动力学比 pH=2 时的实验要快得多, 这表明碱性流体可能有利于橄榄岩的蛇纹石化反应。黄瑞芳等^[79]通过一系列高温高压实验, 对比研究了 300 °C、300 MPa 条件下初始流体 pH 值对橄榄石和橄榄岩蛇纹石化速率以及生氢的影响。结果表明, 碱性溶液 (pH=13.5) 和酸性溶液 (pH=2.5) 均提高了橄榄岩的蛇纹石化速率和氢气产量, 而强酸溶液会使橄榄岩蛇纹石化后的氢气产量降低约两个数量级。因此, 不同的酸碱性环境对蛇纹石化反应生氢影响很大。

2.4 SiO₂ 含量

SiO₂ 含量对硅酸盐矿物蛇纹石化反应有着非常重要的影响, 是地幔橄榄岩水热蚀变速率的重要控制因素。有学者认为 SiO₂ 可以在蛇纹石化反应的后期阶段控制铁氧化物的产生, 进而影响 H₂ 的产率^[42]。前人研究发现在橄榄岩蛇纹石化过程中, 辉石蛇纹石化释放出的 SiO₂ 含量比橄榄石高一个数量级^[65]。Huang 等^[71]在橄榄石和辉石的蛇纹石化反应组合实验中发现由于辉石的存在, H₂ 产量急剧下降, 并认为这可能是辉石释放 SiO₂ 所致。Frost 和 Beard^[80]研究认为高 SiO₂ 含量会抑制来自橄榄石和辉石的 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺, 从而可能减少蛇纹石化过程中 H₂ 的产生。Oyanagi 等^[81]利用橄榄石—石英—H₂O 系统进行水热实验 (300 °C, 8.58 MPa), 结果表明, 在橄榄石区域内出现了蚀变, 并且在远离橄榄石—石英边界的位置出现了磁铁矿, 这说明高 SiO₂ 含量活性

环境不利于磁铁矿的形成。因此, SiO₂ 含量高并不利于氢气产出。

3 蛇纹石化作用生氢潜力及展望

3.1 蛇纹石化生氢能力

一直以来氢气主要是作为一种大气气体来进行研究, 人们对地质上的氢知之甚少, 虽有在很多不同区域发现氢气的文献, 但直到 2020 年, Zgonnik^[11]才发表了相关文章解释了地质上产生的氢 (天然氢), 他统计了全球 24 种地质环境下 331 处天然氢的发现点, 其中仅 64 处已查明成因。在这些成因中, 水岩反应占 25 处, 地球脱气相关有 14 处, 而辐解相关仅有 5 处且氢气含量一般低于 20%。由此可见, 地球脱气和水岩反应是产生高浓度氢气的常见方式。而蛇纹石化是地球上最重要的水岩作用之一, 如阿曼泉水中的高含量氢气是由地下水与超镁铁质岩石接触时发生蛇纹石化反应形成的^[82]。甚至有学者认为蛇纹石化反应可能产生了地球上 80% 的氢^[54,83]。来自洋壳蛇纹石化的氢气总量约为每年 $(0.16 \sim 0.26) \times 10^6 \text{ t}$ ^[84]。Bach 和 Edwards^[85]使用大洋地壳钻孔样本获得了每年 $(0.89 \pm 0.6) \times 10^6 \text{ t}$ 的氢气流量值。根据 Zgonnik 等^[86]得出的阿曼 Semail 蛇绿岩的氢气流量估算值, 将其应用于全世界蛇绿岩的总表面积, 可得到蛇纹石化生成的氢气总量为每年 $(0.18 \sim 0.36) \times 10^6 \text{ t}$, 与上述估算值的数量级相似。此外, 玄武岩—水反应也可能生成大量氢气^[87-88], 前人对综合海洋钻探计划 (IODP) 玄武岩洋壳样品的研究表明, 它们富含氢^[89], 整个大洋地壳的玄武岩层每年可以贡献氢气 $12.6 \times 10^6 \text{ t}$ ^[90], 也有学者估计来自玄武质洋壳的全球氢气年通量可能为 $7.5 \times 10^6 \text{ t}$ ^[91]。有学者运用二维热力学模型与蛇纹石化反应相结合, 评估大西洋陆缘张裂过程中氢气的释放速率, 进而估算地幔剥露过程中释放的氢气总量。计算结果显示, 北大西洋在其打开之前累计生成的氢气总量已高达 $4.3 \times 10^{18} \text{ mol}$ ($8.6 \times 10^{12} \text{ t}$), 达到全球洋中脊系统产氢总量的 1/4^[92]。综上, 认为基性—超基性岩蛇纹石化反应具有较强的生氢能力。

3.2 蛇纹石化生氢过程在工业制氢方面的潜力

我国目前已发展出较为完整的氢能产业链, 制氢技术也有一定的工业基础^[93]。当前氢气制取工艺路线可归纳为 3 种^[94]: ①以焦炉煤气、氯碱尾气、乙烷和丙烷脱氢为代表的工业副产氢 (灰氢)^[95]; ②电解水制氢 (绿氢)^[93-94,96-97]; ③以煤炭、天然气

