

蛇纹石化作用的气体形成研究进展

张明峰,王先彬,妥进才,吴陈君

(甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室,甘肃 兰州 730000)

摘要:蛇纹石化过程可驱动热液系统并产生甲烷和氢气,还能够为生物体提供能量和电子来源的分子氢。超基性岩蛇纹石化生成非生物成因烷烃与其他有机化合物,为化能自养微生物群落提供所需要的能量和初始物质,是生命起源最重要的变质水化反应。橄榄岩的蛇纹石化是大洋中不可忽略的重要地质过程,与热液系统相关的基性—超基性岩在大洋中是很普遍的,蛇纹石化过程可能驱动热液系统并产生甲烷和氢气异常。蛇纹石化作用气体的甲烷碳同位素组成提供了非生物成因甲烷存在的证据,蛇纹石化作用被认为是地球内部形成非生物成因烷烃的一种重要机制。通过研究现今地球上蛇纹岩套的水岩反应,可以类似地用来模拟火星上可能存在的生物环境,认为低温条件下蛇纹石化作用是火星上甲烷产生的可能来源。

关键词:基性—超基性岩;水岩反应;蛇纹石化;氢;甲烷;非生物成因气;有机化合物

中图分类号:P593

文献标志码:A

Review on Gas Formation of Serpentinization

ZHANG Ming-feng, WANG Xian-bin, TUO Jin-cai, WU Chen-jun

(Key Laboratory of Petroleum Resources of Gansu Province/Key Laboratory of Petroleum
Resource Research of Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China)

Abstract: Serpentinization may be the driving force of hydrothermal system and can produce methane and hydrogen, the molecular hydrogen formed may be used as an energy and electron source by microbial communities. The abiogenic hydrocarbons and other organic compounds formed through the serpentinization of ultramafic rocks provide energy and raw materials to support chemosynthetic microbial communities, which are probably the most important hydration reaction for the origin and early evolution of life. Serpentinized ultramafic rocks related to hydrothermal system, are important geological process in ocean system. Serpentinization may be the driving force of hydrothermal system and can produce methane and hydrogen. Using carbon isotope analyses of hydrocarbons abiogenic methane, a clear distinction between abiogenic and thermogenic hydrocarbons is shown. Serpentinization is considered as an important mechanism for forming abiotic alkane in earth interior. By studying water-rock interactions that occur in ophiolite terranes on Earth, the biological signatures on Mars are found. Important implications are the active serpentinization processes at low-temperature in Mars' past, which may contribute to the production of CH_4 , which is a suitable energy source for chemosynthetic microbial life.

Key words: mafic-ultramafic rock; water-rock interaction; serpentinization; hydrogen; methane; abiotic gas; organic compound

收稿日期:2015-05-26

基金项目:国家自然科学基金项目(41103022,41272146,41172133)

作者简介:张明峰(1979-),男,甘肃兰州人,副研究员,理学博士,E-mail:zhangmingfeng_9@hotmail.com。

0 引言

蛇纹石化是指基性岩(例如玄武岩)和超基性岩(橄榄岩、科马提岩等)的一种水热蚀变,主要产物为蛇纹石、(±)水镁石、(±)滑石、(±)磁铁矿和氢气。基性或超基性岩发生蛇纹石化后形成蛇纹岩,矿物组成主要是蛇纹石^[1]。蛇纹石化作用有两类:①由含镁高的硅酸盐矿物(如橄榄石、斜方辉石等)受热液蚀变而成,主要发生在基性—超基性岩中;②由热液中带入二氧化硅等,与围岩中氧化镁结合形成蛇纹岩或蛇纹石化大理岩,主要发生在镁质碳酸盐类岩石(如白云岩和白云质石灰岩)中。

大洋橄榄岩的蛇纹石化是一个普遍且重要的过程^[2-3],其蛇纹石化程度取决于很多因素,包括流体来源、温度以及水/岩比值等。大洋中首次发现蛇纹石化超基性岩是在大西洋的 Sts. Peter 岛和 Paul 岛^[4],而最早在大洋中取得蛇纹石化超基性岩样品则是在 1947 年^[5-6],到了 1970 年所发现的橄榄岩几乎涵盖了所有的洋中脊(除了快速扩张洋脊东太平洋海隆)。此后,在快速扩张洋脊(如 Garret Deep、Hess Deep)、汇聚板块边缘(如 Central American 海沟、Puerto Rico 海沟、Tonga 海、Izu-Bonin/Mariana 岛弧体系)等环境中也陆续发现了蛇纹石化橄榄岩^[7-12]。近来的研究表明,超基性岩与热液系统相关在大洋中是很普遍的。迄今为止,至少已在大西洋洋中脊及其附近发现了 7 个超基性岩系热液系统^[13-14]。然而,蛇纹石化橄榄岩的存在环境不仅仅局限于大洋岩石圈和地幔楔,还出现于其他环境中,大洋蛇纹岩同样也在很多蛇绿岩中出现,如美国加利福尼亚的(Josephine)蛇绿岩和阿尔卑斯(Austroalpine)蛇绿岩^[15],取代蛇纹石的方解石碳氧同位素值显示其形成于海水中^[16],暗示着被方解石取代的蛇纹石来源于大洋^[17]。

超基性岩中活跃的热液环境为蛇纹石化及非生物成因碳氢化合物的产生提供了良好的反应条件。位于大西洋洋中脊的 Rainbow^[18]、Logatchev^[19-21] 高温黑烟囱以及 Lost City 低温热液场^[22-23] 是目前发现的富含橄榄岩的深海热液系统。但是在世界范围内,已知富含橄榄岩的渗漏区域比较少,并且对这些渗漏区域中的长链碳氢化合物测量还没有一套系统的方法。已报道的有位于阿曼、菲律宾、土耳其的富含蛇绿岩的渗漏,以及在加拿大地盾的地上钻洞发现了地球上仅有的能够产生甲烷气的蛇纹石化系统^[24-26]。此外,位于汇聚边缘的泥火山同样是蛇纹

