

论文

橄榄石和橄榄岩蛇纹石化过程中气体形成的对比研究

黄瑞芳^{①②*}, 孙卫东^{①†}, 丁兴^③, 刘金钟^④, 彭少邦^⑤

① 中国科学院矿物学和成矿学重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

② 中国科学院边缘海地质重点实验室, 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301;

③ 同位素地球化学国家重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

④ 有机地球化学国家重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

⑤ 中山市环境保护科学研究院, 中山 528403

* 通讯作者, E-mail: rfhuang@gig.ac.cn;

† 通讯作者, E-mail: weidongsun@gig.ac.cn

收稿日期: 2015-08-27; 接受日期: 2015-11-03; 网络版发表日期: 2015-12-21

国家自然科学基金项目(批准号: 41090373, 41121002, 41103012, 41173069)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(编号: XDB06030101)和中国博士后科学基金项目(编号: 2015M570735)资助

摘要 对比 311 °C, 3 kbar 时橄榄石和橄榄岩蛇纹石化后氢气和烷烃的产量, 探讨初始物粒径大小对气体形成的影响. 结果表明, 橄榄石蚀变产生的氢气和甲烷远低于橄榄岩, 而其乙烷和丙烷产量相当. 初始粒径为 <30 μm 的橄榄石, 27 天后氢气和甲烷的浓度分别为 79.6 mmol/kg 和 460 μmol/kg. 相应地, 同样粒径的橄榄岩经历相同的反应时间后, 氢气和烷烃的浓度分别为 119 mmol/kg 和 1300 μmol/kg, 远高于橄榄石蛇纹石化产生的氢气和烷烃. 这表明橄榄石和橄榄岩的蛇纹石化过程是不同的, 可能是由于尖晶石和辉石的影响. 此外, 初始物粒径大小影响氢气和烷烃的产量, 粒径大时气体的产量低, 这表明费托合成可能受反应动力学的影响. 因此, 初始物类型及其粒径大小制约蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成. 和本文烷烃相比, 海底热液区的甲烷含量更高, 高含量的烷烃可能需要催化剂的参与或者经历很长时间的蛇纹石化形成.

关键词 蛇纹石化, 氢气, 烷烃, 橄榄石, 橄榄岩

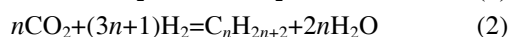
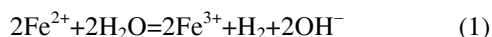
1 引言

蛇纹石化是超基性岩(主要为橄榄岩和科马提岩)发育最广泛的一种低温(≤500 °C)热液蚀变, 分布

于地球上多种构造背景中, 例如, 洋底、慢速扩张的洋中脊和俯冲带(Bloomer, 1983; Fryer等, 1985; Charlou等, 1996, 1998, 2000, 2002, 2010; Maekawa等, 2001; Hyndman和Peacock, 2003; Mével, 2003), 以及

中文引用格式: 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 刘金钟, 彭少邦. 2016. 橄榄石和橄榄岩蛇纹石化过程中气体形成的对比研究. 中国科学: 地球科学, 46: 97-106, doi: 10.1360/SCES-2015-0070
英文引用格式: Huang R F, Sun W D, Ding X, Liu J Z, Peng S B. 2015. Olivine versus peridotite during serpentinization: Gas formation. Sci China Earth Sci, 58: 2165-2174, doi: 10.1007/s11430-015-5222-3

其他类地行星上(例如, 火星) (Ehlmann等, 2008, 2009, 2010). 蛇纹石化可能对地球早期生命的起源与演化有重要影响(Corliss等, 1979, 1981; Schrenk等, 2013; 王先彬等, 2014). 这一认识是基于海底热液区(40~360℃)的各种生命活动(例如, 细菌、虾和螃蟹), 这些生命活动依赖于基底岩石蛇纹石化所提供的物质和能量(氢气、烷烃和有机酸等)得以生存(Kelley等, 2001; Charlou等, 1998, 2002, 2010; Holm和Charlou, 2001; Lang等, 2010; Schrenk等, 2013). 因此, 研究蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成可能对理解生命的起源与演化有重要作用. 水热实验表明, 橄榄石或辉石发生蛇纹石化作用时, 其 Fe^{2+} 被氧化形成 Fe^{3+} , 同时水中的氢被还原形成氢气(Berndt等, 1996, 反应式(1)). 当 CO_2 , CO 和碳酸盐矿物存在时, 氢气和 CO 或 CO_2 发生费托合成反应(Fischer-Tropsch type synthesis)形成烷烃(反应式(2)). 水可能也会和 CO_2 反应形成烷烃(Suda等, 2014).



影响氢气形成的因素为温度、反应速率和水岩比(例如, Berndt等, 1996; Allen和Seyfried, 2003; McCollom和Seewald, 2001, 2003; McCollom和Bach, 2009; Oze等, 2012; 黄瑞芳等, 2015a). 研究表明, 300℃时橄榄石的反应速率最快, 氢气的产量最高; 350℃时橄榄石的反应速率极低, 氢气降低了1~2个数量级(Berndt等, 1996; Allen和Seyfried, 2003; McCollom和Bach, 2009). 流体中氢气的浓度和体系水岩比成反相关, 水岩比大时氢气的浓度低(McCollom和Bach, 2009; 黄瑞芳等, 2015a). 烷烃的形成主要受催化剂的制约(Berndt等, 1996; McCollom和Seewald, 2001; Horita和Berndt, 1999; Foustoukos和Seyfried, 2004; Ji等, 2008). 体系中无催化剂时, CO_2 转化为烷烃的比例极低(<1%)(Berndt等, 1996; McCollom和Seewald, 2001). 铁镍合金、铬和含钴磁铁矿等催化剂的加入可提高烷烃的产量(Horita和Berndt, 1999; Foustoukos和Seyfried, 2004; Ji等, 2008).

前人大多数实验研究以橄榄石为初始物(Berndt等, 1996; McCollom和Seewald, 2001, 2003; Jones等, 2010; Oze等, 2012). 橄榄石是橄榄岩的主要组成矿物之一(>60%), 且橄榄岩蛇纹石化早期以橄榄石的蚀变为主(Bach等, 2006; Beard等, 2009). 但是, 橄

榄石的蛇纹石化过程可能不同于橄榄石. 这是因为蛇纹石化过程中辉石和尖晶石丢失部分铝(Dungan, 1979; Hébert等, 1990; Mellini等, 2005; 黄瑞芳等, 2015b), 铝加快橄榄石的蛇纹石化速率(Andreani等, 2013), 使得蛇纹石化程度增加. 氢气和蛇纹石化程度成正相关(Marcaillou等, 2011), 故铝可能增加橄榄石蛇纹石化后氢气的量. 反应程度的增加可能使得催化烷烃形成的矿物增多, 进而提高烷烃的产量. 另一方面, 橄榄石或橄榄岩的初始粒径大小影响蛇纹石化速率(Martin和Fyfe, 1970; Wegner和Ernst, 1983; Malvoisin等, 2012a, 2012b), 可能影响蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成. 本研究通过一系列高温高压实验, 比较橄榄石和橄榄岩蛇纹石化过程中氢气和烷烃产量的不同, 探讨初始物粒径大小对气体产量的影响.

