



专题: 地球生物学前沿

进展

蛇纹石化作用、非生物成因有机化合物与深部生命

王先彬^{①*}, 欧阳自远^②, 卓胜广^③, 张明峰^①, 郑国东^①, 王永莉^①^① 中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心, 兰州 730000;^② 中国科学院国家天文台, 北京 100012;^③ 东北大学秦皇岛分校, 秦皇岛 066000

* E-mail: xbwang@lzb.ac.cn

收稿日期: 2013-08-06; 接受日期: 2013-11-26; 网络版发表日期: 2014-05-09

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

摘要 非生物(无机)过程形成的烷烃和其他有机化合物, 涉及能源资源和生命起源与演化两大科学主题. “地球原始非生物成因烷烃理论”和“蛇纹石化非生物成因烷烃理论”是该研究领域的两大主流理论. 超基性岩蛇纹石化作用通常发生在缓慢扩张洋中脊系统、大陆蛇绿岩系统等构造环境. 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了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. 生物过程和非生物过程的叠加, 给鉴别蛇纹岩寄主生态系统的非生物成因有机质带来严峻挑战. 非生物(无机)过程能否形成石油和天然气资源, 这是科学界一个多世纪以来不断探索而未能解决的科学难题. 虽争论不休, 但已取得了重要进展. 中国松辽盆地非生物成因商业天然气藏的出现和勘探开发, 为研究和寻找非生物成因天然气资源提供了一个典型实例.

关键词超基性岩
蛇纹石化作用
非生物成因
有机化合物
生命起源

“地球原始非生物成因烷烃理论”系研究地球深部高温、高压热力学环境非生物成因烷烃形成机制. “蛇纹石化非生物成因烷烃理论”则是研究壳内低温、低压条件下, 流体-岩石相互作用形成非生物成因烷烃的机制. 二者均与费-托聚合反应(FTT)有关, 但其物理、化学和地球化学条件大相径庭, 由此开展了众多前沿领域的科学研究. 例如, 研究地球原始非生物成因烷烃的形成机制, 石油天然气聚集成藏的地质、地球物理、地球化学条件和环境及其扮演生命前驱物的重要作用; 研究蛇纹石化非生物成因烷烃的形成机制, 探索火星陨石、火星环境、地球早期环境和当

今地球极端环境, 超基性岩蛇纹石化作用对前生命/生命环境基本过程的影响; 研究地球不同构造环境, C-H-O-N-S 流体的生物/非生物演化与循环对地球生态环境演化的制约作用. 本文将讨论近年来非生物成因烷烃研究取得的重要进展及其与能源资源和生命起源、演化相关联的科学问题.

1 地球原始非生物成因烷烃

1.1 原始非生物成因烷烃理论

原始非生物成因烷烃理论将天然气的物质来源

中文引用格式: 王先彬, 欧阳自远, 卓胜广, 等. 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

英文引用格式: Wang X B, Ouyang Z Y, Zhuo S G, et al. 2014. Serpentinization, abiogenic organic compounds, and deep life. Science China: Earth Sciences, 57: 878-887, doi: 10.1007/s11430-014-4821-8

从传统的壳源生命有机质拓延至地球深部的原始前生命有机质. 该理论指出, 烃类是太阳系的主要含碳分子, 行星形成时地球从原始太阳星云获得了大量的这类原始烃类气体; 地壳深部和上地幔的高压能使甲烷等烃类化合物趋于稳定; 在合适的成藏条件下, 将形成天然气藏. 其资源量远超过地球上有机(生物)成因天然气的资源量(王先彬, 1994).

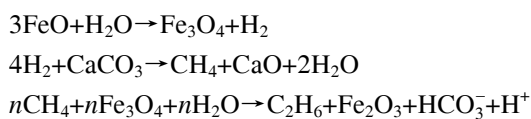
1.2 宇宙化学基础

宇宙化学研究取得了诸多重要进展, 如星际有机分子的发现、碳质球粒陨石存在的大量烃类物质, 以及土卫六存在的巨量非生物成因液体 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 和索林斯(Tholins-似干酪根有机质)(Waite 等, 2007; Atreya, 2007; Hörst 等, 2012; Carrasco 等, 2009). 这些成果为“地球原始非生物成因烷烃理论”提供了宇宙化学基础(Gold 和 Soter, 1980).

1.3 相关地球科学问题

研究“地球原始非生物成因烷烃理论”, 涉及若干重大地球科学问题. 这些问题主要包括太阳系形成演化和地球原始(前生命)有机质的特征、丰度和演化, 地球深部甲烷等烃类的热力学稳定性, 地幔流体(气体)的化学组成和氧化-还原特征, 地球内部高温、高压和不同氧逸度条件下 C-H-O 流体体系的组成与演化, 地幔脱气作用与地壳烷烃的赋存状态、运移和聚集特征.

在地球地幔的高温、高压条件下, 铁氧化物、钙碳酸岩和水的无机化学反应可以生成甲烷和烃类(Scott 等, 2004; MacDonald, 1988). 化学反应式如下:



1.4 非生物成因烷烃资源

计算表明, 在地幔热力学条件下, 甲烷可稳定保存数百万年. 近 3 Ma 以来, 地球表面每平方千米脱气释放的非生物成因烷烃达 $\sim 3 \times 10^6$ t. 迄今, 地球深部已丢失了 10^{16} t 的非生物成因烷烃, 但残留在地壳内的非生物成因烷烃尚有 $\sim 10^{15}$ t (Giardini 等, 1982; Kutcherov 和 Krayushkin, 2010).

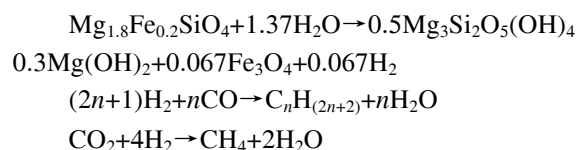
研究表明, 非生物成因烷烃气体作为能源资源可聚集形成商业天然气藏. 据估算, 松辽盆地 26 口具非

生物成因特征的天然气, 其储量超过 $500 \times 10^8 \text{ m}^3$, 展现了良好的资源前景. 该项成果为研究和寻找原始非生物成因商业天然气提供了典型实例(王先彬等, 2009).

