

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2019081701

大洋蛇纹岩化无机成因甲烷水合物稳定带底界模拟

汤加丽, 曹运诚, 陈多福

上海海洋大学海洋科学学院, 上海深渊科学技术研究中心, 上海 201306

摘要: 随着深海调查研究的不断深入, 发现大洋基性和超基性岩与水相互作用可发生蛇纹岩化作用产生无机成因甲烷等烃类气体, 可能在大洋区海底形成水合物。为评估大洋蛇纹岩化无机成因甲烷水合物生成热力学条件及水合物稳定带分布特征, 本文利用实测的原位温度、水深等条件, 结合甲烷水合物-水-游离气三相平衡温压条件, 计算了马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山、北大西洋 Fram 海峡超慢速扩张脊和 Lost City 慢速扩张脊 3 个不同地质构造环境的蛇纹岩化发育的大洋区海底环境甲烷水合物稳定带底界, 并对其水合物发育潜力进行了评估。研究表明马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山和北大西洋 Fram 海峡超慢速扩张脊满足天然气水合物发育的热力学条件, 可能发育有甲烷水合物, 相应的水合物稳定带底界深度分别约为 858~2 515 和 153~232 mbsf。大西洋 Lost City 喷口附近发育甲烷水合物可能性较小。

关键词: 蛇纹岩化; 无机成因甲烷; 甲烷水合物; 稳定带底界

中图分类号: P738 **文献标识码:** A

Simulation of bottom boundaries of abiotic methane hydrate stability zone in some marine serpentinization areas

TANG Jiali, CAO Yuncheng, CHEN Duofu

Shanghai Engineering Research Center of Hadal Science and Technology, College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

Abstract: Fluids circulating through active serpentinization systems are often highly enriched in methane. When the fluid enriched in abiotic methane migrates upward, gas hydrate could form if there occur suitable thermodynamic conditions. In order to investigate the thermodynamic conditions of the stability zone of abiotic methane hydrate in marine serpentinization areas, we calculated the depth of the bottom boundaries of gas hydrate stability zone in three distinctive serpentinization areas, i.e. the Mariana forearc serpentinized mud volcanos, the Fram strait (an ultraslow-spreading ridge) and the Lost City (a slow spreading ridge). Our results show that the thermodynamic conditions are satisfied for forming the hydrate stability zone in the areas of Mariana forearc serpentinized mud volcanos and the ultraslow-spreading ridge at the Fram Strait. Calculation shows the depth of the bottom boundaries of gas hydrate stability zone is around 858~2515 mbsf at Mariana forearc mud volcano area and 153~232 mbsf at the Fram Strait. However, the temperature of vent fluids found at the Lost City is relative higher than needed for the formation of gas hydrate stability zone.

Key words: serpentinization; abiotic methane; gas hydrate; bottom boundary of gas hydrate stability zone

天然气水合物是一种以甲烷为主的气体与水在低温高压下形成的固态冰状物质, 主要分布在冻土带和水深大于 500 m 的海底沉积物中。最新估计全球水合物所蕴藏的天然气量约 $0.2 \times 10^{15} \sim 120 \times 10^{15} \text{ m}^3$, 是一种储量大, 燃烧清洁, 能量高的新能源^[1-3]。天然气水合物在海底热力学条件发生改变时, 将分解释放出大量强温室气体甲烷, 影响全球气候和环境^[4-5]。因此, 天然气水合物的调查研究一直是最近

几十年国际研究的热点之一, 其中准确计算天然气水合物形成的温度和压力等热力学条件和稳定带分布特征是开展其资源和环境评估的前提之一。

全球大部分已经发现的天然气水合物分布在大陆边缘海底和高纬度永久冻土带中^[3], 这是由于大陆边缘海域生物量巨大, 海底沉积物埋有大量有机质, 这些有机质通过热解或微生物作用转化为甲烷, 为天然气水合物的形成提供充足气源^[6-8]。相

资助项目: 国家自然科学基金项目“马里亚纳弧前海底蛇纹岩泥火山无机成因甲烷形成水合物的条件及潜力分析”(41776050), “中国台湾东部利吉混杂岩中蛇纹岩角砾碎屑岩及伴生碳酸盐岩脉的地球化学特征及成因”(41673029), “马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山烟筒状自生沉积的成因及深源蛇纹石化流体渗漏活动记录”(41776080)

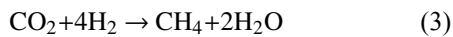
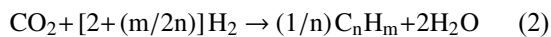
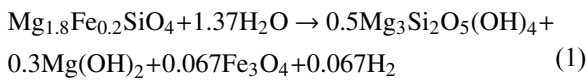
作者简介: 汤加丽(1994—), 女, 硕士研究生, 主要从事海洋天然气水合物模拟研究, E-mail: mia20170807@126.com

通讯作者: 曹运诚(1983—), 男, 副研究员, 主要从事天然气水合物数值模拟研究, E-mail: yccao@shou.edu.cn

收稿日期: 2019-08-17; **改回日期:** 2020-03-10. 蔡秋蓉编辑

反,大洋区域,缺乏高生产力环境,并且远离大陆,缺乏有机质的输入,海底沉积物没有丰富的有机质,无法生成充足的天然气,因此,大洋环境一直被认为不适合天然气水合物发育。

但是,大洋洋壳主要由超基性岩和基性岩组成,与水相互作用发生蛇纹岩化,可产生甲烷等烃类气体,为天然气水合物形成提供气源^[9-10]。蛇纹岩化使原岩中的橄榄石和辉石等转变为蛇纹石并产生水镁石、滑石、磁铁矿和氢气(公式1),并在还原条件下,蛇纹岩化形成的H₂以磁铁矿为催化剂,可与环境中的碳发生费托反应(公式2)或萨巴蒂尔反应(公式3)生成无机成因甲烷和低分子量烷烃化合物^[11-17]。