2 初始物和实验方法

2.1 初始物和样品管准备

初始物采用新鲜未蚀变的橄榄岩, 为江苏盘石山碱性玄武岩中的地幔捕虏体(陈道公等, 1994; 孙卫东等, 1997; Xu等, 2008; 杨雪英, 2008). 橄榄岩的矿物组成为: 60%~65%橄榄石、20%~25%斜方辉石、15%单斜辉石和1%~3%尖晶石. 各矿物的化学组成见黄瑞芳等(2015b). 用地质锤将橄榄岩碎成小块, 清洗干燥, 放于玛瑙钵中研碎、过筛至粒径大小为<30和100~177 μm . 在双目镜下将橄榄石从橄榄岩(60目)中挑出, 并放于玛瑙钵中研碎过筛至粒径大小为<30 μm . 初始反应溶液为0.5 mol/L NaCl.

将约50 mg固体粉末和约50 mg初始溶液加入一端焊封的金管中. 金管长30 mm, 外径为4.0 mm, 壁厚0.2 mm. 金管用弧焊机焊封, 将焊封好的金管放入100℃干燥箱中干燥至少2个小时. 若金管的重量无明显变化, 表明焊封效果良好.

2.2 实验条件

本文的实验是在中国科学院广州地球化学研究所高温高压实验室完成(黄瑞芳等, 2015a, 表1). 将焊封好的金管放于冷封式高压釜的底部, 金管上放置一个长度约为6 cm的堵塞柱(1Cr18Ni9Ti). 采用水为压力介质. 压力用压力表测定, 误差为 ± 100 bar.

表1 311℃和3 kbar时蛇纹石化过程中气体组成^{a)}

样品号	初始物	粒径(μm)	水岩比值	时间(d)	H ₂ (mmol/kg)	CH ₄ (μmol/kg)	C ₂ H ₆ (μmol/kg)	C ₃ H ₈ (μmol/kg)
HR61	橄榄岩	100~177	0.82	120	127	60	2.72	5.4
HR77	橄榄岩	100~177	1.2	28	10	28	26.5	39.5
HR105	橄榄岩	<30	1.0	10	21	350	23.6	9.2
HR91	橄榄岩	<30	0.89	14	167	2880	161.4	321.8
HR86	橄榄岩	<30	0.86	27	119	1300	59.3	316.8
HR76	橄榄石	<30	1.0	27	80	460	136.4	234.9
HR87	橄榄石	<30	0.71	14	3	1680	121.6	0.69
HR106	橄榄石	<30	0.90	10	94	260	37.1	116.0
Fe37	橄榄石	100~177	1.1	26	10	0.0	0.0	0.0
HR25	橄榄岩	100~177	1.4	19	—	—	—	—

a) 水岩比值: 初始溶液的质量/固体的质量, Fe37数据引自黄瑞芳等(2015a)

温度用控温仪控制并测定, 准确度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。用冰水淬火以结束实验, 10 s内温度从 300°C 降低至 100°C 以下。

2.3 分析方法

氢气、甲烷和其他烷烃的含量采用中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室的Agilent 7890A气相色谱仪测定。将表面干净的金管放于和气相色谱连接的密闭玻璃管内。用真空泵抽真空直至系统内压力小于 1×10^{-2} Pa, 在密闭条件下用钨针扎破金管, 气体从金管内释放出来并进入色谱仪内分析。采用Hayesep Q型色谱柱(大小为 $27 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$)。用氮气作为载气, 流速为 25 mL/min 。升温程序: 初始温度 60°C , 恒温3 min, 再以 25°C/min 的速率升至 180°C , 恒温3 min。测试前做空白确定色谱仪内无氢气和烷烃的残留。采用外标法进行定量, 误差小于0.5%。具体的测试条件可参考熊永强等(2001)和Pan等(2006)。

固体产物的形貌特征用Zeiss Ultra 55场发射扫描电镜进行观察。将样品分散到双面碳带上, 并镀薄层Pt膜以进行观察。

矿物的主量元素分析在中国海洋局第二海洋研究所用JOEL JXA 8100型电子探针完成。选用15 kV加速电压, 20 nA电子束电流, $10 \mu\text{m}$ 电子束直径。标准样品选用硬玉(Si, Na)、橄榄石(Mg)、铁铝榴石(Fe, Al)、透辉石(Ca)、钾长石(K)、氧化铬(Cr)、金红石(Ti)、硅化镍(Ni)、金属钴(Co)、蔷薇辉石(Mn)、硅铍铝钠

石(Cl)。Ni, Co, Cl, Mn的测试时间为30 s, 其他的元素的测试时间为10 s。

3 实验结果

3.1 气体组成

实验过程中气体的浓度变化较大(图1, 表1)。初始粒径为 $<30 \mu\text{m}$ 的橄榄岩发生蛇纹石化反应, 早期(≤ 14 天)氢气和甲烷的产量随着时间的增加而增大, 14天时二者浓度分别为 167 mmol/kg 和 $2880 \mu\text{mol/kg}$ 。但是, 随着反应时间的增加, 27天时氢气和甲烷的浓度降低(图1)。这可能是有机酸(甲酸、乙酸等)形成的结果(McCollom和Seewald, 2003)。与橄榄岩的蛇纹石化相比, 橄榄石蚀变后形成的氢气和甲烷较低(图1(a), (b))。同样粒径的橄榄石发生蛇纹石化反应时, 14天时氢气和甲烷的浓度分别为 2.8 mmol/kg 和 $1680 \mu\text{mol/kg}$ 。但是, 橄榄石蛇纹石化过程中乙烷和丙烷的产量和橄榄岩蚀变后相当。

