



硫酸盐生命信号保存特征及其对火星生命探寻的启示

谢逸豪^{1,2,5}, 黄婷^{1,2*}, 赵健楠^{3,4}, David C. FERNÁNDEZ-REMOLAR^{1,2}

1. 澳门科技大学月球与行星科学国家重点实验室, 澳门 999078

2. 国家航天局澳门太空探索与科学中心, 澳门 999078

3. 中国地质大学(武汉)地质探测与评估教育部重点实验室, 武汉 430074

4. 中国地质大学(武汉)地球科学学院行星科学研究所, 武汉 430074

5. 中国地质大学(武汉)地质微生物与环境全国重点实验室, 武汉 430074

* 通讯作者, E-mail: thuang@must.edu.mo

收稿日期: 2024-10-21; 收修改稿日期: 2025-06-18; 接受日期: 2025-07-14; 网络版发表日期: 2025-08-19

国家重点研发计划青年科学家项目(2022YFF0504000), 国家自然科学基金项目(42272274), 国家重点研发计划项目(2021YFA0716100), 湖北省自然科学基金项目(2024AFB692), 澳门科学技术发展基金项目(FDCT)(0052/2024/RIA1)

摘要 硫酸盐矿物在地球各类地质环境中广泛存在, 对多种地球化学过程以及环境演变过程有着重要启示. 同时, 现代与地质历史时期的硫酸盐均具备优秀的生命信号保存的潜力. 目前的研究通过遥感和原位探测技术, 在火星表面发现了大量的硫酸盐沉积区域, 对这些区域的宜居性演化和生物标志物的研究将是火星生命探测的重点内容. 因此, 本文综述了地球上硫酸盐的种类、分布及形成环境, 并归纳了地球硫酸盐中现代和早期生命信号的分布与保存特征, 结合火星上硫酸盐的赋存状态, 探讨了火星硫酸盐中保存生命信号的可能性. 最后, 基于当前火星原位生命探测结果及未来火星采样返回任务的目标, 为火星探测任务提供了生命信号的探测种类和着陆点选择的科学建议.

关键词 硫酸盐矿物, 生命信号探寻, 火星, 采样返回

1 引言

研究潜在生命信号在矿物中的保存机制, 对于探索火星环境中可能存在的生命形式、生命信号及其载体具有重要意义. 硫酸盐矿物是地球岩石圈与水圈中常见的重要矿物, 它们不仅广泛分布于各种地质环境, 而且在许多地球化学过程(如岩浆作用、水文地球化

学循环、沉积作用等)中都扮演着重要的角色. 硫酸盐矿物可以为我们提供有关地质演化、气候变化、生命起源等方面的重要信息.

火星的壳主要由早期火山、岩浆作用形成的玄武岩构成, 矿物组分包括斜长石、辉石和橄榄石等(Christensen等, 2000; Ruff和Christensen, 2002; Bibring等, 2005). 火星诺亚纪和西方纪沉积中分布的黏土

中文引用格式: 谢逸豪, 黄婷, 赵健楠, Fernández-Remolar D C. 2025. 硫酸盐生命信号保存特征及其对火星生命探寻的启示. 中国科学: 地球科学, 55(9): 2992–3017, doi: [10.1360/STe-2024-0294](https://doi.org/10.1360/STe-2024-0294)

英文引用格式: Xie Y, Huang T, Zhao J, Fernández-Remolar D C. 2025. Preservation characteristics of biosignatures in sulfates and their implications for the search for life on Mars. Science China Earth Sciences, 68(9): 2867–2890, <https://doi.org/10.1007/s11430-024-1645-5>

矿物、碳酸盐、硫酸盐和氯化物可能表明早期火星表面存在水活动(如古湖泊)(Bibring等, 2006; Ehlmann和Edwards, 2014; 赵宇鹄等, 2020). 液态水存续期间如果存在过生命, 其遗迹则可能保存在沉积物中. 同时, 特定区域的硫酸盐沉积区还可能存在近期的水活动迹象(Wang等, 2023; Zhao等, 2023), 这为火星浅表的生命生存提供了可能性.

中国将于2030年前后开展首次火星采样返回任务天问三号(Tianwen-3, TW-3), 而美国宇航局和欧洲空间局联合开展的火星样本返回任务(Mars Sample Return, MSR)计划在2033年左右将“毅力号”(Perseverance, NASA, 2020)收集到的样本返回地球. 火星生命痕迹探寻是TW-3的首要目标, 是MSR的重要目标之一. 届时, 这些地外样品将返回地球用于火星潜在生命信号识别和宜居性演化的研究. 因此, 选择合适的着陆点开展就位生命信号探测以及采集合适的样品返回地球, 将是至关重要的一环.

鉴于火星地壳中普遍存在的硫酸盐矿物及其记录已灭绝或现存生命痕迹的高潜力, 本文重点探讨硫酸盐的种类、地质成因、其与微生物活动的相互作用以及其保存生物标志物的能力. 目的是为未来火星探测任务提供见解, 协助完成样本选择和分析这一关键任务. 本综述将有助于实现检测火星潜在生命信号以及理解火星宜居性演化方面的目标, 最终丰富火星探测任务的科学成果.

2 地球硫酸盐及其沉积环境

硫酸盐在地球表面广泛分布, 其沉积环境大致可分为(蒸发)湖泊、酸性水体、干旱沙漠和地表热液四种. 四种沉积环境在时间和空间尺度均有所不同, 但相互之间具有一定的联系或可发生转化. 通过对硫酸盐沉积环境的归纳总结, 有利于解析和判识表面或浅层中硫酸盐沉积相的起源机制、涉及的古环境信息及其对生命代谢活动和生命信号保存的约束.

2.1 湖泊沉积环境

含盐水溶液蒸发或沉淀可以形成化学沉积地质体——蒸发盐岩. 湖泊的咸化进程有两种类型: 一种类型发生在湖泊的衰亡期, 当蒸发量大于补给量时(即外来

注入的水体), 湖泊开始浓缩咸化, 盐类物质随着表面水体的蒸发浓缩开始形成. 湖水在浓缩的同时, 面积缩小、变浅、干涸、成盐, 这被称为“干盐湖模式”(张本书等, 2005); 另一种类型是由袁见齐先生提出的“高山深盆模式”, 该模式下湖水在浓缩的同时, 盐度高的部分下沉, 盐类在盐跃层下析出沉淀, 成盐物质主要来自盆地周围岩石和水的补给, 而盐湖的水体并不一定收缩(Yuan等, 1983).

蒸发环境中盐类矿物的沉积顺序一般是碳酸盐-硫酸盐-氯化物(Wrence等, 1970; Warren, 2018). 基于溶解度相对较低的矿物如方解石和石膏的早期沉淀, 前人提出了“化学分界”(Chemical Divides)的概念, 这可以帮助预测卤水的化学成分演化以及最终沉淀的矿物相(Wrence等, 1970; Hardie和Eugster, 1971). 然而自然环境中的盐湖沉积十分复杂, 相近区域, 同一气候类型的盐湖可能有着不同的沉积类型(如碳酸盐型、硫酸盐型、氯化物型), 具体调控机制目前还不清楚. 基岩类型、生物作用、火山活动和构造作用都在其中起到了重要作用(张本书等, 2005; Borzenko等, 2017; Borzenko, 2021). 盐湖水体中主要的溶解态阳离子为 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等, 其主要来源于基岩的风化以及宿主矿物的溶解. 这些金属阳离子与硫酸根离子的结合能力以及溶解度决定了蒸发环境中主要的硫酸盐矿物组成(Alpers等, 2018). 常见的蒸发型硫酸盐矿物有石膏(Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硬石膏(Anhydrite, CaSO_4)、钙芒硝(Glauberite, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$)、芒硝(Mirabilite, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、硫酸镁石(Kieserite, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等.

中国有着得天独厚的盐湖资源, 主要分布于北半球盐湖带欧亚盐湖亚带东部, 集中在现代年平均降水量低于500mm的地区. 青藏高原是中国盐湖的主要分布区, 有大大小小盐湖352个(Zheng等, 2016; 张雪飞和郑绵平, 2017). 其中, 察尔汗盐湖是“高山深盆模式”的代表(Zheng等, 2016; 郑绵平等, 2016). 在气候和构造的双重作用下, 察尔汗盐湖的大部分目前已经演化为干盐滩, 沉积了大量以石膏为主要成分, 杂卤石(Polyhalite, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、钾盐镁矾(Kainite, $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、岩盐(Halite, NaCl)为次要成分的蒸发盐矿物(Xiao等, 2017). 目前已在青藏高原发现19种硫酸盐矿物, 其中石膏类和芒硝类矿物是最常见的硫酸盐矿物(Zheng等, 2016).

2.2 酸性水体沉积环境

酸性硫酸盐水体主要是由岩石、土壤、沉积物和工业废料中的黄铁矿、黄铜矿等常见硫化物矿物的氧化导致(Alpers等, 2018)。这种自发的矿物风化过程是矿体表生蚀变、酸性土壤形成, 以及地表或地下水中金属离子的大量释放与酸化的主要原因。人类活动比如采矿、建造等会将地球深部的硫化物矿体暴露在氧化条件下, 因此会大大加剧自然环境中该过程的发生(Akcil和Koldas, 2006; Skousen等, 2019)。

酸性硫酸盐环境中最具代表性的例子就是从金属矿山或煤矿排放出来的酸性废水(Acid Mine Drainage, AMD)。采矿作业暴露出硫化物矿物与氧气和水发生反应, 一旦超过土壤和岩石的缓冲能力, 就会破坏附近区域的酸碱平衡, 导致整个区域水体的酸化(Skou-sen等, 2019)。大多数酸性矿山废水的pH都在2~4(Alpers等, 1991; Cravotta III和Kirby, 2004)。Fe³⁺, Al³⁺是AMD水体中最常见的金属离子, Fe³⁺主要来自铁硫矿物的氧化释放, Al³⁺则是在酸性条件下从铝硅酸盐释放而来(Alpers等, 2018)。因此酸性硫酸盐环境中常见含铁铝的硫酸盐矿物, 例如铁明矾(Ammonium iron (III) sulfate, NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O)、毛矾石(Alunogen, Al₂(SO₄)₃·17H₂O)等。在沉积物-水界面上, 金属硫酸盐矿物可以直接沉淀, 但随着后期氧化会转变为羟基硫酸盐矿物。比如常见的硫酸铁矿物, 水绿矾(Melanterite, FeSO₄·7H₂O)、蔷薇石(Rozenite, FeSO₄·4H₂O)和一水硫酸亚铁(Szomolnokite, FeSO₄·H₂O)沉淀后可能会被部分氧化为羟基硫酸铁矿物叶绿矾(Copiapite, FeII

(FeIII)₄(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O)(Alpers等, 2018)。另一种羟基硫酸盐黄钾铁矾(Jarosite, KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), 常见于酸性硫酸盐土壤与硫化物风化带, 但容易被氧化转变为赤铁矿等铁氧化物(Hinman等, 2021)。施式矿物(Schwertmannite, Fe₈O₈(OH)₆SO₄)是一种溶解度较低的羟基硫酸盐矿物, 它比黄钾铁矾常见, 但结晶性差, 一般混杂在其他硫酸盐矿物中。

西班牙西南部的红酒河(Rio Tinto river)是一个极具代表性的具有高金属离子浓度的天然酸性硫酸盐环境(图1)。该地区的黄铁矿脉起源于火山热液活动, 而数百万年来由于活跃于地下的微生物与黄铁矿脉之间的反应维持了环境中的酸性条件(Amils等, 2014; Gómez-Ortiz等, 2014; Amils, 2016; Amils等, 2023), 后期的人类采矿活动对流域的氧化、酸化产生次要影响(Davis等, 2000; Gómez-Ortiz等, 2014)。河流发育三级阶地, 在夏季干旱期, 强烈蒸发作用会导致大量硫酸盐矿物如叶绿矾、石膏、黄钾铁矾、施式矿物等沉淀, 随沉积时间增长, 硫酸盐(黄钾铁矾→硫酸铁)和铁氧化物(针铁矿→赤铁矿)的结晶度和粒径增大, 指示了成岩作用的增强及沉积物的稳定化过程(图1); 与红酒河阶地相比, 主要由赤铁矿组成的铁帽代表了酸性河流系统的发展初期(大约在6Ma), 反映了长期的风化和成岩作用(Buckby等, 2003; Fernández-Remolar等, 2003, 2005; Amils, 2016)。

2.3 干旱沙漠环境

硫酸盐在炎热气候区的沙漠中也是常见矿物之

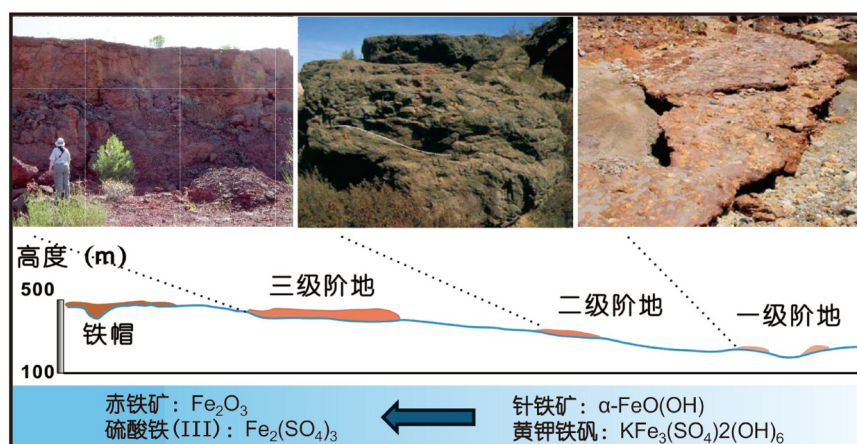


图1 西班牙红酒河河流三级阶地野外照片以及矿物演化模式图

根据黄婷(2018)修改

一,而在寒冷气候区的沙漠中较少见.世界上最干旱和古老的沙漠之一阿塔卡马沙漠的土壤中普遍存在着硫酸盐,主要由石膏和硬石膏组成(Rech等, 2003; Bao等, 2004; Voigt等, 2020);除此之外还有高溶解度的硫酸盐如芒硝、七水镁矾(Epsomite, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、水硝碱镁矾(Humberstonite, $\text{K}_3\text{Na}_7\text{Mg}_2[\text{NO}_3(\text{SO}_4)_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)等(Ericksen, 1983). 沙漠硫酸盐的成因多样,包括古蒸发岩的溶解再沉淀、地下水蒸发沉积,火山岩基岩风化,地热气体直接沉降以及海水来源(水雾或气溶胶)(Berger和Cooke, 1997; Rech等, 2003; Pérez-Fodich等, 2014; Bourrié, 2021). 大气灰尘表面吸附的活性 SO_2 气体被光化学氧化后可能会形成硫酸盐薄膜,再沉降到沙漠地区,这也是土壤中硫酸盐的一大潜在来源(Levin等, 1996; Bao等, 2004; Wang等, 2015; Li等, 2019).

2.4 地表热液环境

硫酸盐是地表热液区域十分常见的矿物,一般分布在火山口、撞击坑、地热喷气孔以及热泉周围.当前研究较详细的地表热液环境有加拿大德文岛的豪顿撞击坑(Holden Crater)(Parnell等, 2004)、美国新墨西哥州瓦莱斯火山口区(Valles Caldera) (Schulze-Makuch等, 2007)、意大利伊斯利亚火山岛(Isola d'Ischia)(Piochi等, 2019)以及中国云南腾冲火山地热区域等(Luo等, 2019; Wen等, 2019). 研究人员已经在这些区域识别到了大量的硫酸盐矿物,常见的有明矾(Alum-K), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、石膏、硬石膏、钠明矾(Alum-Na), $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、黄钾铁矾等(Africano和Bernard, 2000; Hynke等, 2013; McHenry等, 2017).

硫是火山脱气作用中的重要成分,火山活动每年会将数千万吨的硫以气体或者颗粒物的形式释放进大气层(Zimbelman等, 2005; Oppenheimer等, 2011; Carn等, 2017). 一般来说,这些还原性的含硫气体(如 SO_2 和 H_2S)在地下岩浆储库中随流体分异释放,并在向地表迁移的过程中,被地下水、大气以及参与硫循环的微生物氧化,最终形成硫酸盐溶液(Fliermans和Brock, 1972; Mosser等, 1973; Guo等, 2014). 携带硫酸盐的低温流体或地下水与围岩接触后,可溶解并富集其中的金属元素,从而沉淀出色彩斑斓的次生硫酸盐矿物(Hynke等, 2013). 除此之外,地表水与高温岩浆蒸汽导致的硫化物(比如黄铁矿)的氧化也是火山地热地区硫酸盐矿物的重要来源,可能产生明矾石、黄钾铁矾

和可溶性羟基硫酸盐等矿物.