蛇纹岩化过程产生的甲烷量是巨大的,1 km³方辉橄榄岩发生蛇纹岩化可以产生5×10⁵ t氢气和2.5×10⁵ t甲烷^[18]。在大西洋中脊裂谷带岩石圈形成后的150 Ma中,全球蛇纹岩化能产生2.25×10¹³~4.5×10¹³ t的氢气和1×10¹³ t的甲烷,其产气量在数量级上大于世界上已知的所有油气资源^[18-19]。蛇纹岩化无机成因甲烷可以为大洋海底甲烷水合物的发育提供充足的气源。这种蛇纹岩化形成的富含CH₄的流体在海底附近合适的温度和压力条件下可能形成甲烷水合物。如在北大西洋进入北冰洋的Fram海峡,发现有与蛇纹岩化流体活动有关的似海底反射层,表明可能发育甲烷水合物^[20-21]。此外,在马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山顶发育有类似大陆边缘海底冷泉系统及伴生的甲烷缺氧氧化的微生物、贝、蛤、虾和螃蟹等冷泉生物群^[22-25],表明这种蛇纹岩泥火山的海底环境存在丰富的甲烷源。此外,马里亚纳海沟发现了可能存在二氧化碳水合物^[26],表明该区域存在水合物形成的条件。这些证据指示蛇纹岩化作用的区域可能存在天然气水合物发育,为海洋水合物的探寻提供了新思路。但相关的蛇纹岩化形成的无机成因甲烷水合物研究非常少,有必要对大洋区蛇纹岩发育区海底的甲烷水合物稳定带进行研究。

大洋蛇纹岩化通常发生在俯冲带环境和扩张的洋中脊环境^[18]。本文选取马里亚纳海沟俯冲带环境的弧前蛇纹岩泥火山、慢速扩张脊Lost City和超慢速扩张脊Fram海峡研究水合物的发育条件。

根据3个区域海底已有的深潜和钻探资料为基础,研究蛇纹岩化无机成因甲烷水合物的生成条件、讨论其不同地质构造环境对甲烷水合物生成的热力学条件及评估蛇纹岩化无机成因甲烷水合物资源分布潜力。

1 大洋蛇纹岩化无机成因甲烷水合物的稳定带底界计算

在海底之下一定温度和压力条件使水合物稳定存在的区域称为水合物稳定带,稳定带底界是水合物能稳定存在的最深位置,其主要受到温度、压力、气体组分和孔隙水盐度等影响。水合物稳定带控制着天然气水合物的生成和分布,其厚度决定了天然气水合物的资源潜力。计算海底稳定带底界的基本原理主要是通过对比海底地层温压条件和水合物相平衡的温压条件等确定天然气水合物稳定存在区域。首先要确定天然气水合物能稳定存在的温度和压力,即确定水合物相平衡时温度和压力函数关系。在一定的压力条件时,天然气水合物稳定存在的最高温度为三相平衡温度,此时体系是一个水合物-水-游离气的三相平衡体系,如果地温低于该三相平衡温度,水合物可以稳定存在,高于三相平衡温度,水合物不能稳定存在。因此,地温达到三相平衡温度所对应的压力(深度)即为水合物的稳定带底界压力,依相应的水深和沉积物静水压力可以换算成埋藏深度。

计算海底环境的天然气水合物相平衡温度和压力的函数关系已有多种方法,常用的有Sloan和Koh^[2]根据水合物相平衡实验数据和热力学建立了天然气水合物相平衡计算方法,并编写相应的计算程序(CSMHYD)^[2]。此外,Sun和Duan^[27],Tishchenko等^[28]也建立了水合物-水-游离气三相平衡温度和压力的函数关系。根据相关实验数据拟合较为简单的三相平衡温压关系式^[29-30],可以快速计算海底的天然气水合物稳定带。其中Sloan和Koh^[2]的方法应用最广。因此,本文选取作为水合物相平衡温度的求解方法。利用地温曲线与天然气水合物的相平衡温度计算获得大洋海底3个蛇纹岩化发育区甲烷水合物发育的稳定带底界深度(图1)。