初始物粒径大小影响氢气和烷烃的浓度, 粒径小时氢气和烷烃的浓度高(图2)。例如, 初始粒径 $<30 \mu\text{m}$ 的橄榄岩反应27天后, 氢气和烷烃的浓度分别为 119 mmol/kg 和 $1300 \mu\text{mol/kg}$ 。相对地, 初始粒径为 $100\sim 177 \mu\text{m}$ 的橄榄岩发生蛇纹石化反应时, 同样的反应时间后氢气和烷烃浓度降低了1~3个数量级; 即便是反应时间增加至120天, 氢气的浓度(127 mmol/kg)和粒径为 $<30 \mu\text{m}$ 的橄榄岩经历27天反应后相当, 而甲烷的浓度($60 \mu\text{mol/kg}$)仍较低。这表明, 蛇

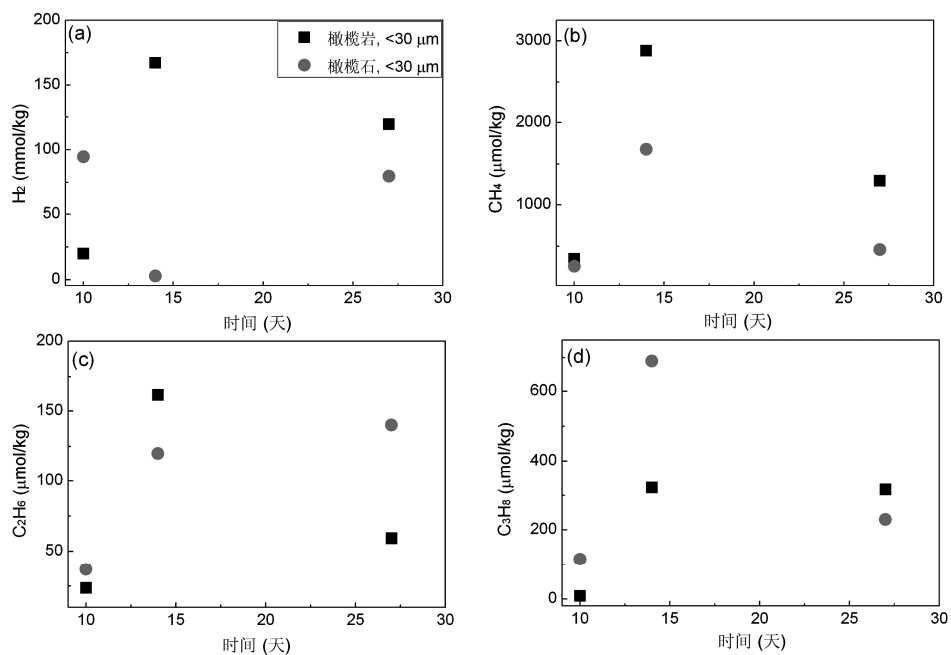


图1 橄榄石和橄榄岩蛇纹石化过程中氢气和烷烃的比较

14天和27天时, 橄榄岩蚀变后产生的氢气和甲烷高于橄榄石蚀变后形成的气体, 但是两者的乙烷和丙烷产量相当

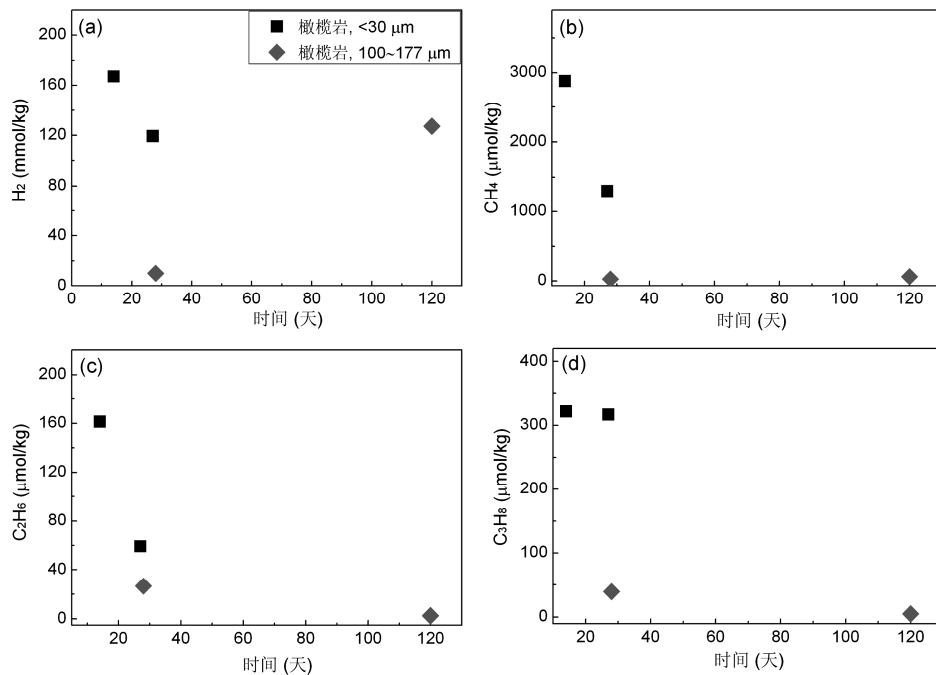


图2 橄榄岩粒径大小对蛇纹石化过程中氢气和烷烃的影响

氢气和烷烃的浓度与橄榄岩初始粒径大小成反相关, 粒径大时气体浓度高

纹石化过程中气体的形成分为两个阶段: 早期时氢气的生成速率较快, 但甲烷的生成速率较慢; 随着反

应的进行, 后期阶段甲烷逐渐增加, 而氢气保持不变或者略有降低, 与Oze等(2012)的观察一致。

3.2 固体生成物

固体生成物主要为纤蛇纹石、(±)利蛇纹石和(±)磁铁矿(图3)。纤蛇纹石在扫描电镜下呈纤维状,其直径和初始物粒径大小成正相关,粒径越大时蛇纹石的直径越大(图3(a), (b))。纤蛇纹石的红外特征峰为615, 954和3689 cm^{-1} (图4, Anbalagan等, 2010)。磁铁矿颗粒大小为 $<1\sim 10\ \mu\text{m}$,大多未见明显晶形。橄榄石蛇纹石化过程中生成的磁铁矿似乎要比橄榄岩蚀变后多(图3(c), (d))。前者形成蛇纹石的铁含量为 $(5.9\pm 2.0)\%$ FeO, 而后者产生的蛇纹石含 $(8.2\pm 1.6)\%$ FeO(表2), 远高于前者。这表明橄榄岩蛇纹石化过程中铁主要赋存于蛇纹石中,从而降低磁铁矿的产量。