石化作用的环境之一,并且已经证实这种环境含有高浓度的甲烷和乙烷^[27]。

1 蛇纹石化与甲烷、氢气异常

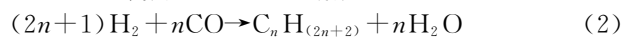
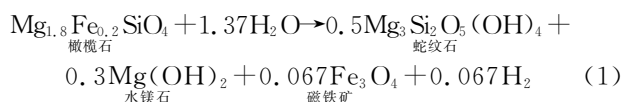
对非生物成因天然气形成机制的研究仍是科学家们不懈探索的重要领域。诸多学者研究了蛇纹石化作用形成非生物成因烷烃的机制和地球化学条件^[28-30]。现今地球至少在某种程度上也存在非生物成因的甲烷气苗和烟柱^[31-33],并且为深层地下生物圈提供微生物系统所需的能源和碳源,亦成为形成长链烷烃(比如天然气和石油)的前驱物。对地球上极端环境微生物研究表明,自制养料的微生物群落存在于玄武岩和超基性岩水热体系,例如大陆地下水中^[34]、海底 800 m 处^[35]、火山温泉和 2 km 以下火成岩岗水和大陆溢流玄武岩中^[36]。在这些环境中,自制养料的微生物群落从无机化合物获取能量,例如来自与岩石有关的流体和气体中的 H_2 和 CH_4 ,而这些微生物体系获取的化学能正是橄榄石蚀变释放的^[37-38]。这个问题关系到当代地下微生物群落和现代极端环境与早期地球生态系统的相似性,并由此而引发对火星环境的对比研究。

橄榄岩的蛇纹石化是大洋中不可忽略的重要地质过程,大洋橄榄岩的蛇纹石化主要发生在洋中脊和汇聚板块边缘等环境中。大洋蛇纹岩典型的矿物组合包括:蛇纹石、磁铁矿、滑石、水镁石和角闪石。大洋超基性岩系热液系统的发现,进一步激发了研究者对大洋橄榄岩蛇纹石化研究的兴趣。蛇纹石化是一个放热反应,可以驱动热液循环,导致中低温型热液系统的出现。Fiebig 等估算了过去 40 亿年期间水热体系非生物成因甲烷的排放通量(每年高于 80 Mt),指出非生物成因甲烷扮演着生命前驱物的重要作用^[39]。Proskurowski 等指出,大西洋 Lost City 地热区所形成的短链烷烃($C_1 \sim C_4$)是非生物成因的^[40]。在自然界中等热量条件下,超基性岩与幔源无机碳、水共存,通过费-托(Fischer-Tropsch, FT)反应可生成非生物成因甲烷。

与深海热泉体系有关的蛇纹石化作用流体(例如大西洋 Lost City 地热区)常常含有高浓度的 CH_4 ^[41],这些甲烷可以通过 H_2 与水热系统中常见的 CO_2 或 CO 气体反应产生。因此,水和铁镁质矿物之间的非生物作用可以形成 H_2 和 CH_4 。铁镁质矿物风化释放氢,可能是由于矿物本身水被还原或释放而产生的。所谓的无水矿物(例如橄榄石)在其晶格内部含有由羟基阴离子(OH^-)或过氧链(Peroxy

Links)破裂或受热释放的 H_2 ^[42]。氢分子的生成作用也与磁铁矿的形成具有耦合关系。在此反应中二价铁被氧化成三价铁,并伴随水的还原作用形成 H_2 。然而,如果硅的活性高,蛇纹石或水镁石所含铁离子将进入晶格结构中,从而阻止其被氧化和产生 H_2 ^[43]。费-托反应是众所周知的在石油和石油工业上广泛应用的非生物、催化反应,从气态 H_2 和 CO 生产甲烷和长链烷烃。例如石油、石蜡和各类油品所采用的催化剂为磁铁矿以及 Co 和 Ru 氧化物。

从 H_2 和 CO_2 形成 CH_4 的反应也被称之为费-托型(Fischer-Tropsch Type, FTT)反应,或萨巴蒂尔(Sabatier)型反应。费-托型反应是费-托反应的修正方案,用 CO_2 替代 CO 并有水参与。该反应常用来解释地球某些天然体系中存在的甲烷和其他烷烃。在超基性岩天然体系中,常常是通过橄榄石水解产生 H_2 的过程与费-托型反应结合而形成甲烷^[44]。



费-托型反应被认为是地热系统和超基性岩中常见的反应,同时也是生物学临界分子前驱物的非生物形成作用研究的焦点,比如氨基酸和脂肪等^[45]。超基性岩主要由橄榄石和辉石组成,是类地行星早期岩石圈的主要组成部分。它们在行星表面由幔源岩浆直接结晶而形成,或从岩浆海洋部分结晶形成堆积岩。超基性岩转变成蛇纹石,对固体地球、水圈、大气圈和生物圈界面之间发生的诸多过程极为重要。蛇纹石包含约 13% 的水,它是全球消减带水循环和诱发与消减带相关的岩浆弧之下促使地幔楔融化的一个重要成员^[46]。

2 蛇纹石化作用试验与热力学研究

蛇纹石化超基性岩可作为:①氢基-微生物群落的 H_2 源;②地壳内非生物聚合生成甲烷和其他烷烃的一个潜在环境。这两个过程均依赖于强还原条件和蛇纹石化作用期间的生成作用,其主要是水同超基性岩中富二价铁矿物的反应。

橄榄岩的蛇纹石化过程可能驱动热液系统并产生甲烷和氢气异常^[47],且对热液区的微生物活动有很大贡献^[48]。在橄榄岩蚀变过程中(主要蚀变矿物为蛇纹石、水镁石和磁铁矿)可产生 H_2 。Berndt 等

首先对橄榄石及其蚀变矿物在热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃的催化作用进行了试验研究^[49]。研究表明,试验中产生的 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 可能是由于橄榄石蚀变过程中产生的磁铁矿催化 CO_2 和 H_2 反应产生的。McCollom 等在相似条件下的试验研究认为,蚀变产物中虽然存在具有明显催化作用的矿物,然而由于其含量低,催化作用在试验条件下不易被察觉。在蚀变过程中,橄榄石中所含的 Ni 、 Cr 会释放出来形成镍铁矿和铬铁矿^[50]。镍铁矿对热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成 CH_4 有明显的催化作用,热液条件下铬铁矿催化作用使 CO_2 和 H_2 反应形成 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 ,表明铬铁矿对长链烷烃的形成有着重要的催化作用^[51-52]。