1.1 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山

在13°~20°N的马里亚纳弧前海域海底,距海沟轴线约30~100 km处分布有14个大型及大量小型海底蛇纹岩泥火山(图1b)^[34-35],最大的泥火山直

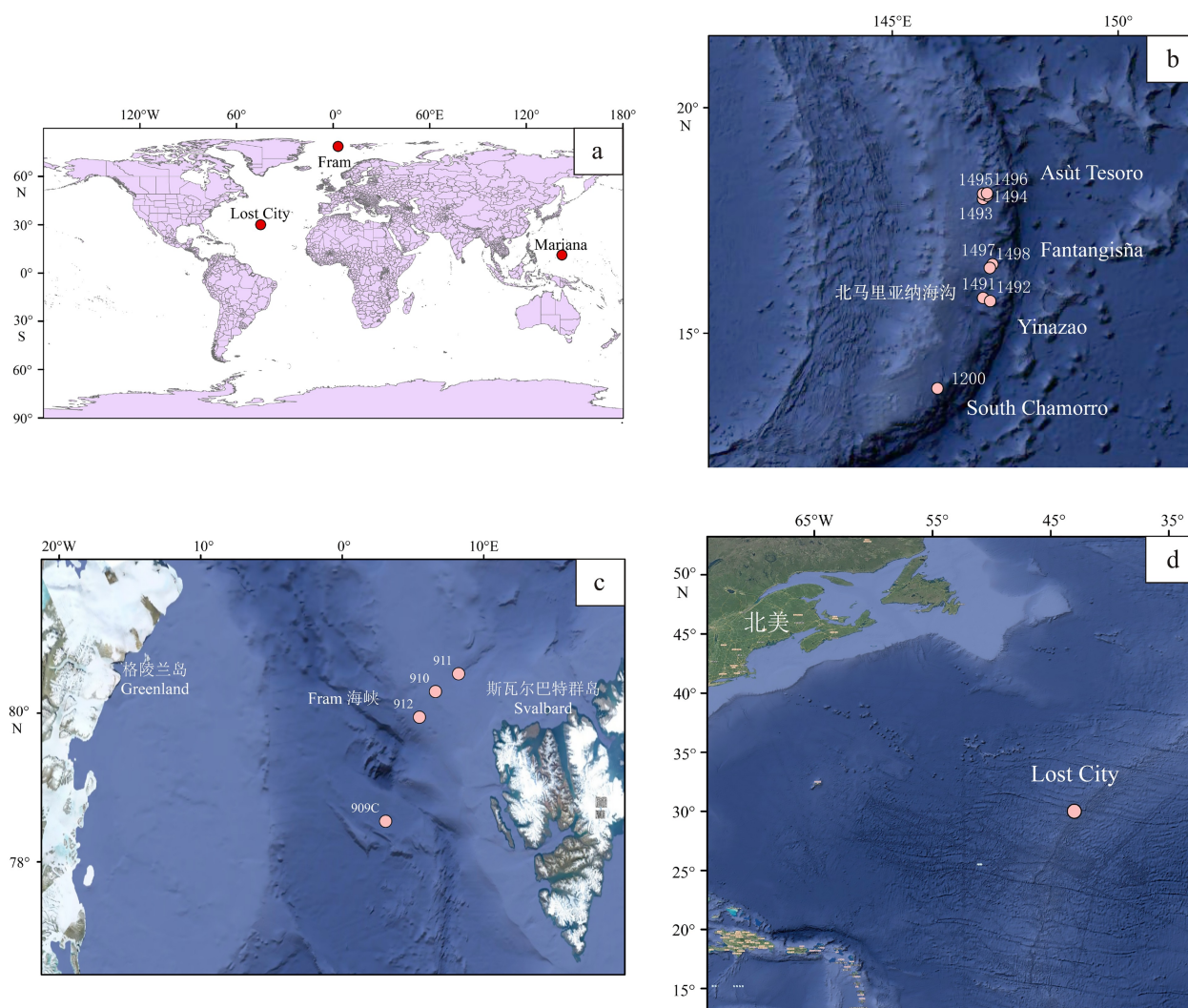


图 1 研究区分布 (a) 及马里亚纳弧前 (b)、Fram 海峡 (c)、Lost City (d) 地理位置图^[31-33]

Fig.1 Research areas (a) and geographical location map of Mariana forearc (b)、Fram Strait (c)、Lost City (d)

径达 50 km, 高度达 2.5 km, 显示具有非常厚的泥火山沉积物。钻探显示这些蛇纹岩泥火山沉积物主要是蛇纹岩泥及岩屑^[31], 通过大洋板块沿海沟向下俯冲脱水, 进入上地幔楔, 与地幔橄榄岩作用形成蛇纹岩泥和富甲烷流体, 并沿着断裂通道向上运移, 喷出海底, 并在海底伴有冷泉生物群^[25,34-38]。通过潜器和钻探等采集了蛇纹岩泥火山顶部正在渗漏的流体, 分析结果显示流体具有富含甲烷、低温 (约 2 °C) 以及强碱性 (pH 达 12.5) 的特征^[25,31,35-37]。这些富甲烷流体沿断裂向上渗漏过程中, 在达到水合物的热力学稳定条件时, 可能生成水合物。这些流体的断裂通道可能是生成天然气水合物的有利位置。

国际大洋发现计划 (IODP) 366 航次、大洋钻探 (ODP) 195、125 航次等多个航次对马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山进行了深海钻探调查。根据钻探结果, 对马里亚纳弧前 4 个蛇纹岩泥火山 Yinazao, Fantan-

gisña, Asüt Tesoro, South Chamorro (图 1b) 进行了天然气水合物稳定带底界计算。泥火山进行钻探的站位水深为 1243~4992 m、海底温度为 1.55~3.99 °C、实测地温梯度为 10~26.5 °C/km^[31]。应用 CSMHYD 程序计算甲烷在海水盐度条件下形成的三相平衡温度及压力^[2], 结合海底水深、海底温度和地温梯度确定水合物稳定带底界 (图 2)。4 个蛇纹岩泥火山无机成因甲烷水合物的稳定带底界计算结果见表 1, 结果显示马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山海底具有甲烷水合物形成的有利温压条件, 稳定带底界埋藏深度为 858~2515 mbsf (图 2), 具有非常好的天然气水合物稳定发育的温压条件。