4 讨论

本研究的碳源为溶解于初始溶液中的 CO_2 , 反应后浓度为 $\sim 0.6\ \text{mmol/kg}$, 和前人的结果一致(McCollom

和Seewald, 2001; Oze等, 2012)。尽管这远小于碳酸氢钠分解后产生的 CO_2 (Berndt等, 1996), 但 CO_2 通过费托合成反应转化为烷烃的比例较低, 溶解的 CO_2 足够满足实验的需要。费托合成反应受催化剂影响较大, 即便 CO_2 增加也不能大幅度地提高烷烃的产量(Berndt等, 1996; McCollom和Seewald, 2001; 黄瑞芳等, 2015a)。相反地, 流体中氢气和甲烷的浓度随着 CO_2 的进一步增加而降低, 这是因为体系中形成富 Fe^{2+} 的碳酸盐矿物, 降低了 Fe^{3+} 和氢气的产量(Jones等, 2010)。另外, 橄榄石中碳的溶解度极低($<1\ \text{ppm}$)(Keppler等, 2003), 故橄榄石不是主要的碳源。

烷烃可能是由赋存于橄榄岩中的长链烷烃经热分解形成(Tingle等, 1990; Sugisaki和Mimura, 1994)。为验证本研究中烷烃的来源, 仅将橄榄石或橄榄岩加入金管内而未加初始溶液。300~500 $^{\circ}\text{C}$, 3 kbar时, 27天后金管内氢气和烷烃的含量低于气相色谱的检测限, 这表明初始橄榄石或橄榄岩中不含有氢气和长

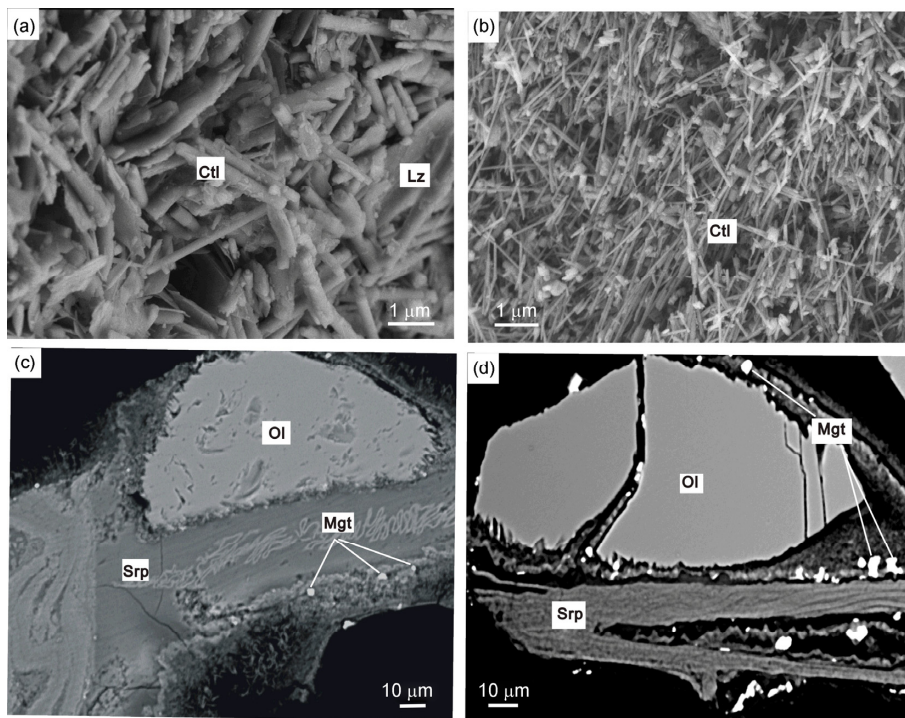


图3 固体产物的二次电子成像图((a), (b))和背散射图((c), (d))

(a) HR61, 初始粒径大小为 $100\sim 177\ \mu\text{m}$ 的橄榄岩为初始物; (b) HR76, 初始物为粒径大小为 $<30\ \mu\text{m}$ 的橄榄石。(a)和(b)表明固体产物主要为纤蛇纹石(Ctl), 呈纤维状。蛇纹石的直径和初始物粒径大小成正相关, 初始物粒径大时纤蛇纹石的直径大。(c) HR25, 初始物为粒径大小为 $100\sim 177\ \mu\text{m}$ 的橄榄岩, 橄榄石(Ol)蚀变后形成蛇纹石(Srp)和少量的磁铁矿(Mgt)。(d) Fe37, 粒径大小为 $100\sim 177\ \mu\text{m}$ 的橄榄石。橄榄石蛇纹石化后形成蛇纹石和磁铁矿。和(c)相比, (d)中的磁铁矿较多

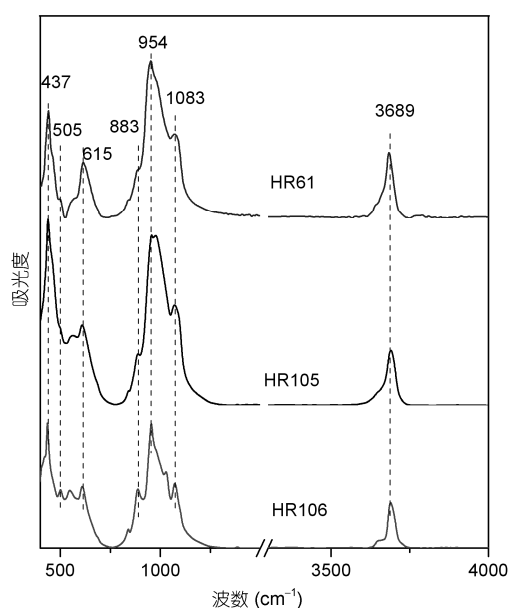


图4 固体产物的傅立叶红外光谱图

纤蛇纹石的红外特征峰为 615, 954 和 3689 cm^{-1} (Anbalagan 等, 2010), 橄榄石的特征峰为 505 和 883 cm^{-1} (Jeanloz, 1980)

表2 实验产物中蛇纹石的化学组成^{a)}

样品名	HR25	HR61	Fe37
SiO ₂	39.35	38.43	38.09
TiO ₂	0.10	0.05	0.00
Cr ₂ O ₃	0.04	0.47	0.06
Al ₂ O ₃	2.42	1.79	0.49
MgO	34.95	35.76	36.91
FeO	8.81	6.38	4.88
MnO	0.10	0.08	0.05
NiO	0.24	0.08	0.26
CaO	0.10	0.24	0.06
K ₂ O	0.01	0.00	0.02
Na ₂ O	0.19	0.19	0.00
Cl	0.10	0.19	0.17
Total	86.39	83.61	

a) 蛇纹石的化学组成是由电子探针测定

链烷烃, 或者长链烷烃在实验过程中是稳定的. 因此, 检测到的氢气和烷烃不是由于长链烷烃的热分解形成的, 而是来自于橄榄石或橄榄岩的蛇纹石化.