2 蛇纹石化作用与费-托聚合反应

2.1 蛇纹石化作用

诸多学者研究了蛇纹石化非生物成因烷烃的形成机制和相关地质、地球化学条件(Emmanuel 和 Ague, 2007; Hosgormez 等, 2008; Proskurowski 等, 2008; Fiebig 等, 2009; Konna 等, 2009; McCollom 和 Bach, 2009; Jones 等, 2010; Müntener, 2010). 蛇纹石化作用是指下洋壳和上地幔超基性岩的蚀变过程. 这些岩石富含橄榄石和辉石矿物, 在低温($<150^\circ\text{C}$)、极高的 pH(>10)条件下发生水-岩反应, 导致橄榄石和辉石中的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 形成磁铁矿(Fe_3O_4)和其他矿物, 同时释放氢气(H_2). 在还原条件下, H_2 和 CO_2 通过费-托聚合反应(FTT)生成甲烷和其他烷烃化合物(Proskurowski 等, 2008; McCollom 和 Seewald, 2001, 2013; McCollom 和 Bach, 2009; McCollom 等, 2010; Charlou 等, 2002). 反应方程如下:



2.2 费-托聚合反应

费-托(Fischer-Tropsch, FT)反应是石油工业上广泛应用的非生物催化反应. 通过 H_2 和 CO 作用, 生成甲烷和长链烷烃. 所采用的催化剂为磁铁矿、CO 和 Ru 氧化物. 通过 H_2 和 CO_2 作用形成 CH_4 的反应, 被称为费-托型(Fischer-Tropsch Type, FTT)或萨巴蒂尔(Sabatier)型反应. FTT 反应是 FT 反应的修正方案, 用 CO_2 替代 CO (Foustoukos 和 Seyfried Jr, 2004).

2.3 超基性岩天然体系的费-托聚合反应

FTT 聚合反应常用来解释地球某些天然体系中甲烷和其他烷烃的形成机制(Holm 和 Andersson, 1998). 在超基性岩天然体系中, 通过橄榄石水解产生 H_2 的反应与 FTT 反应结合而形成甲烷(Charlou 等, 2002; McCollom 等, 2010). FTT 反应被认为是地热系统和超基性岩中常见的反应, 是生物学临界分子前

躯物的非生物形成作用研究的焦点, 比如形成氨基酸和脂肪等(Charlou 等, 2002; Holm 和 Andersson, 1998; Charlou 等, 1998). 早期地球历史阶段的蛇纹石化作用可能导致生命起源和早期演化. 一方面, 蛇纹石化所产生的大量有机质, 为前生命有机质的化学演化奠定了基础. 另一方面, 蛇纹石化也为微生物生态系统提供能量和碳.

蛇纹石化作用所引发的诸多环境条件, 尚待深入研究. 诸如极端 pH 条件下, 微生物生理机能、电子受体的途径、可以利用的营养物, 以及表面碳向下传输和继之在高 pH 条件下同富钙流体混合对碳酸盐矿物沉淀的影响(Schrenk 等, 2010, 2013; Sephton 和 Hazen, 2013). 蛇纹石化作用是太阳系最常见和最重要的蚀变反应. 蛇纹石化超基性岩可能是地球最早生态过程的场所之一.

3 蛇纹石化作用构造环境

蛇纹石化作用通常发生在缓慢扩张的洋中脊系统、大陆蛇绿岩系统等环境, 包括消减带、洋中脊和蛇绿岩. 蛇绿岩本身起源于不同的构造事件(俯冲、扩张和地幔柱活动等)(Dilek 和 Furnes, 2011). 众多学者研究了若干典型地区蛇绿岩体系蛇纹石化作用的物理、化学环境特征.

大洋橄榄岩蛇纹石化是一个重要而普遍的过程(Iyer 等, 2008). 出露于海底的橄榄岩都可能会发生不同程度的蛇纹石化作用(Mvel, 2003). 其蛇纹石化程度取决于多种因素, 包括流体来源、温度以及水/岩比值等. 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, 橄榄岩蛇纹石化也同样发生在蛇绿岩中(Iyer, 2007; Coulton 等, 1995). 蛇纹石化作用的构造环境可简述如下(Schrenk 等, 2013).

3.1 蛇纹石化蛇绿岩体系

残留海底的超基性岩通常赋存在大陆边缘蛇绿岩序列中. 在其侵位后的数亿年时间里, 可持续发生蛇纹石化作用. 从超基性岩渗出的大陆温泉是富含挥发份的碱性流体, 其原始流体可能是大气降水、古海水, 或矿物盐溶液. 在某些场合会加入海洋沉积物和有机质(Hosgormez 等, 2008). 例如, 美国西部 Coast Range 和 Josephine 蛇绿岩, 出露众多 Ca-OH 型温泉, 温度 <50℃; 阿曼苏丹 Samail 蛇绿岩, 从蛇绿

岩中流出的碱性水溶液, 温度 <60℃, 含有高浓度的 H_2 , CH_4 和短链烷烃(Fritz 等, 1992; Kelemen 和 Matter, 2008); 菲律宾 Zambales 蛇绿岩含大量挥发份, 具蛇纹石化气体组成特征(Abrajano 等, 1990); 土耳其 Tekirova 蛇绿岩喷出大量 H_2 和 CH_4 , 可达 150~190 t CH_4/a (Etiopie 等, 2011); 加拿大纽芬兰群岛蛇绿岩, 温泉水的 pH>12, H_2 和 CH_4 浓度分别为 ~1 和 ~0.3 mg L^{-1} (Szponar 等, 2012).

3.2 海洋核杂岩和洋中脊

海洋核杂岩系深部海洋岩石圈沿缓慢扩张脊侧翼, 通过拆离断层剥露到海底的岩体. 海洋核杂岩的形成可能受到热点或地幔柱影响. 断层、破碎带和岩石潜热有助于发生流体循环, 导致蛇纹石化作用(Früh-Green 等, 2004). 缓慢和超缓慢扩张洋中脊, 拥有许多受蛇纹石化作用影响的高温(>300℃)热液系统. 在这些系统中, 受岩浆驱动的热液循环将促进超基性岩与水反应, 使流出的热液流体含有大量挥发份, 包括 H_2 和 CH_4 . 如大西洋中脊的 Rainbow 和 Logatchev 热液活动区, 逸出流体的温度大于 300℃, 含大量 H_2 , CH_4 和 C_2 - C_5 烷烃(Charlou 等, 2002). 寄主橄榄岩流体甚至有更高的温度(Melchert 等, 2008; Charlou 等, 2010; Schmidt 等, 2011).

3.3 俯冲带和泥火山

俯冲带洋壳是海洋环境中另一个重要的蛇纹石化作用区域. 在马里亚纳前弧, 太平洋板块俯冲在菲律宾板块之下, 泥火山流体的 pH 达 12.5, 富 H_2 , CH_4 , 甲酸和乙酸. 孔隙流体中甲烷具高 ^{13}C 浓度和相对低的 C_1/C_2 比值, 揭示了这些碳类物质的幔源特征(Haggerty 和 Fisher, 1992; Mottl 等, 2003).