为代表的化石原料制氢(灰氢/蓝氢)(图6)。但大规模工业制氢选取的制氢工艺需要经济性和低碳环保性的合理化平衡。工业副产氢可以将副产气资源化利用,有助于解决工业废气排放的环境污染问题,但副产氢气由于纯度不高、提纯工艺对设备与资金要求高等原因,这类资源尚未被充分开发利用^[99]。电解水制氢具有氢气纯度高、清洁无污染的优点,但也存在能耗高、投资大(图7)等问题。此外,电解水制氢严重依赖洁净水资源,这给我国的淡水资源储量又增加了新的压力。实际上,化石燃料制氢技术在我国更为成熟,包括煤制氢、天然气制氢、石油和页岩气重整制氢等多种技术^[93-94],均已规模化应用。虽然我国煤炭资源丰富,煤制氢成本也较为低廉,在经济性方面具有较大优势,但其碳排放量大且不可再生。因此,寻找操作更简单、原料低廉易得、无污染的制氢方法尤为重要。

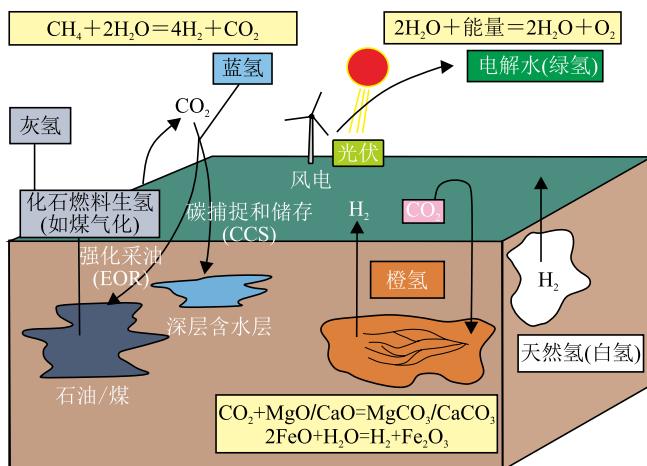


图6 不同颜色的氢气分类图

(资源来源: 本文参考文献[98], 有修改)

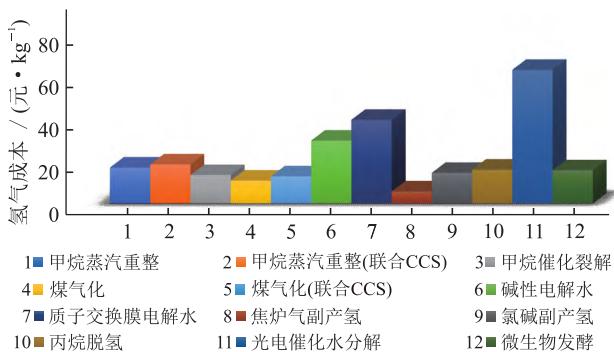


图7 不同制氢技术的成本图

(资源来源: 本文参考文献[99])

生产天然氢的成本很低,据Helios公司网站显示,到2060年,它能以低至0.5美元/kg的价格生

产天然氢(加上成本后上限为1.25美元/kg)。与上述制氢技术的成本相比,具有较大竞争力。以往认为虽然地球天然氢的估量十分巨大,但这种资源可能在地下过于分散,不具备商业开发的现实条件。近年来研究发现在某些特定的地区,因为特定的地理环境,依然存在规模化开发的潜力。在南澳大利亚, Titus 申请在约克半岛和袋鼠岛上勘探以寻找天然氢,该地区地质条件得天独厚,具备蛇纹石化反应的各项条件;欧洲西班牙比利牛斯山脉的核心是富含铁的海相岩石,同时深断层能够将深处的氢气向上输送到多孔的砂岩层,是富含天然氢的理想场所;在美国, Ellis 正在利用地球物理数据评估美国有前景的天然氢地区。Zgonnik 已经在内布拉斯加州菲尔莫尔县完成了一口3.4 km 深的钻井以抽取来自深断层的氢气,尚未公布氢气产量的相关数据^[83]。但目前我国还未发现可供工业化开发的天然氢气藏。

虽然天然氢具备广阔前景令人兴奋,但前提是能够查明天然氢的生成机制,并掌握勘探开发技术。位于西非的马里是目前唯一已知可持续产出天然氢气的地方,但因国际形势等原因限制了其商业化发展进程。此外,天然氢经常出现在石油和天然气行业尚未勘探的地区,并且勘探和开采天然氢技术不成熟,很难在短期内满足市场需求。这也启发了人们拓展零碳、低成本制氢新方式。超基性岩的蛇纹石化生氢能力强,与主要依赖化石燃料的现有制氢技术(90%以上的制氢通过蒸汽重整,1%以下通过电解)相比,橄榄岩蛇纹石化生氢是一种无碳工艺,能够有效地减轻环境压力,符合当下国家对清洁能源的需求。

我国超基性岩分布广泛但不均匀,总体表现为西部岩体出露面积明显大于东部。据统计,全国各省市超基性岩体出露面积总和约为7 569.92 km²,其中西藏日喀则出露的岩体面积最大,可超过1 000 km²^[100]。根据超基性岩体深度估算标准计算,我国超基性岩储量可观。结合1 m³普通橄榄岩完全氧化后可以产生大约2~4 kg氢气^[98],推断我国超基性岩蛇纹石化反应具有较好的生氢潜力。但自然界中的蛇纹石化过程缓慢,反应动力学的优化至关重要。实验研究表明,温度是蛇纹石化反应产氢的重要控制因素,大约在300 °C时的生氢速率最佳,2 683 h内每克橄榄石可生成20.7 μmol氢气^[61]。另外,低温(<200 °C)碱性环境下蛇纹石化作用产氢的关键步骤是Fe(OH)₂氧化过程,共存的Ni²⁺能够显著提升Fe²⁺的氧化速