3 地球硫酸盐生命信号保存特征

3.1 现代微生物活动

地球硫酸盐矿物中的现代微生物可以分为两类,一类是微生物主动生存在硫酸盐矿物的裂隙或孔隙中(吴明辉等, 2017),自发形成一个相对简单的生态群落.一般会在岩石表面以下数毫米形成定殖区域,被称为石内微生物(Endolith)(Wierzchos等, 2018),另一类微生物为被动捕获,成为矿物包裹体的一部分.捕获过程主要出现在大型蒸发盐湖中.矿物生长时,微观的晶面会形成不规则阶梯状的裂隙,当晶体快速沉积时会覆盖掉这层不规则的“阶梯纹”,这时则有可能将沉积界面附近的卤水以及其中的物质“捕获”成为流体包裹体,而原本存活在流体中的微生物被同时捕获(Benison, 2019).

3.1.1 主动拓殖: 石内微生物

在一些极端环境中如极端干旱的沙漠、高原戈壁滩以及寒冷的极地(Walker和Pace, 2007),石内微生物为了应对恶劣的环境压力,需要借助岩石、矿物作为“庇护所”来抵御外界胁迫,这是它们适应极端环境的一种生存策略(Walker和Pace, 2007). 在石内微生物的研究中,硫酸盐尤其是石膏矿物是十分常见的矿物介质(图2). 在极端干旱和高海拔环境中,石膏优良的半透光性、屏蔽紫外线的能力以及可潮解等优势,可以为微生物提供稳定的微环境帮助其抵御外部环境在水供应、辐射强度变化方面的波动;同时石膏晶体又能保持足够的透光性来支持光合作用和 N_2 固定(Hughes和Lawley, 2003; Boison等, 2004; Omelon, 2008; Pointing和Belnap, 2012),是石内微生物群落的良好定殖目标.目前有大量研究报道了石膏矿物中存在着丰富且活跃的石内微生物群落(Dong等, 2007; Stivaletta等, 2010; Ziolkowski等, 2013; Cámara等, 2016; Němečková等, 2023).

石膏基质还可以为微生物提供物质来源.从智利阿塔卡马沙漠的石膏中分离得到的一株蓝藻拟甲色球藻(*Chroococcidiopsis* sp.)被推测具有利用矿物晶格水的能力,能够将石膏转化为硬石膏(Huang等, 2020a).虽然该结论尚存争议(Wierzchos等, 2020; Huang等,

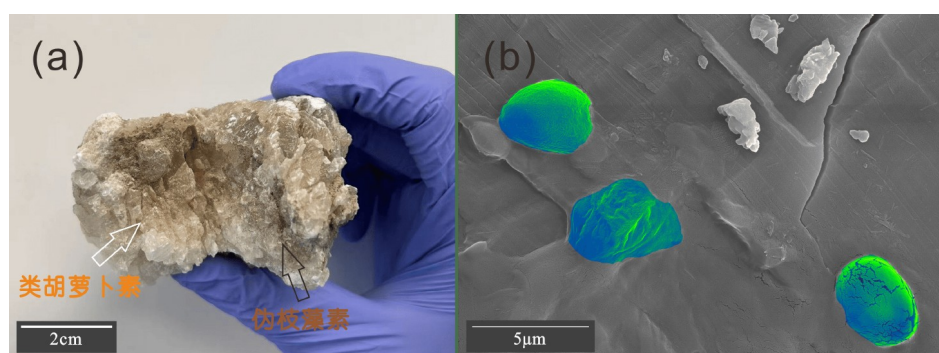


图2 干旱沙漠环境中的石内微生物定殖的石膏样品

(a) 采集自阿拉伯联合酋长国Al Sila'a的石膏样品及石内微生物群落分泌的色素, 浅橙色为类胡萝卜素, 棕-黑色为伪枝藻素; (b) 扫描电子显微镜(SEM)下观察到的石内微生物细胞(蓝绿色伪彩)

2020b), 有待进一步开展重复性实验, 但为拓宽微生物利用硫酸盐结构水的能力提供了启示。

石内微生物的群落结构较为简单, 光合微生物是其中不可或缺也是占据主导的生物类群。石膏基质中的光合类群主要为蓝细菌, 其分泌的绿色-橙色的光合色素(叶绿素-类胡萝卜素)也是让石内微生物能够被研究者们发现的关键线索(图3)。Dong等(2007)对比了三块分别来自智利阿塔卡马沙漠、美国莫哈维沙漠以及约旦Al-Jafr沙漠的石膏样品, 对样品进行16S rRNA测序分析发现, 三种样品中蓝细菌都是优势类群, 其中拟甲色球藻(*Chroococcidiopsis*)为代表类群。Parnell等(2004)利用显微镜观察到了霍顿撞击坑中的热液成因石膏裂隙中普遍存在的球状蓝藻, 主要为粘球藻(*Gloeocapsa*)和念珠藻(*Nostoc*)。这些微生物通过产生色素作为抗氧化剂来抵抗活性氧, 防止细胞损伤, 或者直接用于抵御紫外辐射, 成为硫酸盐环境中的重要生命组成(图3)(Marshall和Olcott Marshall, 2010; Nĕmečková等, 2021)。

石膏基质中的异养类群以变形菌门、绿弯菌门和放线菌门为优势类群(Crits-Christoph等, 2016; Meslier等, 2018; Casero等, 2021)。真菌类群也同样存在。Hughes和Lawley(2003)通过分离培养的手段发现, 在南极亚历山大岛砂岩的石膏结壳中真菌*Verticillium* sp.是优势物种。南极干谷被认为是地球上最类似现代火星的环境之一, 其极端环境条件包括: 低温(夏季介于 $-15\sim 0^{\circ}\text{C}$)、缺少液态水、极度干旱(相对湿度低至16%)和破坏性的太阳辐射。石膏为这些微生物提供了一个保护性的定殖场地(Friedmann和Ocampo-Fried-

mann, 1984; Hughes和Lawley, 2003; Omelon, 2008)。

目前的研究认为岩石、矿物基质的物理特性比如导热性、透光率、孔隙度等对石内微生物群落的构建和生态功能异常重要(Casero等, 2021; Coleine等, 2023)。外在气候条件与岩石内部的物理化学性质比如导热性、保水性、对辐射的屏蔽能力会对微生物的生存环境造成复杂影响, 因此不同岩石基质, 甚至同一块岩石不同部位的微环境都会有明显的差异(Crits-Christoph等, 2016; Coleine等, 2023)。在阿塔卡马沙漠的石膏、方解石、凝灰岩、花岗岩等不同岩石样本中, 石内微生物群落主要由蓝藻(Cyanobacteria)、放线菌(Actinomycetota)、变形菌(Pseudomonadota)和绿弯菌(Chloroflexota)组成, 但其相对丰度具有明显的差异, 与其他岩石相比, 石膏样品的微生物群落的具有更高的多样性, 这与它优秀的保水能力有关(Meslier等, 2018)。在石膏样品的不同部位, 比如结壳、裂隙和微洞穴, 微生物的组成与功能受到影响, 由于光合作用所需资源(水、光和 CO_2)在不同结构部位的浓度差异, 石膏中的自养型和异养型微生物比例有所不同, 这体现了硫酸盐中微生物对极端环境的良好适应性(Crits-Christoph等, 2016; Casero等, 2021)。

3.1.2 被动捕获: 包裹体内微生物

岩石中的原生流体包裹体中保存微生物的研究最早聚焦于石盐晶体。石盐晶体快速的沉积速率使其在形成流体包裹体以及“捕获”有机质和微生物方面有着巨大的优势(Benison, 2019)。众多研究发现, 流体包裹体内保留了大量的生物信息比如DNA, 甚至仍然存活

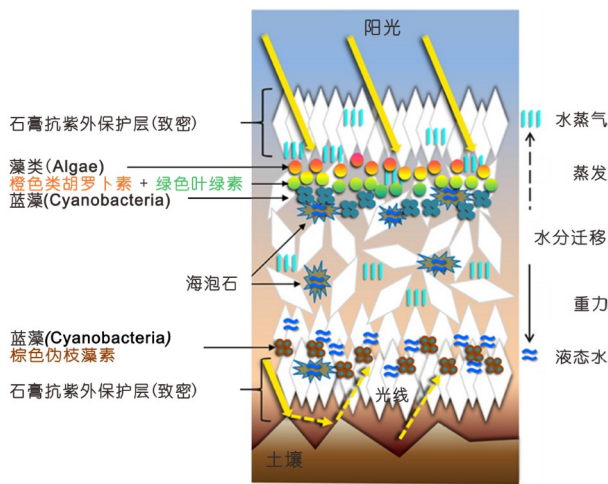


图3 石膏石内微生物对极端干旱和辐射条件的生物适应性策略

基于Wierzechos等(2015)关于阿塔卡马沙漠中石膏石内微生物的研究实例修改。在该石膏模型中,多次快速蒸发导致样品上层形成致密的石膏结壳(以规则菱形示意);样品中部由生长方向各异的微晶透镜状石膏组成(以散乱的菱形表示),具有较大的孔隙度;在这一区域海绵石与石膏共生,协同增强持水能力,提供相对湿润的生态位;部分水分在重力作用下向下迁移,使石膏发生再溶解与重结晶,形成致密的大块状石膏晶体(以规则菱形表示)。以藻类(Algae),尤其是蓝细菌(Cyanobacteria)为主的光合生物分布在石膏结壳底部裂隙中,合成胡萝卜素和叶绿素;与土壤接触的底层石膏裂隙中的蓝细菌(Cyanobacteria)合成伪枝藻素

的微生物细胞(Vreeland等, 2000; Lowenstein等, 2011; 王九一和刘成林, 2016; Schreder-Gomes等, 2022)。与石盐晶体相比,硫酸盐如石膏的沉积速率更慢,并且硫酸盐蒸发岩矿物的溶解度低于石盐,其原生晶体更易于保存,假如有生命被捕获在硫酸盐包裹体中,理论上更利于生命信号保存(Benison, 2019)。因此近10年来,关于硫酸盐矿物流体包裹体中有机分子以及微生物的研究也逐渐展开。Benison和Karmanocky(2014)对火星类比研究区智利北部两个酸性盐湖Salars Gorbea和Ignorado中的石膏流体包裹体进行了研究,发现包裹体中捕获了大量的球状、杆状的,类似嗜酸嗜盐的微生物细胞以及真核生物如羽状硅藻。2023年的后续研究在美国大盐湖的芒硝的液体包裹体中利用荧光显微镜与拉曼光谱确定了藻类细胞以及生物色素类胡萝卜素的存在(Gill等, 2023)。然而到目前为止,还没有将硫酸盐矿物包裹体中的微生物细胞成功分离培养的报道,有待进一步研究发现。

3.2 地球早期硫酸盐保存的生物标志物

任何生物过程留下的记录,不管是现存的或者是遗迹,只要可以和非生物过程区分开就可以作为生命的标识,即生物标志物(Biosignatures),包括记录在岩石、沉积物中的生源有机物,以及来自矿物、形态学和同位素等的其他与生命活动参与形成的证据(Campbell等, 2015; Westall等, 2015; Picard等, 2021; Dong等, 2022; Shen等, 2022)。

在蒸发环境中,硫酸盐通过快速沉积,捕获以及吸附周围环境中与生命活动有关的信息(Allwood等, 2013; Röling等, 2015)。生活在硫酸盐岩中的现代微生物的细胞残骸、遗传物质、有机代谢物、与矿物相互作用的产物等也都有可能被保存下来。根据模拟研究推算,在流体包裹体中,生物遗传信息的保存极限可以超过1亿年(Africano和Bernard, 2000; Kminek等, 2003)。近20年来,世界各地的学者针对硫酸盐矿物中的生命信号展开了详细的研究。目前已经在早期硫酸盐沉积中发现了丰富的生命相关的微生物化石和生源有机物,包括DNA、氨基酸、脂类、干酪根和光合色素等(Aubrey等, 2006; Vitek等, 2017, 2020; Jehlička等, 2019; Diloreto等, 2023)。

地中海地区的一套以石膏为主要成分的中新世巨厚层(2km)蒸发岩是墨西哥盐度危机(Messinian Salinity Crisis, MSC; 5.97~5.33Ma)这一古海洋事件的重要地质证据,该事件代表的极端干旱气候可能灭绝了当时海洋中大部分的生物群(Vasiliev等, 2017; Pellegrino等, 2021)。早在20世纪70年代就有学者关注到了该石膏沉积中的丝状细菌残骸组成的类叠层石结构,并猜测这些丝状残骸可能来自蓝细菌(Vai和Lucchi, 1976; Rouchy和Monty, 2000; Panieri等, 2008)。后续研究在意大利北部Monte Tondo采石场的墨西哥期巨型石膏晶体中发现了大量规则排布的丝状生物遗迹,并成功提取到了古DNA进行测序分析,发现该遗传序列来自距今5.9~5.8Ma的古蓝细菌(Panieri等, 2008, 2010)。另有一些研究认为这些丝状物质有厌氧硫代谢细菌的贡献(Schopf等, 2012; Dela Pierre等, 2015)。除此之外,在这些石膏晶体中也观察到了球状藻类与硅藻细胞化石(Schopf等, 2012; Pellegrino等, 2021)。此外,前人研究了一系列年龄从3000万年前到现代的天然硫酸盐样品(石膏、透石膏、硬石膏和黄钾铁矾)中的有

机碳和氨基酸浓度, 发现硫酸盐矿物中含有0.03wt%到0.69wt%的有机碳, 以及ppm(1ppm=1mg/L)丰度的氨基酸及其降解产物。其中, 现代污染(通过测试腺嘌呤丰度和氨基酸消旋评估)最有限的样品保存的有机碳总量为0.07wt%, 氨基酸及其降解产物(胺)为ppb(1ppb=1 μ g/L)尺度(Aubrey等, 2006)。利用扫描电子显微镜和拉曼光谱等技术, 学者在现代石膏以及二叠纪(299~252Ma)岩盐晶体中都发现了一种疑源类(Acritarchs)有机残留“hairy blobs”。这些不规则的黑色团块由微生物残骸和硫酸盐晶体组成, 可能是酸性蒸发环境中独有的生物标志物(Benison等, 2008; Jagniecki和Benison, 2010; Benison, 2019)。在二叠纪的石膏沉积中, 也有类似丝状微生物残骸的记录, 这意味着硫酸盐中微生物细胞的保存潜力可能大大超过我们的预期(Schopf等, 2012)。在来自西澳大利亚皮尔巴拉克拉通(Pilbara Craton, Western Australia)35亿年前的德雷塞组地层的重晶石中的原生流体包裹体中, 发现了可以支持微生物代谢的有机分子如醋酸、有机硫醚、硫醇等(MiBbach等, 2021), 更佐证了硫酸盐在长期保存生命相关信息方面的潜力。结合现有的案例, 细胞残骸和较为复杂的大分子生源有机质可以保存数百万年, 最高可达3亿年。受限于地球上古老硫酸盐沉积的稀缺性, 理论上这一时间可能会更长。而一些小分子有机物比如乙酸和甲烷等能在硫酸盐矿物的原生包裹体中保存达35亿年, 这意味着火星早期潜在宜居环境中的小分子生命信号(若存在过)有潜力一直被保存至今。

硫酸盐矿物的生物标志物记录还体现在矿物的宏观和微观的形态学特征上, 比如晶体结构和表面特征。前人研究发现, 生物活动和生物膜对石膏沉积物的形态和组成有影响, 石内微生物的活动会在石膏表面形成特殊的溶蚀坑、纹理和生物钻孔(Bosbach和Ramensee, 1994; Vogel等, 2010), 以及形成石膏叠层石(Aref, 1998)。

硫酸盐矿物作为自然界硫循环的重要中间体, 其形成可以被微生物介导。生物矿化形成的石膏可以形成特定的晶型, 因此矿物晶体本身也可以作为一种生物指示。比如, 微生物活动可以改变石膏的动力学过程, 造成部分溶解并形成高长宽比大的透镜状晶体(Douglas, 2004; Barbieri等, 2006)。培养结果显示蓝细菌在代谢过程中可以在细胞周围沉淀丝状的石膏晶体(Thompson和Ferris, 1990), 土壤结皮中发现生物矿化

作用会导致透镜状的石膏聚集在蓝藻周围(Canfora等, 2016)。此外, 特定形态矿物的聚合也被认为是一种潜在的生物标志物(Tang等, 2014; Tang和Li, 2020)。在对热泉硫酸钙晶体的调查中发现, 微生物多样的代谢方式可以通过改变微环境参数来影响硫酸钙晶体的形态, 并将晶体形态的多样性作为生物过程的指示; 且矿物生物标志物在保存方面有着得天独厚的优势, 可以在地层中保存数万年而几乎不受地热活动的影响(Tang等, 2014)。