3.4 前寒武纪地盾

南非和加拿大超基性岩构成的前寒武纪大陆盾是重要的蛇纹石化场所, 它们可能贡献了全球氢和烷烃的总估算值(Sherwood 等, 1993). 该体系的流体循环导致超基性岩发生蛇纹石化作用, 产生 H_2 , 并可能聚合生成非生物成因有机质(McCollom, 2013; Sephton 和 Hazen, 2013).

3.5 其他行星的蛇纹石化作用

外太阳系小行星体的热液循环亦可能引发蛇纹

石化作用(Vance等, 2007). 迄今对太阳系星体岩石蛇纹石化的研究, 仅涉及具有固体岩石表面的行星(如地球和火星)和某些巨行星的卫星(木卫二、土卫二和土卫六).

4 蛇纹石化作用与生命起源、演化

过去 20 年, 对蛇纹岩的科学研究有明显增加. 其关键原因之一是蛇纹石化期间产生的分子氢和甲烷可以被多种类型微生物群落用作代谢能量. 这些生物通过化学能而不是太阳能来维持整个生物群落的发展(McCollom, 2013). 这些微生物群落可能存在于早期地球, 也有可能存在于太阳系中其他天体, 比如火星和木卫二. 这些星体表面的大气环境, 显然不允许依赖光合作用而生存的生物存在. 丰富的化学能源和有利的有机化合物合成条件, 使得蛇纹岩成为研究地球上生命起源的理想场所, 也是研究太阳系其他场所生命起源的主要目标. 早期地球生命的出现, 与二氧化碳、岩石和水的持续相互作用有关. 超基性岩蛇纹石化作用则可为最早生命系统提供化学能源(Russell 等, 2010). 从非生物过程描述生物过程的物质和能量条件, 是具有挑战性的地球生物学前沿研究领域. 它将有助于探索 and 了解蛇纹岩微生物种群特征和其地球化学生存环境、前地球生命起源的边界条件.

4.1 早期地球超基性岩的蛇纹石化作用

早期地球在岩石圈分异之前, 超基性岩出露可能比现在更普遍(Sleep 等, 2004). 整个太古宙地壳可能比现代地壳具有更多的超基性岩, 更有可能发生蛇纹石化作用(Arndt, 1983; Nisbet 和 Fowler, 1983; Nna-Mvondo 和 Martinez-Frias, 2007). 西格陵兰 Isua 超地壳带出露的变质岩系(~3.8 Ga)与蛇纹石化作用相关(Friend 等, 2002; Sleep 等, 2011), 其蛇纹石矿物的氢、氧同位素组成特征暗示, 它们是超基性岩与海水反应的产物. 芬兰 Kuhmo 太古宙绿岩带的科马提岩(>2.5 Ga)也明显地发生了蛇纹石化作用(Blais 和 Auvray, 1990).

4.2 研究生命起源的重要场所

蛇纹石化活动区是研究生命起源重要场所. 其不确定性在于早期大气的氧化-还原状态是否与生命群落起源有关? 前生命化学途径的最佳热力学条件

是否与早期大气一致?

研究表明, 蛇纹石化驱动系统可以提高区域环境的还原性, 蛇纹石化产生的高浓度 H_2 , 通过 FTT 型反应可合成前生命有机质, 不受大气环境条件制约(Proskurowski 等, 2008). 富 H_2 环境是早期新陈代谢演化的理想场所. 许多古老的蛇纹岩提供了微生物群落生存的有利环境(Morita, 2000). 一般而言, 生命起源的关键场所是多种多样的催化矿物表面. 它们与热液循环动力学混合作用所产生的地质、物理和化学梯度相关联(Baross 和 Hoffman, 1995; Martin 等, 2008). 特别是寄主蛇纹岩热液系统的温度、氧化-还原、地球化学、孔隙度和 pH 的特征梯度, 对前生命和早期生命演化具独特的优势. 铁硫化物“泡沫”被认为是现代前类脂膜的前驱物(Russell 等, 1994; Russell 和 Hall, 1997), 它们产生的质子(H)将会产生化学梯度, 促进酶催化燃料氢的固碳作用(Lane 和 Martin, 2010). 氢的化学梯度是早期代谢过程的重要特征, 它对现今生物体的代谢过程同样起着至关重要的作用(Sleep 等, 2011).

4.3 蛇纹石化环境生态系统

蛇纹石化环境研究表明, 虽然其生态系统仅寄主了低丰度和低多样性的微生物群落. 然而, 这些生态环境均与非生物成因碳的转化有关. 除了蛇纹岩环境自养和异养基本生态平衡外, 令人感兴趣的科学问题是, 非生物有机地球化学过程在何时、何处成为占主导地位的过程? 生物过程和非生物过程之间的边界条件是什么, 如何鉴别?

蛇纹石化环境贡献的甲烷净通量是最有趣的问题之一. 虽然超基性岩蛇纹石化仅仅与小于 10% 的热液循环有关, 却提供了洋中脊高达 75% 的非生物成因甲烷(Cannat 等, 2010; Keir, 2010). 非生物聚合反应可生成甲烷和高碳数烷烃, 而沉积有机质热变质作用亦可产生甲烷和高碳数烷烃(Hosgormez 等, 2008). 如何鉴别生物过程、非生物过程和微生物种群复杂生理适应性等诸多因素的叠加, 将是研究寄主蛇纹岩生态系统面临的挑战(Bradley 等, 2009).

4.4 地球极端环境微生物研究

地球极端环境微生物研究表明, 自养微生物群落可能存在于玄武岩和超基性岩水热体系(McCollom, 2007; McCollom 和 Seewald, 2007; Sherwood 等, 2007;

Roussel 等, 2008; Ivarsson, 2008). 在这些环境中, 自养微生物群落可获取橄榄石蚀变释放的化学能而生存(McCollom, 2007; McCollom 和 Amend, 2005; Amend 等, 2011; Edwards 等, 2011; Lang 等, 2012; Holm 和 Charlou, 2001; Sharma 和 Oze, 2007). 当代地下微生物群落和现代极端环境与早期地球的生态系统和火星环境具有强烈的相似性.