虽然超基性岩矿物在水存在的地幔高温和高压条件下是热力学稳定的^[50],但当其暴露在近地表低温环境和与水发生反应时它们将变得不稳定。反应产物以蛇纹石集合体占优势,同时伴随有磁铁矿和水镁石或滑石以及许多副矿物:铬铁矿, Fe -、 Ni -硫化物和天然金属合金(如铁镍矿(Ni_3Fe))。虽然这些矿物仅占很小的比例,但它们提供了蛇纹石化作用期间物理和化学环境的临界信息,并可作为非生物合成反应的催化剂^[53]。蛇纹石化作用使橄榄石和辉石中的铁($Fe(II)$)反应生成 H_2 ,反应中二价铁被水氧化成三价铁($Fe(III)$),典型沉淀物为磁铁矿,同时氢从水中被还原成 H_2 。通过使用一些化学热力学模型,研究超基性岩在水岩反应过程中温度、水岩比例以及氢氧镁石的固溶体热力学性质,进一步阐明了蛇纹石化机理和 H_2 生成作用所受化学热力学条件的潜在影响。结果表明,蛇纹石化作用期间,热力学制约着 Fe 在蚀变矿物产物中的分布和矿物的稳定性, Fe 在矿物蚀变产物中作为温度函数的分布特征是控制 H_2 生成含量的主要因素。高温(高于 $315^\circ C$)下蛇纹石化作用的反应速率快,但生成 H_2 含量受橄榄石和水溶液之间稳定热力学平衡的限制;相反地,当温度低于 $150^\circ C$ 时, H_2 生成作用受慢速率反应动力学和受 $Fe(II)$ 所进入的水镁石分割区二者的限制。当压力在 $35 MPa$ 时, H_2 生成作用出现峰值温度($200^\circ C \sim 315^\circ C$),表明在此温度区间,蚀变作用具有最强烈的还原条件,流体和橄榄岩的相互作用是最有效的 H_2 源,同时也是非生物合成最有利的环境^[31]。由此可见,反应发生时 Fe 在矿物中分布的热力学条件,对蛇纹石化作用过程有很重要的指示意义。

试验研究、现场考察和理论计算表明,蛇纹石化

作用将产生富氢流体、碱性溶液和 Fe-Ni 合金^[54]。水同橄榄岩矿物(主要是橄榄石和辉石)接触,被还原成分子氢(H₂),并伴随铁的氧化作用。蛇纹石化作用期间大量释放氢,因为它作为新陈代谢的能源,对于生命的出现起着至关重要的作用^[55]。在较高温(高于 500 °C)下将可能同 CO₂ 结合形成非生物成因的有机化合物,例如通过费-托型聚合反应形成烷烃和脂肪酸^[56]。这些过程的效率依赖于伴随的磁铁矿和 Fe-Ni 合金,它们作为催化剂提高了 H₂、CH₄ 和高碳数烷烃的产生率,反应中产生磁铁矿和分子氢与蛇纹石化作用的温度和橄榄石中 Fe-Mg 的晶格扩散作用有关,热力学平衡时 Fe-Mg 在蛇纹石和橄榄石之间的分配系数小于 1^[57]。Jones 等测定了蛇纹石化速率对溶解 CO₂ 的影响(包括水热试验)^[58]。这些结果表明,二价铁离子将更迅速地进入到碳酸盐中,而不是被氧化形成磁铁矿。这意味着氢和甲烷产生速率低于纯水流体中的产生速率。温度低于 250 °C 时,橄榄石的碳酸盐化作用至少要比蛇纹石化速率快一个量级。显然,结合野外观察、试验研究和理论计算研究碳酸盐化作用和水化作用,将有助于更精确地确定在不同压力、温度、氧化还原和各种流体组成条件下蛇纹石化速率和碳酸盐化过程^[59]。

3 蛇纹石化作用的气体地球化学特征

蛇纹石化作用被认为是地球内部形成非生物成因烷烃的一种重要机制。甲烷碳同位素组成则提供了非生物成因甲烷存在的证据。众多研究提出非生物成因甲烷碳同位素组成特征值(表 1)。上述不同地区甲烷碳同位素组成分布在-7.3‰~-6.9‰至-29.0‰~-25.0‰的范围。不同来源非生物成因甲烷碳同位素组成的对比分析可认为非生物成因甲烷碳同位素组成的特征值为 $\delta^{13}C_1 \geq -30\text{‰}$ ^[60]。

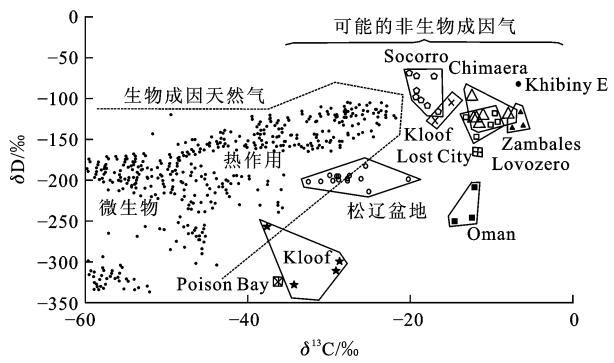
表 1 非生物成因甲烷碳同位素组成

Tab. 1 Carbon Isotope Composition of CH ₄ of Abiotic Gases			
样品	$\delta^{13}C/\text{‰}$	样品	$\delta^{13}C/\text{‰}$
大洋中脊水热流体	-23.9~-22.0 ^[61]	泥火山气	-21.5 ^[64]
大洋中脊水热流体	-18.0~-15.0 ^[62]	加拿大地盾	-29.0~-25.0 ^[65]
超基性岩	-7.3~-6.9 ^[25]	花岗岩中粗玄岩包体	-26.3~-19.7 ^[66]
地热井气	-26.0~-11.2 ^[63]	地热区温泉气	-21.4~-16.6 ^[67]

注: $\delta^{13}C$ 参照 VPDB 标准。

那么,蛇纹石化作用产生的非生物成因甲烷碳同位素组成是什么呢?

近年来,Proskurowski 等的研究成果引起了广泛关注^[40]。他指出,在大西洋洋中脊 Lost City 超基性低温热液区,流体中重的甲烷 $\delta^{13}C$ 值缺少富集有机质沉积物来源的反应途径,暗示其不是热成因来源,在碱性排出流体中低分子量烃是非生物成因^[40]。不同地区的蛇纹岩甲烷具有相似的碳同位素组成,Lost City 热流甲烷 $\delta^{13}C$ 值为-14‰~-9‰;Rainbow 甲烷 $\delta^{13}C$ 值为-16‰;Logatchev 甲烷 $\delta^{13}C$ 值为-14‰;Zambales 超基性蛇纹岩甲烷 $\delta^{13}C$ 值为-7‰。不同地区已发现的有关蛇纹石化气体的甲烷 $\delta^{13}C$ 值主要分布在-18‰~-9‰,明显要重于有机成因气(图 1)^[68-70]。