率, 加快产氢进程^[72]。除此之外, 超基性岩的粒径大小也会影响蛇纹石化生氢速率, 两者呈负相关关系。只是人工干预以提升蛇纹石化生氢速率的方法仍在实验室探索阶段, 目前较难评估优化过程后超基性岩年氢气产量的提升幅度。此外, 由于超基性岩蛇纹石化反应放热, 一旦反应开始, 就可以通过化学反应产生的热量来获得所需的温度, 平衡通过对流和传导的热量损失以及因注入较冷的流体引起的冷却^[101-102]。这种自加热性能不仅降低了生产成本, 甚至可以将其中一些热量通过类似地热的过程从回收的流体中提取出来, 并用于为回收流体的设施供电^[98]。综合看来, 在合适的温度、流体环境等条件下, 超基性岩蛇纹石化生氢可以成为一种安全经济、绿色持久的制氢手段。

基于蛇纹石化反应生氢机理, 考虑到水是反应过程中必不可少的重要组成, 可以利用海水^[103]甚至废水, 这大幅度降低了制氢成本。由此提出了两种制氢方案: ①原位开发制氢, 主要适用于东部沿海地区, 通过在确定的超基性岩地层中原位注入水并从注入点周围的回收井中收集含氢饱和水来完成制氢。这种氢被称为“橙氢”^[98](图6)。甚至目标地层中含有的具有经济利益的元素, 如Li、Ni、Co等, 也可以通过分馏沉淀等过程与氢气一并采集^[104]。在水资源不充分的情况下, 可以采用将东部的海水输送到目标层位。而相同地层也是碳封存的理想位置^[105], 可以考虑将两者结合, 直接注入富CO₂的流体。一项研究计算出在阿曼蛇绿岩(最大的陆上橄榄岩地块)中可储存 3×10^{13} t CO₂^[101]。岩石中充注CO₂早有先例, Carbfix团队已经向冰岛玄武岩地层注入了 7.2×10^4 t CO₂约10年, 并取得了巨大成功^[106-107], 美国瓦卢拉也有类似成功案例^[108]。但要注意CO₂封存所涉及的碳酸盐化反应可能会对氢气的产率造成影响, 当温度大于300℃时, 碳酸盐化沉淀的矿物是方解石, 此时对H₂生成的影响较小。②非原位开发制氢。可以根据超基性岩的地理位置, 开采并粉碎超基性岩后, 运送到最近的橙氢开发装置。然而, 这将大大增加生产成本, 该方法仅适合于岩体距离橙氢开发装置较近的情况。除超基性岩之外, 工业废弃钢渣也可以非原位工业制氢。目前国内学者已经开始工业废弃钢渣生产磁铁矿和氢气的研究^[109-110]。钢渣与超基性岩石具有部分共同的性质, 即它们含有相当数量的Fe²⁺。在水热条件下, 根据简化的氧化还原反应, 自然界的橄榄石和工业钢渣两种物质都容易形成磁铁矿和氢气。磁铁矿同样具有商业价值,

特别是在制药行业。但是非原位制氢方案在提取和粉碎阶段需要更大的经济成本和环境成本, 与之相比原位制氢方案更具吸引力。

虽然理论上中国超基性岩储量可观, 基于蛇纹石化反应进行工业制氢有着巨大潜力, 但实现工业开发仍面临着诸多挑战。首先是有利地质靶区的确定, 在接下来的较长时间内, 需要深入研究并精细评估, 利用地球化学和地球物理等手段对全国范围内的超基性岩体进行更加细致的填图工作和地质研究, 明确其矿物组成、蚀变程度以及岩体体积规模等地质特征, 在综合经济、社会以及地质等各方面因素后, 最终确定靶区位置。其次是对关键技术障碍的解决, 这需要对流体注入和回收采集过程的全面控制, 在考虑到碳封存和生氢过程合理化平衡的基础上, 充分论证其项目可行性, 比如通过前期的实验研究确定注入流体的成分、温度、压力以及流速等, 以优化碳封存和氢气的生产并以最大限度地减少氢气损失, 并研发新工具和新技术来支持工业使“橙氢”开发成为可能。

综上所述, 在如今世界能源结构整体向绿色低碳发展的大方向下, 氢能正迎来重大发展机遇, 而基于蛇纹石化反应生氢机理的科学的研究具有重要的能源意义, 虽然面临诸多挑战, 但超基性岩蛇纹石化生氢仍有希望成为一种理想的工业制氢新手段。

4 结论

1) 蛇纹石化作用生氢过程主要受控于温度, 在300℃时可达到生氢高峰, 且越接近最佳生氢温度, 水岩比的影响越强。

2) 岩石类型对蛇纹石化生氢的影响取决于矿物组成, 辉石和尖晶石中的Al对蛇纹石化氢气产率有促进作用。尖晶石中的Cr和Ni可能是提高氢气产率的重要因素, 尤其Ni²⁺是低温蛇纹石化反应高效产氢的关键因素。但低温条件下, 高SiO₂含量不利于氢气产出。