4 火星硫酸盐探测以及硫酸盐生命信号保存可能性

4.1 火星表面硫酸盐的类型与分布

相比于地球, 硫在火星表面更为富集, 硫酸盐也是目前火表的重要组成部分(图4)(Koeppen和Hamilton, 2008; King和McLennan, 2010)。“海盗号一号”和“海盗号二号”着陆器(Viking 1、Viking 2, NASA, 1976)携带的能量色散-X射线荧光光谱仪(Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer, EDXRF)多次探测到火星土壤中较高的硫含量(约3.1wt%), 比地球地壳硫含量高1~2个数量级(Clark等, 1976)。后续多次遥感和就位观测, 进一步证实了火星表面硫酸盐的广泛分布, 从高纬度的极地地区到低纬度的赤道地区都有出露。钙、镁硫酸盐是火星地表硫酸盐的代表矿物(Baird等, 1976; Chevrier和Mathé, 2007)。“火星快车”(Mars Express, ESA, 2003)轨道器上携带的以探测矿物、水、冰为目的的可见近红外光谱仪(Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité, OMEGA)在火星北极地区观测到了广泛分布的钙硫酸盐(Langevin等, 2005; Fishbaugh等, 2007; Massé等, 2012)。该探测器还在低纬度的火星水手大峡谷(Valles Marineris)区域的层状沉积中探测到了石膏、七水镁矾等水合硫酸盐矿物(Gendrin等, 2005)。这种含硫酸盐的层状沉积绵延数十千米, 厚几千米(Bibring等, 2005; Lichtenberg等, 2010)。“火星侦察轨道器”(Mars Reconnaissance Orbiter, NASA, 2005)搭载的小型侦察成像谱仪(Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars, CRISM)也在水手大峡谷地区观测到了含单个及多个水分子的钙、镁硫酸盐(Flahaut等, 2010), 并在峡谷末端的阿兰混沌撞击坑(Aram Chaos Crater)发现

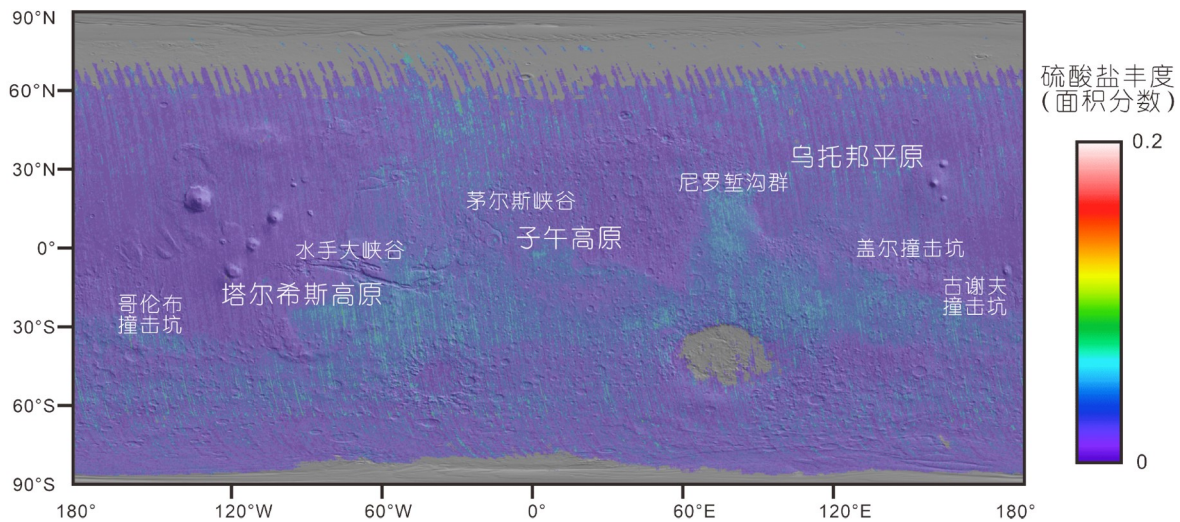


图 4 由火星全球探测器号(Mars Global Surveyor)(NASA, 1996)上搭载的热辐射光谱仪(Thermal Emission Spectrometer)探测结果获得的火星表面硫酸盐含量占比分布图及硫酸盐主要分布区域

数据来源: Bandfield(2002)

了羟基硫酸铁矿物(Lichtenberg等, 2010; Hazen等, 2023).

相比于钙、镁硫酸盐的广泛分布, 铁硫酸盐的报道集中在一些特定区域比如子午高原(Meridiani Planum)、古瑟夫撞击坑(Gusev Crater)、马沃斯河谷(Mawrth Vallis)、哥伦布撞击坑(Columbus Crater)等(Farrand等, 2009, 2014; Wray等, 2009b; King和McLennan, 2010; Ling和Wang, 2010; Pitman等, 2014; Weitz等, 2015). 目前已经识别到的矿物包括黄钾铁矾(Wray等, 2009a)、水铁矾(Szomolnokite, $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$)、板铁矾(Rhombochalcite, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和叶绿矾(Pitman等, 2014; Hazen等, 2023).

各种高精密仪器载荷使得火星车能够在火星表面开展就位探测. “机遇号”火星车(Opportunity, NASA, 2003)在子午高原(Meridiani Planum)的土壤和岩石中发现了大量的钙、镁硫酸盐, 并用搭载的穆斯堡尔谱仪(Mossbauer Spectrometer)确定了少量黄钾铁矾的存在(Christensen等, 2004; Klingelhofer等, 2004; Squyres等, 2004a), α 粒子X射线光谱仪(Alpha Particle X-ray Spectrometer, APXS)探测到的 SO_3 含量在伊格尔陨击坑(Eagle crater)的瓜达卢佩露头(Guadalupe outcrop)最高可达24.7wt%(Rieder等, 2004). 黄钾铁矾也是目前唯一一种在遥感, 就位探测和陨石研究中都被确定存在的混合阳离子硫酸盐矿物(凌宗成和鞠恩明, 2024; 杨

静等, 2024). “勇气号”火星车(Spirit, NASA, 2011)在古瑟夫撞击坑(Gusev Crater)中的哥伦比亚山(Columbia Hills)的岩石露头探测到了镁、铁和钙硫酸盐(Arvidson等, 2006), 其土壤中的 SO_3 含量最高可达31.7wt%(Ming等, 2006). 在撞击坑外围的岩石露头以及浅表风化层中也发现了钙、镁、铁硫酸盐的存在(Arvidson等, 2006, 2008; Wang等, 2006, 2013; Wang和Ling, 2011). “好奇号”(Curiosity, NASA, 2012)火星车利用其携带的化学-矿物学X射线衍射仪(Chemistry & Mineralogy X-Ray Diffraction, CheMin)载荷直接在原位分析了盖尔撞击坑沉积地层表面钻探样品, 当主要的次生矿物质量分数归一为100%时, 硫酸盐的质量占比大概在10wt%(Chevrier和Mathé, 2007; 凌宗成和鞠恩明, 2024). 根据其返回的XRD图谱以及原位相脱水实验可以识别到含不同结构水的硫酸钙矿物如硬石膏、烧石膏(Bassanite, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)和石膏(Vaniman等, 2018; Rampe等, 2020; Sheppard等, 2021). 同时在盖尔撞击坑(Gale Crater)的Canaima土壤层钻孔首次原位检测到了四水硫酸镁矿物(Starkeyite, $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 根据该矿物在干旱环境中的转化过程, 有助于了解火星气候演化史(Chipera等, 2023).

4.2 火星表面硫酸盐的形成环境

火星与地球都有着40多亿年的历史. 根据撞击坑

定年法和地层叠置交错关系将火星地质年代分为四个阶段: 前诺亚纪(Pre-Noachian)、诺亚纪(Noachian)、西方纪(Hesperian)和亚马逊纪(Amazonian)(Tanaka, 1986; Hartmann和Neukum, 2001).

火星表面的硫酸盐主要在西方纪形成(Ehlmann等, 2011), 这一时期火星可能经历了从更温暖湿润到更干燥寒冷环境的变化, 仍有一定的大气和水活动, 总体趋势虽然向不利于生命方向发展, 但在局部的水环境中, 仍可能存在适宜微生物生存的生态位, 因而有保存生命痕迹的潜力(Ramirez和Craddock, 2018).

火星表面的硫酸盐的形成可能和火星壳中硫的富集过程有关, 与火星分异、增生紧密联系(Clark等, 1976; King和McLennan, 2010). 一种观点认为与岩石的蚀变有关, 即含铁硫酸盐(如黄钾铁矾)主要是硫化物风化后的成矿作用形成的. 火星表面的风化模式也支持硫酸盐矿物是由大型硫化物(磁黄铁矿)风化沉积而成(Burns和Fisher, 1990; Zolotov和Shock, 2005; Dehouck等, 2012). 富含硫化物的基岩在暴露大气中与水相互作用会形成酸性水体, 蚀变围岩淋滤出Ca、Mg、Fe等的阳离子后原位蒸发形成硫酸盐(Chevrier和Mathé, 2007). 另一种观点认为硫酸盐是在富SO₂环境下的沉积所致(Settle, 1979; McCollom等, 2013): 西方纪的火山活动剧烈(Bibring等, 2006), 火山爆发向空气中喷发出酸性气体如SO₂, 这些气体与水蒸气发生反应, 在火星表面冷凝后经火星大气长时间尺度的氧化形成硫酸溶液、蚀变地表玄武质岩石, 并与溶解出的金属离子结合形成目前火星表面主要的硫酸盐矿物(Schiffman等, 2006; Dehouck等, 2012; Tang等, 2014; Yen等, 2017; 凌宗成和鞠恩明, 2024). 但这一过程涉及的时间较长, 不断产生新的产物覆盖在老的沉积之上. 早期形成的不溶于水的硫酸盐类(如黄钾铁矾)可能和后期新生成的矿物有一定的差别, 因为后期火星干燥、缺水, 更易沉积出硫酸盐类矿物(Vaniman等, 2004; Ming等, 2006).

相关模拟实验的开展对火星硫酸盐的来源以及形成环境判别提供了更多的约束. 火星玄武岩和富硫矿物的蚀变模拟研究获得了丰富的次生硫酸盐产物(Tosca等, 2004; Hurowitz等, 2006; McCanta等, 2014). 温度、pH、阳离子浓度、氧化还原条件等都会影响产物的种类(King和McSween, 2005; Zhou等, 2022). 将SNC陨石(即(Shergottites)辉玻无球陨石、(Nakhlites)

辉橄无粒陨石和(Chassignites)纯橄无球陨石)的模拟矿物与纯水混合后在模拟火星大气下的反应得到的卤水中的主要离子种类与“海盗号”和“火星探路者号”(Mars Pathfinder, NASA, 1996)的观察结果类似, 表明火星风化层中的盐类矿物可能是玄武岩与地下或地表水在现代火星大气下长时间作用的产物(King和McSween, 2005; 凌宗成和鞠恩明, 2024). 由于黄钾铁矾矿物形成对环境pH条件的约束(pH<3), 以及其稳定存在要求较低的水岩比, 以上两种假说主要指示酸性蒸发环境(McCollom和Hynek, 2005). 该环境与地球上AMD地区的酸性卤水以及火山地区的排气孔和酸性热泉类似, 暗示火星早期可能在局部存在间歇性的水活动.

除此之外冰风化过程也是火星表面硫酸盐的形成的重要原因之一. 该模型认为, 冰沉积物内部通过富硫的火山气溶胶的低温浓缩可以促进尘埃的酸性风化, 导致黄钾铁矾等硫酸盐矿物的浓缩沉积(Niles和Michalski, 2009). 一些实验证据比如低温可以促进橄榄石的风化可以支持这一假说(Niles等, 2017). 最近也报道了在地球南极冰核的深处发现了罕见的黄钾铁矾矿物, 这是对冰风化模型的有力补充(Baccolo等, 2021). 该模型支持火星早期可能是干冷气候. 最新的研究还发现, 在子午高原发现的硫酸盐可能形成于以反复冻融为主导, 兼顾浅层地下水活动的化学风化作用. 该作用可以造成氯盐和硫酸盐的不同运移, 使得硫酸盐浓缩、蒸发, 继而沉积下来(Liu等, 2024). 虽然地球上主要的硫酸盐沉积环境是盐湖/海相蒸发环境, 但在火星的大型湖泊蒸发盆地却很少有硫酸盐的报道(Liu等, 2024), 意味着湖海相蒸发机制可能不是火星硫酸盐的主要成因.

综上, 在火星早期的硫酸盐形成环境中, 可能曾短暂存在适宜生命的局部环境. 热液系统通常提供了温暖的水源、适宜的化学条件以及矿物催化剂, 这些因素有助于支持嗜热或嗜酸微生物的生长. 此外, 冰风化作用在火星表面可能形成了暂时的液态水, 尤其在火星的高纬度地区, 这些水体可能经历了局部的冻结和融化周期, 为生命提供了生存的机会. 这些短暂的宜居环境可能存在于局部的裂隙或矿物富集区, 而硫酸盐矿物能够在这些环境中形成并捕获溶解的有机物或生命遗迹. 随着环境的变化, 这些潜在的生命可能被火星表面的硫酸盐矿物封存. 硫酸盐矿物具有较强的

稳定性,能够在极端的温度和酸性条件下长期保存,这使其成为保存火星早期生命(如果存在过)证据的一个重要载体。

4.3 火星硫酸盐保存生命信号的可能性

硫酸盐在现代火星表面可以屏蔽紫外线,保护潜在的生命活动。而历史时期形成的硫酸盐,如石膏和黄钾铁矾,表明火星在远古时期曾经有过液态水,包括酸性和盐度较高的环境,记录了火星从湿润到干燥的气候转变过程。硫酸盐可以为寻找火星潜在的生命痕迹提供关键线索,体现在以下两个方面,

4.3.1 现今火星表层及浅表硫酸盐中微生物的存活可能性

现代火星表面干旱、大气稀薄、多源辐射强烈。地球上与生命相关的主要因素是水(Gillmann等, 2024),尤其是能被生命活动利用的自由水。由于水在细胞大分子内部和之间的相互作用(Franks, 1973; Brown, 1990),一般认为水是塑造地球上功能性生物圈的最有力力量,是极端环境微生物生命活动和细胞增殖的决定性因素(Stevenson等, 2015)。因此,是否存在液态水是判断火星表面是否有微生物存活可能性的重要参考因素。

现代火星的大气中有约0.03%的自由水(Hu等, 2024),可潮解的矿物捕获水分子之后发生盐类溶解,形成卤水溶液,形成拥有一定水活度(即环境中对自由水的衡量参数)的微环境,为微生物提供代谢所需自由水。前人根据火星上已经发现的部分硫酸盐归纳了盐-水共晶温度以及卤水的水活度值(表1)。从表中可以发现,无水硫酸盐的共晶温度在 $-68.00\sim 0.06^{\circ}\text{C}$,形成的卤水的检测水活度在0.56~0.99。当盐类潮解后的卤水未达到饱和水平时,水活度甚至会高于这一数值。

目前发现的地球上最耐干旱的微生物为真菌*Aspergillus penicillioides*,其代谢所需的最低水活度为0.585(Stevenson等, 2017)。此外,还有一系列的菌株拥有较低的水活度代谢极限(表2),这些菌株是火星表面可能发现的潜在生命形式的模板。尽管火星表面的硫酸盐潮解可能是局部的、短暂的液态水环境,在特定条件下依然能为特定微生物的代谢和生命活动提供短期的支持。火星的昼夜温差和年际温度波动可能促进这种短暂液态水的形成(Martínez和Renno, 2013),尤

其是在有硫酸盐矿物的地方(Chevrier和Altheide, 2008)。地球上已有的极端环境生物可以作为火星生命原型的参考,这些生物在低水活度、高盐和低温条件下展现出强大的适应性,甚至可以同时适应多种极端环境(国家自然科学基金委员会和中国科学院, 2022)。同时,当水活度值低于生物活性窗口时,某些微生物还可以保持休眠状态,然后在水活度增加时恢复代谢(Manzoni等, 2014)。因此,火星上的潜在生命形式可能会展现出类似的抗逆性。

然而除了水的获取,火星表面环境对于生命的存活还有一个致命的因素,即多源辐射。火星缺乏像地球那样的全球性磁场来偏转带电粒子(Acuna等, 1998),稀薄大气层(不到地球的1%)几乎无法阻挡紫外线和高能粒子。尽管紫外线虽然只占太阳通量的小部分,但对生命适应性的评估至关重要,尤其是短波紫外线UV-C(200~280nm)对生物具有极大破坏性(Cockell等, 2000)。火星大气中的高能粒子包括银河宇宙射线(Galactic Cosmic Rays, GCRs)和太阳能粒子(Solar Energetic Particles, SEPs)(Hassler等, 2014)。GCRs的通量与太阳活动负相关,质子占85%~90%(Simpson, 1983; O'Neill, 2010)。SEPs则与太阳高能过程有关,其不可预测且通量变化大(Cane等, 2010)。这两类高能粒子均具备极强穿透能力,可穿透火星稀薄的大气并与表层物质发生相互作用,产生次级粒子,从而构成一个动态而复杂的辐射环境(Hassler等, 2014)。

“好奇号”(Curiosity, NASA, 2011)火星车搭载的辐射评估探测器(Radiation Assessment Detector)收集了火星表面的辐射数据,基于该数据的研究结果表明火星地下约1m深度可以抵御辐射对微生物的致命危害(Hassler等, 2014)。而在地球上的类比研究发现,紫外辐射是阿塔卡马沙漠中微生物活性的重要控制因素:在高通量环境紫外线暴露下,岩石表面可能会被灭菌,但毫米厚的石膏颗粒覆盖物可以保护蓝藻*Chroococci-diopsis* sp.和芽孢杆菌*Bacillus subtilis*免受紫外线引起的损伤(Cockell等, 2008)。同样,在对霍顿撞击坑内奥陶系的石膏露头(Cockell等, 2010)和南极半岛的亚历山大岛以石膏为主要成分的盐壳(Hughes和Lawley, 2003)的测试也发现毫米尺度的石膏有减弱波长300~400nm光线的穿透率的现象,有效降低UV-A和UV-B对细胞的伤害。测试发现,1mm厚的石膏能抵御25%到达细胞的环境紫外辐射(Parnell等, 2004)。因此,

表 1 硫酸盐潮解后的水活度值^{a)}

盐类	共晶温度(℃)	饱和卤水最低水活度	参考文献
K ₂ SO ₄	-1.60	0.99	Greenspan, 1977
FeSO ₄	-5.80	0.97	Altheide等, 2009
Fe ₂ (SO ₄) ₃	-68.00	0.56	Chevrier和Altheide, 2008; Altheide等, 2009
MgSO ₄	-5.00	0.91	Guendouzi等, 2003; Pillay等, 2005; Altheide等, 2009
Na ₂ SO ₄	-5.00	0.86*	Post, 1977; Williams和Robinson, 1981; Benavente等, 2004
CaSO ₄	-0.06	无数据	Marion和Farren, 1999

a) 改自Jones(2018). 0.86*为温度10℃, 溶液浓度为3.68mol/L时的水活度(Benavente等, 2004)

表 2 代表性耐干旱菌株及其代谢所需最低水活度^{a)}

菌株	最低水活度耐受值
<i>Halanaerobium lacusrosei</i>	0.748
<i>Halobacterium</i> strain 004.1	0.728
<i>Halobacterium</i> sp. NRC-1; <i>Halococcus morrhuae</i>	0.717
<i>Haloquadratum walsbyi</i>	0.709
<i>Halococcus salifodinae</i>	0.693
<i>Halobacter noricense</i>	0.687
<i>Natrinema pallidum</i>	0.681
<i>Haloarchaeal</i> strains GN-2; GN-5	0.635
<i>Aspergillus penicillioides</i>	0.585

a) 引自Stevenson等(2015, 2017)

石膏外壳可以有效地保护石内微生物免受类火星紫外线辐射, 同时允许光合活性辐射穿透以供光养生物利用(Hughes和Lawley, 2003).