1.2 Fram 海峡超慢速扩张脊

根据扩张速率大小, 全球大洋中脊系统可划分为快速 (80~180 mm/a)、中速 (55~80 mm/a)、慢速

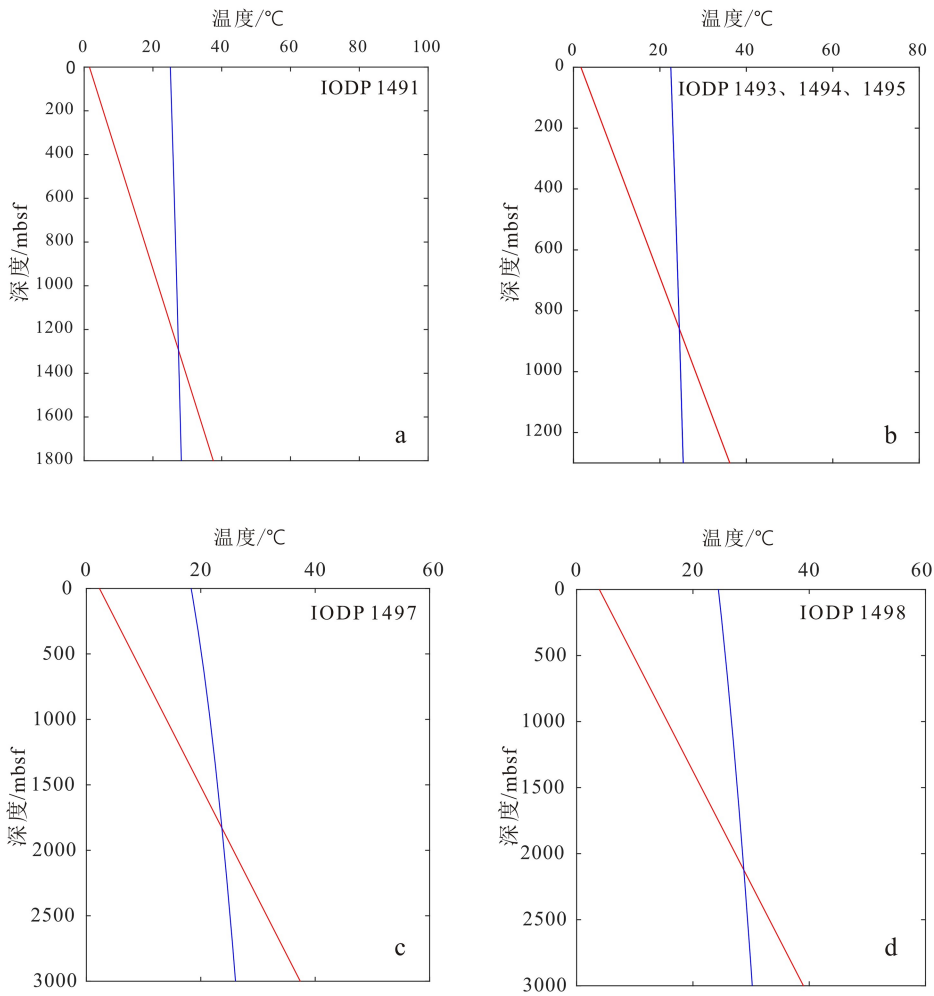


图2 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山温度(红线)和三相平衡温度(蓝线)
(蓝线表示相平衡温度,红线表示地温梯度,相交点深度为甲烷水合物稳定带底界深度)

Fig.2 The local temperature (red line) and calculated temperature in three-phase equilibrium (blue line) at Mariana forearc serpentinite mud volcano area

表1 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山的天然气水合物稳定带深度及参数

Table 1 The depth and parameters of gas hydrate stability zone at Mariana forearc serpentinite mud volcano area

站位	ODP1200	IODP1491	IODP1492	IODP1493, 1494, 1495	IODP1496	IODP1497	IODP1498
水深/m	2 910	4 492	3 666	3 358	1 243	2 018	3 396
海底温度/°C	1.67	1.55	1.56	1.73	3.99	2.29	3.905
地温梯度/(°C/km)	10	20	12	26.5	14.3	11.7	11.7
底界/mbsf	2 515	1 290	2 160	858	1 085	1 820	2 130

(<55 mm/a)和超慢速扩张脊(<20 mm/a) 4 种类型^[39]。其中超慢速扩张脊占全球洋脊总长的三分之一以上,主要为北冰洋和西南印度洋洋脊^[40]。Fram 海峡为一条从北大西洋至北冰洋的一条海上通道,位于格陵兰岛(Greenland)东北部和斯瓦尔巴特群岛(Svalbard)西北部之间(图 1c),地理位置为 77°~81°N^[41]。在 Fram 海峡的地震剖面上,发育有甲烷水合物的典型地球物理证据——似海底反射层(BSR),

通过地震波速反演计算甲烷水合物饱和度高达 26%^[20-21]。地震剖面显示蛇纹岩化无机成因的甲烷气通过拆离断层向海底运移并在 BSR 之下聚集,为水合物生成提供充足甲烷气源^[21]。根据 ODP 151 航次 909C 至 912 站位(图 1c)实测水深(567~2 526 m)、海底温度(-0.537 1~3.3 °C)和地温梯度(37~88 °C/km)^[32],用 CSMHYD 程序计算了无机成因甲烷水合物的稳定带底界(表 2),底界埋藏深度

表 2 Fram 海峡天然气水合物稳定带深度及参数
Table 2 The depth and parameters of gas hydrate stability zone at Fram Strait

站位	ODP909C	ODP910	ODP911	ODP912
水深/m	2 526	567	918	1 048
海底温度/°C	0.30	3.30	-0.277	-0.537 1
地温梯度/(°C/km)	88	37	67.8	64.8
底界/mbsf	232	153	196	210

为 153~232 mbsf, 平均为 197.7 mbsf(图 3a-d)。Westvig^[42]利用地震波速推测的 BSR 位于 200 mbsf, 计算的稳定带底界平均值接近于地震剖面确定的 BSR 深度。

1.3 Lost City 慢速扩张脊

Lost City 热液区域位于大西洋中脊与亚特兰蒂斯地块转换断裂带的东部交汇处(约 30°N), 水深

750~900 m, 距离扩张轴轴线中心 15 km, 其扩张速率 < 20 mm/a, 该处发育有由蛇纹岩化主导的热液系统^[43], 流体富含来自于海水与橄榄岩反应形成的甲烷和氢气, 喷口处流体温度为 40~90 °C, pH 呈碱性(约 9~11), 海底发育有 30~60 m 的碳酸盐烟囱自生沉积^[22]。对海底沉积物年代学和热液区大量碳酸钙沉积研究表明, Lost City 热液活动至少持续了 3 Ma, 最大年龄可能超过 10 Ma^[44-45]。

利用流体温度计算了该区域甲烷水合物形成的温度和压力条件(图 4), 显示 Lost City 热液区的温压范围超出了甲烷水合物稳定带的范围, 40~90 °C 流体温度在 Lost City 海底深度条件下难以形成甲烷水合物。