3) 低盐度的流体更有利于产氢, 在一定条件下酸性和碱性环境均可以提高生氢速率。

4) 与传统制氢方式相比, 蛇纹石化反应生氢具有低成本、低碳环保、原料来源广的优势。基性—超基性岩蛇纹石化反应生氢潜力大, 优势明显, 可结合碳封存过程推动能源向“碳中和”过渡, 并有望成为一种工业制氢新手段。

参 考 文 献

- [1] 韩红梅, 杨铮, 王敏, 等. 我国氢气生产和利用现状及展望 [J]. 中国煤炭, 2021, 47(5): 59-63.
HAN Hongmei, YANG Zheng, WANG Min, et al. The current situation and prospect of hydrogen production and utilization in China[J]. China Coal, 2021, 47(5): 59-63.
- [2] 符冠云. 氢能在我国能源转型中的地位和作用 [J]. 中国煤炭, 2019, 45(10): 15-21.
FU Guanyun. The status and role of hydrogen energy in China's energy transformation[J]. China Coal, 2019, 45(10): 15-21.
- [3] 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 等. 橄榄岩蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成 [J]. 岩石学报, 2015, 31(7): 1901-1907.
HUANG Ruifang, SUN Weidong, DING Xing, et al. Formation of hydrogen gas and alkane during peridotite serpentinization[J]. Acta Petrologica Sinica, 2015, 31(7): 1901-1907.
- [4] 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 等. 蛇纹石化过程中铁活动性的高温高压实验研究 [J]. 岩石学报, 2015, 31(3): 883-890.
HUANG Ruifang, SUN Weidong, DING Xing, et al. Experimental investigation of iron mobility during serpentinization[J]. Acta Petrologica Sinica, 2015, 31(3): 883-890.
- [5] 孙泽祥, 张明峰, 王先彬, 等. 超基性岩的蛇纹石化和碳酸盐化耦合关系 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2018, 37(6): 1190-1197.
SUN Zexiang, ZHANG Mingfeng, WANG Xianbin, et al. A review of the coupling relationship between serpentinization and carbonization of ultrabasic rocks[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2018, 37(6): 1190-1197.
- [6] 孟庆强, 金之钧, 孙冬胜, 等. 高含量氢气赋存的地质背景及勘探前景 [J]. 石油实验地质, 2021, 43(2): 208-216.
MENG Qingqiang, JIN Zhijun, SUN Dongsheng, et al. Geological background and exploration prospects for the occurrence of high-content hydrogen[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2021, 43(2): 208-216.
- [7] MCCOLLOM T M, BACH W. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(3): 856-875.
- [8] 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 等. 橄榄石和橄榄岩蛇纹石化过程中气体形成的对比研究 [J]. 中国科学: 地球科学, 2016, 46(1): 97-106.
HUANG Ruifang, SUN Weidong, DING Xing, et al. Olivine versus peridotite during serpentinization: Gas formation[J]. SCIENTIA SINICA Terra, 2016, 46(1): 97-106.
- [9] 张明峰, 王先彬, 妥进才, 等. 蛇纹石化作用的气体形成研究进展 [J]. 地球科学与环境学报, 2016, 38(1): 11-20.
ZHANG Mingfeng, WANG Xianbin, TUO Jincai, et al. Review
- on gas formation of serpentinization[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2016, 38(1): 11-20.
- [10] COVENEY RM, Jr, GOEBEL E D, ZELLER E J, et al. Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas[J]. AAPG Bulletin, 1987, 71(1): 39-48.
- [11] ZGONNIK V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review[J]. Earth-Science Reviews, 2020, 203: 103140.
- [12] NEAL C, STANGER G. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1983, 66: 315-320.
- [13] PRINZHOFER A, TAHARA CISSÉ C S, DIALLO A B. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(42): 19315-19326.
- [14] 刘国勇, 张刘平, 杨振平. 天然气中氢气的地化特征及油气成藏效应 [J]. 天然气工业, 2004, 24(11): 31-33.
LIU Guoyong, ZHANG Liuping, YANG Zhenping. Geochemical characteristics of hydrogen in natural gas and its reservoir effect[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(11): 31-33.
- [15] 田黔宁, 张炜, 王海华, 等. 能源转型背景下不可忽视的新能源: 天然氢 [J]. 中国地质调查, 2022, 9(1): 1-15.
TIAN Qianning, ZHANG Wei, WANG Haihua, et al. Non-negligible new energy in the energy transition context: Natural hydrogen[J]. Geological Survey of China, 2022, 9(1): 1-15.
- [16] 王璐, 金之钧, 黄晓伟. 氢气的制取与固体储集研究进展 [J]. 天然气工业, 2021, 41(4): 124-136.
WANG Lu, JIN Zhijun, HUANG Xiaowei. Research progress on hydrogen production and solid hydrogen storage[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(4): 124-136.
- [17] YAGI T, YAMASHITA K, OKADA N, et al. Hydrogen photoproduction in green algae *Chlamydomonas reinhardtii* sustainable over 2 weeks with the original cell culture without supply of fresh cells nor exchange of the whole culture medium[J]. Journal of Plant Research, 2016, 129(4): 771-779.
- [18] GREGORYSP, BARNETT M J, FIELD L P, et al. Subsurface microbial hydrogen cycling: Natural occurrence and implications for industry[J]. Microorganisms, 2019, 7(2): 53.
- [19] PICHÉ-CHOQUETTE S, CONSTANT P. Molecular hydrogen, a neglected key driver of soil biogeochemical processes[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2019, 85(6): e02418-18.
- [20] SAKAI T, MERSCH D, REISNER E. Photocatalytic hydrogen evolution with a hydrogenase in a mediator-free system under high levels of oxygen[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(47): 12313-12316.
- [21] CHEN Q, POPA M E, BATENBURG A M, et al. Isotopic signatures of production and uptake of H₂ by soil[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2015, 15(22): 13003-13021.