5 蛇纹石化作用的热力学和实验研究

超基性岩矿物在水存在的地幔高温、高压条件下, 具有很高的热力学稳定性(McCollom 和 Shock, 1998), 但当其暴露在近地表低温环境, 并同水发生反应时将变得不稳定. 反应产物以蛇纹石矿物组合占优势, 同时伴随有磁铁矿和水镁石或滑石, 以及副矿物铬铁矿、 Fe^- 、 Ni^- 硫化物和天然金属合金(如铁镍矿)等. 虽然这些矿物仅占很小的比例, 但它们提供了蛇纹石化期间物理和化学环境的临界信息(Frost, 1985; Alt 和 Shanks, 1998; Alt 等, 2007), 并可作为非生物有机物合成反应的催化剂(Foustoukos 和 Seyfried Jr, 2004; Horita 和 Berndt, 1999).

5.1 高浓度 H_2 与 FTT 反应

蛇纹石化反应产生的还原条件和高浓度 H_2 , 是合成非生物成因有机化合物的最佳热力学条件. 在适合的温度、氧化-还原条件和 H_2 逸度, 或还原性热液流体和含氧海水混合时, 在热力学上将先选择无机组分, 生成与生物相关的化合物(如甲烷、烃类、羧酸、醇和氨基酸)(McCollom 和 Seewald, 2013; Shock, 1990; Shock 和 Schulte, 1998; Amend 和 Shock, 1998). 众多的实验研究聚焦在通过 FTT 型反应生成非生物成因甲烷和正构烷烃(Proskurowski 等, 2008; McCollom 和 Seewald, 2013, 2007). 低温(30~70℃)条件的模拟实验结果表明, 橄榄石表面的铬铁矿、磁铁矿和其他富金属-矿物均可有效地催化形成甲烷(Neubeck 等, 2011). 在 35 MPa 压力条件, 流体和橄榄岩相互作用生成 H_2 的峰值温度为 200~315℃, 在此温度范围蚀变作用具有最强烈的还原条件, 是生成非生物成因有机物最有利的环境(McCollom 和 Bach, 2009).

5.2 非生物合成作用的反应物与产物

非生物合成作用与初始碳源(重碳酸盐、甲酸盐、

草酸和 CO)、矿物催化剂(镍铁合金、磁铁矿、铬铁矿、橄榄石和赤铁矿), 以及环境的温度、压力、氧化-还原特征和 pH 密切相关. 合成产物涉及甲烷和直链烷烃、直到 C-27 烯烃、烯酮、甲酸和长链醇类等非生物成因产物(Foustoukos 和 Seyfried Jr, 2004; Horita 和 Berndt, 1999; McCollom, 1999; Rushdi 和 Simoneit, 2001, 2004; McCollom 和 Seewald, 2003). 合成和研究氨基酸、肽和蛋白质的稳定性也是实验研究关注的热点. 在水热条件下, 可以通过无机组分合成氨基酸(甘氨酸产量最高)(Schrenk 等, 2013). 必须指出的是, 虽然许多有机化合物是热力学稳定的, 并能在实验室条件下非生物合成, 但要鉴别自然界它们的生成环境和特征常常是很复杂的(Hennet 等, 1992; Marshall, 1994; Aubrey 等, 2009; Ménez 等, 2012).

5.3 铁分布的控制作用

蛇纹石化作用期间, 铁在蚀变矿物产物中的分布特征和产物的稳定性受热力学作用制约, 而铁的温度分布特征又是控制 H_2 生成浓度的主要因素(McCollom 和 Bach, 2009). 虽然高温(>315℃)可使蛇纹石化反应速率变快, 但生成 H_2 浓度受橄榄石和水溶液之间稳定热力学平衡的限制. 温度低于 150℃时 H_2 生成作用受慢速率反应动力学和二价铁在水镁石矿物相中分布特征的限制(McCollom 和 Bach, 2009). 在较高温度下, H_2 将可能同 CO_2 结合形成非生物成因有机化合物(如烷烃和脂肪酸)(Holm 和 Charlou, 2001). 这些过程的效率依赖于蛇纹石化过程磁铁矿和 Fe-Ni 合金的产率和分布特征. 磁铁矿和分子氢的产生率与蛇纹石化温度和橄榄石中 Fe-Mg 的晶格扩散作用有关(Evans, 2010; Trommsdorff 和 Evans, 1972).

5.4 碳酸盐化作用的影响

蛇纹石化速率对溶解 CO_2 也会产生显著影响. 200℃和 300 bar 条件下的蛇纹石化实验表明, 过饱和碳酸盐流体中 Fe^{2+} 离子将更迅速地进入到碳酸盐固体相中, 而不是被氧化形成磁铁矿, 从而导致 H_2 和 CH_4 的产率减小(Jones 等, 2010). 温度低于 250℃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, 这意味着水热溶液中分子氢和甲烷产生速率低于纯水流体(Müntener, 2010; Kelley 和 Früh-Green, 1999). 显然, 野外观察、实验研究和理论计算结合, 研

究碳酸盐化作用和水化作用, 将有助于更精确地确定蛇纹石化作用的温度、压力、氧化-还原条件和各种流体组成, 以及蛇纹石化作用速率和碳酸盐化过程.

6 蛇纹石化有机化合物来源鉴别

超基性岩蛇纹石化体系有机化合物可能有多种来源: ① 蛇纹石化/FTT 反应合成的有机化合物; ② 蛇纹石化微生物生态系统产生的有机化合物; ③ 沉积物贡献的有机化合物; ④ 地球原始幔源非生物成因的有机化合物. 如何准确地鉴别诸类有机化合物的来源和特征, 是研究超基性岩蛇纹石化体系面临的一个巨大挑战(王先彬等, 2009; Proskurowski 等, 2008; Abrajano 等, 1988).

6.1 甲烷的碳、氢同位素组成

早期研究是通过甲烷的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值和氢同位素 δD 值探讨其来源和成因特征(McCollom 和 Seewald, 2006). 然而单一的稳定同位素证据可能会产生误解和不确定性. FTT 合成非生物成因甲烷, 有远大于生物成因甲烷的分馏系数(Sherwood 等, 2006). 此外, 大多数蛇纹石化环境中的甲烷由于受碳源供给限制, $\delta^{13}\text{C}$ 值并没有反映出完全的分馏系数(Proskurowski 等, 2008). 对近地表可能混入的(小于 50000 年)生物成因有机质, ^{14}C 数据或许可用以鉴别其碳源和生物成因特征(Lang 等, 2012).

6.2 烷烃的碳、氢同位素组成和分布模式

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. 例如, 非生物成因甲烷及其同系物碳同位素组成和分布特征, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -30.5‰ ~ -16.7‰ , 碳同位素分布模式为 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$. 细菌成因甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 $< -55\text{‰}$, 碳同位素分布模式为 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ (王先彬等, 2009; Sherwood 等, 2006).