4.3.2 火星硫酸盐保存早期潜在生命信号的可能性

火星硫酸盐的形成主要涉及酸性水溶液参与的过程, 形成环境具有潜在宜居性. 现代火星由于缺乏地表水活动、板块运动和显著的变质、变形作用, 是不活跃的(Harder和Christensen, 1996; Grott等, 2013; Arvidson等, 2014), 这反而有利于历史时期硫酸盐中潜在生物记录的长期保存. 与其他能够指示宜居环境或者保存生命信号的载体(以碳酸盐和岩石漆为例)相比, 硫酸盐也有着独特的优势. 由于火星早期可能存在较为广泛的酸性环境, 因此相比于碳酸盐矿物, 硫酸盐矿物具有较高的稳定性, 能够在低温和干燥条件下长期保存生命信号. 而碳酸盐矿物在酸性环境下稳定性较差, 限制了其在类似火星表面环境中的应用, 其更适合在温暖、碱性条件下保存生命信号(Burnie等,

2023). 岩石漆在干旱环境对于生命信号具有良好的表面封存能力, 但其稳定性受风化和降水的影响较大, 在酸性或湿润环境下的保存效果可能不如硫酸盐(Randall和Vera, 2004; Chaddha等, 2024). 因此, 硫酸盐矿物在极端酸性和干旱环境中的独特稳定性和封存能力, 使其成为更适合保存生命标志物的矿物载体.

火星不同环境与成因的硫酸盐对有机质的保存能力可能存在差异, 尤其体现在矿物结构以及形成环境等方面. 原生沉积硫酸盐通常在相对温和的沉积环境中形成, 具有较稳定的矿物结构, 能够通过物理吸附或包裹的方式有效封存有机物, 特别是在低温干燥的环境下(Moreras-Marti等, 2024). 与此不同, 热液活动形成的硫酸盐通常伴随较高温度和较强的化学反应性, 可能通过与有机物的化学反应形成有机矿物复合物, 促进有机硫化化合物的形成, 并在一定条件下推动有机分子的转化(Xu等, 2022). 非晶质硫酸盐可能来自快速脱水 and 冷冻沉淀过程中晶体硫酸盐的转化(Morris等, 2015; Sklute等, 2018). 盖尔撞击坑(Gale Crater)土壤的大约三分之一富含水合相的非晶质物质, 包括非晶质的镁、铁硫酸盐(David等, 2022). 非晶质硫酸盐相对松散且无序, 具有更高的比表面积(Jia等, 2021), 因此在形成初期可能促进与有机质的共沉淀. 但非晶质硫酸盐也易被水解和重结晶(Vaniman等, 2004), 可能导致包埋其中的有机物更易暴露于氧化环境和水解作用中, 使降解速率变高. 相比之下, 当有机物被包裹在晶格内部中时, 硫酸盐晶体能够防止紫外辐射和氧化剂对有机物的破坏(François等, 2016; Alberini等, 2024). 因此, 不同成因的硫酸盐矿物对有机物的保存潜力存在显著差异. 在地质时间尺度上, 蒸发成因硫酸盐可能具有更强的有机物保存能力(Aubrey等, 2006; Schopf等, 2012).

多次火星原位探测任务都识别到了火星表面的有机分子. “海盗号”着陆器搭载的气相色谱-质谱仪分析了高温热解火星土壤产生的气体和挥发物, 检测到了 0.7~6.5ppm 的有机碳(Navarro-González等, 2010). “好奇号”携带的火星样品分析仪(Sample Analysis at Mars, SAM)在盖尔撞击坑中的泥岩中检测到的总有机碳含量约 50nmol, 包括噻吩、苯、苯甲酸、甲硫醇、二甲基硫醚等物质, 以及 0.5~17ppb 的氯化烃, 证明了火星上氯氧化物对有机物的强氧化作用以及对含硫有机物保存的偏好性(Freissinet等, 2015; Eigenbrode等, 2018; Szopa等, 2020). 最近, 研究人员通过改进后的 SAM 分析方法, 在盖尔撞击坑的样品中识别出 C₁₀ 至 C₁₂ 的烷烃. 实验室分析结果表明, 这些烷烃可能来源于长链羧酸(Freissinet等, 2025). “毅力号”(Perseverance, NASA, 2020)火星车使用深紫外荧光和拉曼光谱在耶泽罗撞击坑(Jezero Crater)检测到了苯和萘(Scheller等, 2022). 由于火星表面高含量的氧化剂和复杂的辐射环境可能促使高分子有机物发生(光)化学反应, 导致检测到的有机物结构较为简单, 因此难以确定其是否具有生物来源. 此外, 这些有机物还可能来源于陨石输入、地球污染或火星自身的其他非生物化学合成过程(Glavin等, 1999; Benner等, 2000; Glavin等, 2013; Summons等, 2014; Steele等, 2018; Stern等, 2022; Ansari, 2023).

地球硫酸盐矿物能够通过长时间稳定地保存有机物质, 包括古DNA、氨基酸、有机碳, 支持微生物代谢的有机分子, 表明其在极端环境下保护生物信号的潜力, 且涵盖的时间尺度从数百万年至数十亿年不等(Aubrey等, 2006; Mißbach等, 2021). 其中生物产生的色素, 尤其是类胡萝卜素, 在经历长期的成岩作用后, 仍然能被记录在地质样品中(Brocks和Schaeffer, 2008; Vitek等, 2014; Sun等, 2019; O'Donnell等, 2024). 类胡萝卜素家族有 600 多位成员, 是明确为生物源的化合物. 目前已经在 16 亿年前的地层中提取到了原核生物类胡萝卜素的成岩产物(Brocks等, 2005). 以类胡萝卜素为代表的生物色素可以通过拉曼光谱灵敏快速地探测到(Wynn-Williams和Edwards, 2000; Ellery和Wynn-Williams, 2003), 是火星生命痕迹探寻的潜在标识.

由于生物活动可通过影响硫酸盐的沉积与结晶过程改变矿物的晶体形态, 一些特定的形态或者多样性

的形态集合, 也可以成为在地层中长时间保存的生物标志物(Thompson和Ferris, 1990; Bosbach和Rammensee, 1994; Aref, 1998; Douglas, 2004; Barbieri等, 2006; Vogel等, 2010; Tang等, 2014; Canfora等, 2016; Tang和Li, 2020).

西班牙红酒河(Rio Tinto)是一个典型的酸性环境(水体 pH≈2.3), 下伏黄铁矿脉在强烈的生物与化学氧化作用下形成铁硫酸盐富集的环境. 火星子午高原识别到了多种硫酸盐矿物, 尤其是铁硫酸盐(如黄钾铁矾)和钙硫酸盐(如石膏), 表明该地区曾经存在酸性水体和强烈的氧化过程(Squyres等, 2004b; Squyres和Knoll, 2005; McCollom, 2018). 此后, 在盖尔撞击坑也发现了如石膏、钾盐镁矾、杂卤石和可能的铁硫酸盐, 记录了火星早期中性至轻微酸性的湖泊沉积环境, 可能反映了火山或地下热液成因(Leshin等, 2013; Vaniman等, 2014; Seeger和Grotzinger, 2024). 因此, 研究西班牙红酒河沉积物中保存的生物标志物, 对了解在火星在火山活动、地下热液和蒸发过程影响下类似环境中的关键有机分子保存具有重要参考价值(Fernández-Remolar等, 2005; Amils等, 2007; Kaplan等, 2016). 通过对红酒河盆地古老岩石(6~25Ma)的研究, 飞行时间二次离子质谱仪(Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS)分析(图5a~5c)发现以铁硫酸盐为主要成分的岩石中, 保存了来自细菌、真菌、藻类和高等植物的生物分子, 它们以烃类、醇类、脂肪酸、甾类、磷脂、鞘脂等形式被识别(Fernández-Remolar等, 2021a, 2021b, 2021c). 除了成分证据, 生源有机质还呈现出特殊的图像证据, 比如由磷酸盐形成的 <15μm 的结节状微结构, 含氮氧离子的 <20μm 的结节, 肽类相关的 40μm 结节, 含氮加合物及鞘脂类的 >200μm 成层, 它们代表了矿化微生物、氮代谢细菌(如 *Acidovorax* sp.)、异养氨氧化细菌、以及含鞘脂的细菌(如鞘脂单胞菌目和 β -变形菌)或矿化的生物膜的存在(Fernández-Remolar等, 2021c). 在红酒河的研究中, 铁硫酸盐(图5d)中的类似胆固醇硫酸酯的离子碎片(如 C₂₇H₄₅SO₄⁻)(图5e, 5f)或可以作为火星上的新型潜在生物标志物, 成为类似的火星环境中的生命信号探测目标. 通过比较不同年龄的样品后发现, 在更老的样品中, C₂₇H₄₅SO₄⁻展示出良好的保存状态(Fernández-Remolar等, 2021b). 而此类有机硫酸盐分子也被发现保存在现代珊瑚共骨骼中, 可能由生物化学过程合成

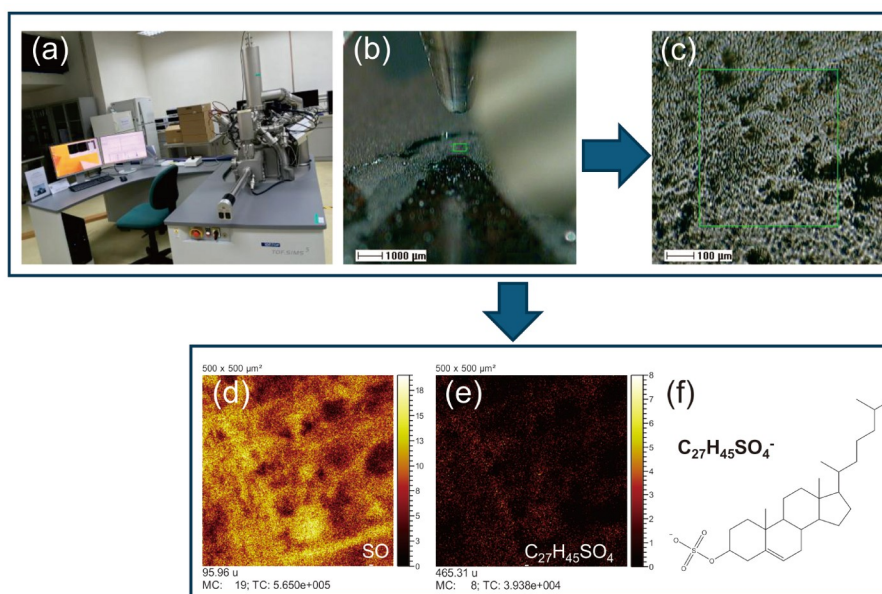


图5 红酒河25Ma的古老沉积中由硫酸盐矿化的有机质

根据Fernández-Remolar等(2021b)修改。(a) 飞行时间二次离子质谱仪(ToF-SIMS)正在进行数据采集; (b) 对目标区域进行定位, 该区域被标示为绿色矩形; (c) 目标区域显微照片; (d) 目标区域阴离子 SO_4^{2-} ; (e) $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{SO}_4^-$ 的二次离子成像; (f) $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{SO}_4^-$ 的离子构型

(Cuif等, 2003; Tamenori等, 2014); 同时, 以多糖硫酸盐为例的有机硫酸盐被报道保存在有孔虫和珊瑚化石中, 作为一种分子化石存在(Cuif等, 2008; Trong Nguyen等, 2014); 在奥陶系碳酸盐岩样品中还发现有机硫酸盐积累在藻类细胞化石(Dasyclad alga)中, 意味着硫酸盐参与了藻类细胞内部生源有机质的保存(Rose等, 2019)。以上研究表明, 硫酸盐在有机物的生物合成、沉积和矿化过程中发挥了关键作用。如果能在火星上采集到涵盖不同时期的连续沉积样品, 就有望评估火星过去水环境中是否存在生物介导的硫酸盐代谢活动, 从而为判断有机质是否由生物过程产生提供有力证据。

5 着陆点选址建议

选择优良的火星着陆点可以确保未来的火星探测任务最大程度地实现科学目标。特定区域的地质、地貌和地球化学特征对于实现火星生命探寻这一科学任务的成功至关重要。由于硫酸盐矿物具有保存现存和过去生命信号的能力, 建议选择拥有硫酸盐沉积的区域开展原位生命探测和采样返回。

乌托邦平原(Utopia Planitia)南部位于火星上最大

的撞击盆地之一——乌托邦盆地内, 该区域具有多种多样的地貌类型及复杂的地质历史(Wu等, 2021; Zhao等, 2021)。近年来的探测表明, 该地区曾广泛存在液态水, 甚至可能至今仍有水活动发生(Sholes等, 2021; Liu等, 2022; Zhao等, 2023)。目前对乌托邦平原的硫酸盐矿物的识别主要来自中国“祝融号”火星车(CNSA, 2020)的探测数据。2021年5月, 中国“天问一号”任务携带的“祝融号”火星车成功着陆于乌托邦平原南部开展原位探测, 其搭载的火星表面成分探测器(MarSCoDe)为进一步厘清乌托邦平原的表面成分和环境历史提供了重要支撑。目前MarSCoDe上的激光诱导击穿光谱仪(LIBS)以及短波红外光谱仪(SWIR)的数据表明着陆区附近广泛存在硫酸盐矿物, 包括钙硫酸盐, 多水合硫酸盐和镁硫酸盐等(林红磊等, 2023; Zhao等, 2023)。

根据LIBS数据, Zhao等(2023)在乌托邦平原南部“祝融号”着陆区附近的硬壳层, 土壤和沙丘识别到了较高含量的Mg和 H_2O , 且二者存在正相关, 指示这些区域可能存在镁硫酸盐以及吸附态的水分子。“祝融号”的SWIR数据确定了着陆点亚马逊纪地层上的浅色板状岩化硬壳存在水合硫酸盐, 它们可能是由地下盐水上涌, 胶结土壤风化层形成, 意味着“祝融号”着陆区可能曾经存在活跃的地下水活动(Liu等, 2022)。光

谱信号 $1.9\mu\text{m}$ 附近的吸收特征表明这些水和硫酸盐可能是石膏、烧石膏或七水硫酸镁, 然而由于低信噪比其他诊断特征的缺乏, 无法进一步明确(Liu等, 2022). 林红磊等(2023)根据校准后的SWIR数据, 在“祝融号”行驶路径附近的地表物质中识别出多水硫酸盐、石膏的存在, 且硫酸盐含量 $<27\sim 39\text{wt}\%$. 着陆区内的横向风成脊(TAR)表面的多边形裂隙也可能存在石膏、四水硫酸镁、铁硫酸盐等含水硫酸盐(Qin等, 2023; Wang等, 2023), 其形成可能暗示了火星近期的大气-地表水的交换或者冰、雪融化(Qin等, 2023; Wang等, 2023). 这些富含硫酸盐矿物的地层可以为生命的产生和保存提供条件, 指示了潜在的宜居环境, 是火星采样返回任务的理想选址之一.