2 讨论

本文研究的 3 个大洋区海底均是俯冲带、慢

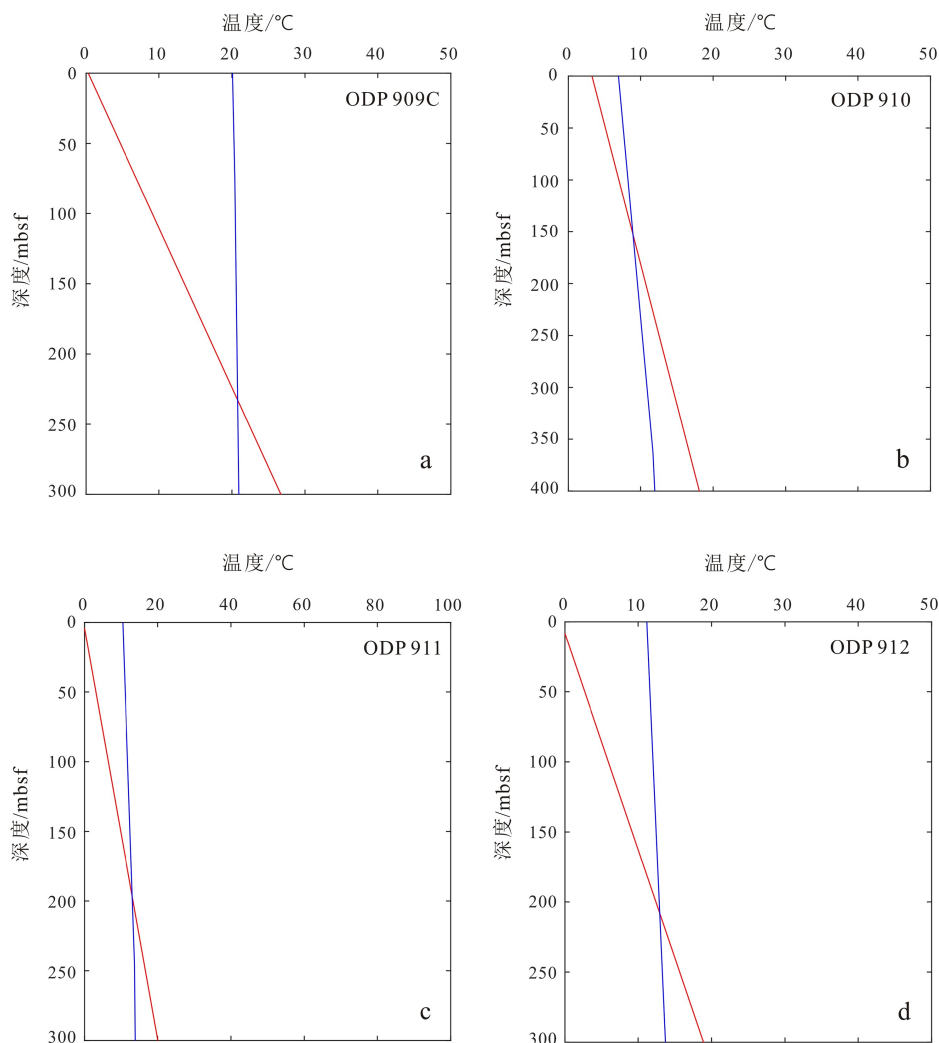


图 3 Fram 海峡温度(红线)和三相平衡温度(蓝线)

Fig.3 The local temperature (red line) and calculated temperature in three-phase equilibrium (blue line) at Fram Strait

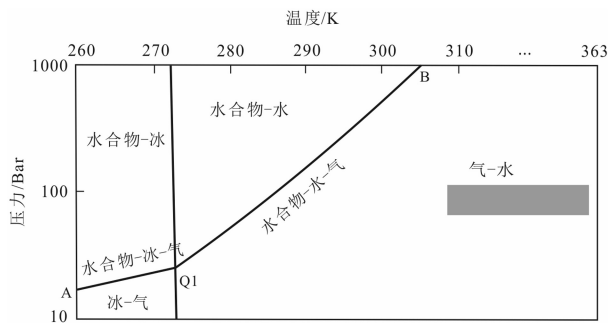


图4 甲烷水合物形成的温压相图^[2]及Lost City 渗流流体温度和压力分布图(图中长方形为Lost City 的温度和压力分布范围)

Fig.4 The temperature - pressure phase diagram of methane hydrate (modified from reference [2]) showing the temperature, pressure of vent fluid at Lost City (The rectangle shows the range of temperature and pressure at Lost City)

速和超慢速扩张脊等发育蛇纹岩化的环境。马里亚纳海沟是太平洋板块向菲律宾板块俯冲形成,洋壳平均年龄超过 120 Ma^[46],是俯冲带最老的大洋岩石圈,密度大,俯冲角度大,俯冲带温度低^[47-48]。俯冲板块向下几乎垂直延伸到地幔,海沟深度大。同时马里亚纳俯冲板块与上覆板块耦合性差,接触不紧密^[49]。IODP 366 航次实测的地温梯度较低(10~26.5 °C/km),该区域具有甲烷水合物发育的有利温压条件。

慢速扩张脊 Lost City 热液区(<55 mm/a),在海底慢速扩张过程中,其构造活动相对活跃,深部岩浆或海底热玄武岩冷却,释放热量不仅导致海底热液活动及其相关的生态群落,而且这些热量将传递到海底,使其温度升高^[50],同时蛇纹岩化所释放的热量会促进热液循环,对海底温度也将产生影响^[22,43,51]。尽管海水与地幔橄榄岩蛇纹岩化反应产生大量 H₂ 和 CH₄,但 Lost City 喷口处过高的流体温度(40~90 °C)使海底地温升高,超过天然气水合物稳定存在的临界温度,难以形成水合物,甲烷只能以游离气或溶解态形式存在,喷出海底进入水体。因此,推测 Lost City 中水合物发育可能性比较低。

热液喷口的流体活动强,受到流体活动影响喷口温度较高,并且大西洋洋中脊附近的热流高于 200 mW/m²^[52],显示温度较高。但海底环境变化非常大,尤其是海底温度,如洋中脊热液喷口温度可以高达 300 °C 以上,离开小的距离就可恢复到正常的海底温度。因此,Lost City 远离喷口区海底有可能具备甲烷水合物形成的温压条件。

超慢速扩张脊 Fram 海峡扩张速度相对于 Lost City 慢(<20 mm/a),海底温度相对较低,ODP 151 航次

探测的地温梯度为 37~88 °C/km,且富甲烷流体向上运移过程中温度不断降低,在海底附近为水合物的生成提供合适的温压条件。

综上所述,如图 5 是 3 个研究区甲烷水合物形成的温度和压力条件,显示俯冲带马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山(IODP366 航次)和超慢速扩张脊 Fram 海峡(ODP151 航次)在水合物生成范围内,具有甲烷水合物的发育潜力,但慢速扩张脊 Lost City 热液区喷口处的海底温压条件在水合物形成的热力学范围之外,不具备生成甲烷水合物的热力学条件。

甲烷水合物的形成除了低温高压条件外还需要充足的甲烷^[6,53-54]。在水合物稳定带内,甲烷浓度高于水合物-水二相体系甲烷平衡溶解度时才能生成水合物^[54-57]。其中 Fram 海峡 ODP909 站位钻探过程中,发现底部的烃类成分含量急剧增大,为了安全而停止了钻探,显示出该区域深度具有非常高的烃类供给,可以为该海域水合物生成提供充足气源^[32]。此外该海域地震显示了 BSR 发育,也指示了该海域天然气水合物发育。