- [22] 王晓峰, 刘文汇, 徐永昌, 等. 水介质对气态烃形成演化过程氢同位素组成的影响 [J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(1): 103-110.
WANG Xiaofeng, LIU Wenhui, XU Yongchang, et al. Influences of water media on the hydrogen isotopic composition of natural gas/methane in the processes of gaseous hydrocarbon generation and evolution[J]. SCIENTIA SINICA Terra, 2012, 42(1): 103-110.
- [23] 钟宁宁, SHERWOOD N, WILKINS R W T. 显微组分激光诱导荧光特性与其富氢程度关系的初步研究 [J]. 科学通报, 2000, 45(3): 323-328.
ZHONG Ningning, SHERWOOD N, WILKINS R W T. Preliminary study on the relationship between the laser induced fluorescence characteristics of macerals and the degree of hydrogen enrichment[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(3): 323-328.
- [24] 熊永强, 耿安松, 潘长春, 等. 陆相有机质中单体烃的氢同位素组成特征 [J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(1): 60-63.
XIONG Yongqiang, GENG Ansong, PAN Changchun, et al. Hydrogen isotopic compositions of individual n-alkanes in terrestrial source rocks[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(1): 60-63.
- [25] 韩双彪, 唐致远, 杨春龙, 等. 天然气中氢气成因及能源意义 [J]. 天然气地球科学, 2021, 32(9): 1270-1284.
HAN Shuangbiao, TANG Zhiyuan, YANG Chunlong, et al. Genesis and energy significance of hydrogen in natural gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2021, 32(9): 1270-1284.
- [26] 杨雷, 金之钧. 深部流体中氢的油气成藏效应初探 [J]. 地学前缘, 2001, 8(4): 337-341.
YANG Lei, JIN Zhijun. The effect of hydrogen from deep fluid on hydrocarbon generation[J]. Earth Science Frontiers, 2001, 8(4): 337-341.
- [27] 陶明信, 徐永昌, 史宝光, 等. 中国不同类型断裂带的地幔脱气与深部地质构造特征 [J]. 中国科学:D辑 地球科学, 2005, 35(5): 441-451.
TAO Mingxin, XU Yongchang, SHI Baoguang, et al. Mantle degassing and deep tectonic characteristics of different fault zones in China[J]. SCIENTIA SINICA Terra, 2005, 35(5): 441-451.
- [28] 杜乐天, 陈安福, 王驹, 等. 地球的排氢作用 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 1995, 14(3): 193-195.
DU Letian, CHEN Anfu, WANG Ju, et al. Hydrogen removal from the earth[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1995, 14(3): 193-195.
- [29] 上官志冠, 白春华, 孙明良. 腾冲热海地区现代幔源岩浆气体释放特征 [J]. 中国科学:D辑 地球科学, 2000, 30(4): 407-414.
SHANGGUAN Zhiguan, BAI Chunhua, SUN Mingliang. Modern mantle-derived magma gas release characteristics in the Rehai area of Tengchong[J]. SCIENTIA SINICA Terra, 2000, 30(4): 407-414.
- [30] 李玉宏, 魏仙样, 卢进才, 等. 内蒙古自治区商都盆地新生界氢气成因 [J]. 天然气工业, 2007, 27(9): 28-30.
LI Yuhong, WEI Xianyang, LU Jincai, et al. Origin of Cenozoic hydrogen in Shangdu Basin, Inner Mongolia Autonomous Region[J]. Natural Gas Industry, 2007, 27(9): 28-30.
- [31] SATO M, SUTTON A J, MCGEE K A, et al. Monitoring of hydrogen along the San Andreas and Calaveras faults in central California in 1980-1984[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B12): 12315-12326.
- [32] MOUSSALLAM Y, OPPENHEIMER C, AIUPPA A, et al. Hydrogen emissions from Erebus volcano, Antarctica[J]. Bulletin of Volcanology, 2012, 74(9): 2109-2120.
- [33] 郭占谦. 从全球油气田分布看我国东南沿海火山岩覆盖区的含油气前景 [J]. 石油实验地质, 2001, 23(2): 122-132.
GUO Zhanqian. Hydrocarbon-bearing prospects of volcanic rock cove red regions in the southeastern coastal waters of China judged by the distribution of global oil and gas fields[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2001, 23(2): 122-132.
- [34] 金之钧, 胡文瑄, 张刘平, 等. 深部流体活动及油气成藏效应 [M]. 北京: 科学出版社, 2007: 1-150.
JIN Zhijun, HU Wenxuan, ZHANG Liuping, et al. Deep-derived fluid and its effect on hydrocarbon accumulation[M]. Beijing: Science Press, 2007: 1-150.
- [35] VACQUAND C, DEVILLE E, BEAUMONT V, et al. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H_2 - CH_4 - N_2 gas mixtures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 223: 437-461.
- [36] HYNDMAN R D, PEACOCK S M. Serpentization of the forearc mantle[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 212(3/4): 417-432.
- [37] 章钰桢, 姜兆霞, 李三忠, 等. 大洋橄榄岩的蛇纹石化过程: 从海底水化到俯冲脱水 [J]. 岩石学报, 2022, 38(4): 1063-1080.
ZHANG Yuzhen, JIANG Zhaoxia, LI Sanzhong, et al. The process of oceanic peridotite serpentization: From seafloor hydration to subduction dehydration[J]. Acta Petrologica Sinica, 2022, 38(4): 1063-1080.
- [38] DENG Jianghong, HE Yongsheng, ZARTMAN R E, et al. Large iron isotope fractionation during mantle wedge serpentization: Implications for iron isotopes of arc magmas[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2022, 583: 117423.
- [39] LI Yinchuan, WEI Haizhen, PALMER M R, et al. Equilibrium Boron isotope fractionation during serpentization and applications in understanding subduction zone processes[J]. Chemical Geology, 2022, 609: 121047.
- [40] 丁兴, 刘志锋, 黄瑞芳, 等. 大洋俯冲带的水岩作用——蛇纹石化 [J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2016, 8(3):