6.3 蛇纹石化相关流体的同位素组成特征

Lost City 热液活动区, 甲酸、乙酸和溶解有机碳与蛇纹石化作用的相关性和碳同位素组成显示了非生物成因特征(Lang 等, 2010). 墨西哥 Socorro 岛发现的非生物成因烷烃显然与蛇纹石化作用相关, 富 H_2 和 CH_4 流体的气体和同位素组成特征与 MORB 流体

相似. 其碳、氢同位素比值和丰度分别为: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ~ -5‰ , $^3\text{He}/^4\text{He}=7.6 \text{ Ra}$, $\text{CO}_2/^3\text{He}=(2\sim3)\times 10^9$, C_1/C_{2+} ~1000, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}=-15\text{‰}$ ~ -20‰ , $\delta\text{D}=-80\text{‰}$ ~ -120‰ , 且烷烃碳、氢同位素 δ 值具反序分布特征(Taran 等, 2010).

6.4 微生物体系有机质的同位素和分子生物学特征

迄今, 尚不清楚何时、何地微生物群落有助于甲烷的生成作用/或消耗作用. 研究这些系统中有机质的同位素特征和微生物的分子生物学特征或许可提供相关线索. 分子生物学研究发现, 许多环境中存在产甲烷微生物群落, 包括 Del Puerto 蛇绿岩和 Lost City 热液活动区. 进一步研究生物催化过程和它们的生理机能, 可以确证该过程存在的事实(Kelley 等, 2005; Blank 等, 2009). 生物物质和生物标记物的同位素特征, 可以提供探索蛇纹岩中深部生命碳源和维持细胞生长的生物化学途径的线索(Bradley 和 Summons, 2010).

许多化合物可能同时具有生物成因和非生物成因特征, 再加上沉积有机质热变质组分的贡献, 将使得这种解释更为复杂和困难(Hosgormez 等, 2008; Szponar 等, 2012; Bradley 等, 2009). 多数情况下, 鉴别地幔、热成因和生物过程的产物是模棱两可的.

7 非生物成因烷烃资源

超基性岩蛇纹石化作用是生成非生物成因烷烃的另一重要途径(Proskurowski 等, 2008; McCollom 和 Seewald, 2001, 2013; McCollom 和 Bach, 2009; McCollom 等, 2010; Charlou 等, 2002). 理论计算表明, 超基性岩蛇纹石化可产生大量 H_2 和 CH_4 . 1 km^3 方辉橄榄岩蛇纹石化可以产生 $5\times 10^5 \text{ t}$ 氢和 $2.5\times 10^5 \text{ t}$ 甲烷. 大西洋中脊开放裂谷带岩石圈形成后的 150 Ma 期间, 全球蛇纹石化超基性岩经聚合反应可产生 $(2.25\sim 4.5)\times 10^{13} \text{ t}$ 氢和 $\sim 10^{13} \text{ t}$ 甲烷. 考虑到远离岩石圈轴向区以外的蛇纹石化, 所排放的氢气和甲烷总量将翻倍. 这意味着这些气体的总量, 在数量级上大于世界上已知的所有石油天然气资源(Dmitriev 等, 2000).

非生物成因烷烃气体聚集形成能源资源, 长期以来受到学术界和油气勘探部门的广泛关注. 诸多学者在此领域做了大量的研究工作. 下述各例被认为与超基性岩蛇纹石化有关.

7.1 土耳其蛇纹石化体系烷烃气体排放

在土耳其 Çirali 地区, Tekirova 蛇绿岩 5000 m² 破碎带露头上的一个排气系统, 年排放进入大气的甲烷至少高达 150~190 t. 其 C₁–C₅ 烷烃、CO₂ 和 N₂ 的分子和同位素组成特征, 表明它们是非生物成因的. 形成非生物成因富 H₂ 气体的最佳温度低于 50°C, H₂ 的同位素比值极低($\delta D = -720\text{‰}$), 这与区内低地温梯度一致. 研究表明, 非生物成因气体的合成速率必须很快, 且连续地生成, 才能维持区内烷烃的长期排放(>2000 年), 其排气率大于 100 t CH₄/a(Etiöpe 等, 2011).

7.2 库页岛蛇纹岩与烷烃分布的相关性

研究表明, 形成东库页岛烷烃矿床是由于逆冲断层和拆离断层, 促使海水渗透到超基性岩, 发生大规模的蛇纹石化作用所致. 烷烃的生成作用与区内蛇绿岩和地球动力学特征的耦合密切相关, 特别是西太平洋地区(Raznitsin, 2012).

7.3 中东地区的石油生成作用

中东地区石油的生成作用与区内和周围俯冲带有关. 超基性岩蛇纹石化的非生物化学过程不断生成烃类, 可以解释区内随年度增加的石油储量. 而阿拉伯板块运动和俯冲事件产生的压力进一步产生了破碎带、断层和地垒, 为烃类聚集提供了有效通道(Mahfoud 和 Beck, 1995).

7.4 海洋沉积有机质与巨量甲烷水合物质量平衡问题

在海洋沉积物中分布了广泛而巨量的甲烷水合物. 从质量平衡考虑, 难以找到相当的沉积有机质烃源. 或许从超基性岩洋壳大规模蛇纹石化可产生巨量甲烷中得到合理的解释. 研究表明, 大西洋和北极地区甲烷水合物与超基性岩蛇纹石化密切相关(Sokolov 和 Mazarovich, 2009).

7.5 中国松辽盆地南部非生物成因天然气

近年来, 在松辽盆地南部长岭断陷, 发现了大量具非生物成因特征的烷烃、二氧化碳和部分氮气天然气藏. 其基底年龄与华北板块北缘基底年龄特征基本一致, 而与松辽盆地北部显著不同. 区内西拉木伦河断裂(蛇绿岩带)作为西伯利亚板块与华北板块的

古缝合线及其在松辽盆地下部延伸, 对研究和勘探松辽盆地南部非生物成因天然气有重要指导意义(韩国卿等, 2011).

如果说松辽盆地北部非生物成因天然气是地幔脱气作用的产物(王先彬等, 2009), 而松辽盆地南部深层天然气则提供了探索蛇绿岩带蛇纹石化非生物成因天然气聚集成藏的重要途径. 松辽盆地南部深层天然气显示了如下非生物成因特征: $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -18.3‰ ~ -26.5‰ ; 烷烃碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值具“反序分布”特征; δD_{CH_4} 为 -192‰ ~ -197‰ ; $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -3.73‰ ~ -14.7‰ ; 氢同位素比值(R/Ra)为 1.90~4.54(杨会东等, 2008; 李晓锋等, 2009).