橄榄岩蛇纹石化后形成的氢气和烷烃远高于橄榄石(图1). 因此, 橄榄石的蛇纹石化并不能完全代表橄榄岩. 造成两者差异的原因可能是橄榄岩中辉

石和尖晶石的影响. 但是, 300°C和3 kbar时辉石蚀变后氢气低于橄榄石 (黄瑞芳等, 2015a). 那么, 辉石和尖晶石是如何影响橄榄石的蛇纹石化过程呢? 一个可能的途径是尖晶石和辉石改变蛇纹石化流体的成分, 进而影响生成的氢气和烷烃. 尽管橄榄岩的蛇纹石化流体比橄榄石更富 SiO₂ (Allen 和 Seyfried, 2003), SiO₂ 可能不能导致氢气和烷烃含量高. 研究表明, 大多数海底热液区的 SiO₂ 和氢气成反相关 (Charlou 等, 2002, 2010; Seyfried 等, 2011), 流体中 SiO₂ 含量高会使得氢气的产量降低. 但是, Kairei 和 Edmond 热液区中 SiO₂ 和氢气的浓度成正相关 (Kumagai 等, 2008; Seyfried 等, 2011). 因此, SiO₂ 对蛇纹石化过程中氢气的影响还需更多实验去验证. 另一个可能的原因是辉石和尖晶石蛇纹石化过程丢失部分铝进入流体中, 可以从以下现象得以证实: 橄榄岩蛇纹石化过程中, 辉石蚀变后产生的蛇纹石铝含量远低于其原生矿物, 而橄榄石蚀变形成蛇纹石的铝高于橄榄石 (Dungan, 1979; Hébert 等, 1990; 黄瑞芳等, 2015b); 尖晶石蚀变后形成贫铝的铁铬铁矿和磁铁矿反应边 (Mellini 等, 2005). 铝加快橄榄石的蛇纹石化速率 (Andreani 等, 2013), 导致同样时间内橄榄石的蛇纹石化程度增加. 氢气和蛇纹石化程度成正相关 (Marcaillou 等, 2011), 故铝可能会增加氢气的产量. 蛇纹石化程度增加可能使得促进烷烃形成的催化剂增多, 进而增加烷烃的产量. 但是, 铝对蛇纹石化过程烷烃的催化作用还需更多的实验去验证. 此外, 与橄榄石相比, 辉石和尖晶石富铬. 当铬铁矿或 Cr₂O₃ 和流体平衡时, 铬铁矿或 Cr₂O₃ 丢失部分 Cr 进入流体中 (Ulmer, 1974). 随着温度和压力的增加, 流体的 Cr 含量增大 (Klein-BenDavid 等, 2011). 辉石, 尤其是单斜辉石, 蚀变后形成贫 Cr 的蛇纹石, 这表明辉石在蛇纹石化过程中丢失部分的 Cr 进入流体中 (Hébert 等, 1990). 铬催化费托合成反应中甲烷、乙烷和丙烷的形成 (Foustoukos 和 Seyfried, 2004). 由于橄榄石和橄榄岩蛇纹石化过程中乙烷和丙烷产量相当, 故铬可能不是最主要的影响因素. 目前天然铬铁矿的催化作用不明确 (Lazar 等, 2012; Oze 等, 2012), 需做进一步的研究.

蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成受橄榄岩初始粒径大小的影响, 粒径小时氢气和烷烃浓度大 (图2). 初始物的粒径大小影响蛇纹石化速率, 粒径小时

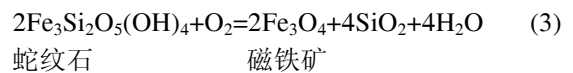
蛇纹石化速率快(Wegner和Ernst, 1983; Malvoisin等, 2012b), 同样时间内蚀变程度大. 氢气和蛇纹石化程度成正相关(Marcaillou等, 2011), 故初始物粒径小时氢气的含量会增加. 另外, 蛇纹石化程度高可能使得促进烷烃形成的催化剂增多, 进而增加烷烃的产量. 蛇纹石化体系中的催化剂可能为铝、铁镍合金和磁铁矿. 由本研究可以看出, 橄榄岩蛇纹石化后产生的氢气和烷烃高于橄榄石, 可能是由于铝的催化作用. 铁镍合金是蛇纹岩中常见的副矿物, 可以大幅度地提高费托合成反应中甲烷的产量, 而对其他烷烃的形成无影响(Horita和Berndt, 1999). 尽管磁铁矿可能是促进烷烃形成的催化剂(Berndt等, 1996), 但已有实验表明磁铁矿对费托合成反应无影响(McCollom和Seewald, 2001).

不仅橄榄岩, 橄榄石的初始粒径大小也会影响氢气和烷烃的形成(Berndt等, 1996; Oze等, 2012; 黄瑞芳等, 2015a). Berndt等(1996)采用粒径大小为 $\leq 75 \mu\text{m}$ 的橄榄石为初始物, 实验条件为 300°C 、 0.5 kbar , 28天后流体中甲烷的浓度为 $37 \mu\text{mol/kg}$, 远小于本文粒径大小为 $< 30 \mu\text{m}$ 的橄榄石蛇纹石化后甲烷的浓度($460 \mu\text{mol/kg}$). 同样地, Oze等(2012)采用粒径大小为 $100 \mu\text{m}$ 的橄榄石为初始物, 28天后流体中氢气和甲烷的浓度分别为 4 mmol/kg 和 $60 \mu\text{mol/kg}$, 比本研究的气体产量低两个数量级. 但是, 前人实验的水岩比约为2.5(Berndt等, 1996; Oze等, 2012), 是本研究的两倍, 高的水岩比会降低氢气和烷烃的浓度. 尽管如此, 这不足以使氢气的浓度降低两个数量级(McCollom和Bach, 2009). 因此, 初始物粒径大小是本研究中氢气和烷烃含量高的主要原因. 初始粒径大小的影响也可以通过对比本研究和黄瑞芳等(2015a)看出: 本研究实验的水岩比和黄瑞芳等(2015a)相当(Fe37, 表1). 黄瑞芳等(2015a)采用初始粒径为 $100\sim 177 \mu\text{m}$ 的橄榄石为初始物, 26天后生成 10 mmol/kg 氢气(黄瑞芳等, 2015a), 远低于本研究中粒径小的橄榄石蚀变后氢气的产量.