- 258-268.
- DING Xing, LIU Zhifeng, HUANG Ruifang, et al. Water–rock interaction in oceanic subduction zone: Serpentinitization[J]. *Journal of Engineering Studies*, 2016, 8(3): 258-268.
- [41] KLEIN F, BACH W, JÖNS N, et al. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinitization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(22): 6868-6893.
- [42] HUANG Ruifang, LIN Chiou-ting, SUN Weidong, et al. The production of iron oxide during peridotite serpentinitization: Influence of pyroxene[J]. *Geoscience Frontiers*, 2017, 8(6): 1311-1321.
- [43] SEYFRIED W E, Jr, FOUSTOUKOS D I, FU Qi. Redox evolution and mass transfer during serpentinitization: An experimental and theoretical study at 200 °C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(15): 3872-3886.
- [44] BACH W, KLEIN F. The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling[J]. *Lithos*, 2009, 112(1/2): 103-117.
- [45] EVANS B W. Control of the products of serpentinitization by the $\text{Fe}^{2+}\text{Mg}^{+1}$ exchange potential of olivine and orthopyroxene[J]. *Journal of Petrology*, 2008, 49(10): 1873-1887.
- [46] HAO Yinlei, PANG Zhonghe, TIAN Jiao, et al. Origin and evolution of hydrogen-rich gas discharges from a hot spring in the eastern coastal area of China[J]. *Chemical Geology*, 2020, 538: 119477.
- [47] WAKITA H, NAKAMURA Y, KITA I, et al. Hydrogen release: New indicator of fault activity[J]. *Science*, 1980, 210(4466): 188-190.
- [48] KITA I, MATSUO S, WAKITA H. H_2 generation by reaction between H_2O and crushed rock: An experimental study on H_2 degassing from the active fault zone[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1982, 87(B13): 10789-10795.
- [49] FREUND F, DICKINSON J T, CASH M. Hydrogen in rocks: An energy source for deep microbial communities[J]. *Astrobiology*, 2002, 2(1): 83-92.
- [50] POTTER J, SALVI S, LONGSTAFFE F J. Abiogenic hydrocarbon isotopic signatures in granitic rocks: Identifying pathways of formation[J]. *Lithos*, 2013, 182/183: 114-124.
- [51] SALVI S, WILLIAMS-JONES A E. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons during sub-solidus alteration of the strange lake peralkaline granite, Quebec/Labrador, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(1): 83-99.
- [52] 王文青. 烃源岩系辐射生氢模拟实验及其油气地质意义 [D]. 西安: 西北大学, 2019.
WANG Wenqing. Simulation experiment of radiation hydrogen generation in source rock system and its geological significance[D]. Xi'an: Northwest University, 2019.
- [53] KLEIN F, TARNAS J D, BACH W. Abiotic sources of molecular hydrogen on earth[J]. *Elements*, 2020, 16(1): 19-24.
- [54] LOLLA B S, ONSTOTT T C, LACRAMPE-COULOUME G, et al. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H_2 production[J]. *Nature*, 2014, 516(7531): 379-382.
- [55] WORMAN S L, PRATSON L F, KARSON J A, et al. Global rate and distribution of H_2 gas produced by serpentinitization within oceanic lithosphere[J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(12): 6435-6443.
- [56] 王先彬, 卓胜广, 张明峰, 等. 蛇纹石化橄榄岩的氧化—还原特征 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(2): 231-238.
WANG Xianbin, ZHUO Shengguang, ZHANG Mingfeng, et al. Oxidation-reduction characteristics of the serpentized peridotite[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2016, 35(2): 231-238.
- [57] CHARLOU J L, DONVAL J P, DOUVILLE E, et al. Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37°50'N) and Lucky Strike (37°17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Chemical Geology*, 2000, 171(1/2): 49-75.
- [58] EHLMANN B L, MUSTARD J F, MURCHIE S L. Geologic setting of serpentine deposits on Mars[J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, 37(6): L06201.
- [59] 王先彬, 欧阳自远, 卓胜广, 等. 蛇纹石化作用、非生物成因有机化合物与深部生命 [J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(6): 1096-1106.
WANG Xianbin, OUYANG Ziyuan, ZHUO Shengguang, et al. Serpentinitization, abiogenic organic compounds, and deep life[J]. *SCIENTIA SINICA Terra*, 2014, 44(6): 1096-1106.
- [60] KLEIN F, GROZEV N G, SEEWALD J S. Abiotic methane synthesis and serpentinitization in olivine-hosted fluid inclusions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(36): 17666-17672.
- [61] MCCOLLOM T M, KLEIN F, ROBBINS M, et al. Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinitization of olivine[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 181: 175-200.
- [62] BACH W, PAULICK H, GARRIDO C J, et al. Unraveling the sequence of serpentinitization reactions: Petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274)[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(13): L13306.
- [63] MAYHEW L E, ELLISON E T, MCCOLLOM T M, et al. Hydrogen generation from low-temperature water–rock reactions[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(6): 478-484.
- [64] MCCOLLOM T M, KLEIN F, MOSKOWITZ B, et al. Hydrogen generation and iron partitioning during experimental