8 结论

(1) 非生物过程形成烷烃和其他有机化合物, 涉及能源资源和生命起源、演化两大科学主题. “地球原始非生物成因烷烃理论”和“蛇纹石化非生物成因烷烃理论”是该研究领域的两大主流理论. 二者均与费-托聚合反应有关, 但其物理、化学和地球化学条件大相径庭. 二者的有机结合, 必将拓展对地球壳-幔过程形成非生物成因烷烃的新理解和启迪.

(2) 早期地球历史阶段的蛇纹石化作用可能导致生命起源和早期演化. 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, 为化学自养微生物群落提供了所需要的能量和初始物质.

(3) 蛇纹石化热力学和实验研究表明, 在适合的温度、氧化-还原和 H₂ 逸度条件, 可形成与生物相关的化合物. 如, 甲烷、烃类、羧酸、醇和氨基酸等.

(4) 生物过程和非生物过程的叠加, 给鉴别寄主蛇纹岩生态系统的生物成因有机质带来严峻挑战. 碳、氢同位素可鉴别甲烷和正烷烃的来源和成因特征. ¹⁴C 资料、微生物体系有机质同位素和分子生物学特征可提供强有力的鉴别线索.

(5) 非生物(无机)化学过程能否形成石油和天然气资源, 这是科学界一个多世纪以来不断探索而未能解决的科学难题, 但已取得了重要进展. 中国松辽盆地非生物成因商业天然气藏的发现, 为研究和寻找非生物成因天然气资源提供了一个典型实例. 超基性岩蛇纹石化则为寻找非生物成因烷烃资源提供了另一条重要途径.

致谢 中国科学院学部邀请作者参加“科学与技术前沿论坛”, 殷鸿福院士和谢树成教授给予大力支持, 审稿人对本文提出宝贵意见, 在此一并致以衷心的感谢.

参考文献

- 韩国卿, 刘永江, 温泉波, 等. 2011. 西拉木伦河缝合带北侧二叠纪砂岩碎屑锆石 LA-ICP-MS, U-Pb 年代学及其构造意义. 地球科学——中国地质大学学报, 36: 687–702
- 李晓峰, 彭仕宓, 邵明礼, 等. 2009. 松辽盆地深层天然气成因分析及气源对比——以长岭断陷长深 1 区块营城组气藏为例. 天然气工业, 29: 5–8
- 王先彬. 1994. 非生物成因天然气. 见: 徐永昌, 等. 天然气成因理论及应用. 北京: 科学出版社. 317–343
- 王先彬, 郭占谦, 妥进才, 等. 2009. 中国松辽盆地商业天然气的非生物成因烷烃气体. 中国科学 D 辑: 地球科学, 39: 602–614
- 杨会东, 姚萍, 张旭, 等. 2008. 松辽盆地南部无机成因 CO₂ 成藏机制研究. 天然气地球科学, 19: 634–638
- Abrajano T A, Sturchio N C, Bohlke J K, et al. 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? Chem Geol, 71: 211–222
- Abrajano T A, Sturchio N C, Kennedy B M, et al. 1990. Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of the Zambales Ophiolite, Philippines. Appl Geochem, 5: 625–630
- Alt J C, Shanks III W C, Bach W, et al. 2007. Hydrothermal alteration and microbial sulfate reduction in peridotite and gabbro exposed by detachment faulting at the Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N (ODP Leg 209): A sulfur and oxygen isotope study. Geochem Geophys Geosyst, 8: 1–22
- Alt J C, Shanks III W C. 1998. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. J Geophys Res, 103: 9917–9929
- Amend J P, McCollom T M, Hentscher M, et al. 2011. Catabolic and anabolic energy for chemolithoautotrophs in deep-sea hydrothermal systems hosted in different rock types. Geochim Cosmochim Acta, 75: 5736–5748
- Amend J P, Shock E. 1998. Energetics of amino acid synthesis in hydrothermal ecosystems. Science, 281: 1659–1662
- Arndt N T. 1983. Role of a thin, komatiite-rich oceanic crust in the Archean plate-tectonic process. Geology, 11: 372–375
- Atreya S. 2007. Titan's Organic Factory. Science, 316: 843–845
- Aubrey A D, Cleaves H J, Bada J L. 2009. The role of submarine hydrothermal systems in the synthesis of amino acids. Origins Life Evol Biosphere, 39: 91–108
- Baross J A, Hoffman S E. 1985. Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life. Origins Life, 15: 327–345
- Blais S, Auvray B. 1990. Serpentinization in the Archean komatiitic rocks of the Kuhmo greenstone belt, eastern Finland. Can Mineral, 28: 55–66
- Blank J G, Green S J, Blake D, et al. 2009. An alkaline spring system within the Del Puerto Ophiolite (California, USA): A Mars analog site. Planet Space Sci, 57: 533–540
- Bradley A S, Hayes J M, Summons R E. 2009. Extraordinary ¹³C enrichment of diether lipids at the Lost City Hydrothermal Field indicates a carbon-limited ecosystem. Geochim Cosmochim Acta, 73: 102–118
- Bradley A S, Summons R E. 2010. Multiple origins of methane at the Lost City Hydrothermal Field. Earth Planet Sci Lett, 297: 34–41
- Cannat M, Fontaine F, Escartin J. 2010. Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow-spreading ridges. In: Rona P A, Devey C W, Dymant J, et al, eds. Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges. Washington: Am Geophys Union. 241–264
- Carrasco N, Schmitz-Afonso I, Bonnet J Y et al. 2009. Chemical characterization of Titan's tholins: Solubility, morphology and molecular structure revisited. J Phys Chem A, 113: 11195–111203
- Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, et al. 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, et al. 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. Am Geophys Union Geophys Monogr, 188, 265–296
- Charlou J L, Fouquet Y, Bougault H, et al. 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
- Coulton A J, Harper G D, O'Hanley D S. 1995. Oceanic versus emplacement age serpentinization in the Josephine ophiolite: Implications for the