但是, 从Marcaillou等(2011)的实验中并不能看出初始物粒径大小对气体生成的影响. Marcaillou等(2011)采用初始粒径为 $< 1 \mu\text{m}$ 的橄榄岩为初始物, 实验条件为 300°C 和 0.3 kbar , 34天后流体中氢气的浓度为 39 mmol/kg , 远低于本文橄榄岩蛇纹石化后形成的氢气(119 mmol/kg , HR86). 造成Marcaillou等(2011)氢

气含量低的原因可能有两个: 首先, Marcaillou等(2011)将初始物放于铁合金高压釜中, 高压釜可能和蛇纹石化流体反应(Okamoto等, 2011), 这可能影响蛇纹石化过程以及氢气的形成; 另外, 本研究和Marcaillou等(2011)的蛇纹石类型不同. 前者主要为纤蛇纹石, 而后者则是利蛇纹石. 研究表明, 纤蛇纹石结晶时溶液的饱和度高于利蛇纹石(Normand等, 2002), 这可能导致不同的蛇纹石化过程.

不仅氢气和甲烷, 橄榄石和橄榄岩蛇纹石化过程的不同之处还表现在磁铁矿的形成. 本研究表明, 橄榄岩蛇纹石化形成的蛇纹石铁含量远高于橄榄石蚀变后形成的蛇纹石(表2), 这说明橄榄岩蛇纹石化过程中铁主要赋存于蛇纹石中, 导致生成的磁铁矿减少(图3(c)). 与之相对的是, 橄榄石蚀变后形成的蛇纹石铁含量较低(表2), 磁铁矿较多(图3(d)). 造成橄榄岩蛇纹石化过程中磁铁矿少的原因可能有如下两个. 首先, 橄榄岩的 SiO_2 含量高, 磁铁矿在高 SiO_2 的体系中不稳定, 易与 SiO_2 反应形成蛇纹石(Frost和Beard, 2007, 反应式(3)).



其次, 橄榄岩蛇纹石化过程中, 橄榄石丢失部分铁进入由单斜辉石蚀变后形成的蛇纹石中, 可能减少磁铁矿(黄瑞芳等, 2015b). 前人的研究也表明橄榄石蛇纹石化过程中磁铁矿的形成不同于橄榄岩. 橄榄石发生蛇纹石化作用时, 磁铁矿在24 h内结晶, 磁铁矿和蛇纹石化程度成线性正相关(Malvoisin等, 2012a, 2012b). 但是, 橄榄岩蛇纹石化初期, 磁铁矿的量极低; 当蚀变程度超过75%时, 有大量的磁铁矿结晶(Toft等, 1990; Oufi等, 2002). 尽管如此, 目前没有实验系统的探讨橄榄石和橄榄岩蛇纹石化过程中磁铁矿生成的不同之处.

橄榄岩蚀变形成的蛇纹石可能更富 Fe^{3+} . 这是因为橄榄岩蛇纹石化过程中形成的氢气高于橄榄石, 氢气和 Fe^{3+} 成正相关, 故橄榄岩蚀变后形成的 Fe^{3+} 较多. Fe^{3+} 或赋存于蛇纹石中, 或形成磁铁矿. 由于橄榄岩蚀变初期磁铁矿较少, 故蛇纹石可能更富 Fe^{3+} .

天然热液区常检测到氢气和烷烃, 这是基底岩石发生蛇纹石化反应形成的(Charlou等, 1996, 1998, 2000, 2002; Douville等, 2002). 与水热实验中橄榄石的蛇纹石化相比, 天然热液的氢气浓度较低而甲烷

的浓度则较高 (Berndt等, 1996; Douville等, 2002). 例如, Rainbow热液区氢气和甲烷的浓度分别为16 mmol/kg和2.5 mmol/kg(Douville等, 2002). 由于天然热液区基底岩石的粒径较大, 可能导致烷烃浓度降低, 故粒径大小不是影响天然热液区烷烃形成的主要因素. 高含量的烷烃可能受多种因素的影响, 例如, 催化剂、反应时间以及生物作用等. 天然热液区内低含量的氢气可能是由于气体逃逸造成的(Monnin等, 2014).

尽管如此, 初始粒径大小对蛇纹石化的影响仍不能忽略. 例如, Oze等(2012)采用粒径大小为100 μm 的橄榄石为初始物, 通过加入铬铁矿和不加铬铁矿探讨铬铁矿对烷烃形成的催化作用. 但是, 由于反应时间较短(约33天), 铬铁矿的加入并未大幅度的提高烷烃的产量. 然而, 这并不能说明铬铁矿无催化作用. 这是因为初始粒径大的橄榄石蚀变时, 蛇纹石化早期可能以氢气的形成为主, 而随着反应的进一步进行烷烃逐渐形成. 因此, 在探讨某种矿物或者化合物是否为费托合成的催化剂时, 要考虑到初始物初始粒径和反应时间的影响.

5 结论

蛇纹石化和费托合成过程中形成的氢气和烷烃可能对早期地球或其他星球上生命的起源与演化有重要作用(例如, Kelley等, 2001; Holm和Charlou, 2001; Schrenk等, 2004, 2013; Brazelton等, 2006, 2010; Lang等, 2010; 王先彬等, 2014). 前人的实验大多采用橄榄石为初始物以代表橄榄岩. 研究表明, 橄榄岩蛇纹石化过程中形成的氢气和甲烷远高于橄榄石, 这表明蛇纹石化过程中橄榄石并不能完全代表橄榄岩. 这很可能是由于尖晶石和辉石蚀变过程中丢失部分铝, 铝加快蛇纹石化的反应速率, 可能增加氢气和烷烃的产量. 另外, 蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成受初始物粒径大小的影响, 粒径大时气体的浓度小. 和实验中产生的氢气和烷烃相比, 海底热液区的烷烃较高, 这可能是由于体系中有促进费托合成反应的催化剂或者更长的蛇纹石化时间.

致谢 感谢中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学重点实验室李勇在气体测试中的帮助. 感谢中国海

洋局第二海洋研究所朱继浩博士和刘吉强博士在电子探针分析测试中的帮助. 感谢周义明老师和两个匿名审稿人有建设性的意见和建议, 对提高本文质量有着很大的帮助.