- serpentization of an olivine–pyroxene mixture[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 282: 55–75.
- [65] ALLEN D E, SEYFRIED W E, Jr. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400 °C, 500 bars[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(8): 1531–1542.
- [66] KLEIN F, BACH W, MCCOLLOM T M. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks[J]. *Lithos*, 2013, 178: 55–69.
- [67] HUANG Ruifang, SONG Maoshuang, DING Xing, et al. Influence of pyroxene and spinel on the kinetics of peridotite serpentinization[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2017, 122(9): 7111–7126.
- [68] NAKATANI T, NAKAMURA M. Experimental constraints on the serpentinization rate of fore-arc peridotites: Implications for the upwelling condition of the slab-derived fluid[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(8): 3393–3419.
- [69] SALVI S, POKROVSKI G S, SCHOTT J. Experimental investigation of aluminum–silica aqueous complexing at 300 °C[J]. *Chemical Geology*, 1998, 151(1/4): 51–67.
- [70] MANNING C E. Solubility of corundum+kyanite in H₂O at 700 °C and 10 kbar: Evidence for Al–Si complexing at high pressure and temperature[J]. *Geofluids*, 2007, 7(2): 258–269.
- [71] HUANG Ruifang, DING Xing, SUN Weidong, et al. Contrasted effect of spinel and pyroxene on molecular hydrogen (H₂) production during serpentinization of olivine[J]. *Minerals*, 2021, 11: 794.
- [72] SONG Han, OU Xinwen, HAN Bin, et al. An overlooked natural hydrogen evolution pathway: Ni²⁺ boosting H₂O reduction by Fe(OH)₂ oxidation during low-temperature serpentinization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(45): 24054–24058.
- [73] KLEIN F, BACH W. Fe–Ni–Co–O–S phase relations in peridotite–seawater interactions[J]. *Journal of Petrology*, 2009, 50(1): 37–59.
- [74] LAMADRID H M, RIMSTIDT J D, SCHWARZENBACH E M, et al. Effect of water activity on rates of serpentinization of olivine[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 16107.
- [75] SYVERSON D D, TUTOLO B M, BORROK D M, et al. Serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bars: An experimental study examining the role of silica on the reaction path and oxidation state of iron[J]. *Chemical Geology*, 2017, 475: 122–134.
- [76] LAFAY R, MONTES-HERNANDEZ G, JANOTS E, et al. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 347(1): 62–72.
- [77] LAFAY R, MONTES-HERNANDEZ G, JANOTS E, et al. Simultaneous precipitation of magnesite and lizardite from hydrothermal alteration of olivine under high-carbonate alkalinity[J]. *Chemical Geology*, 2014, 368: 63–75.
- [78] JANECKY D R, SEYFRIED W E, Jr. Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(7): 1357–1378.
- [79] HUANG Ruifang, SUNW eidong, SONG Maoshuang, et al. Influence of pH on molecular hydrogen (H₂) generation and reaction rates during serpentinization of peridotite and olivine[J]. *Minerals*, 2019, 9(11): 661.
- [80] FROST B R, BEARD J S. On silica activity and serpentinization[J]. *Journal of Petrology*, 2007, 48(7): 1351–1368.
- [81] OYANAGI R, OKAMOTO A, TSUCHIYA N. Silica controls on hydration kinetics during serpentinization of olivine: Insights from hydrothermal experiments and a reactive transport model[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 270: 21–42.
- [82] SANO Y, URABE A, WAKITA H, et al. Origin of hydrogen–nitrogen gas seeps, Oman[J]. *Applied Geochemistry*, 1993, 8(1): 1–8.
- [83] ERIC H. Hidden hydrogen: Earth may hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel[J]. *Science*, 2023, 379(6633): 630–636.
- [84] CANFIELD D E, ROSING M T, BJERRUM C. Early anaerobic metabolisms[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2006, 361(1474): 1819–1836.
- [85] BACH W, EDWARDS K J. Iron and sulfide oxidation within the basaltic ocean crust: implications for chemolithoautotrophic microbial biomass production[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(20): 3871–3887.
- [86] ZGONNIK V, BEAUMONT V, LARIN N, et al. Diffused flow of molecular hydrogen through the Western Hajar mountains, Northern Oman[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2019, 12(3): 71.
- [87] STEVENS T O, MCKINLEY J P. Abiotic controls on H₂ production from basalt–water reactions and implications for aquifer biogeochemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(5): 826–831.
- [88] DZAUGIS M E, SPIVACK A J, DUNLEA A G, et al. Radiolytic hydrogen production in the subseafloor basaltic aquifer[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7: 76.
- [89] LIN H T, COWEN J P, OLSON E J, et al. Dissolved hydrogen and methane in the oceanic basaltic biosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 405: 62–73.
- [90] HOLLOWAY J R, O'DAY P A. Production of CO₂ and H₂ by dike–eruptive events at mid-ocean ridges: Implications for abiotic organic synthesis and global geochemical cycling[J].