- nature of the Moho at intermediate and slow spreading ridges. *J Geophys Res*, 100: 22245–22260
- Dilek Y, Furnes H. 2011. Ophiolite genesis and global tectonics: Geochemical and tectonic fingerprinting of ancient oceanic lithosphere. *Geol Soc Am Bull*, 123: 387–411
- Dmitriev L V, Bazylev B A, Silant'ev S A, et al. 2000. "Formation of Hydrogen and Methane by Serpentinization of Mantle Ultramafic Rocks and Origin of Oil". *Ros Zhurn Nauko Zemle*, 1: 1–13
- Edwards K J, Wheat C G, Sylvan J B. 2011. Under the sea: Microbial life in volcanic oceanic crust. *Nat Rev Microbiol*, 9: 703–712
- Emmanuel S, Ague J J. 2007. Implications of present-day abiogenic methane fluxes for the early Archean atmosphere. *Geophys Res Lett*, 34: 1–5
- Etiöpe G, Schoell M, Hosgörmöz H. 2011. Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites(Turkey): Understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars. *Earth Planet Sci Lett*, 310: 96–104
- Evans B W. 2010. Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life(?). *Geology*, 38: 879–882
- Fiebig J, Woodland A B, Alessandro W D, et al. 2009. Excess methane in continental hydrothermal emissions is abiogenic. *Geology*, 37: 495–498
- Foustoukos D I, Seyfried Jr W E. 2004. Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: The role of Chromium-bearing catalysts. *Science*, 304: 1002–1005
- Friend C R L, Bennett V C, Nutman A P. 2002. Abyssal peridotites >3800 Ma from southern West Greenland: Field relationships, petrography, geochronology, whole-rock and mineral chemistry of dunite and harzburgite inclusions in the Itsaq Gneiss Complex. *Contrib Mineral Petrol*, 143: 71–92
- Fritz P, Clark I D, Fontes J C, et al. 1992. Deuterium and ^{13}C evidence for low temperature production of hydrogen and methane in a highly alkaline groundwater environment in Oman. In: Kharaka Y K, Maest A S, eds. *Proceedings of the 7th International Symposium on Water-rock Interaction*. 793–796
- Frost B R. 1985. On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite. *J Petrol*, 26: 31–63
- Früh-Green G L, Connolly J A D, Plas A, et al. 2004. Serpentinization of oceanic peridotites: Implications for geochemical cycles and biological activity. In: *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges*, *Geophys. Am Geophys Union*, 144, 119–136
- Giardini A A, Melton C E, Mitchel R S. 1982. The nature of the upper 400 km of the Earth and its potential as the source for non-biogenic petroleum. *J Pet Geol*, 5: 173–189
- Gold T, Soter S. 1980. The deep-earth gas hypothesis. *Sci Amer*, 242: 154–161
- Haggerty J A, Fisher J B. 1992. Short-chain organic acids in interstitial waters from Mariana and Bonin forearc serpentinites: Leg 1251. In: Fryer P, Coleman P, Pearce J A, et al. eds. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. Texas Ocean Drilling Program*. 387–395
- Hennet R J C, Holm N G, Engel M H. 1992. Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life—A perpetual phenomenon. *Naturwissenschaften*, 79: 361–365
- Holm N G, Andersson E M. 1998. Organic molecules on the primitive Earth: Hydrothermal systems. In: Brack A, eds. *The Molecular Origins of Life: Assembling Pieces of the Puzzle*. Cambridge: Cambridge University Press. 86–99
- Holm N G, Charlou J L. 2001. Initial indications of abioti 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*, 85: 1055–1057
- Hörst S M, Yelle R V, Buch A et al. 2012. Formation of amino acids and nucleotide bases in a Titan atmosphere simulation experiment. *Astrobiology*, 12: 809–817
- Hosgörmöz H, Etiöpe G, Yalçın M N. 2008. New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): A large onshore seepage of abiogenic gas. *Geofluids*, 8: 263–275
- Ivarsson M. 2008. Fossilized microorganisms associated with zeolite-carbonate interfaces in sub-seafloor hydrothermal environments. *Geobiology*, 6: 155–170
- Iyer K, Austrheim H, John T, et al. 2008. Serpentinization of the oceanic lithosphere and some geochemical consequences: Constraints from the Leka Ophiolite Complex, Norway. *Chem Geol*, 249: 66–90
- Iyer K. 2007. Mechanisms of serpentinization and some geochemical effects. Doctor Dissertation. Oslo: University of Oslo. 42
- Jones L C, Rosenbauer R, Goldsmith J I, et al. 2010. Carbonate control of H_2 and CH_4 production in serpentinization systems at elevated P-T's. *Geophys Res Lett*, 37: 1–6
- Keir R S. 2010. A note on the fluxes of abiogenic methane and hydrogen from mid-ocean ridges. *Geophys Res Lett*, 37: L24609
- Kelemen P B, Matter J. 2008. In situ carbonation of peridotite for CO_2 storage. *Proc Natl Acad Sci USA*, 105: 17295–17300
- Kelley D S, Früh-Green G L. 1999. Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: Insights from stable isotope analyses. *J Geophys Res*, 104: 10439–10460

- Kelley D S, Karston J A, Fröh-Green G L, et al. 2005. A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City hydrothermal field. *Science*, 307: 1428–1434
- Konna C, Charloua J L, Donval J P, et al. 2009. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chem Geol*, 258: 299–314
- Kutcherov V G, Krayushkin V A. 2010. Deep-seated abiogenic origin of petroleum: From geological assessment to physical theory. *Rev Geophys*, 48: 1–30
- Lane N, Martin W. 2010. The energetics of genome complexity. *Nature*, 467: 929–934
- Lang S Q, Fröh-Green G L, Bernasconi S M, et al. 2012. Microbial utilization of abiogenic carbon and hydrogen in a serpentinite-hosted system. *Geochim Cosmochim Acta*, 92: 82–99
- MacDonald G J. 1988. Major Questions About Deep Continental Structures. In: Bodén A, Eriksson K G, eds. *Deep Drilling in Crystalline Bedrock*. Berlin: Springer-Verlag. 28–48
- Mahfoud R F, Beck J N. 1995. Why the Middle East fields may produce oil forever. *Offshore*, April, 55: 56–62
- Marshall W L. 1994. Hydrothermal synthesis of amino acids. *Geochim Cosmochim Acta*, 58: 2099–2106
- Martin W, Baross J, Kelley D, et al. 2008. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nat Rev Microbiol*, 6: 805–814
- McCollom T M, Amend J P. 2005. A thermodynamic assessment of energy requirements for biomass synthesis by chemolithoautotrophic micro-organisms in oxic and anoxic environments. *Geobiology*, 3: 135–144
- McCollom T M, Bach W. 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 856–879
- McCollom T M, Lollar B S, Lacrampe-Couloume G, et al. 2010. The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 2717–2740
- 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, Seewald J S. 2006. Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth Planet Sci Lett*, 243: 74–84
- McCollom T M, Seewald J S. 2007. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chem Rev*, 107: 382–401
- McCollom T M, Seewald J S. 2013. Serpentinites, Hydrogen, and Life. *Elements*, 9: 129–134
- McCollom T M, Shock E L. 1998. Fluid-rock interactions in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal alteration. *J Geophys Res*, 103: 547–576
- McCollom T M. 1999. Methanogenesis as a potential source of chemical energy for primary biomass production by autotrophic organisms in hydrothermal systems on Europa. *J Geophys Res*, 104: 30729–30742
- McCollom T M. 2007. Geochemical constraints on sources of metabolic energy for chemolithoautotrophy in ultramafic-hosted deep-sea hydrothermal systems. *Astrobiology*, 7: 933–950
- McCollom T M. 2013. Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface. *Rev Mineral Geochem*, 75: 467–494
- Melchert B, Devey C W, German C R, et al. 2008. First evidence for high-temperature off-axis venting of deep crustal/mantle heat: The Nibelungen hydrothermal field, southern Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet Sci Lett*, 275: 61–69
- Ménez B, Pasini V, Brunelli D. 2012. Life in the hydrated suboceanic mantle. *Nat Geosci*, 5: 133–137
- Morita R Y. 2000. Is H₂ the universal energy source for long-term survival? *Microbiol Ecol*, 38: 307–320
- Mottl M J, Komor S C, Fryer P, et al. 2003. Deep-slab fluids fuel extremophilic Archaea on a Mariana forearc serpentinite mud volcano: Ocean Drilling Program Leg 195. *Geochem Geophys Geosyst*, 4: 1–14
- Müntener O. 2010. Serpentine and serpentinization: A link between planet formation and life. *Geology*, 38: 959–960
- Mvel C. 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *C R Geosci*, 335: 825–852
- Neubeck A, Duc N T, Bastviken D, et al. 2011. Formation of H₂ and CH₄ by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70°C. *Geochem Trans*, 12: 1–10
- Nisbet E G, Fowler C M R. 1983. Model for Archean plate tectonics. *Geology*, 11: 376–379
- Nna-Mvondo D, Martinez-Frias J. 2007. Komatiites: From Earth's geological settings to planetary and astrobiological contexts. *Earth Moon Planets*, 100: 157–179
- Proskurowski G, Lilley M D, Seewald J S, et al. 2008. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science*, 319: 604–607