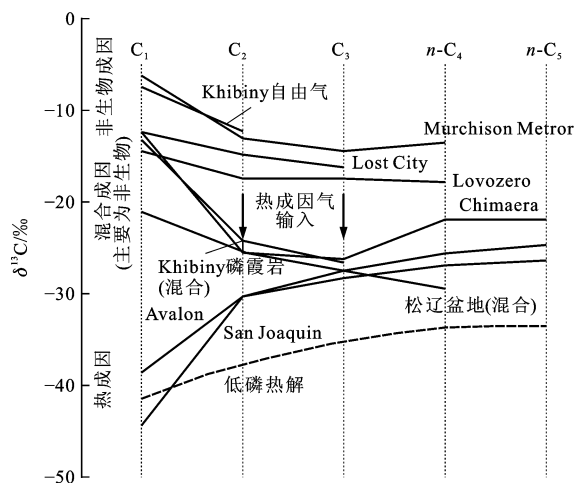


$\delta^{13}C$ 参照 VPDB 标准;氢同位素组成 δD 参照 VSMOW 标准;
图件引自文献^[70]

图 1 不同成因气体的甲烷碳、氢同位素组成
Fig. 1 Carbon and Hydrogen Isotope Compositions of CH₄ of Different Genetic Gases

通过进一步研究烷烃分布模式与同位素体系的耦合关系,可更有效地鉴别有机小分子的来源和特征。有机成因原生的未受次生改造的烷烃气碳同位素值随烷烃气分子碳数顺序递增, $\delta^{13}C$ 值依次递增称为正碳同位素系列,即 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ ^[71]。当烷烃气的 $\delta^{13}C$ 值不按分子碳数顺序递增或递减,称为碳同位素倒转,例如: $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ 或 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ 等。研究还表明 $\delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$ 倒转是普遍占首位的,同时也指出 $\delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$ 并不是很少见^[72]。而非生物成因甲烷及其同系物碳同位素组成和分布模式为 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$ ^[73]。其中, $\delta^{13}C$ 下标 1~5 分别对应甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷的碳同位素组成。

图 2 显示了不同成因气体的烷烃(C₁~C₅)碳同位素组成^[70]。Lost City 热液流体中短链烷烃的碳



$\delta^{13}\text{C}$ 参照 VPDB 标准; 图件引自文献[70]

图 2 不同成因气体的烷烃碳同位素组成

Fig. 2 Carbon Isotope Composition of Alkane of Different Genetic Gases

同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$) 随着碳数增加, 越来越轻的 ($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-16\text{‰} \sim -9\text{‰}$) 和热成因烷烃碳同位素组成值分布模式相反, 具完全反序分布特征, $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$ 显示了非生物成因特征。总烃含量占 CO_2 含量的 $35\% \sim 56\%$, 和费-托试验得到烃类含量占 $35\% \sim 75\%$ 的范围基本一致^[74], 暗示这类烷烃是非生物成因合成产物。即使在非生物还原之前, 地幔 CO_2 在碱性环境下经受碳酸盐沉积作用, 已经从系统丢失, 但较高含量的烃类也可以通过蛇纹石化反应产生^[40]。注意到 Chimaera 样品的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 和 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值明显轻于其他非生物气, 并且不适合费-托合成模型的烷烃分配。也可以说, $\delta^{13}\text{C}_2$ 和 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值偏轻是部分混合生物气 (热成因或细菌) 的结果; 此外, $\delta^{13}\text{C}_4$ 和 $\delta^{13}\text{C}_5$ 值符合热成因气体的特征。Etiope 等认为是 Chimaera 地区渗漏气体中混入 $10\% \sim 20\%$ 生物成因气造成的^[70]。Hosgormez 等通过分子及同位素分析方法对土耳其 Chimaera 地区的渗漏气体进行分析^[29], 结果表明甲烷气体占 87% , 甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-12.3\text{‰} \sim -7.9\text{‰}$, δD 值为 $-27.0\text{‰} \sim -11.9\text{‰}$, 其他烷烃分子 ($\text{C}_2 \sim \text{C}_5$) 占 0.5% , $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为 $-26.5\text{‰} \sim -24.2\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值为 $-27.0\text{‰} \sim -25.5\text{‰}$; H_2 占 $7.5\% \sim 11.0\%$; CO_2 占 $0.01\% \sim 0.07\%$, CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -15‰ ; N_2 占 $2.0\% \sim 4.9\%$, $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $-2.8\text{‰} \sim -2.0\text{‰}$; R/Ra 值为 0.41 。综合这些气体地球化学指标, 土耳其 Chimaera 地区的渗漏气体是与古生代和中生代沉积盆地富含有机质的成熟 III 型干酪根相关的有机热成因气, 与蛇绿岩套低温条件下发生蛇纹石化所产

生的无机成因气进行混合。渗漏气体中的甲烷与地幔或火山生气无关, 在总的渗漏气体中, 蛇纹石化产生的无机成因气占比超过 50% 。蛇绿岩与石灰岩沿着构造转换带紧密接触, 造成了气体混合以及向地表的运移。Chimaera 的无机成因气排放量是目前为止陆地上发现的最大排放量。地球深部的高压环境可以将 Chimaera 气流保存在地下数千年, 并且很有可能是无机成因来源的。在菲律宾的 Zambales 蛇绿岩区域, 超基性岩经过蛇纹石化作用产生了很多流量较小、温度较低的富含 CH_4 的气体渗漏, 并且 CH_4 呈现同位素异常现象。渗漏气体的主要组分是 CH_4 (摩尔分数为 55%)、 H_2 (42%); CH_4/CO_2 值大于 $1\,800$, CH_4/He 值为 9.2×10^4 。甲烷碳同位素组成为 $-7.0\text{‰} \pm 0.4\text{‰}$ (PDB 标准), 比自然产生和热液生成的甲烷碳同位素组成要重 8‰ 左右, 与幔源碳同位素组成相似。 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 5.70×10^{-6} , 是大气 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值的 4.1 倍, 指示了大量幔源 He 的来源。 CH_4 和 H_2 的氢同位素组成分别为 -136‰ 、 -590‰ 。气体地球化学数据显示, Zambales 气体可能是由还原性地幔以及低温环境下蛇绿岩发生蛇纹石化作用共同产生的^[75]。

4 蛇纹石化作用与火星甲烷气体成因的探索

蛇纹石化作用被认为是解释生命起源最重要的变质水化反应。显然, 了解超基性岩的蛇纹石化作用是固体地球过程与生命起源相关联的关键科学问题之一, 也是影响地外行星的前生命和生命环境的基本过程。

2003 年在火星大气中甲烷的发现^[76-77] 引发人们对甲烷成因的热烈讨论和研究。它们是生物成因, 还是非生物成因? 火星上可能产生微生物, 其大气中的甲烷可能是生物成因的^[78]。然而, 若干非生物过程亦可能产生所检测到的大气甲烷, 火山活动、外部来源和超基性岩蛇纹石化作用等均可以产生甲烷^[79-80]。但是火星上的热点 (Hot Spots) 太少, 难以解释所探测到的甲烷含量, 并且火山活动不大可能是火星甲烷的主要来源。出于同样的原因, 火星甲烷也不是外部来源的, 比如陨石和彗星。应用 Schergottite-Nakhlite-Chassigny (SNC) 火星陨石的橄榄石化学成分, 在温度为 25℃ 和不同 pH 值条件下, Oze 等计算了橄榄石溶解的反应速率, 指出火星地表在低温动力学和热力学条件下, 非常有利于橄榄石的溶解, 这意味着蛇纹石化作用是火星大气甲烷的潜在来