参考文献

- 陈道公, 李彬贤, 支霞臣. 1994. 江苏盘石山幔源橄榄岩包体成因的地球化学. *地球化学*, 23: 13–24
- 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 刘吉强, 詹文欢. 2015a. 橄榄岩蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成. *岩石学报*, 31: 1901–1907
- 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 王玉荣, 詹文欢. 2015b. 蛇纹石化过程中铁活动性的高温高压实验研究. *岩石学报*, 31: 883–890
- 孙卫东, 彭子成, 支霞臣, 陈道公, 王兆荣, 周新华. 1997. N-TIMS法测定盘石山橄榄岩包体的Os同位素组成. *科学通报*, 42: 2310–2312
- 王先彬, 欧阳自远, 卓胜广, 张明峰, 郑国东, 王永莉. 2014. 蛇纹石化作用、非生物成因有机化合物与深部生命. *中国科学: 地球科学*, 44: 1096–1106
- 熊永强, 耿安松, 王云鹏, 刘德汉, 贾蓉芬, 申家贵, 肖贤明. 2001. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究. *中国科学D辑: 地球科学*, 31: 315–320
- 杨雪英. 2008. 江苏盘石山和练山新生代玄武岩中纯橄岩捕虏体的地球化学研究. 硕士学位论文. 广州: 中国科学院广州化学研究所. 1–81
- Allen D E, Seyfried W E Jr. 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 1531–1542
- Anbalagan G, Sivakumar G, Prabakaran A R, Gunasekaran S. 2010. Spectroscopic characterization of natural chrysotile. *Vib Spectrosc*, 52: 122–127
- Andreani M, Daniel I, Pollet-Villard M. 2013. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *Am Mineral*, 98: 1738–1744
- Bach W, Paulick H, Garrido C J, Ildefonse B, Meurer W P, Humphris S E. 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: Petrology, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophys Res Lett*, 33: L13306, doi: 10.1029/2006GL025681
- Beard J S, Frost B R, Fryer P, McCaig A, Searle R, Ildefonse B, Zinin P, Sharma S K. 2009. Onset and progression of serpentinization and magnetite formation in olivine-rich troctolite from IODP Hole U1309D. *J Petrol*, 50: 387–403
- Berndt M E, Allen D E, Seyfried W E Jr. 1996. Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar. *Geology*, 24: 351–354
- Bloomer S H. 1983. Distribution and origin of igneous rocks from the landward slopes of the Mariana trench: Implications for its

- structure and evolution. *J Geophys Res*, 88: 7411–7428
- Brazelton W J, Schrenk M O, Kelley D S, Baross J A. 2006. Methane- and sulfur-metabolizing microbial communities dominate the Lost City Hydrothermal Field ecosystem. *Appl Environ Microbiol*, 72: 6257–6270
- Brazelton W J, Nelson B, Schrenk M O. 2010. Metagenomic evidence for H₂ oxidation and H₂ production by serpentinite-hosted subsurface microbial communities. *Front Microbiol*, 2: 1–16
- Charlou J L, Fouquet Y, Donval J P, Auzende J M, Jean-Baptiste P, Stievenard M, Michel S. 1996. 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 Geophys Res*, 101: 15899–15919
- Charlou J L, Fouquet Y, Bougault H, Donval J P, Etoubleau J, Jean-Baptiste P, Dapoigny A, Appriou P, Rona P A. 1998. Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim Cosmochim Acta*, 62: 2323–2333
- Charlou J L, Donval J P, Douville E, Jean-Baptiste P, Radford-Knoery J, Fouquet Y, Dapoigny A, Stievenard M. 2000. 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. *Chem Geol*, 171: 49–75
- Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, Jean-Baptiste P, Holm N. 2002. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chem Geol*, 191: 345–359
- Charlou J L, Donval J P, Konn C, Ondréas H, Fouquet Y. 2010. High production and fluxes of H₂ and CH₄ and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge. Washington D C: American Geophysical Union
- Corliss J B, Dymond J, Gordon L I, Edmond J M, von Herzen R P, Ballard R D, Green K, Williams D, Bainbridge A, Crane K, van Andel T H. 1979. Submarine thermal springs on the Galápagos rift. *Science*, 203: 1073–1083
- Corliss J B, Baross J A, Hoffman S E. 1981. An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth. *Oceanol Acta*, 4: 59–69
- Douville E, Charlou J L, Oelkers E H, Bienvenu P, Jove Colon C F, Donval J P, Fouquet Y, Prieur D, Appriou P. 2002. 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. *Chem Geol*, 184: 37–48
- Dungan M A. 1979. A microprobe study of antigorite and some serpentine pseudomorphs. *Can Mineral*, 17: 771–784
- Ehlmann B L, Mustard J F, Murchie S L, Poulet F, Bishop J L, Brown A J, Calvin W M, Clark R N, Des Marais D J, Milliken R E, Roach L H, Roush T L, Swayze G A, Wray J J. 2008. Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars. *Science*, 322: 1828–1832
- Ehlmann B L, Mustard J F, Swayze G A, Clark R N, Bishop J L, Poulet F, Des Marais D J, Roach L H, Milliken R E, Wray J J, Barnouin-Jha O, Murchie S L. 2009. Identification of hydrated silicate minerals on Mars using MRO-CRISM: Geologic context near Nili Fossae and implications for aqueous alteration. *J Geophys Res*, 114: E00D08, doi: 10.1029/2009JE003339
- Ehlmann B L, Mustard J F, Murchie S L. 2010. Geologic setting of serpentine deposits on Mars. *Geophys Res Lett*, 37: L06201, doi: 10.1029/2010GL042596
- Foustoukos D I, Seyfried W E Jr. 2004. Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: The role of chromium-bearing catalysts. *Science*, 304: 1002–1005
- Frost B R, Beard J S. 2007. On silica activity and serpentinization. *J Petrol*, 48: 1351–1368
- Fryer P, Ambros E L, Hussong D M. 1985. Origin and emplacement of Mariana forearc seamounts. *Geology*, 13: 774–777
- Hébert R, Adamson A C, Komor S C. 1990. Metamorphic petrology of ODP Leg 109, Hole 670A serpentinized peridotites: Serpentinization processes at a slow spreading ridge environment. *Proc Ocean Drilling Program Sci Results*, 106/109: 103–115
- Holm N G, Charlou J L. 2001. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet Sci Lett*, 191: 1–8
- Horita J, Berndt M E. 1999. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, 285: 1055–1057
- Hyndman R D, Peacock S M. 2003. Serpentinization of the forearc mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 212: 417–432
- Jeanloz R. 1980. Infrared spectra of olivine polymorphs: α , β phase and spinel. *Phys Chem Minerals*, 5: 327–341
- Ji F W, Zhou H Y, Yang Q H. 2008. The abiotic formation of hydrocarbons from dissolved CO₂ under hydrothermal conditions with cobalt-bearing magnetite. *Orig Life Evol Biosph*, 38: 117–125
- Jones L C, Rosenbauer R, Goldsmith J I, Oze C. 2010. Carbonate control of H₂ and CH₄ production in serpentinization systems at elevated *P-Ts*. *Geophys Res Lett*, 37: L14306, doi: 10.1029/2010GL043769
- Kelley D S, Karson J A, Blackman D K, Früh-Green G L, Butterfield D A, Lilley M D, Olson E J, Schrenk M O, Roe K K, Lebon G T, Rivizzigno P, the AT3-60 shipboard party. 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature*, 412: 145–149
- Keppler H, Wiedenbeck M, Shcheka S S. 2003. Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature*, 424: 414–416
- Klein-BenDavid O, Pettke T, Kessel R. 2011. Chromium mobility in hydrous fluids at upper mantle conditions. *Lithos*, 125: 122–130
- Kumagai H, Nakamura K, Toki T, Morishita T, Okino K, Ishibashi J