茅尔斯峡谷(Mawrth Vallis)是火星上最古老的外流河道之一, 位于南部高地和北部低地的边界. 该区域含有丰富的水成矿物组合(Loizeau等, 2007; Bishop等, 2008; Noe Dobrea等, 2010), 尤其是广泛分布的硫酸盐矿物. 目前茅尔斯峡谷区域已经被报道的硫酸盐种类主要为钙硫酸盐, 铁硫酸盐和多水合硫酸盐(Wray等, 2008; Farrand等, 2009, 2014), 其中钙硫酸盐在该地区分布较广泛. Wray等(2010)报告了在茅尔斯峡谷外流渠道底部检测出硫酸钙矿物烧石膏, 位于层状硅酸盐的地层之下. 利用改进的CRISM图像处理算法, Bishop等(2023)在茅尔斯峡谷的水道中识别到大量含有明矾石、高岭土、烧石膏、石膏、黄钾铁矾和多水合硫酸盐的露头. 铁硫酸盐主要分布于河谷北部的局部露头中, 通常在蒙脱石和含铝硅酸盐沉积之上. Farrand等(2014)目前已经识别到了黄钾铁矾和叶绿矾矿物的存在, 其成因可能为地下水位的波动和铁硫化物矿物的风化(Farrand等, 2009, 2014). 茅尔斯峡谷中的硫酸盐通常与层状硅酸盐共存, 为理解火星的地质演化提供了重要线索(Bishop等, 2023), 也使其成为生命探寻的理想地点. 硅酸盐矿物可以在生命起源中提供催化剂作用, 促进有机分子的聚合, 为生命的诞生和进化提供了潜在的支持, 在地质时间尺度上所提供的条件可能是生命从无机化学向有机生命转变的关键因素之一(Ponnamperuma等, 1982; Brack, 2013; Klotz和Hartman, 2022; Yan和Yang, 2024). 而硫酸盐的形成条件(如pH、水、矿物沉淀)可以支持潜在微生物的生长, 并在后续长期的干旱环境下保留其生命痕迹. 此外, 硫酸盐矿物能够长期保存潜在的氨基酸、

脂质等生物标志物, 为未来的生命探寻提供线索.

因此, 在火星生命探寻的着陆点选择中, 乌托邦平原南部和茅尔斯峡谷都具有极高的探测价值. 为了更好地了解每个着陆点的优势, 有必要进行比较分析. 乌托邦平原由“祝融号”火星车发现了近现代水活动和富含硫酸盐的岩壳, 表明其可能既有保存火星早期生命信号的可能, 又具有近现代宜居性. 相比之下, 茅尔斯峡谷是一个古老的溢流河道, 拥有长期水活动的证据以及多样的矿物组合, 显示出保存古老生物标志物的高潜力. 因此, 乌托邦平原具有获得近期生命痕迹的可能性, 而茅尔斯峡谷更适合主要开展火星早期宜居性研究. 我国“天问三号”任务将钻探和收集地下样本, 乌托邦平原地形平坦, 高程较低, 在工程上有利于着陆任务的实施. 其近期的水活动可能在浅表留下痕迹. 假如“天问三号”前往茅尔斯峡谷, 通过分析其多样的矿物组合, 有望深化对火星地质历史和宜居性的进一步见解. 两处地点各具挑战: 虽然乌托邦平原地形较为平坦, 但更容易受到沙尘暴的影响, 从而影响任务进行. 茅尔斯峡谷复杂的地形可能给探测车的导航增加难度. 地点的选择还可能受到“天问三号”任务发射窗口的影响, 需要综合考虑火星上的季节和气候变化, 尤其是沙尘暴活动.

为了进一步优化着陆点选择工作, 获取这两个区域的高分辨率成像与光谱数据显得尤为关键, 特别是在识别富含硫酸盐的地质露头方面具有显著意义. 同时, 还需对预选着陆点所在区域的潜在危险区域进行详细划定, 从而最终确定区域内最具前景的着陆椭圆区.

6 总结与展望

地球硫酸盐沉积环境包括湖泊沉积、酸性水体沉积、干旱沙漠以及地表热液环境. 其中, 最易保存生物标志物的硫酸盐类型通常是石膏. 保存的生命信息主要是硫酸盐石内微生物, 它们利用硫酸盐晶体的半透明性质在极端干旱高海拔环境中抵御一部分紫外辐射伤害, 通过易潮解的特点获得可利用的自由水用于代谢活动. 此外, 硫酸盐矿物中还可以长期保存有机质, 它们的生物合成、降解和保存在一系列不同年龄的硫酸盐中观察到, 证明了硫酸盐对于生源有机质的高保存潜力.

火星硫酸盐广泛分布, 含硫的有机质在火星探测任务的着陆点被气相色谱质谱和深紫外拉曼光谱有效识别。由于当前的探测手段以及采样深度无法判断火星表面发现的有机质是生物还是非生物来源, 亟需采集地下更深的火星样品返回地球, 开展无污染精细分析。

针对天问三号火星采样返回任务的科学目标, 本研究建议选择可能存在生命信号的富硫酸盐露头的地点, 特别是乌托邦平原南部和茅尔斯峡谷。其中最具探测潜力的生命形式为耐受辐射、高盐和干旱的极端微生物, 生命信号包括支持微生物代谢的有机分子, 生物色素, 含硫有机质, 特殊矿物形态, 古DNA, 氨基酸, 其他有机碳残留。这些建议将为未来的火星探索提供重要的指导和支持, 有助于推动我们对火星生命存在性和生命演化过程的认识。

在火星上发现过去或现存生命的证据, 无疑将成为人类历史的转折点, 根本性地改变我们对宇宙中生命的看法。然而, 我们必须认识到, 火星探测任务可能找到的是前生命阶段的物质, 而非已形成的生命。找到生命前驱体同样具有极高的科学价值: 探测到复杂的有机分子、自催化化学循环或其他生命前体, 将为理解生物进化之前的化学演化提供前所未有的洞见。鉴于硫酸盐矿物的高保存潜力, 这些前生命活动的痕迹很可能被保存在硫酸盐中。因此, 富含硫酸盐的火星环境成为探索生命化学向生物学转变这一过渡过程的理想目标。这类发现将为我们提供一个独特的视角, 揭示生命起源的过程, 或许还能捕捉到这一关键转变的痕迹——这一转变曾在数十亿年前的地球上发生, 但由于后续的生物活动, 早已消失无踪。

即便火星上从未出现过完整的生命, 理解其为何在早期可能适宜的条件下未能孕育生命, 依然能为我们提供宝贵的见解, 帮助解释太阳系内生命的起源。这不仅有助于识别当前可能存在生命的环境, 还能帮助我们找出那些处于生命起源边缘的区域。通过研究火星上这些前生命阶段的环境条件和过程, 特别是保存在硫酸盐矿物中的信息, 我们将大幅提升识别其他星球上类似阶段的能力, 无论是在太阳系内还是太阳系外。

致谢 本文在准备过程中得到了中国科学院地质与地球物理研究所林巍教授的宝贵建议, 火星硫酸盐部分亦得

到中国地质大学(武汉)博士研究生夏淼森的协助, 两位审稿人对提升本文学术质量提供帮助, 在此一并致以诚挚感谢。

参考文献

- 国家自然科学基金委员会, 中国科学院. 2022. 中国学科发展战略: 极端地质环境微生物学. 北京: 科学出版社. 356
- 黄婷. 2018. 极端环境生命保存特征及其天体生物学意义——以大浪滩及力拓河为例. 博士学位论文. 武汉: 中国地质大学
- 林红磊, 林杨挺, 魏勇, 苟盛, 张驰, 阮仁浩, 潘永信. 2023. “祝融号”在轨道标光谱揭示火星北部低地卤水活动的矿物学证据. 中国科学: 地球科学, 53: 2506–2515
- 凌宗成, 鞠恩明. 2024. 火星表面硫酸盐探测与研究进展. 空间科学与试验学报, 1: 40–53
- 王九一, 刘成林. 2016. 石盐流体包裹体中古嗜盐菌的研究进展. 地球科学进展, 31: 1220–1227
- 吴明辉, 章高森, 陈拓, 刘光琇, 张威. 2017. 石生微生物研究进展. 微生物学杂志, 37: 64–73
- 杨静, 郑德文, 武颖, 陈虹, 杨莉, 张斌. 2024. 火星探测: 黄钾铁矾原地 K-Ar 定年. 中国科学: 地球科学, 54: 661–676
- 张本书, 赵追, 韩朝阳, 孙伟峰, 李前, 李黑龙. 2005. 盐湖盆地序地层学研究综述. 西北地质, 38: 94–99
- 张雪飞, 郑绵平. 2017. 青藏高原原盐类矿物研究进展. 科技导报, 35: 72–76
- 赵宇鹄, 周迪圣, 李雄耀, 刘建忠, 王世杰, 欧阳自远. 2020. 国际火星探测科学目标演变与未来展望. 科学通报, 65: 2439–2453
- 郑绵平, 张永生, 刘喜方, 齐文, 孔凡晶, 乜贞, 贾沁贤, 卜令忠, 侯献华, 王海雷, 张震, 孔维刚, 林勇杰. 2016. 中国盐湖科学技术研究的若干进展与展望. 地质学报, 90: 2123–2166
- Acuna M H, Connerney J E P, Wasilewski P, Lin R P, Anderson K A, Carlson C W, McFadden J, Curtis D W, Mitchell D, Reme H, Mazelle C, Sauvaud J A, d’Uston C, Cros A, Medale J L, Bauer S J, Cloutier P, Mayhew M, Winterhalter D, Ness N F. 1998. Magnetic field and plasma observations at Mars: Initial results of the Mars global surveyor mission. *Science*, 279: 1676–1680
- Africano F, Bernard A. 2000. Acid alteration in the fumarolic environment of Usu volcano, Hokkaido, Japan. *J Volcanol Geotherm Res*, 97: 475–495
- Akcil A, Koldas S. 2006. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. *J Clean Prod*, 14: 1139–1145
- Alberini A, Fornaro T, García-Florentino C, Biczysko M, Poblacion I, Aramendia J, Madariaga J M, Poggiali G, Vicente-Retortillo Á, Benison K C, Siljeström S, Biancalani S, Lorenz C, Cloutis E A, Applin D M, Gómez F, Steele A, Wiens R C, Hand K P, Brucato J R. 2024. Investigating the stability of aromatic carboxylic acids in

- hydrated magnesium sulfate under UV irradiation to assist detection of organics on Mars. *Sci Rep*, 14: 15945
- Allwood A C, Burch I W, Rouchy J M, Coleman M. 2013. Morphological biosignatures in gypsum: Diverse formation processes of Messinian (~6.0 Ma) gypsum stromatolites. *Astrobiology*, 13: 870–886
- Alpers C N, Jambor J L, Nordstrom D. 2018. Sulfate Minerals. In: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co KG
- Alpers C N, Maenz C, Nordstrom D, Erd R, Thompson J. 1991. Storage of metals and acidity by iron-sulfate minerals associated with extremely acidic mine waters, Iron Mountain, California. *Geol Soc Am Ann Mtg A*, 382
- Altheide T, Chevrier V, Nicholson C, Denson J. 2009. Experimental investigation of the stability and evaporation of sulfate and chloride brines on Mars. *Earth Planet Sci Lett*, 282: 69–78
- Amils R. 2016. Lessons learned from thirty years of geomicrobiological studies of Río Tinto. *Res Microbiol*, 167: 539–545
- Amils R, Escudero C, Oggerin M, Puente Sánchez F, Arce Rodríguez A, Fernández Remolar D, Rodríguez N, García Villadangos M, Sanz J L, Briones C, Sánchez-Román M, Gómez F, Leandro T, Moreno-Paz M, Prieto-Ballesteros O, Molina A, Tornos F, Sánchez-Andrea I, Timmis K, Pieper D H, Parro V. 2023. Coupled C, H, N, S and Fe biogeochemical cycles operating in the continental deep subsurface of the Iberian Pyrite Belt. *Environ Microbiol*, 25: 428–453
- Amils R, Fernández-Remolar D, The IPBSL Team D. 2014. Río Tinto: A geochemical and mineralogical terrestrial analogue of Mars. *Life*, 4: 511–534
- Amils R, González-Toril E, Fernández-Remolar D, Gómez F, Aguilera Á, Rodríguez N, Malki M, García-Moyano A, Fairén A G, de la Fuente V, Luis Sanz J. 2007. Extreme environments as Mars terrestrial analogs: The Río Tinto case. *Planet Space Sci*, 55: 370–381
- Ansari A H. 2023. Detection of organic matter on Mars, results from various Mars missions, challenges, and future strategy: A review. *Front Astron Space Sci*, 10: 1075052
- Aref M A M. 1998. Holocene stromatolites and microbial laminites associated with lenticular gypsum in a marine-dominated environment, Ras El Shetan area, Gulf of Aqaba, Egypt. *Sedimentology*, 45: 245–262
- Arvidson R E, Ruff S W, Morris R V, Ming D W, Crumpler L S, Yen A S, Squyres S W, Sullivan R J, Bell III J F, Cabrol N A, Clark B C, Farrand W H, Gellert R, Greenberger R, Grant J A, Guinness E A, Herkenhoff K E, Hurowitz J A, Johnson J R, Klingelhöfer G, Lewis K W, Li R, McCoy T J, Moersch J, McSween H Y, Murchie S L, Schmidt M, Schröder C, Wang A, Wiseman S, Madsen M B, Goetz W, McLennan S M. 2008. Spirit Mars rover mission to the Columbia Hills, Gusev Crater: Mission overview and selected results from the Cumberland Ridge to Home Plate. *J Geophys Res-Planet*, 113: 2008JE003183
- Arvidson R E, Squyres S W, Anderson R C, Bell III J F, Blaney D, Brückner J, Cabrol N A, Calvin W M, Carr M H, Christensen P R, Clark B C, Crumpler L, Des Marais D J, de Souza Jr. P A, d'Uston C, Economou T, Farmer J, Farrand W H, Folkner W, Golombek M, Gorevan S, Grant J A, Greeley R, Grotzinger J, Guinness E, Hahn B C, Haskin L, Herkenhoff K E, Hurowitz J A, Hviid S, Johnson J R, Klingelhöfer G, Knoll A H, Landis G, Leff C, Lemmon M, Li R, Madsen M B, Malin M C, McLennan S M, McSween H Y, Ming D W, Moersch J, Morris R V, Parker T, Rice Jr. J W, Richter L, Rieder R, Rodionov D S, Schröder C, Sims M, Smith M, Smith P, Soderblom L A, Sullivan R, Thompson S D, Tosca N J, Wang A, Wänke H, Ward J, Wdowiak T, Wolff M, Yen A. 2006. Overview of the Spirit Mars exploration rover mission to Gusev Crater: Landing site to backstay rock in the Columbia Hills. *J Geophys Res-Planet*, 111: 2005JE002499
- Arvidson R E, Squyres S W, Bell III J F, Catalano J G, Clark B C, Crumpler L S, de Souza Jr. P A, Fairén A G, Farrand W H, Fox V K, Gellert R, Ghosh A, Golombek M P, Grotzinger J P, Guinness E A, Herkenhoff K E, Jolliff B L, Knoll A H, Li R, McLennan S M, Ming D W, Mittlefehldt D W, Moore J M, Morris R V, Murchie S L, Parker T J, Paulsen G, Rice J W, Ruff S W, Smith M D, Wolff M J. 2014. Ancient aqueous environments at Endeavour Crater, Mars. *Science*, 343: 1248097
- Aubrey A, Cleaves H J, Chalmers J H, Skelley A M, Mathies R A, Grunthaner F J, Ehrenfreund P, Bada J L. 2006. Sulfate minerals and organic compounds on Mars. *Geology*, 34: 357–360
- Baccolo G, Delmonte B, Niles P B, Cibin G, Di Stefano E, Hampai D, Keller L, Maggi V, Marcelli A, Michalski J, Snead C, Frezzotti M. 2021. Jarosite formation in deep Antarctic ice provides a window into acidic, water-limited weathering on Mars. *Nat Commun*, 12: 436
- Baird A K, Toulmin III P, Clark B C, Rose Jr. H J, Keil K, Christian R P, Gooding J L. 1976. Mineralogic and petrologic implications of Viking geochemical results from Mars: Interim report. *Science*, 194: 1288–1293
- Bandfield J L. 2002. Global mineral distributions on Mars. *J Geophys Res-Planet*, 107, doi: 10.1029/2001JE001510
- Bao H, Jenkins K A, Khachatryan M, Diaz G C. 2004. Different sulfate sources and their post-depositional migration in Atacama soils. *Earth Planet Sci Lett*, 224: 577–587
- Barbieri R, Stivaletta N, Marinangeli L, Ori G G. 2006. Microbial signatures in sabkha evaporite deposits of Chott el Gharsa (Tunisia)