源^[81]。通过研究外生的、水文地球化学(特别是蛇纹石化作用)以及生物等方面的因素,来预测火星上甲烷产生的来源。Atreya 等认为低温条件下蛇纹石化作用是火星上甲烷产生的最有可能来源^[82]。

蛇绿岩在海洋地壳构造变形运动下分布于陆地上,蛇绿岩中的强还原性矿物在水参与的蚀变过程中,可以产生无机自养生物生存所需要的能量和还原能力。蛇绿岩中最初的橄榄石和辉石矿物间存在化学上的不平衡状态,这种化学上的不平衡状态是一种潜在的化学能量,这种化学能量可以保证生命的持续存在;而且超基性岩中的水岩反应导致的 Eh-pH 环境是有利于生命起源之前的重要无机过程。根据光合作用的演化,地球早期的有机生物体依靠化能合成作用形成化学形式的代谢能生存。类似的,在火星表面明显缺失光合作用生物可以表明,如果现在火星上存在生命,那么可以肯定,这些生物体需要依靠化学形式的能量才能得以生存。

火星和地球早期的地质背景可能与地球现今出露地表的超镁铁质的残余海洋岩石圈非常接近^[83-84]。尽管早期地球和火星上的海水以及热液流体的组成成分在很大程度上都还是未知的,但这些流体的组成很有可能是由岩石的反应所控制的。因而可以通过研究现今地球上蛇绿岩套的水岩反应,进一步推测在早期地球和火星上此类反应机理。一些研究结果证实,在地球早期存在类似的环境,认为这种碱性流体环境对生物化学过程是非常有利的^[85-86]。

大西洋洋中脊 Lost City 地区富含蛇纹石化作用产生的甲烷气,然而 Lost City 地区温度却相对较为温和,一般在 40 °C ~ 90 °C^[48]。相对于火星的地温来说,在火星地表以下 2 km 左右的浅层位置一般能达到这样的温度,并且火星上稳定的液态水大致分布在地下 2~20 km 区域^[81]。尽管目前还没有在火星上发现含水土层,但如果存在的话,极有可能存在能够产生甲烷气的水岩反应大量发生的区域。以往很多报道发现在高温(200 °C 以上)、高压以及利用天然催化剂热液的试验条件下,会发生费-托型合成反应^[74],近年来也有研究指出橄榄石在 30 °C ~ 70 °C 的水合作用下可以产生甲烷^[86]。前人研究证实了在室温(低于 50 °C)、大气压的条件下, H₂ 与 CO₂ 的混合气通过不同催化剂的作用可以产生甲烷^[87-89]。因此,在地质条件下,低温费-托反应或者产甲烷作用可以自发的进行,这样便扩展了甲烷产生的环境范围。尤其是在火星甲烷气体的来源解释

上,甲烷最有可能是由蛇纹石化岩石里的低温合成反应产生的。尽管最近针对火星上是否存在甲烷气体受到一些学者的质疑^[90],但在火星上的 Syrtis Major 和 Nili Fossae 区域明显存在与含橄榄石的蛇纹石化岩石一致的甲烷柱^[91-92],因而就可以将含有蛇纹石化的超镁质岩的陆相蛇绿岩套来模拟火星环境,进而研究低温环境下蛇纹石化所产生的非生物成因气的产气率和流量。

5 结 语

(1)蛇纹石化作用为以 H₂ 为生存基础的生物群提供能量,同时是地壳中非生物成因合成甲烷和其他烷烃分子的理想环境。这两个过程都在很大程度上取决于超基性岩中富含二价铁的矿物与水发生蛇纹石化作用过程中所产生的 H₂ 以及造成的强还原环境。蛇纹石化作用将产生富氢流体、碱性溶液和 Fe-Ni 合金。通过费-托型聚合反应,分子氢(H₂)能同 CO₂ 结合形成非生物成因的有机化合物,比如烷烃和脂肪酸,依赖于伴随的磁铁矿和 Fe-Ni 合金作为催化剂提高了氢、甲烷和高碳数烷烃的产生率。

(2)火星大气层中甲烷的发现使得人们对火星上现在或者过去存在生命的可能性产生了很大兴趣。探索生命的存在以及生物可居住的环境是人类对太阳系的探测过程中两个最基本的目的。要解决这些难题,首先要找到一种准确的方法来确定火星上富含甲烷的来源以及甲烷形成的详细过程。甲烷可能是生物来源的,同样也可能是火星内部水文地球化学的产物。蛇纹石化是指富含橄榄石和辉石的岩石与水之间反应,可以生成磁铁矿、氢氧化物以及蛇纹石矿物,还可以释放能够为一系列光合作用生物体提供能量和电子来源的分子氢。由于在地球和火星未分化的地壳中可能广泛分布着强还原性矿物,因而通过深入研究蛇纹石化作用来模拟地球和火星形成初期的生态系统。目前,通过对已掌握的火星上甲烷的数据资料还不能足够证明火星上现在和过去是否存在过生命。对于未来火星生命的探索,需要引起更高的重视,同时还需要改进研究方法,特别是与碳氢同位素其他相关的研究技术。

(3)目前试验性研究指导着自然环境中非生物烃类的合成。展望未来,这将不会改变,并不存在自然条件下非生物成烃的一个统一模型。由于在 CH₄ 或者 C₁ ~ C₄ 同系物中反映的信息有限,有必要开展自然样品中长链烃类化合物的研究,并且今

后需要新的样品和更先进的分析技术,以期一种“非生物标志”将被发现并直接用来确定非生物成烃。

参考文献:

References:

- [1] 黄瑞芳,孙卫东,丁兴,等. 基性和超基性岩蛇纹石化的机理及成矿潜力[J]. 岩石学报, 2013, 29(12): 4336-4348.
HUANG Rui-fang, SUN Wei-dong, DING Xing, et al. Mechanism for Serpentinization of Mafic and Ultramafic Rocks and the Potential of Mineralization[J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 29(12): 4336-4348.
- [2] IYER K, AUSTRHEIM H, JOHN T, et al. Serpentinization of the Oceanic Lithosphere and Some Geochemical Consequences: Constraints from the Leka Ophiolite Complex, Norway[J]. Chemical Geology, 2008, 249(1/2): 66-90.
- [3] MEVEL C. Serpentinization of Abyssal Peridotites at Mid-ocean Ridges[J]. Comptes Rendus Geoscience, 2003, 335(10/11): 825-852.
- [4] RENARD A F. Peridotit Von Der St. Pauls Insel in Atlantischen Ozean [J]. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 1879, 1: 390-394.
- [5] SHAND S J. Rocks of the Mid-Atlantic Ridge[J]. Journal of Geology, 1949, 57(1): 89-92.
- [6] FRYER P. Recent Studies of Serpentinite Occurrences in the Oceans: Mantle-ocean interactions in the Plate Tectonic Cycle[J]. Chemie Der Erde Geochemistry, 2002, 62(4): 257-302.
- [7] BOWIN C O, NALWALK A J, HERSEY J B. Serpentinized Peridotite from the North Wall of the Puerto Rico Trench[J]. Geological Society of America Bulletin, 1966, 77(3): 257-270.
- [8] ENGEL C G, FISHER R L. Ultramafic and Basaltic Rocks Dredged from the Nearshore Flank of the Tonga Trench [J]. Geological Society of America Bulletin, 1969, 80(7): 1373-1378.
- [9] LONSDALE P. Structural Pattern of the Galapagos Microplate and Evolution of the Galapagos Triple Junctions [J]. Journal of Geophysical Research, 1988, 93(B11): 13551-13574.
- [10] HEKINIAN R, BIDEAU D, CANNAT M, et al. Volcanic Activity and Crust-mantle Exposure in the Ultrafast Garrett Transform Fault near 13°28'S in the Pacific[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1992, 108(4): 259-275.
- [11] HEKINIAN R, BIDEAU D, FRANCHETEAU J, et al. Petrology of the East Pacific Rise Crust and Upper Mantle Exposed in Hess Deep (Eastern Equatorial Pacific)[J]. Journal of Geophysical Research, 1993, 98 (B5): 8069-8094.
- [12] FRYER P, LOCKWOOD J P, BECKER N, et al. Significance of Serpentine Mud Volcanism in Convergent Margins[J]. Geological Society of America Special Paper, 2000, 349: 35-52.
- [13] FOUQUET Y, CHERKASHOV G, CHARLOU J L, et al. Serpentine Cruise Ultramafic Hosted Hydrothermal Deposits on the Mid-Atlantic Ridge: First Submersible Studies on Ashadze 1 and 2, Logatchev 2 and Krasnov Vent Fields[J]. Inter Ridge News, 2008, 17: 15-20.
- [14] 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, 2010, 25(6): 605-616.
WANG Xiao-mei, ZENG Zhi-gang, OUYANG He-gen, et al. Review of Progress in Serpentinization Research of Oceanic Peridotites[J]. Advances in Earth Science, 2010, 25(6): 605-616.
- [15] COULTON A J, HARPER G D. Timing of Serpentinization in the Josephine Ophiolite: Implications for the Oceanic Moho[J]. EOS, Transactions American Geophysical Union, 1992, 73 (43): 537.
- [16] FRUH-GREEN G L, WEISSERT H, BERNOULLI D. A Multiple Fluid History Recorded in Alpine Ophiolites[J]. Journal of the Geological Society, 1990, 147 (6): 959-970.
- [17] O'HANLEY D S, RUSHMER T. Serpentinites: Records of Tectonic and Petrological History[J]. Pure and Applied Geophysics, 1997, 150(2): 361-363.
- [18] DOUVILLE E, CHARLOU J L, OELKERS E H, et al. The Rainbow Vent Fluids (36°14'N, MAR): The Influence of Ultramafic Rocks and Phase Separation on Trace Metal Content in Mid-Atlantic Ridge Hydrothermal Fluids[J]. Chemical Geology, 2002, 184 (1/2): 37-48.
- [19] BOGDANOV Y, SAGALEYITCH A M, CHERNAYEV E S, et al. A Study of the Hydrothermal Field at 14°45'N on the Mid-Atlantic Ridge Using the "MIR" Submersibles[J]. BRIDGE Newsletter, 1995(9): 9-13.
- [20] KRASNOV S G, CHERASHEV G A, STEPANOVA T V, et al. Detailed Geological Studies of Hydrothermal Fields in the North Atlantic[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1995, 87: 43-64.
- [21] SCHMIDT K, KOSCHINSKY A, GARBE-SCHONBERG D, et al. Geochemistry of Hydrothermal Fluids from the Ultramafic-hosted Logatchev Hydrothermal Field, 15° N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and Spatial Investigation[J]. Chemical Geology, 2007, 242