- I, Tsunogai U, Kawagucci S, Gamo T, Shibuya T, Sawaguchi T, Neo N, Joshima M, Sato T, Takai K. 2008. Geological background of the Kairei and Edmond hydrothermal fields along the Central Indian Ridge: Implications of their vent fluids' distinct chemistry. *Geofluids*, 8: 239–251
- Lang S Q, Butterfield D A, Schulte M, Kelley D S, Lilley M D. 2010. Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 941–952
- Lazar C, McCollom T M, Manning C E. 2012. Abiogenic methanogenesis during experimental komatiite serpentinization: Implications for the evolution of the early Precambrian atmosphere. *Chem Geol*, 326–327: 102–112
- Maekawa H, Yamamoto K, Teruaki I, Ueno T, Osada Y. 2001. Serpentinite seamounts and hydrated mantle wedge in the Izu-Bonin and Mariana forearc regions. *Bull Earthq Res Instit Univ Tokyo*, 76: 355–366
- Malvoisin B, Carlut J, Brunet F. 2012a. Serpentinization of oceanic peridotites: 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments. *J Geophys Res*, 117: B01104, doi: 10.1029/2011JB008612
- Malvoisin B, Brunet F, Carlut J, Rouméjon S, Cannat M. 2012b. Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and progresses of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *J Geophys Res*, 117: B04102, doi: 10.1029/2011JB008842
- Marcaillou C, Muñoz M, Vidal O, Parra T, Harfouche M. 2011. Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300°C /300 bar. *Earth Planet Sci Lett*, 303: 281–290
- Martin B, Fyfe W S. 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chem Geol*, 6: 185–202
- McCollom T M, Seewald J S. 2001. A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 3769–3778
- McCollom T M, Seewald J S. 2003. Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: I. Formic acid and formate. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 3625–3644
- McCollom T M, Bach W. 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 856–875
- Mellini M, Rumori C, Viti C. 2005. Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: Formation of “ferritchromit” rims and chlorite aureoles. *Contrib Mineral Petr*, 149: 266–275
- Mével C. 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *C R Geosci*, 335: 825–852
- Monnin C, Chavagnac V, Boulart C, Ménez B, Gérard M, Gérard E, Pisapia C, Quéméneur M, Erauso G, Postec A, Guentas-Dombrowski L, Payri C, Pelletier B. 2014. Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony Bay (New Caledonia). *Biogeosciences*, 11: 5687–5706
- Normand C, Williams-Jones A E, Martin R F, Vali H. 2002. Hydrothermal alteration of olivine in a flow-through autoclave: Nucleation and growth of serpentine phases. *Am Mineral*, 87: 1699–1709
- Okamoto A, Ogasawara Y, Ogawa Y, Tsuchiya N. 2011. Progress of hydration reactions in olivine-H₂O and orthopyroxenite-H₂O systems at 250°C and vapor-saturated pressure. *Chem Geol*, 289: 245–255
- Oufi O, Cannat M, Horen H. 2002. Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *J Geophys Res Solid Earth*, 107: 2095, doi: 10.1029/2001JB000549
- Oze C, Jones L C, Goldsmith J I, Rosenbauer R J. 2012. Differentiating biotic from abiotic methane genesis in hydrothermally active planetary surfaces. *Proc Natl Acad Sci USA*, 109: 9750–9754
- Pan C C, Yu L P, Liu J Z, Fu J M. 2006. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation. *Earth Planet Sci Lett*, 246: 70–89
- Schrenk M O, Kelley D S, Bolton S A, Baross J A. 2004. Low archaeal diversity linked to seafloor geochemical processes at the Lost City Hydrothermal Field, Mid-Atlantic Ridge. *Environ Microbiol*, 6: 1086–1095
- Schrenk M O, Brazelton W J, Lang S Q. 2013. Serpentinization, carbon, and deep life. *Rev Mineral Geochem*, 75: 575–606
- Seyfried W E Jr, Pester N J, Ding K, Rough M. 2011. Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36°N, MAR): Phase equilibria and *in situ* pH controls on seafloor alteration processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 1574–1593
- Suda K, Ueno Y, Yoshizaki M, Nakamura H, Kurokawa K, Nishiyama E, Yoshino K, Hongoh Y, Kawachi K, Omori S, Yamada K, Yoshida N, Maruyama S. 2014. Origin of methane in serpentinite-hosted hydrothermal systems: The CH₄-H₂-H₂O hydrogen isotope systematics of the Hakuba Happo hot spring. *Earth Planet Sci Lett*, 386: 112–125
- Sugisaki R, Mimura K. 1994. Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? *Geochim Cosmochim Acta*, 58: 2527–2542
- Tingle T N, Hochella M F Jr, Becker C H, Malhotra R. 1990. Organic compounds on crack surfaces in olivine from San Carlos, Arizona, and Hualalai Volcano, Hawaii. *Geochim Cosmochim Acta*, 54: 477–485
- Toft P B, Arkani-Hamed J, Haggerty S E. 1990. The effects of serpentinization on density and magnetic susceptibility: A petrophysical model. *Phys Earth Planet Int*, 65: 137–157
- Ulmer G C. 1974. Alteration of chromite during serpentinization in the Pennsylvania-Maryland District. *Am Mineral*, 59: 1236–1241
- Wegner W W, Ernst W G. 1983. Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system MgO-SiO₂-H₂O. *Am J Sci*, 283: 151–180
- Xu X S, Griffin W L, O'Reilly S Y, Pearson N J, Geng H Y, Zheng J P. 2008. Re-Os isotopes of sulfides in mantle xenoliths from eastern China: Progressive modification of lithospheric mantle. *Lithos*, 102: 43–64