根据马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山 ODP1200 站位实测温压数据,应用水合物-水二相体系甲烷浓度模型^[56-57],计算出该站位浅层发育甲烷水合物所需最低甲烷浓度约 50 mM,而 ODP1200 站位显示在海底浅层 60 mbsf 的沉积物孔隙水的甲烷浓度为 0~17 mM,远低于所需最低甲烷浓度,表明该站位浅层水合物发育可能性较小。但近海底沉积层常由于甲烷微生物缺氧氧化作用而被消耗,导致甲烷浓度低,甚至不含甲烷^[6,58-59],如太平洋的 Cascadia 陆坡 ODP 1251、IODP 1325 和 IODP 1327 站位深层有水合物发育,在海底浅层 200 m 内实测甲烷浓度分别为 0~13、0~17 和 0~14 mM^[60-61],与 ODP1200 站位浅层 200 mbsf 测定的甲烷浓度相近。

此外,ODP1200 站位硫酸根在海底之下 0.05 mbsf 处为 27.58 mM,深度为 0.45 mbsf 时降低到 3.36 mM,计算了硫酸根向下扩散通量为 0.4 mol/m²·a,指示该站位甲烷通量大于部分典型水合物发育区向海底供给甲烷通量,如 ODP997 站位、ODP1245 站位和 IODP1327 站位的甲烷通量分别为 0.007 5^[62]、0.05 和 0.028 mol/m²·a^[63]。而且,在 IODP1492A 站位实测的小于 30 mbsf 沉积物的甲烷顶空气浓度明显随深度有逐渐增大趋势(图 6)。因此,马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山 ODP1200 站位深部的甲烷量可能较大,显示甲烷供给充足,为水合物发育提供气源。

马里亚纳弧前遍布发育有蛇纹岩泥火山,大型泥火山 14 座,最大的高 2.5 km,直径 50 km^[34],如果

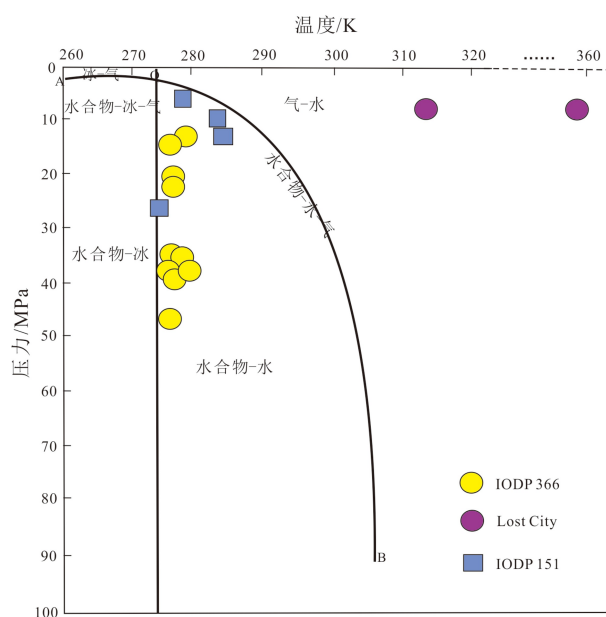


图 5 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山、Fram 海峡和 Lost City 蛇纹岩化产生的甲烷形成水合物的热力学条件

Fig.5 Thermodynamics conditions for the stability of abiotic methane hydrate at Mariana forearc serpentinite mud volcano area, Fram Strait and Lost City

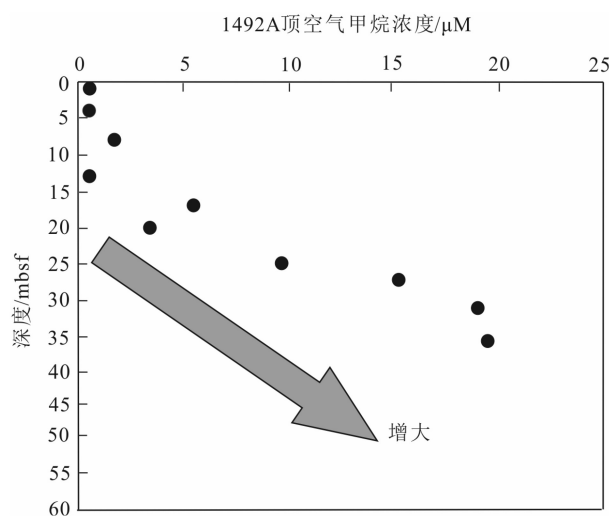


图 6 IODP1492A 浅层顶空气甲烷浓度^[31]

Fig.6 The headspace CH₄ concentration at site IODP 1492A

这些泥火山全部由蛇纹岩构成,且深部地幔形成的蛇纹岩的量将是更为巨大,将产生大量的氢气和无机成因甲烷。如果 1 km³ 方辉橄榄岩发生蛇纹岩化可产生 2.5×10⁵ t 甲烷^[18],一个高 2.5 km,直径 50 km 蛇纹岩泥火山,可产约 4×10¹¹ kg 甲烷,单位面积产甲烷量约 200 kg/m²。对比大陆边缘甲烷水合物发育站位单位面积水合物甲烷的资源量,如 ODP1245、ODP1247、ODP1327 站位,水合物饱和度分别为 3.8%、2%、7.9%^[61,64],稳定带厚度分别为 79、80、147 mbsf,

计算单位面积产甲烷量分别为 15、8、60 kg/m²。假设有 1% 的蛇纹岩泥火山产出的甲烷可转化为水合物,其甲烷量也满足陆坡区水合物发育所需要的甲烷量。因此,马里亚纳弧前具有充足的甲烷,深部发育甲烷水合物潜力较大。

3 结论

(1) 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山和 Fram 海峡超慢速扩张脊满足天然气水合物生成热力学条件,且有充足的甲烷供给证据,发育甲烷水合物可能性较大。