- and their astrobiological implications. *Planet Space Sci*, 54: 726–736
- Benavente D, Del Cura M A G, García-Guinea J, Sánchez-Moral S, Ordóñez S. 2004. Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone. *J Cryst Growth*, 260: 532–544
- Benison K C. 2019. How to search for life in Martian chemical sediments and their fluid and solid inclusions using petrographic and spectroscopic methods. *Front Environ Sci*, 7: 108
- Benison K C, Jagniecki E A, Edwards T B, Mormile M R, Storrie-Lombardi M C. 2008. “Hairy blobs:” Microbial suspects preserved in modern and ancient extremely acid lake evaporites. *Astrobiology*, 8: 807–821
- Benison K C, Karmanocky F J. 2014. Could microorganisms be preserved in Mars gypsum? Insights from terrestrial examples. *Geology*, 42: 615–618
- Benner S A, Devine K G, Matveeva L N, Powell D H. 2000. The missing organic molecules on Mars. *Proc Natl Acad Sci USA*, 97: 2425–2430
- Berger I A, Cooke R U. 1997. The origin and distribution of salts on alluvial fans in the Atacama Desert, northern Chile. *Earth Surf Proc Land*, 22: 581–600
- Bibring J P, Langevin Y, Gendrin A, Gondet B, Poulet F, Berthe M, Soufflot A, Arvidson R, Mangold N, Mustard J, Drossart P. 2005. Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars express observations. *Science*, 307: 1576–1581
- Bibring J P, Langevin Y, Mustard J F, Poulet F, Arvidson R, Gendrin A, Gondet B, Mangold N, Pinet P, Forget F, Berthe M, Bibring J P, Gendrin A, Gomez C, Gondet B, Jouglet D, Poulet F, Soufflot A, Vincendon M, Combes M, Drossart P, Encrenaz T, Fouchet T, Mercurio R, Belluci G C, Altieri F, Formisano V, Capaccioni F, Cerroni P, Coradini A, Fonti S, Korablev O, Kottsov V, Ignatiev N, Moroz V, Titov D, Zasova L, Loiseau D, Mangold N, Pinet P, Doute S, Schmitt B, Sotin C, Hauber E, Hoffmann H, Jaumann R, Keller U, Arvidson R, Mustard J F, Duxbury T, Forget F, Neukum G. 2006. Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars express data. *Science*, 312: 400–404
- Bishop J L, Dobre E Z N, McKeown N K, Parente M, Ehlmann B L, Michalski J R, Milliken R E, Poulet F, Swayze G A, Mustard J F, Murchie S L, Bibring J P. 2008. Phyllosilicate diversity and past aqueous activity revealed at Mawrth Vallis, Mars. *Science*, 321: 830–833
- Bishop J L, Gruendler K E, Parente M, Saranathan A, Gross C. 2023. Investigating the diversity of phyllosilicates and sulfates at Mawrth Vallis, Mars and the implications for changing environmental conditions. AAS/Division Planet Sci Meet Abstract, 55: 217–206
- Burns R G, Fisher D S. 1990. Iron-sulfur mineralogy of Mars: Magmatic evolution and chemical weathering products. *J Geophys Res-Solid Earth*, 95: 14415–14421
- Boison G, Mergel A, Jolkver H, Bothe H. 2004. Bacterial life and dinitrogen fixation at a gypsum rock. *Appl Environ Microbiol*, 70: 7070–7077
- Borzenko S V. 2021. The main formation processes for different types of salt lakes: Evidence from isotopic composition with case studies of lakes in Transbaikalia, Russia. *Sci Total Environ*, 782: 146782
- Borzenko S V, Zamana L V, Usmanova L I. 2017. Basic formation mechanisms of Lake Doroninskoye soda water, East Siberia, Russia. *Acta Geochim*, 37: 546–558
- Bosbach D, Rammensee W. 1994. *In situ* investigation of growth and dissolution on the (010) surface of gypsum by Scanning Force Microscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 58: 843–849
- Bourrié G. 2021. Salts in Deserts. In: Joly F, Bourrié G, eds. *Mankind and Deserts 2*. Hoboken: Wiley. 121–137
- Brack A. 2013. Clay Minerals and the Origin of Life. In: Bergaya F, Lagaly G, eds. *Developments in Clay Science*. Amsterdam: Elsevier. 5: 507–521
- Brocks J J, Love G D, Summons R E, Knoll A H, Logan G A, Bowden S A. 2005. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. *Nature*, 437: 866–870
- Brocks J J, Schaeffer P. 2008. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640Ma Barney Creek Formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 1396–1414
- Brown A D. 1990. Microbial water stress physiology. In: *Principles and Perspectives*. Hoboken: John Wiley & Sons
- Buckby T, Black S, Coleman M L, Hodson M E. 2003. Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Río Tinto, southwest Spain. *Mineral Mag*, 67: 263–278
- Burnie T M, Power I M, Paulo C, Alçiçek H, Falcón L I, Lin Y, Wilson S. 2023. Environmental and mineralogical controls on biosignature preservation in magnesium carbonate systems analogous to Jezero Crater, Mars. *Astrobiology*, 23: 513–535
- Cámara B, Souza-Egipsy V, Ascaso C, Artieda O, De Los Ríos A, Wierzchos J. 2016. Biosignatures and microbial fossils in endolithic microbial communities colonizing Ca-sulfate crusts in the Atacama Desert. *Chem Geol*, 443: 22–31
- Campbell K A, Lynne B Y, Handley K M, Jordan S, Farmer J D, Guido D M, Foucher F, Turner S, Perry R S. 2015. Tracing biosignature preservation of geothermally silicified microbial textures into the geological record. *Astrobiology*, 15: 858–882
- Cane H V, Richardson I G, Von Rosenvinge T T. 2010. The properties of cycle 23 solar energetic proton events. *Amer Inst Phys*, 1216: 687–690

- Canfora L, Vendramin E, Vittori Antisari L, Lo Papa G, Dazzi C, Benedetti A, Iavazzo P, Adamo P, Jungblut A D, Pinzari F, Stams A. 2016. Compartmentalization of gypsum and halite associated with cyanobacteria in saline soil crusts. *FEMS Microbiol Ecol*, 92: fiw080
- Carn S A, Fioletov V E, McLinden C A, Li C, Krotkov N A. 2017. A decade of global volcanic SO₂ emissions measured from space. *Sci Rep*, 7: 44095
- Casero M C, Meslier V, DiRuggiero J, Quesada A, Ascaso C, Artieda O, Kowaluk T, Wierzchos J. 2021. The composition of endolithic communities in gypcrete is determined by the specific microhabitat architecture. *Biogeosciences*, 18: 993–1007
- Chaddha A S, Sharma A, Singh N K, Shamsad A, Banerjee M. 2024. Biotic-abiotic mingle in rock varnish formation: A new perspective. *Chem Geol*, 648: 121961
- Chevrier V, Mathé P E. 2007. Mineralogy and evolution of the surface of Mars: A review. *Planet Space Sci*, 55: 289–314
- Chevrier V F, Altheide T S. 2008. Low temperature aqueous ferric sulfate solutions on the surface of Mars. *Geophys Res Lett*, 35: 2008GL035489
- Chipera S J, Vaniman D T, Rampe E B, Bristow T F, Martínez G, Tu V M, Peretyazhko T S, Yen A S, Gellert R, Berger J A, Rapin W, Morris R V, Ming D W, Thompson L M, Simpson S, Achilles C N, Tutolo B, Downs R T, Fraeman A A, Fischer E, Blake D F, Treiman A H, Morrison S M, Thorpe M T, Gupta S, Dietrich W E, Downs G, Castle N, Craig P I, Marais D J D, Hazen R M, Vasavada A R, Hausrath E, Sarrazin P, Grotzinger J P. 2023. Mineralogical investigation of Mg-sulfate at the Canaima drill site, Gale Crater, Mars. *J Geophys Res-Planet*, 128: e2023JE008041
- Christensen P R, Wyatt M B, Glotch T D, Rogers A D, Anwar S, Arvidson R E, Bandfield J L, Blaney D L, Budney C, Calvin W M, Fallacaro A, Ferguson R L, Gorelick N, Graff T G, Hamilton V E, Hayes A G, Johnson J R, Knudson A T, McSween Jr. H Y, Mehall G L, Mehall L K, Moersch J E, Morris R V, Smith M D, Squyres S W, Ruff S W, Wolff M J. 2004. Mineralogy at Meridiani planum from the Mini-TES experiment on the Opportunity Rover. *Science*, 306: 1733–1739
- Christensen P R, Bandfield J L, Smith M D, Hamilton V E, Clark R N. 2000. Identification of a basaltic component on the Martian surface from Thermal Emission Spectrometer data. *J Geophys Res-Planet*, 105: 9609–9621
- Clark B C, Baird A K, Rose Jr. H J, Toulmin P, Keil K, Castro A J, Kelliher W C, Rowe C D, Evans P H. 1976. Inorganic analyses of Martian surface samples at the Viking landing sites. *Science*, 194: 1283–1288
- Cockell C S, Catling D C, Davis W L, Snook K, Kepner R L, Lee P, McKay C P. 2000. The ultraviolet environment of Mars: Biological implications past, present, and future. *Icarus*, 146: 343–359
- Cockell C S, McKay C P, Warren-Rhodes K, Horneck G. 2008. Ultraviolet radiation-induced limitation to epilithic microbial growth in arid deserts—Dosimetric experiments in the hyperarid core of the Atacama Desert. *J PhotoChem PhotoBiol B-Biol*, 90: 79–87
- Cockell C S, Osinski G R, Banerjee N R, Howard K T, Gilmour I, Watson J S. 2010. The microbe-mineral environment and gypsum neogenesis in a weathered polar evaporite. *Geobiology*, 8: 293–308
- Coleine C, Delgado-Baquerizo M, Zerboni A, Turchetti B, Buzzini P, Franceschi P, Selbmann L. 2023. Rock traits drive complex microbial communities at the edge of life. *Astrobiology*, 23: 395–406
- Cravotta III C A, Kirby C S. 2004. Acidity and alkalinity in mine drainage: Practical considerations. In: 2004 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation and the 25th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force. Morgantown. 334–365
- Crits-Christoph A, Robinson C K, Ma B, Ravel J, Wierzchos J, Ascaso C, Artieda O, Souza-Egipsy V, Casero M C, DiRuggiero J. 2016. Phylogenetic and functional substrate specificity for endolithic microbial communities in hyper-arid environments. *Front Microbiol*, 7: 301
- Cuif J P, Dauphin Y, Doucet J, Salome M, Susini J. 2003. XANES mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 75–83
- Cuif J P, Dauphin Y, Farre B, Nehrke G, Nouet J, Salomé M. 2008. Distribution of sulphated polysaccharides within calcareous biominerals suggests a widely shared two-step crystallization process for the microstructural growth units. *Mineral Mag*, 72: 233–237
- David G, Dehouck E, Meslin P Y, Rapin W, Cousin A, Forni O, Gasnault O, Lasue J, Mangold N, Beck P, Maurice S, Wiens R C, Berger G, Fabre S, Pinet P, Clark B C, Smith J R, Lanza N L. 2022. Evidence for amorphous sulfates as the main carrier of soil hydration in Gale Crater, Mars. *Geophys Res Lett*, 49: e2022GL098755
- Davis R A, Welty A T, Borrego J, Morales J A, Pendon J G, Ryan J G. 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environ Geol*, 39: 1107–1116
- Dehouck E, Chevrier V, Gaudin A, Mangold N, Mathé P E, Rochette P. 2012. Evaluating the role of sulfide-weathering in the formation of sulfates or carbonates on Mars. *Geochim Cosmochim Acta*, 90: 47–63
- Dela Pierre F, Natalicchio M, Ferrando S, Giustetto R, Birgel D, Carnevale G, Gier S, Lozar F, Marabello D, Peckmann J. 2015. Are the large filamentous microfossils preserved in Messinian gypsum

- colorless sulfide-oxidizing bacteria? *Geology*, 43: 855–858
- Diloreto Z, Ahmad M S, Al Saad Al-Kuwari H, Sadooni F, Bontognali T R R, Dittrich M. 2023. Raman spectroscopic and microbial study of biofilms hosted gypsum deposits in the hypersaline wetlands: Astrobiological perspective. *Astrobiology*, 23: 991–1005
- Dong H, Huang L, Zhao L, Zeng Q, Liu X, Sheng Y, Shi L, Wu G, Jiang H, Li F, Zhang L, Guo D, Li G, Hou W, Chen H. 2022. A critical review of mineral-microbe interaction and co-evolution: Mechanisms and applications. *Natl Sci Rev*, 9: nwac128
- Dong H, Rech J A, Jiang H, Sun H, Buck B J. 2007. Endolithic cyanobacteria in soil gypsum: Occurrences in Atacama (Chile), Mojave (United States), and Al-Jafr Basin (Jordan) Deserts. *J Geophys Res-Biogeophys*, 112: 2006JG000385
- Douglas S. 2004. Microbial biosignatures in evaporite deposits: Evidence from Death Valley, California. *Planet Space Sci*, 52: 223–227
- Ehlmann B L, Edwards C S. 2014. Mineralogy of the Martian surface. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 42: 291–315
- Ehlmann B L, Mustard J F, Murchie S L, Bibring J P, Meunier A, Fraeman A A, Langevin Y. 2011. Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars. *Nature*, 479: 53–60
- Eigenbrode J L, Summons R E, Steele A, Freissinet C, Millan M, Navarro-González R, Sutter B, McAdam A C, Franz H B, Glavin D P, Archer Jr. P D, Mahaffy P R, Conrad P G, Hurowitz J A, Grotzinger J P, Gupta S, Ming D W, Sumner D Y, Szopa C, Malespin C, Buch A, Coll P. 2018. Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars. *Science*, 360: 1096–1101
- Ellery A, Wynn-Williams D. 2003. Why Raman spectroscopy on Mars? —A case of the right tool for the right job. *Astrobiology*, 3: 565–579
- Ericksen G E. 1983. The Chilean nitrate deposits: The origin of the Chilean nitrate deposits, which contain a unique group of saline minerals, has provoked lively discussion for more than 100 years. *Am Sci*, 71: 366–374
- Farrand W H, Glotch T D, Horgan B. 2014. Detection of copiapite in the northern Mawrth Vallis region of Mars: Evidence of acid sulfate alteration. *Icarus*, 241: 346–357
- Farrand W H, Glotch T D, Rice Jr. J W, Hurowitz J A, Swayze G A. 2009. Discovery of jarosite within the Mawrth Vallis region of Mars: Implications for the geologic history of the region. *Icarus*, 204: 478–488
- Fernández-Remolar D C, Carrizo D, Harir M, Huang T, Amils R, Schmitt-Kopplin P, Sánchez-García L, Gomez-Ortiz D, Malmberg P. 2021a. Unveiling microbial preservation under hyperacidic and oxidizing conditions in the Oligocene Rio Tinto deposit. *Sci Rep*, 11: 21543
- Fernández-Remolar D C, Gomez-Ortiz D, Huang T, Anglés A, Shen Y, Hu Q, Amils R, Rodríguez N, Escudero C, Banerjee N R. 2021b. The molecular record of metabolic activity in the subsurface of the Rio Tinto Mars analog. *Astrobiology*, 21: 1387–1405
- Fernández-Remolar D C, Gómez-Ortiz D, Malmberg P, Huang T, Shen Y, Anglés A, Amils R. 2021c. Preservation of underground microbial diversity in ancient subsurface deposits (> 6 Ma) of the Rio Tinto basement. *Microorganisms*, 9: 1592
- Fernández-Remolar D C, Morris R V, Gruener J E, Amils R, Knoll A H. 2005. The Rio Tinto Basin, Spain: Mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet Sci Lett*, 240: 149–167
- Fernández-Remolar D C, Rodriguez N, Gómez F, Amils R. 2003. Geological record of an acidic environment driven by iron hydrochemistry: The Tinto River system. *J Geophys Res-Planet*, 108: 2002JE001918
- Fishbaugh K E, Poulet F, Chevrier V, Langevin Y, Bibring J P. 2007. On the origin of gypsum in the Mars north polar region. *J Geophys Res-Planet*, 112: 2006JE002862
- Flahaut J, Quantin C, Allemand P, Thomas P, Le Deit L. 2010. Identification, distribution and possible origins of sulfates in Capri Chasma (Mars), inferred from CRISM data. *J Geophys Res-Planet*, 115: 2009JE003566
- Fliermans C B, Brock T D. 1972. Ecology of sulfur-oxidizing bacteria in hot acid soils. *J Bacteriol*, 111: 343–350
- François P, Szopa C, Buch A, Coll P, McAdam A C, Mahaffy P R, Freissinet C, Glavin D P, Navarro-Gonzalez R, Cabane M. 2016. Magnesium sulfate as a key mineral for the detection of organic molecules on Mars using pyrolysis. *J Geophys Res-Planet*, 121: 61–74
- Franks F. 1973. *Water a Comprehensive Treatise: Volume 3*. New York: Plenum Press
- Freissinet C, Glavin D P, Archer Jr. P D, Teinturier S, Buch A, Szopa C, Lewis J M T, Williams A J, Navarro-Gonzalez R, Dworkin J P, Franz H B, Millan M, Eigenbrode J L, Summons R E, House C H, Williams R H, Steele A, McIntosh O, Gómez F, Prats B, Malespin C A, Mahaffy P R. 2025. Long-chain alkanes preserved in a Martian mudstone. *Proc Natl Acad Sci USA*, 122: e2420580122
- Freissinet C, Glavin D P, Mahaffy P R, Miller K E, Eigenbrode J L, Summons R E, Brunner A E, Buch A, Szopa C, Archer Jr. P D, Franz H B, Atreya S K, Brinckerhoff W B, Cabane M, Coll P, Conrad P G, Des Marais D J, Dworkin J P, Fairén A G, François P, Grotzinger J P, Kashyap S, ten Kate I L, Leshin L A, Malespin C A, Martin M G, Martin-Torres F J, McAdam A C, Ming D W, Navarro-González R, Pavlov A A, Prats B D, Squyres S W, Steele A, Stern J C, Sumner D Y, Sutter B, Zorzano M-P. 2015. Organic molecules in