- (1/2):1-21.
- [22] FRUH-GREEN G L, KELLEY D S, BERNASCONI S M, et al. 30 000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City Vent Field[J]. *Science*, 2003, 301: 495-498.
- [23] 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: 145-149.
- [24] NEAL C, STANGER G. Hydrogen Generation from Mantle Source Rocks in Oman[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1983, 66(1/2/3): 315-320.
- [25] ABRAJANO T A, STURCHIO N C, BOHLKE J K, et al. Methane-hydrogen Gas Seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or Shallow Origin? [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1/2/3): 211-222.
- [26] HOSGORMEZ H. Origin of the Natural Gas Seep of Cirali(Chimera), Turkey: Site of the First Olympic Fire[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2007, 30(1): 131-141.
- [27] MOTTI M J, KOMOR S C, FRYER P, et al. Deep-slap Fluids Fuel Extremophilic Archaea on a Mariana Forearc Serpentinized Mud Volcano: Ocean Drilling Program Leg 195[J]. *Geochemical, Geophysics, Geosystems*, 2003, 4(11): 1-14.
- [28] EMMANUEL S, AGUE J J. Implications of Present-day Abiogenic Methane Fluxes for the Early Archean Atmosphere[J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(15): 87-101.
- [29] FIEBIG L, SMIESZEK T, SAURINA J, et al. Contacts Between Poultry Farms, Their Spatial Dimension and Their Relevance for Avian Influenza Preparedness [J]. *Geospatial Health*, 2009, 4(1): 79-95.
- [30] HOSGORMEZ H, ETIOPE G, YALCN M N. New Evidence for a Mixed Inorganic and Organic Origin of the Olympic Chimera Fire (Turkey): A Large On-shore Seepage of Abiogenic Gas[J]. *Geofluids*, 2008, 8(4): 263-273.
- [31] 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.
- [32] BRACK A. The Molecular Origins of Life: Assembling Pieces of the Puzzle[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [33] FU Q, LOLLAR B S, HORITA J, et al. Abiotic Formation of Hydrocarbons Under Hydrothermal Conditions: Constraints from Chemical and Isotope Data [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(8): 1982-1998.
- [34] MCCOLLOM T M, SEEWALD J S. Abiotic Synthesis of Organic Compounds in Deep-sea Hydrothermal Environments[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 382-401.
- [35] RUSSELL M J. The Alkaline Solution to the Emergence of Life: Energy, Entropy, and Early Evolution [J]. *Acta Biotheoretica*, 2007, 55(2): 133-179.
- [36] LOLLAR B S, LACRMPE-COULOUME G, VOGLE-SONGER K, et al. Isotopic Signatures of CH₄ and Higher Hydrocarbon Gases from Precambrian Shield Sites: A Model for Abiogenic Polymerization of Hydrocarbons[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(19): 4778-4795.
- [37] SLEEP N H, MEIBOM A, FRIDRIKSSON T, et al. H₂-rich Fluids from Serpentinization: Geochemical and Biotic Implications [J]. *PNAS*, 2004, 101(35): 12818-12823.
- [38] HAUSRATH E M, GOLDEN C C, GALINDO C, et al. Column Experiments to Interpret Weathering in the Columbia Hills Mars[J]. *Lunar and Planetary Science*, 2009: 2423.
- [39] FIEBIG J, WOODLAND A B, SPANGENBERG J, et al. Natural Evidence for Rapid Abiogenic Hydrothermal Generation of CH₄ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(12): 3028-3039.
- [40] PROSKUROWSKI G, LILLEY M D, SEEWALD J S, et al. Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field[J]. *Science*, 2008, 319: 604-607.
- [41] CHARLOU J L, DONVAL J P, FOUQUET Y, et al. Geochemistry of High H₂ and CH₄ Vent Fluids Issuing from Ultramafic Rocks at the Rainbow Hydrothermal Field (36°14'N, MAR) [J]. *Chemical Geology*, 2002, 191(4): 345-359.
- [42] FREUND F. Charge Generation and Propagation in Igneous Rocks[J]. *Journal of Geodynamics*, 2002, 33(4/5): 543-570.
- [43] FROST B R, BEARD J S. On Silica Activity and Serpentinization[J]. *Journal of Petrology*, 2007, 48(7): 1351-1368.
- [44] MCCOLLOM T M, LOLLAR B S, LACRAMPE-COULOUME G, et al. The Influence of Carbon Source on Abiotic Organic Synthesis and Carbon Isotope Fractionation Under Hydrothermal Conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(9): 2717-2740.
- [45] 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.
- [46] ULMER P, TROMMSDORFF V. Serpentine Stability

- to Mantle Depths and Subduction-related Magmatism [J]. *Science*, 1995, 268: 858-861.
- [47] DIAS A S, MILLS R A, RIBEIRO DACOSTA I, et al. Tracing Fluid-rock Reaction and Hydrothermal Circulation at the Saldanha Hydrothermal Field [J]. *Chemical Geology*, 2010, 273(3/4): 168-179.
- [48] KELLEY D S, KARSON J A, FRUH-GREEN G L, et al. A Serpentine-hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field [J]. *Science*, 2005, 307: 1428-1434.
- [49] BERNDT M E, ALLEN D E, SEYFRIED W E, et al. Reduction of CO₂ During Serpentinization of Olivine at 300 °C and 500 Bar [J]. *Geology*, 1996, 24(4): 351-354.
- [50] MCCOLLOM T M, SEEWALD J S. A Reassessment of the Potential for Reduction of Dissolved CO₂ to Hydrocarbons During Serpentinization of Olivine [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (21): 3769-3778.
- [51] HORITA J, BERNDT M E. Abiogenic Methane Formation and Isotopic Fractionation Under Hydrothermal Conditions [J]. *Science*, 1999, 285: 1055-1057.
- [52] FOUSTOUKOS D I, JAMES R H, BERNDT M E, et al. Lithium Isotopic Systematics of Hydrothermal Vent Fluids at the Main Endeavour Field, Northern Juan de Fuca Ridge [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212 (1/2): 17-26.
- [53] ALT J C, SHANKS W C. Serpentinization of Abyssal Peridotites from the MARK Area, Mid-Atlantic Ridge: Sulfur Geochemistry and Reaction Modeling [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(4): 641-653.
- [54] FRUH-GREEN G L, CONNOLLY J A D, PLAS A, et al. Serpentinization of Oceanic Peridotites: Implications for Geochemical Cycles and Biological Activity [M] // WILCOCK W S D, DELONG E F, KELLEY D S, et al. *The Subseafloor Biosphere at Mid-ocean Ridges*. Washington DC: American Geophysical Union, 2004: 119-136.
- [55] CORLISS B H, KEIGWIN L D. Eocene-Oligocene Paleooceanography [M] // HSU K J, *Mesozoic and Cenozoic Oceans*. Washington DC: American Geophysical Union, 1986: 101-118.
- [56] HOLM N G, CHARLOU J L. Initial Indications of Abiotic Formation of Hydrocarbons in the Rainbow Ultramafic Hydrothermal System, Mid-Atlantic Ridge [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 191 (1/2): 1-8.
- [57] EVANS B W. Lizardite Versus Antigorite Serpentinization: Magnetite, Hydrogen, and Life? [J]. *Geology*, 2010, 38(10): 879-882.
- [58] JONES L C, ROSENBAUER R, GOLDSMITH J I, et al. Carbonate Control of H₂ and CH₄ Production in Serpentinization Systems at Elevated P-Ts [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, 37(14): L14306.
- [59] MUNTENER O, MANATSCHAL G, DESMURS L, et al. Plagioclase Peridotites in Ocean-continent Transitions: Refertilized Mantle Domains Generated by Melt Stagnation in the Shallow Mantle Lithosphere [J]. *Journal of Petrology*, 2010, 51(1): 255-294.
- [60] 王先彬, 郭占谦, 妥进才, 等. 中国松辽盆地商业天然气的非生物成因烷烃气体 [J]. *中国科学: D 辑, 地球科学*, 2009, 39(5): 602-614.
- WANG Xian-bin, GUO Zhan-qian, TUO Jin-cai, et al. Abiogenic Alkane Gas of Commercial Natural Gas from Songliao Basin in China [J]. *Science in China: Series D, Earth Sciences*, 2009, 39(5): 602-614.
- [61] CHARLOU J L, FOUQUET Y, DONVAL J P, et al. Mineral and Gas Chemistry of Hydrothermal Fluids on an Ultrafast Spreading Ridge: East Pacific Rise, 17° to 19°S (Naudur Cruise, 1993) Phase Separation Processes Controlled by Volcanic and Tectonic Activity [J]. *Journal Geophysical Research*, 1996, 101(B7): 15899-15919.
- [62] WELHAN J A, CRAIG H. Methane and Hydrogen in East Pacific Rise Hydrothermal Fluids [J]. *Geophysical Research Letters*, 1979, 6(11): 829-831.
- [63] WELHAN J A. Origins of Methane in Hydrothermal Systems [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1/2/3): 183-198.
- [64] DESMARAIS D J, DONCHIN J H, NEHRING N L, et al. Molecular Carbon Isotopic Evidence for the Origin of Geothermal Hydrocarbons [J]. *Nature*, 1981, 292: 826-828.
- [65] LOLLAR B S, FRAPE S K, WEISE S M, et al. Abiogenic Methanogenesis in Crystalline Rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(23/24): 5087-5097.
- [66] JEFFREY A W A, KAPLAN I R. Hydrocarbons and Inorganic Gases in the Gravberg-1 Well, Siljan Ring, Sweden [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1/2/3): 237-255.
- [67] WANG X B, CHEN J F, LI Y F, et al. Volcanic Activity Revealed by Isotope Systematics of Gases from Hydrothermal Springs in Tenchong, China [C] // MATSUDA J. *Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry*. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company, 1994: 293-304.
- [68] MCCOLLOM T M, SEEWALD J S, LOLLAR S B, et al. Isotopic Signatures of Abiotic Organic Synthesis Under