- International Geology Review, 2000, 42(8): 673-683.
- [91] SLEEP N H, BIRD D K. Niches of the pre-photosynthetic biosphere and geologic preservation of earth's earliest ecology[J]. Geobiology, 2007, 5(2): 101-117.
- [92] LIU Zhonglan, PEREZ-GUSSINYE M, GARCÍA-PINTADO J, et al. Mantle serpentinization and associated hydrogen flux at North Atlantic magma-poor rifted margins[J]. Geology, 2023, 51(3): 284-289.
- [93] CHAI Siqi, ZHANG Guojie, LI Guoqiang, et al. Industrial hydrogen production technology and development status in China: A review[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2021, 23(7): 1931-1946.
- [94] 宁翔. 我国工业制氢技术路线研究及展望 [J]. 能源研究与利用, 2020(1): 52-55.
- NING Xiang. Research and prospect of industrial hydrogen production technology in China[J]. Energy Research & Utilization, 2020(1): 52-55.
- [95] 陈健, 姬存民, 卜令兵. 碳中和背景下工业副产气制氢技术研究与应用 [J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1479-1486.
- CHEN Jian, JI Cunmin, BU Lingbing. Research and application of hydrogen production technology from industrial by-product gas under the background of carbon neutrality[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1479-1486.
- [96] 曹军文, 张文强, 李一枫, 等. 中国制氢技术的发展现状 [J]. 化学进展, 2021, 33(12): 2215-2244.
- CAO Junwen, ZHANG Wenqiang, LI Yifeng, et al. Current status of hydrogen production in China[J]. Progress in Chemistry, 2021, 33(12): 2215-2244.
- [97] 苗军, 郭卫军. 氢能的生产工艺及经济性分析 [J]. 能源化工, 2020, 41(6): 6-10.
- MIAO Jun, GUO Weijun. Analysis of production technology and economy of hydrogen energy[J]. Energy Chemical Industry, 2020, 41(6): 6-10.
- [98] OSSELIN F, SOULAIN C, FAUGUEROLLES C, et al. Orange hydrogen is the new green[J]. Nature Geoscience, 2022, 15(10): 765-769.
- [99] 邹才能, 李建明, 张茜, 等. 氢能工业现状、技术进展、挑战及前景 [J]. 天然气工业, 2022, 42(4): 1-20.
- ZOU Caineng, LI Jianming, ZHANG Xi, et al. Industrial status, technological progress, challenges and prospects of hydrogen energy[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(4): 1-20.
- [100] 盛雪芬, 季峻峰, 陈骏. 中国超基性岩封存 CO₂ 的潜力研究 [J]. 第四纪研究, 2011, 31(3): 447-454.
- SHENG Xuefen, JI Junfeng, CHEN Jun. Assessment of carbon dioxide sequestration potential of ultramafic rocks in China[J]. Quaternary Sciences, 2011, 31(3): 447-454.
- [101] MATTER J M, KELEMEN P B. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation[J]. Nature Geoscience, 2009, 2(12): 837-841.
- [102] KELEMEN P B, MATTER J. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, 105(45): 17295-17300.
- [103] VOIGT M, MARIENI C, BALDERMANN A, et al. An experimental study of basalt-seawater-CO₂ interaction at 130 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 308: 21-41.
- [104] LAWLEY C J M, PETTS D C, JACKSON S E, et al. Precious metal mobility during serpentinization and breakdown of base metal sulphide[J]. Lithos, 2020, 354/355: 105278.
- [105] KELEMEN P B, AINES R, BENNETT E, et al. In situ carbon mineralization in ultramafic rocks: Natural processes and possible engineered methods[J]. Energy Procedia, 2018, 146: 92-102.
- [106] SNÆBJÖRNSDÓTTIR S Ó, SIGFÚSSON B, MARIENI C, et al. Carbon dioxide storage through mineral carbonation[J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2020, 1(2): 90-102.
- [107] GÍSLASON S R, SIGURDARDÓTTIR H, ARADÓTTIR E S, et al. A brief history of CarbFix: Challenges and victories of the project's pilot phase[J]. Energy Procedia, 2018, 146: 103-114.
- [108] MCGRAIL B P, SCHAEF H T, SPANE F A, et al. Wallula basalt pilot demonstration project: Post-injection results and conclusions[J]. Energy Procedia, 2017, 114: 5783-5790.
- [109] 孙恒, 胡晓军, 胡小杰, 等. 熔融钢渣水热制氢的实验验证及热力学分析 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 292-298.
- SUN Heng, HU Xiaojun, HU Xiaojie, et al. Experimental verification and thermodynamic analysis on H₂ generated reaction between molten steelmaking slag and water vapor[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(2): 292-298.
- [110] BRUNET F. Hydrothermal production of H₂ and magnetite from steel slags: A geo-inspired approach based on olivine serpentinization[J]. Frontiers in Earth Science, 2019, 7: 17.

(修改回稿日期 2023-06-16 编辑 罗冬梅)