- the Sheepbed mudstone, Gale Crater, Mars. *J Geophys Res-Planet*, 120: 495–514
- Friedmann E I, Ocampo-Friedmann R. 1984. The antarctic cryptoendolithic ecosystem: Relevance to exobiology. *Origins Life Evol Biosphere*, 14: 771–776
- Gendrin A, Mangold N, Bibring J P, Langevin Y, Gondet B, Poulet F, Bonello G, Quantin C, Mustard J, Arvidson R, LeMouélic S. 2005. Sulfates in Martian layered terrains: The OMEGA/Mars express view. *Science*, 307: 1587–1591
- Gill K K, Jagniecki E A, Benison K C, Gibson M E. 2023. A Mars-analog sulfate mineral, mirabilite, preserves biosignatures. *Geology*, 51: 818–822
- Gillmann C, Hakim K, Lourenço D, Quanz S P, Sossi P A. 2024. Interior controls on the habitability of rocky planets. *Space Sci Technol*, 4: 0075
- Glavin D P, Bada J L, Brinton K L F, McDonald G D. 1999. Amino acids in the Martian meteorite nakhlite. *Proc Natl Acad Sci USA*, 96: 8835–8838
- Glavin D P, Freissinet C, Miller K E, Eigenbrode J L, Brunner A E, Buch A, Sutter B, Archer Jr. P D, Atreya S K, Brinckerhoff W B, Cabane M, Coll P, Conrad P G, Coscia D, Dworkin J P, Franz H B, Grotzinger J P, Leshin L A, Martin M G, McKay C, Ming D W, Navarro-González R, Pavlov A, Steele A, Summons R E, Szopa C, Teinturier S, Mahaffy P R. 2013. Evidence for perchlorates and the origin of chlorinated hydrocarbons detected by SAM at the Rocknest aeolian deposit in Gale Crater. *J Geophys Res-Planet*, 118: 1955–1973
- Gómez-Ortiz D, Fernández-Remolar D C, Granda Á, Quesada C, Granda T, Prieto-Ballesteros O, Molina A, Amils R. 2014. Identification of the subsurface sulfide bodies responsible for acidity in Río Tinto source water, Spain. *Earth Planet Sci Lett*, 391: 36–41
- Greenspan L. 1977. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem*, 81A: 89
- Grott M, Baratoux D, Hauber E, Sautter V, Mustard J, Gasnault O, Ruff S W, Karato S I, Debaille V, Knapmeyer M, Sohl F, Van Hoolst T, Breuer D, Morschhauser A, Toplis M J. 2013. Long-term evolution of the Martian crust-mantle system. *Space Sci Rev*, 174: 49–111
- Guendouzi M E, Mounir A, Dinane A. 2003. Water activity, osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 , CuSO_4 , and ZnSO_4 at $T=298.15\text{ K}$. *J Chem ThermoDyn*, 35: 209–220
- Guo Q, Liu M, Li J, Zhang X, Wang Y. 2014. Acid hot springs discharged from the Rehai hydrothermal system of the Tengchong volcanic area (China): Formed via magmatic fluid absorption or geothermal steam heating? *Bull Volcanol*, 76: 868
- Harder H, Christensen U R. 1996. A one-plume model of martian mantle convection. *Nature*, 380: 507–509
- Hardie L A, Eugster H P. 1971. The depositional environment of marine evaporites: A case for shallow, clastic accumulation. *Sedimentology*, 16: 187–220
- Hartmann W K, Neukum G. 2001. Cratering chronology and the evolution of Mars. *Space Sci Rev*, 96: 165–194
- Hassler D M, Zeitlin C, Wimmer-Schweingruber R F, Ehresmann B, Rafkin S, Eigenbrode J L, Brinza D E, Weigle G, Böttcher S, Böhm E, et al. 2014. Mars' surface radiation environment measured with the Mars science laboratory's Curiosity rover. *Science*, 343: 1244797
- Hazen R M, Downs R T, Morrison S M, Tutolo B M, Blake D F, Bristow T F, Chipera S J, McSween H Y, Ming D, Morris R V, Rampe E B, Thorpe M T, Treiman A H, Tu V M, Vaniman D T. 2023. On the diversity and formation modes of Martian minerals. *J Geophys Res-Planet*, 128: e2023JE007865
- Hinman N W, Bishop J L, Gulick V C, Dettmann J M K, Morkner P, Berlanga G, Henneberger R M, Bergquist P, Richardson C D, Walter M R, MacKenzie L A, Anitori R P, Scott J R. 2021. Targeting mixtures of jarosite and clay minerals for Mars exploration. *Am Mineral*, 106: 1237–1254
- Hu S, Gao Y, Zhou Z, Gao L, Lin Y. 2024. Water and other volatiles on Mars. *Natl Sci Rev*, 11: nwae094
- Huang W, Ertekin E, Wang T, Cruz L, Dailey M, DiRuggiero J, Kisailus D. 2020a. Mechanism of water extraction from gypsum rock by desert colonizing microorganisms. *Proc Natl Acad Sci USA*, 117: 10681–10687
- Huang W, Ertekin E, Wang T, Cruz L, Dailey M, DiRuggiero J, Kisailus D. 2020b. Reply to Wierzchos et al.: Microorganism-induced gypsum to anhydrite phase transformation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 117: 27788–27790
- Hughes K A, Lawley B. 2003. A novel Antarctic microbial endolithic community within gypsum crusts. *Environ Microbiol*, 5: 555–565
- Hurowitz J A, McLennan S M, Tosca N J, Arvidson R E, Michalski J R, Ming D W, Schröder C, Squyres S W. 2006. *In situ* and experimental evidence for acidic weathering of rocks and soils on Mars. *J Geophys Res-Planet*, 111: 2005JE002515
- Hynek B M, McCollom T M, Marcucci E C, Brugman K, Rogers K L. 2013. Assessment of environmental controls on acid-sulfate alteration at active volcanoes in Nicaragua: Applications to relic hydrothermal systems on Mars. *J Geophys Res-Planet*, 118: 2083–2104
- Jagniecki E A, Benison K C. 2010. Criteria for the recognition of acid-precipitated halite. *Sedimentology*, 57: 273–292
- Jehlička J, Culka A, Mareš J. 2019. Raman spectroscopic screening of

- cyanobacterial chasmoliths from crystalline gypsum—The Messinian crisis sediments from Southern Sicily. *J Raman Spectr*, 51: 1802–1812
- Jia C, Wu L, Fulton J L, Liang X, De Yoreo J J, Guan B. 2021. Structural characteristics of amorphous calcium sulfate: Evidence to the role of water molecules. *J Phys Chem C*, 125: 3415–3420
- Jones E G. 2018. Shallow transient liquid water environments on present-day Mars, and their implications for life. *Acta Astronaut*, 146: 144–150
- Kaplan H H, Milliken R E, Fernández-Remolar D, Amils R, Robertson K, Knoll A H. 2016. Orbital evidence for clay and acidic sulfate assemblages on Mars based on mineralogical analogs from Rio Tinto, Spain. *Icarus*, 275: 45–64
- King P L, McLennan S M. 2010. Sulfur on Mars. *Elements*, 6: 107–112
- King P L, McSween H Y. 2005. Effects of H₂O, pH, and oxidation state on the stability of Fe minerals on Mars. *J Geophys Res-Planet*, 110: 2005JE002482
- Klingelhofer G, Morris R V, Bernhardt B, Schroder C, Rodionov D S, de Souza Jr. P A, Yen A, Gellert R, Evlanov E N, Zubkov B, Foh J, Bonnes U, Kankeleit E, Gutlich P, Ming D W, Renz F, Wdowiak T, Squyres S W, Arvidson R E. 2004. Jarosite and hematite at Meridiani planum from Opportunity's Mossbauer spectrometer. *Science*, 306: 1740–1745
- Klopprogge J T T, Hartman H. 2022. Clays and the origin of life: The experiments, Life. *Life*, 12: 259
- Kminek G, Bada J L, Pogliano K, Ward J F. 2003. Radiation-dependent limit for the viability of bacterial spores in halite fluid inclusions and on Mars. *Radiat Res*, 159: 722–729
- Koeppen W C, Hamilton V E. 2008. Global distribution, composition, and abundance of olivine on the surface of Mars from thermal infrared data. *J Geophys Res-Planet*, 113: 2007JE002984
- Langevin Y, Poulet F, Bibring J P, Gondet B. 2005. Sulfates in the north polar region of Mars detected by OMEGA/Mars express. *Science*, 307: 1584–1586
- Leshin L A, Mahaffy P R, Webster C R, Cabane M, Coll P, Conrad P G, Archer Jr. P D, Atreya S K, Brunner A E, Buch A, et al. 2013. Volatile, isotope, and organic analysis of Martian fines with the Mars Curiosity rover. *Science*, 341: 1238937
- Levin Z, Ganor E, Gladstein V. 1996. The effects of desert particles coated with sulfate on rain formation in the eastern Mediterranean. *J Appl Meteorol Climatol*, 35: 1511–1523
- Li J, Wang F, Michalski G, Wilkins B. 2019. Atmospheric deposition across the Atacama Desert, Chile: Compositions, source distributions, and interannual comparisons. *Chem Geol*, 525: 435–446
- Lichtenberg K A, Arvidson R E, Morris R V, Murchie S L, Bishop J L, Fernandez Remolar D, Glotch T D, Noe Dobrea E, Mustard J F, Andrews-Hanna J, Roach L H. 2010. Stratigraphy of hydrated sulfates in the sedimentary deposits of Aram Chaos, Mars. *J Geophys Res-Planet*, 115: 2009JE003353
- Ling Z C, Wang A. 2010. A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars. *Icarus*, 209: 422–433
- Liu J, Michalski J R, Gao W, Schröder C, Li Y L. 2024. Freeze-thaw cycles drove chemical weathering and enriched sulfates in the Burns formation at Meridiani, Mars. *Sci Adv*, 10: eadi1805
- Liu Y, Wu X, Zhao Y Y S, Pan L, Wang C, Liu J, Zhao Z, Zhou X, Zhang C, Wu Y, Wan W, Zou Y. 2022. Zhurong reveals recent aqueous activities in Utopia Planitia, Mars. *Sci Adv*, 8: eabn8555
- Loizeau D, Mangold N, Poulet F, Bibring J P, Gendrin A, Ansan V, Gomez C, Gondet B, Langevin Y, Masson P, Neukum G. 2007. Phyllosilicates in the Mawrth Vallis region of Mars. *J Geophys Res-Planet*, 112: 2006JE002877
- Lowenstein T K, Schubert B A, Timofeeff M N. 2011. Microbial communities in fluid inclusions and long-term survival in halite. *GSA Today*, 21: 4–9
- Luo L, Wen H, Zheng R, Liu R, Li Y, Luo X, You Y. 2019. Subaerial sulfate mineral formation related to acid aerosols at the Zhenzhu Spring, Tengchong, China. *MinMag*, 83: 381–392
- Manzoni S, Schaeffer S M, Katul G, Porporato A, Schimel J P. 2014. A theoretical analysis of microbial eco-physiological and diffusion limitations to carbon cycling in drying soils. *Soil Biol Biochem*, 73: 69–83
- Marion G M, Farren R E. 1999. Mineral solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system: A re-evaluation of the sulfate chemistry in the Spencer-Møller-Weare model. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 1305–1318
- Marshall C P, Olcott Marshall A. 2010. The potential of Raman spectroscopy for the analysis of diagenetically transformed carotenoids. *Phil Trans R Soc A*, 368: 3137–3144
- Martínez G M, Renno N O. 2013. Water and brines on Mars: Current evidence and implications for MSL. *Space Sci Rev*, 175: 29–51
- Massé M, Bourgeois O, Le Mouélic S, Verpoorter C, Spiga A, Le Deit L. 2012. Wide distribution and glacial origin of polar gypsum on Mars. *Earth Planet Sci Lett*, 317–318: 44–55
- McCanta M C, Dyar M D, Treiman A H. 2014. Alteration of Hawaiian basalts under sulfur-rich conditions: Applications to understanding surface-atmosphere interactions on Mars and Venus. *Am Mineral*, 99: 291–302
- McCullom T M. 2018. Geochemical trends in the Burns formation layered sulfate deposits at Meridiani planum, Mars, and implications for their origin. *J Geophys Res-Planet*, 123: 2393–2429
- McCullom T M, Hynke B M. 2005. A volcanic environment for bedrock diagenesis at Meridiani Planum on Mars. *Nature*, 438:

- 1129–1131
- McCollom T M, Robbins M, Moskowitz B, Berquó T S, Jöns N, Hynek B M. 2013. Experimental study of acid-sulfate alteration of basalt and implications for sulfate deposits on Mars. *J Geophys Res-Planet*, 118: 577–614
- McHenry L J, Carson G L, Dixon D T, Vickery C L. 2017. Secondary minerals associated with Lassen fumaroles and hot springs: Implications for martian hydrothermal deposits. *Am Mineral*, 102: 1418–1434
- Meslier V, Casero M C, Dailey M, Wierzbos J, Ascaso C, Artieda O, McCullough P R, DiRuggiero J. 2018. Fundamental drivers for endolithic microbial community assemblies in the hyperarid Atacama Desert. *Environ Microbiol*, 20: 1765–1781
- Ming D W, Mittlefehldt D W, Morris R V, Golden D C, Gellert R, Yen A, Clark B C, Squyres S W, Farrand W H, Ruff S W, Arvidson R E, Klingelhöfer G, McSween H Y, Rodionov D S, Schröder C, de Souza Jr. P A, Wang A. 2006. Geochemical and mineralogical indicators for aqueous processes in the Columbia Hills of Gusev crater, Mars. *J Geophys Res-Planet*, 111: 2005JE002560
- Mißbach H, Duda J P, van den Kerkhof A M, Lüders V, Pack A, Reitner J, Thiel V. 2021. Ingredients for microbial life preserved in 3.5 billion-year-old fluid inclusions. *Nat Commun*, 12: 1101
- Moreras-Martí A, Fox-Powell M, Toney J, McAdam A C, Slaymark C, Knudson C A, Lewis J M T, Salik M A, Cousins C R. 2024. Molecular biosignatures in planetary analogue salts: Implications for transport of organics in sulfate-rich brines beyond Earth. *Geochem Perspect Lett*, 32: 1–6
- Morris R, Rampe E, Graff T, Archer Jr P, Le L, Ming D, Sutter B. 2015. Transmission X-ray Diffraction (XRD) Patterns Relevant to The MSL CheMin Amorphous Component: Sulfates and Silicates. In: Lunar and Planetary Science Conference. Woodlands. (No. JSC-CN-32826)
- Mosser J L, Mosser A G, Brock T D. 1973. Bacterial origin of sulfuric acid in geothermal habitats. *Science*, 179: 1323–1324
- Navarro-González R, Vargas E, de la Rosa J, Raga A C, McKay C P. 2010. Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars. *J Geophys Res-Planet*, 115: 2010JE003599
- Němečková K, Culka A, Němec I, Edwards H G M, Mareš J, Jehlička J. 2021. Raman spectroscopic search for scytonemin and gloeocapsin in endolithic colonizations in large gypsum crystals. *J Raman Spectr*, 52: 2633–2647
- Němečková K, Mareš J, Procházková L, Culka A, Košek F, Wierzbos J, Nedbalová L, Dudák J, Tymlová V, Žemlička J, Kust A, Zima J, Nováková E, Jehlička J. 2023. Gypsum endolithic phototrophs under moderate climate (Southern Sicily): Their diversity and pigment composition. *Front Microbiol*, 14: 1175066
- Niles P B, Michalski J. 2009. Meridiani Planum sediments on Mars formed through weathering in massive ice deposits. *Nat Geosci*, 2: 215–220
- Niles P B, Michalski J, Ming D W, Golden D C. 2017. Elevated olivine weathering rates and sulfate formation at cryogenic temperatures on Mars. *Nat Commun*, 8: 998
- Noe Dobrea E Z, Bishop J L, McKeown N K, Fu R, Rossi C M, Michalski J R, Heinlein C, Hanus V, Poulet F, Mustard R J F, Murchie S, McEwen A S, Swayze G, Bibring J P, Malaret E, Hash C. 2010. Mineralogy and stratigraphy of phyllosilicate-bearing and dark mantling units in the greater Mawrth Vallis/west Arabia Terra area: Constraints on geological origin. *J Geophys Res-Planet*, 115: 2009JE003351
- O'Donnell A E, Muirhead D K, Brasier A T, Capezzuoli E. 2024. Searching for life in hot spring carbonate systems: Investigating Raman spectra of carotenoid-bearing organic carbonaceous inclusions from travertines of Italy. *Astrobiology*, 24: 163–176
- O'Neill P M. 2010. Badhwar-O'Neill 2010 galactic cosmic ray flux model—Revised. *IEEE Trans Nucl Sci*, 57: 3148
- Omelson C R. 2008. Endolithic microbial communities in polar desert habitats. *GeoMicrobiol J*, 25: 404–414
- Oppenheimer C, Scaillet B, Martin R S. 2011. Sulfur degassing from volcanoes: Source conditions, surveillance, plume chemistry and earth system impacts. *Rev Mineral Geochem*, 73: 363–421
- Panieri G, Lugli S, Manzi V, Palinska K A, Roveri M. 2008. Microbial communities in Messinian evaporite deposits of the Vena del Gesso (northern Apennines, Italy). *Stratigraphy*, 5: 343–352
- Panieri G, Lugli S, Manzi V, Roveri M, Schreiber B C, Palinska K A. 2010. Ribosomal RNA gene fragments from fossilized cyanobacteria identified in primary gypsum from the late Miocene, Italy. *Geobiology*, 8: 101–111
- Parnell J, Lee P, Cockell C S, Osinski G R. 2004. Microbial colonization in impact-generated hydrothermal sulphate deposits, Haughton impact structure, and implications for sulphates on Mars. *Int J AstroBiol*, 3: 247–256
- Pellegrino L, Natalicchio M, Abe K, Jordan R W, Longo S E F, Ferrando S, Carnevale G, Pierre F D. 2021. Tiny, glassy, and rapidly trapped: The nano-sized planktic diatoms in Messinian (late Miocene) gypsum. *Geology*, 49: 1369–1374
- Pérez-Fodich A, Reich M, Álvarez F, Snyder G T, Schoenberg R, Vargas G, Muramatsu Y, Fehn U. 2014. Climate change and tectonic uplift triggered the formation of the Atacama Desert's giant nitrate deposits. *Geology*, 42: 251–254
- Picard A, Gartman A, Girguis P R. 2021. Interactions between iron sulfide minerals and organic carbon: Implications for biosignature