- Geologic Conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18): A0407.
- [69] CHARLOU J L, DONVAL J P, KONN C, et al. Mineral, Gases and Organic Signature of Hydrothermal Fluids Issued from Ultramafics on the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Geophysical Research Abstracts*, 2006, 8: 04274.
- [70] ETIOPE G, SCHOELL M, HOSGORMEZ H. Abiotic Methane Flux from the Chimaera Seep and Tekirova Ophiolites (Turkey): Understanding Gas Exhalation from Low Temperature Serpentinization and Implications for Mars[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 310(1/2): 96-104.
- [71] NI Y Y, MA Q S, ELLIS G S, et al. Fundamental Studies on Kinetic Isotope Effect (KIE) of Hydrogen Isotope Fractionation in Natural Gas Systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(10): 2696-2707.
- [72] 戴金星, 倪云燕, 胡国艺, 等. 中国致密砂岩大气田的稳定碳氢同位素组成特征[J]. *中国科学: D辑, 地球科学*, 2014, 44(4): 563-578.
- DAI Jin-xing, NI Yun-yan, HU Guo-yi, et al. Stable Carbon and Hydrogen Isotopes of Gases from the Large Tight Gas Fields in China[J]. *Science in China: Series D, Earth Sciences*, 2014, 44(4): 563-578.
- [73] LOLLAR B S, LACRAMPE-COULOUME G, SLATER A G F, et al. Unravelling Abiogenic and Biogenic Sources of Methane in the Earth's Deep Subsurface[J]. *Chemical Geology*, 2006, 226(3/4): 328-339.
- [74] TARAN Y A, KLIGER G A, CIENFUEGOS E, et al. Carbon and Hydrogen Isotopic Compositions of Products of Open-system Catalytic Hydrogenation of CO₂: Implications for Abiogenic Hydrocarbons in Earth's Crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(21): 6112-6125.
- [75] ABRAJANO T A, STURCHIO N C, KENNEDY B M, et al. Geochemistry of Reduced Gas Related to Serpentinization of the Zambales Ophiolite, Philippines[J]. *Applied Geochemistry*, 1990, 5(5/6): 625-630.
- [76] MUMMA M J, NOVAK R E, DISANTI M A, et al. A Sensitive Search for Methane on Mars[J]. *Bulletin of the American Astronomical Society*, 2003, 35: 937.
- [77] FORMISANO V, ATREYA S, ENCRENAZ T, et al. Detection of Methane in the Atmosphere of Mars[J]. *Science*, 2004, 306: 1758-1761.
- [78] KRASNOPOLSKY V A, MAILLARD J P, OWEN T C. Detection of Methane in the Martian Atmosphere: Evidence for Life? [J]. *Icarus*, 2004, 172(2): 537-547.
- [79] OZE C, SHARMA M. Serpentinization and the Inorganic Synthesis of H₂ in Planetary Surfaces[J]. *Icarus*, 2007, 186(2): 557-561.
- [80] TEN K I L. Organics on Mars? [J]. *Astrobiology*, 2010, 10(6): 589-603.
- [81] OZE C, SHARMA M. Have Olivine, Will Gas: Serpentinization and the Abiogenic Production of Methane on Mars[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(10): L10203.
- [82] ATREYA S K, MAHAFFY P R, WONG A S. Methane and Related Trace Species on Mars: Origin, Loss, Implications for Life, and Habitability[J]. *Planetary and Space Science*, 2007, 55(3): 358-369.
- [83] LONGHI J, KNITTLE E, HOLLOWAY J R, et al. The Bulk Composition, Mineralogy and Internal Structure of Mars[J]. *Mars*, 1992, 1: 184-208.
- [84] SINGER R B, MCSWEEN H Y. The Igneous Crust of Mars: Compositional Evidence from Remote Sensing and the SNC Meteorites[J]. *Resources of Near-earth Space*, 1993, 1: 709-736.
- [85] NISBET E G, SLEEP N H. The Habitat and Nature of Early Life[J]. *Nature*, 2001, 409: 1083-1091.
- [86] RUSSELL M J. The Importance of Being Alkaline[J]. *Science*, 2003, 302: 580-581.
- [87] NEUBECKL A, DUC N T, BASTVIKEN D, et al. Formation of H₂ and CH₄ by Weathering of Olivine at Temperatures Between 30 and 70 °C[J]. *Geochemical Transactions*, 2011, 12(6): 1-10.
- [88] JACQUEMIN M, BEULS A, RUIZ P. Catalytic Production of Methane from CO₂ and H₂ at Low Temperature: Insight on the Reaction Mechanism[J]. *Catalysis Today*, 2010, 157(1/2/3/4): 462-466.
- [89] THAMPI K R, KIWI J, GRATZEL M. Methanation and Photo-methanation of Carbon Dioxide at Room Temperature and Atmospheric Pressure[J]. *Nature*, 1987, 327: 506-508.
- [90] ZAHNLE K, FREEDMAN R S, CATLING D C. Is There Methane on Mars? [J]. *Icarus*, 2011, 212(2): 493-503.
- [91] EHLMANN B L, MUSTARD J F, MURCHIE S L. Geologic Setting of Serpentine Deposits on Mars[J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, 37(6): L06201.
- [92] MUMMA M J, VILLANUEVA G L, NOVAK R E, et al. Strong Release of Methane on Mars in Northern Summer 2003[J]. *Science*, 2009, 323: 1041-1045.