- Raznitsin Yu N. 2012. Geodynamics of ophiolites and formation of hydrocarbon fields on the shelf of eastern Sakhalin. *Geotectonics*, 46: 1–15
- Roussel E G, Bonavita M A C, Querellou J, et al. 2008. Extending the sub-sea-floor biosphere. *Science*, 320: 1046
- Rushdi A I, Simoneit B R T. 2004. Condensation reactions and formation of amides, esters, and nitriles under hydrothermal conditions. *Astrobiology*, 4: 211–224
- Rushdi A, Simoneit B R T. 2001. Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch-type synthesis over a temperature range of 100 to 400°C. *Origins Life Evol Biospheres*, 31: 103–118
- Russell M J, Daniel R M, Hall A J, et al. 1994. A hydrothermally precipitated catalytic iron sulphide membrane as a first step toward life. *J Mol Evol*, 39: 231–243
- Russell M J, Hall A J, Martin W. 2010. Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology*, 8: 355–371
- Russell M J, Hall A J. 1997. The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *J Geol Soc Lond*, 154: 377–402
- Schmidt K, Garbe-Schönberg D, Koschinsky A, et al. 2011. Fluid elemental and stable isotope composition of the Nibelungen hydrothermal field (8°18'S, Mid-Atlantic Ridge): Constraints on fluid-rock interaction in heterogeneous lithosphere. *Chem Geol*, 280: 1–18
- Schrenk M O, Brazelton W J, Lang S Q. 2013. Serpentinization, carbon, and deep life. *Rev Mineral Geochem*, 75: 575–606
- Schrenk M O, Huber J A, Edwards K J. 2010. Microbial provinces in the subseafloor. *Annu Rev Mar Sci*, 2: 279–304
- Scott H P, Hemley R J, Mao H K, et al. 2004. Generation of methane in the Earth's mantle: *In situ* high pressure-temperature measurements of carbonate reduction. *Proc Natl Acad Sci USA*, 101: 14023–14026
- Sephton M A, Hazen R M. 2013. On the origins of deep hydrocarbons. *Rev Mineral Geochem*, 75: 449–465
- Sharma M, Oze C. 2007. Serpentinization and the inorganic synthesis of H₂ in planetary surfaces. *Icarus*, 186: 557–561
- Sherwood L B, Frape S K, Weise S M, et al. 1993. Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks. *Geochem Cosmochem Acta*, 57: 5087–5097
- Sherwood L B, Lacrampe-Couloumea G, Slaters G F, et al. 2006. Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface. *Chem Geol*, 226: 328–339
- Sherwood Lollar B, Voglesonger K, Lin L H, et al. 2007. Hydrogeologic controls on episodic H₂ release from Precambrian fractured rocks—energy for deep subsurface life on Earth and Mars. *Astrobiology*, 7: 971–986
- Shock E L, Schulte M D. 1998. Organic synthesis during fluid mixing in hydrothermal systems. *J Geophys Res*, 103: 28513–28527
- Shock E L. 1990. Geochemical constraints on the origin of organic compounds in hydrothermal systems. *Origins Life Evol Biosphere*, 20: 331–367
- Sleep N H, Bird D K, Pope E C. 2011. Serpentinite and the dawn of life. *Philos Trans R Soc B-Biol Sci*, 366: 2857–2869
- Sleep N H, Meibom A, Fridriksson T, et al. 2004. H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proc Nat Acad Sci USA*, 101: 12818–12823
- Sokolov S Yu, Mazarovich A O. 2009. Gas hydrates in the sedimentary cover of passive oceanic margins: Possibilities of prediction based on satellite altimetry data in the Atlantic and Arctic. *Lith Miner Resour*, 44: 441–450
- Szponar N, Brazelton W J, Schrenk M O, et al. 2012. Geochemistry of a continental site of serpentinization in the tablelands ophiolite, Gros Morne National Park: A Mars analogue. *Icarus*, 224: 286–296
- Taran Y A, Varley N R, Inguaggiato S, et al. 2010. Geochemistry of H₂- and CH₄-enriched hydrothermal fluids of Socorro Island, Revillagigedo Archipelago, Mexico Evidence for serpentinization and abiogenic methane. *Geofluids*, 10: 542–555
- Trommsdorff V, Evans B M. 1972. Progressive metamorphism of antigorite schist in the Bergell tonalite aureole (Italy). *Am J Sci*, 272: 423–437
- Vance S, Harnmeijer J, Kimura J, et al. 2007. Hydrothermal systems in small ocean planets. *Astrobiology*, 7: 987–1005
- Waite Jr J H, Young D T, Cravens T E, et al. 2007. The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere. *Science*, 316: 870–875