(2) 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山稳定带约为 858~2 515 mbsf,平均深度是 1 694 mbsf,具有厚的水合物稳定带。北大西洋 Fram 海峡超慢速扩张脊计算的水合物稳定带底界平均深度是 197.7 mbsf,深度相对浅。

(3) 大西洋 Lost City 热液区喷口处由于热流温度高,超出了甲烷水合物稳定带底界温度,喷口区不可能有甲烷水合物的发育。

参考文献 (References)

- [1] Johnson A H. Global resource potential of gas hydrate-a new calculation[C]//Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
- [2] Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. 3rd ed. New York: CRC Press, 2008.
- [3] Sloan E D Jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases, Revised and Expanded[M]. 2nd ed. New York: CRC Press, 1998.
- [4] Maslin M, Owen M, Betts R, et al. Gas hydrates: Past and future geohazard? [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, 368 (1919): 2369-2393.
- [5] Kennett J P, Cannariato K G, Hendy I L, et al. The clathrate gun hypothesis[M]//Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis. Washington, DC: American Geophysical Union, 2003, 54: 105-107.
- [6] Davie M K, Buffett B A. Sources of methane for marine gas hydrate: inferences from a comparison of observations and numerical models [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 206(1-2): 51-63.
- [7] 苏正, 陈多福. 海洋天然气水合物的类型及特征[J]. *大地构造与成矿学*, 2006, 30(2): 256-264. [SU Zheng, CHEN Duofu. Types of gas hydrates and their characteristics in marine environments [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2006, 30(2): 256-264.]
- [8] Paull C K, Dillon W P. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection[M]. Washington, D. C.: American

- Geophysical Union, 2001: 67-84.
- [9] Mével C. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2003, 335 (10-11): 825-852.
- [10] Evans B W, Hattori K, Barronet A. Serpentinite: What, why, where [J]. *Elements*, 2013, 9 (2): 99-106.
- [11] Charlou J L, Fouquet Y, Bougault H, et al. Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62 (13): 2323-2333.
- [12] McCollom M T. Methanogenesis as a potential source of chemical energy for primary biomass production by autotrophic organisms in hydrothermal systems on Europa [J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 1999, 104 (E12): 30729-30742.
- [13] Proskurowski G, Lilley M D, Seewald S J, et al. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City Hydrothermal Field [J]. *Science*, 2008, 319 (5863): 604-607.
- [14] Bradley A S, Summons R E. Multiple origins of methane at the Lost City Hydrothermal Field [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 297 (1-2): 34-41.
- [15] 汪小妹, 曾志刚, 欧阳荷根, 等. 大洋橄榄岩的蛇纹石化研究进展评述[J]. *地球科学进展*, 2015, 25 (6): 605-616. [WANG Xiaomei, ZENG Zhigang, OUYANG Hegen, et al. Review of progress in serpentinization research of oceanic peridotites [J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 25 (6): 605-616.]
- [16] 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.]
- [17] 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.
- [18] Rajan A, Mienert J, Bünz S, et al. Potential serpentinization, degassing, and gas hydrate formation at a young (< 20 Ma) sedimented ocean crust of the Arctic Ocean ridge system [J]. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 2012, 117 (B3): B03102.
- [19] Johnson J E, Mienert J, Plaza-Faverola A, et al. Abiotic methane from ultraslow-spreading ridges can charge Arctic gas hydrates [J]. *Geology*, 2015, 43 (5): 371-374.
- [20] Kelley D S, Karson J A, Früh-Green G L, et al. A serpentinite-hosted ecosystem: The lost city hydrothermal field [J]. *Science*, 2005, 307 (5714): 1428-1434.
- [21] Ludwig K A, Kelley D S, Butterfield D A, et al. Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (14): 3625-3645.
- [22] Schrenk M O, Brazelton W J, Lang S Q. Serpentinization, carbon, and deep life [M]//Carbon in Earth. Chantilly: Mineralogical Society of America, 2013, 75: 575-606.
- [23] Fryer P, Pearce J A, Stokking L B, et al. Proceedings of the ocean drilling program: Initial Reports 125 [R]. College Station, TX: Ocean Drilling Program, 1990.
- [24] 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, 57 (5): 878-887. [WANG Xianbin, OUYANG Ziyuan, ZHUO Shengguang, et al. Serpentinization, abiogenic organic compounds, and deep life [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2014, 57 (5): 878-887.]
- [25] Dmitriev L V, Bazylev B A, Silantiev S A, et al. Hydrogen and methane formation with serpentinization of mantle hyperbasite of the ocean and oil generation [J]. *Russian Journal of Earth Sciences*, 2000, 1 (6): 511-519.
- [26] Lupton J, Butterfield D, Lilley M, et al. Submarine venting of liquid carbon dioxide on a Mariana Arc volcano [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7 (8): Q08007.
- [27] Sun R, Duan Z H. An accurate model to predict the thermodynamic stability of methane hydrate and methane solubility in marine environments [J]. *Chemical Geology*, 2007, 244 (1-2): 248-262.
- [28] Tishchenko P, Hensen C, Wallmann K, et al. Calculation of the stability and solubility of methane hydrate in seawater [J]. *Chemical Geology*, 2005, 219 (1-4): 37-52.
- [29] Dickens G R, Quinby-Hunt M S. Methane hydrate stability in seawater [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21 (19): 2115-2118.
- [30] Brown K M, Bangs N L, Froelich P N, et al. The nature, distribution, and origin of gas hydrate in the Chile Triple Junction region [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 139 (3-4): 471-483.
- [31] Fryer P, Wheat C G, Williams T, et al. Proceedings of the ocean international drilling program: Initial Reports 366 [R]. College Station, TX: Ocean Drilling Program, 2018.
- [32] Myhre, A M, Thiede J, Firth J V. Proceedings of the ocean international drilling program: Initial Reports 151 [R]. College Station, TX, 1995.
- [33] Früh-Green G L, Orcutt B N, Green S L, et al. Proceedings of the ocean drilling program: Initial Reports 357 [R]. College Station, TX, 2017.
- [34] Fryer P. Serpentinite mud volcanism: observations, processes, and implications [M]//Annual Review of Marine Science. Palo Alto: Annual Reviews, 2012, 4: 345-373.
- [35] Wheat C G, Fryer P, Fisher A T, et al. Borehole observations of fluid flow from South Chamorro Seamount, an active serpentinite mud volcano in the Mariana forearc [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 267 (3-4): 401-409.
- [36] Mottl M J, Wheat C G, Fryer P, et al. Chemistry of springs across the Mariana forearc shows progressive devolatilization of the subducting plate [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2004, 68 (23): 4915-4933.
- [37] Salisbury M H, Shinohara M, Richter C, et al. Proceedings of the ocean drilling program: Initial Reports 195 [R]. College Station, TX: Ocean Drilling Program, 2002.
- [38] 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: Serpentinization [J]. *Journal of Engineering Studies*, 2016, 8 (3): 258-268.]
- [39] 张振国, 方念乔, 高莲凤, 等. 超慢速扩张洋脊: 海洋地学研究新领域

- [J]. *海洋地质动态*, 2007, 23(4): 17-20. [ZHANG Zhenguo, FANG Nianqiao, GAO Lianfeng, et al. The ultraslow-spreading ridge: new field of the marine geology [J]. *Marine Geology Letters*, 2007, 23(4): 17-20.]
- [40] Snow J E, Edmonds H N. Ultraslow-spreading ridges: rapid paradigm changes [J]. *Oceanography*, 2007, 20(1): 90-101.
- [41] Klenke M, Schenke H W. A new bathymetric model for the central Fram Strait [J]. *Marine Geophysical Researches*, 2002, 23(4): 367-378.
- [42] Westvig I M. Structural and stratigraphic setting and fluid flow features of the svyatogor ridge, a sediment drift south of the Molloy transform[D]. Master Dissertation of UiT The Arctic University of Norway, 2015.
- [43] Kelley D S, Karson J A, Blackman D K, et al. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N [J]. *Nature*, 2001, 412(6843): 145-149.
- [44] Früh-Green G L, Kelley D, Bernasconi M S, et al. 30, 000 years of hydrothermal activity at the Lost City vent field [J]. *Science*, 2003, 301(5632): 495-498.
- [45] Lowell R P, Rona P A. Seafloor hydrothermal systems driven by the serpentinization of peridotite [J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(11): 26-1-26-4.
- [46] Müller R D, Sdrolias M, Gaina C, et al. Age, spreading rates, and spreading asymmetry of the world's ocean crust [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9(4): Q04006.
- [47] 张继, 李海平, 陈青, 等. 俯冲带研究进展与问题[J]. *地质调查与研究*, 2015, 38(1): 18-27, 34. [ZHANG Ji, LI Haiping, CHEN Qing, et al. Review on the research of subduction zone [J]. *Geological Survey and Research*, 2015, 38(1): 18-27, 34.]
- [48] 郑永飞, 陈仁旭, 徐峥, 等. 俯冲带中的水迁移[J]. *中国科学: 地球科学*, 2016, 59(4): 651-681. [ZHENG Yongfei, CHEN Renxu, XU Zheng, et al. The transport of water in subduction zones [J]. *Science China Earth Sciences*, 2016, 59(4): 651-681.]
- [49] 臧绍先, 宁杰远. 西太平洋俯冲带的研究及其动力学意义[J]. *地球物理学报*, 1996, 39(2): 188-202. [ZANG Shaoxian, NING Jieyuan. Study on the subduction zone in western Pacific and its implication for the geodynamics [J]. *Acta Geophysica Sinica*, 1996, 39(2): 188-202.]
- [50] Allen D E, Seyfried W E Jr. Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1347-1354.
- [51] Proskurowski G, Liley M D, Kelley D S, et al. Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer [J]. *Chemical Geology*, 2006, 229(4): 331-343.
- [52] Wei M, Sandwell D. Estimates of heat flow from Cenozoic seafloor using global depth and age data [J]. *Tectonophysics*, 2006, 417(3-4): 325-335.
- [53] Wallmann K, Pinero E, Burwicz E, et al. The global inventory of methane hydrate in marine sediments: a theoretical approach [J]. *Energies*, 2012, 5(7): 2449-2498.
- [54] Milkov A V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? [J]. *Earth-Science Reviews*, 2004, 66(3-4): 183-197.
- [55] Xu W Y. Modeling dynamic marine gas hydrate systems [J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(8-9): 1271-1279.
- [56] Chen D F, Su Z, Cathles L M. Types of gas hydrates in marine environments and their thermodynamic characteristics [J]. *Terrestrial Atmospheric & Oceanic Sciences*, 2006, 17(4): 723-737.
- [57] Cao Y C, Chen D F, Cathles L M. A kinetic model for the methane hydrate precipitated from venting gas at cold seep sites at Hydrate Ridge, Cascadia margin, Oregon [J]. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 2013, 118(9): 4669-4681.
- [58] Borowski W S, Paull C K, Ussler W III. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate [J]. *Geology*, 1996, 24(7): 655-658.
- [59] Bhatnagar G, Chatterjee S, Chapman W G, et al. Analytical theory relating the depth of the sulfate-methane transition to gas hydrate distribution and saturation [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2011, 12(3): Q03003.
- [60] Tréhu A M, Bohrmann G, Rack F R, et al. Proceedings of the ocean drilling program: Initial Reports 204[R]. College Station, TX: Ocean Drilling Program, 2003.
- [61] Riedel M, Collett T S, Malone M J, et al. Proceedings of the integrated ocean drilling: Initial Reports 311[R]. College Station, TX: Ocean Drilling Program, 2006.
- [62] Egeberg P K, Dickens G R. Thermodynamic and pore water halogen constraints on gas hydrate distribution at ODP Site 997 (Blake Ridge) [J]. *Chemical Geology*, 1999, 153(1-4): 53-79.
- [63] 曹运诚, 陈多福. 海洋天然气水合物发育顶界的模拟计算[J]. *地球物理学报*, 2014, 57(2): 618-627. [CAO Yuncheng, CHEN Duofu. Modeling calculation of top occurrence of marine gas hydrates [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2014, 57(2): 618-627.]
- [64] Tréhu A M, Long P E, Torres M E, et al. Three-dimensional distribution of gas hydrate beneath southern Hydrate Ridge: constraints from ODP Leg 204 [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 222(3-4): 845-862.