- preservation and detection. *Astrobiology*, 21: 587–604
- Pillay V, Gärtner R S, Himawan C, Seckler M M, Lewis A E, Witkamp G J. 2005. $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ System at Eutectic Conditions and Thermodynamic Solubility Products of $\text{MgSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ and $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. *J Chem Eng Data*, 50: 551–555
- Piochi M, Mormone A, Balassone G. 2019. Hydrothermal alteration environments and recent dynamics of the Ischia volcanic island (southern Italy): Insights from repeated field, mineralogical and geochemical surveys before and after the 2017 Casamicciola earthquake. *J Volcanol Geotherm Res*, 376: 104–124
- Pitman K M, Noe Dobrea E Z, Jamieson C S, Dalton J B, Abbey W J, Joseph E C S. 2014. Reflectance spectroscopy and optical functions for hydrated Fe-sulfates. *Am Mineral*, 99: 1593–1603
- Pointing S B, Belnap J. 2012. Microbial colonization and controls in dryland systems. *Nat Rev Microbiol*, 10: 551–562
- Ponnamperuma C, Shimoyama A, Friebele E. 1982. Clay and the origin of life. *Origins Life Evol Biosphere*, 12: 9–40
- Post F J. 1977. The microbial ecology of the Great Salt Lake. *Microb Ecol*, 3: 143–165
- Qin X, Ren X, Wang X, Liu J, Wu H, Zeng X, Sun Y, Chen Z, Zhang S, Zhang Y, Chen W, Liu B, Liu D, Guo L, Li K, Zeng X, Huang H, Zhang Q, Yu S, Li C, Guo Z. 2023. Modern water at low latitudes on Mars: Potential evidence from dune surfaces. *Sci Adv*, 9: eadd8868
- Rampe E B, Bristow T F, Morris R V, Morrison S M, Achilles C N, Ming D W, Vaniman D T, Blake D F, Tu V M, Chipera S J, Yen A S, Peretyazhko T S, Downs R T, Hazen R M, Treiman A H, Grotzinger J P, Castle N, Craig P I, Des Marais D J, Thorpe M T, Walroth R C, Downs G W, Fraeman A A, Siebach K L, Gellert R, Lafuente B, McAdam A C, Meslin P Y, Sutter B, Salvatore M R. 2020. Mineralogy of vera Rubin Ridge from the Mars science laboratory CheMin instrument. *J Geophys Res-Planet*, 125: e2019JE006306
- Ramirez R M, Craddock R A. 2018. The geological and climatological case for a warmer and wetter early Mars. *Nat Geosci*, 11: 230–237
- Randall S P, Vera M K. 2004. Biological and organic constituents of desert varnish: Review and new hypotheses. In: Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology VII. San Diego. 202–217
- Rech J A, Quade J, Hart W S. 2003. Isotopic evidence for the source of Ca and S in soil gypsum, anhydrite and calcite in the Atacama Desert, Chile. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 575–586
- Rieder R, Gellert R, Anderson R C, Bruckner J, Clark B C, Dreibus G, Economou T, Klingelhofer G, Lugmair G W, Ming D W, Squyres S W, d’Uston C, Wanke H, Yen A, Zipfel J. 2004. Chemistry of rocks and soils at Meridiani planum from the alpha particle X-ray spectrometer. *Science*, 306: 1746–1749
- Röling W F M, Aerts J W, Patty C H L, ten Kate I L, Ehrenfreund P, Direito S O L. 2015. The significance of microbe-mineral-biomarker interactions in the detection of life on Mars and beyond. *Astrobiology*, 15: 492–507
- Rose C V, Webb S M, Newville M, Lanzirotti A, Richardson J A, Tosca N J, Catalano J G, Bradley A S, Fike D A. 2019. Insights into past ocean proxies from micron-scale mapping of sulfur species in carbonates. *Geology*, 47: 833–837
- Rouchy J, Monty C. 2000. Gypsum Microbial Sediments: Neogene and Modern Examples. In: Microbial sediments. Berlin Heidelberg: Springer. 209–216
- Ruff S W, Christensen P R. 2002. Bright and dark regions on Mars: Particle size and mineralogical characteristics based on Thermal Emission Spectrometer data. *J Geophys Res-Planet*, 107: 2-1
- Scheller E, Razzell Hollis J, Cardarelli E, Steele A, Beegle L, Bhartia R, Conrad P, Uckert K, Sharma S, Ehlmann B. 2022. First-Results from the Perseverance SHERLOC Investigation: Aqueous Alteration Processes and Implications for Organic Geochemistry in Jezero Crater, Mars. LPI Contributions, 2678: 1652
- Schiffman P, Zierenberg R, Marks N, Bishop J L, Dyar M D. 2006. Acid-fog deposition at Kilauea volcano: A possible mechanism for the formation of siliceous-sulfate rock coatings on Mars. *Geology*, 34: 921–924
- Schopf J W, Farmer J D, Foster I S, Kudryavtsev A B, Gallardo V A, Espinoza C. 2012. Gypsum-permineralized microfossils and their relevance to the search for life on Mars. *Astrobiology*, 12: 619–633
- Schreder-Gomes S I, Benison K C, Bernau J A. 2022. 830-million-year-old microorganisms in primary fluid inclusions in halite. *Geology*, 50: 918–922
- Schulze-Makuch D, Dohm J, Fan C, Fairen A, Rodriguez J, Baker V, Fink W. 2007. Exploration of hydrothermal targets on Mars. *Icarus*, 189: 308–324
- Seeger C H, Grotzinger J P. 2024. Diagenesis of the clay-sulfate stratigraphic transition, mount sharp group, Gale Crater, Mars. *J Geophys Res-Planet*, 129: e2024JE008531
- Settle M. 1979. Formation and deposition of volcanic sulfate aerosols on Mars. *J Geophys Res-Solid Earth*, 84: 8343–8354
- Shen J X, Chen Y, Sun Y, Liu L, Pan Y X, Lin W. 2022. Detection of biosignatures in terrestrial Mars analogs: Strategic and technical assessments. *Earth Planet Phys*, 6: 0
- Sheppard R Y, Thorpe M T, Fraeman A A, Fox V K, Milliken R E. 2021. Merging perspectives on secondary minerals on Mars: A review of ancient water-rock interactions in Gale Crater inferred from orbital and *in-situ* observations. *Minerals*, 11: 986
- Sholes S F, Dickeson Z I, Montgomery D R, Catling D C. 2021. Where are Mars’ hypothesized ocean shorelines? Large lateral and topographic offsets between different versions of paleoshoreline

- maps. *J Geophys Res-Planets*, 126: e2020JE006486
- Simpson J A. 1983. Elemental and isotopic composition of the galactic cosmic rays. *Annu Rev Nucl Part Sci*, 33: 323–382
- Sklute E C, Rogers A D, Gregerson J C, Jensen H B, Reeder R J, Dyar M D. 2018. Amorphous salts formed from rapid dehydration of multicomponent chloride and ferric sulfate brines: Implications for Mars. *Icarus*, 302: 285–295
- Skousen J G, Ziemkiewicz P F, McDonald L M. 2019. Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *Extractive Industries Soc*, 6: 241–249
- Squyres S W, Arvidson R E, Bell III J F, Bruckner J, Cabrol N A, Calvin W, Carr M H, Christensen P R, Clark B C, Crumpler L, Marais D J D, d’Uston C, Economou T, Farmer J, Farrand W, Folkner W, Golombok M, Gorevan S, Grant J A, Greeley R, Grotzinger J, Haskin L, Herkenhoff K E, Hviid S, Johnson J, Klingelhofer G, Knoll A H, Landis G, Lemmon M, Li R, Madsen M B, Malin M C, McLennan S M, McSween H Y, Ming D W, Moersch J, Morris R V, Parker T, Rice Jr. J W, Richter L, Rieder R, Sims M, Smith M, Smith P, Soderblom L A, Sullivan R, Wanke H, Wdowiak T, Wolff M, Yen A. 2004a. The opportunity rover’s Athena science investigation at Meridiani planum, Mars. *Science*, 306: 1698–1703
- Squyres S W, Grotzinger J P, Arvidson R E, Bell III J F, Calvin W, Christensen P R, Clark B C, Crisp J A, Farrand W H, Herkenhoff K E, Johnson J R, Klingelhofer G, Knoll A H, McLennan S M, McSween Jr. H Y, Morris R V, Rice Jr. J W, Rieder R, Soderblom L A. 2004b. *In situ* evidence for an ancient aqueous environment at Meridiani planum, Mars. *Science*, 306: 1709–1714
- Squyres S W, Knoll A H. 2005. Sedimentary rocks at Meridiani Planum: Origin, diagenesis, and implications for life on Mars. *Earth Planet Sci Lett*, 240: 1–10
- Steele A, Benning L G, Wirth R, Siljeström S, Fries M D, Hauri E, Conrad P G, Rogers K, Eigenbrode J, Schreiber A, Needham A, Wang J H, McCubbin F M, Kilcoyne D, Rodriguez Blanco J D. 2018. Organic synthesis on Mars by electrochemical reduction of CO₂. *Sci Adv*, 4: eaat5118
- Stern J C, Malespin C A, Eigenbrode J L, Webster C R, Flesch G, Franz H B, Graham H V, House C H, Sutter B, Archer Jr. P D, Hofmann A E, McAdam A C, Ming D W, Navarro-Gonzalez R, Steele A, Freissinet C, Mahaffy P R. 2022. Organic carbon concentrations in 3.5-billion-year-old lacustrine mudstones of Mars. *Proc Natl Acad Sci USA*, 119: e2201139119
- Stevenson A, Cray J A, Williams J P, Santos R, Sahay R, Neuenkirchen N, McClure C D, Grant I R, Houghton J D R, Quinn J P, Timson D J, Patil S V, Singhal R S, Antón J, Dijksterhuis J, Hocking A D, Lievens B, Rangel D E N, Voytek M A, Gunde-Cimerman N, Oren A, Timmis K N, McGenity T J, Hallsworth J E. 2015. Is there a common water-activity limit for the three domains of life? *ISME J*, 9: 1333–1351
- Stevenson A, Hamill P G, O’Kane C J, Kminek G, Rummel J D, Voytek M A, Dijksterhuis J, Hallsworth J E. 2017. *Aspergillus penicillioides* differentiation and cell division at 0.585 water activity. *Environ Microbiol*, 19: 687–697
- Stivaletta N, López-García P, Boihem L, Millie D F, Barbieri R. 2010. Biomarkers of endolithic communities within gypsum crusts (southern Tunisia). *GeoMicrobiol J*, 27: 101–110
- Summons R E, Sessions A L, Allwood A C, Barton H A, Beaty D W, Blakkolb B, Canham J, Clark B C, Dworkin J P, Lin Y, Mathies R, Milkovich S M, Steele A. 2014. Planning considerations related to the organic contamination of Martian samples and implications for the Mars 2020 rover. *Astrobiology*, 14: 969–1027
- Sun Y, Li Y, Li L, He H. 2019. Preservation of cyanobacterial UVR-shielding pigment scytonemin in carbonate ooids formed in Pleistocene salt lakes in the Qaidam basin, Tibetan Plateau. *Geophys Res Lett*, 46: 10375–10383
- Szopa C, Freissinet C, Glavin D P, Millan M, Buch A, Franz H B, Summons R E, Sumner D Y, Sutter B, Eigenbrode J L, Williams R H, Navarro-González R, Guzman M, Malespin C, Teinturier S, Mahaffy P R, Cabane M. 2020. First detections of dichlorobenzene isomers and trichloromethylpropane from organic matter indigenous to Mars mudstone in Gale crater, Mars: Results from the sample analysis at Mars instrument onboard the Curiosity rover. *Astrobiology*, 20: 292–306
- Tamenori Y, Yoshimura T, Luan N T, Hasegawa H, Suzuki A, Kawahata H, Iwasaki N. 2014. Identification of the chemical form of sulfur compounds in the Japanese pink coral (*Corallium elatius*) skeleton using μ -XRF/XAS speciation mapping. *J Struct Biol*, 186: 214–223
- Tanaka K L. 1986. The stratigraphy of Mars. *J Geophys Res*, 91: E139–E158
- Tang M, Ehreiser A, Li Y L. 2014. Gypsum in modern Kamchatka volcanic hot springs and the Lower Cambrian black shale: Applied to the microbial-mediated precipitation of sulfates on Mars. *Am Mineral*, 99: 2126–2137
- Tang M, Li Y L. 2020. A complex assemblage of crystal habits of pyrite in the volcanic hot springs from Kamchatka, Russia: Implications for the mineral signature of life on Mars. *Crystals*, 10: 535
- Thompson J B, Ferris F G. 1990. Cyanobacterial precipitation of gypsum, calcite, and magnesite from natural alkaline lake water. *Geology*, 18: 995–998
- Tosca N J, McLennan S M, Lindsley D H, Schoonen M A A. 2004. Acid-sulfate weathering of synthetic Martian basalt: The acid fog

- model revisited. *J Geophys Res-Planet*, 109: 2003JE002218
- Trong Nguyen L, Rahman M A, Maki T, Tamenori Y, Yoshimura T, Suzuki A, Iwasaki N, Hasegawa H. 2014. Distribution of trace element in Japanese red coral *Paracorallium japonicum* by μ -XRF and sulfur speciation by XANES: Linkage between trace element distribution and growth ring formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 127: 1–9
- Vai G B, Lucchi F. 1976. The vena del gesso in northern Apennines: Growth and mechanical breakdown of gypsified algal crusts. *Mem Soc Geol It*, 16: 217–249
- Vaniman D T, Bish D L, Chipera S J, Fialips C I, William Carey J, Feldman W C. 2004. Magnesium sulphate salts and the history of water on Mars. *Nature*, 431: 663–665
- Vaniman D T, Bish D L, Ming D W, Bristow T F, Morris R V, Blake D F, Chipera S J, Morrison S M, Treiman A H, Rampe E B, et al. 2014. Mineralogy of a mudstone at yellowknife bay, Gale Crater, Mars. *Science*, 343: 1243480
- Vaniman D T, Martínez G M, Rampe E B, Bristow T F, Blake D F, Yen A S, Ming D W, Rapin W, Meslin P Y, Morookian J M, Downs R T, Chipera S J, Morris R V, Morrison S M, Treiman A H, Achilles C N, Robertson K, Grotzinger J P, Hazen R M, Wiens R C, Sumner D Y. 2018. Gypsum, bassanite, and anhydrite at Gale crater, Mars. *Am Mineral*, 103: 1011–1020
- Vasiliev I, Mezger E M, Lugli S, Reichart G J, Manzi V, Roveri M. 2017. How dry was the Mediterranean during the Messinian salinity crisis? *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 471: 120–133
- Vítek P, Jehlička J, Ascaso C, Mašek V, Gómez-Silva B, Olivares H, Wierzchos J. 2014. Distribution of scytonemin in endolithic microbial communities from halite crusts in the hyperarid zone of the Atacama Desert, Chile. *FEMS Microbiol Ecol*, 351: 366
- Vítek P, Ascaso C, Artieda O, Casero M C, Wierzchos J. 2017. Discovery of carotenoid red-shift in endolithic cyanobacteria from the Atacama Desert. *Sci Rep*, 7: 11116
- Vítek P, Ascaso C, Artieda O, Casero M C, Wierzchos J. 2020. Raman imaging of microbial colonization in rock—Some analytical aspects. *Anal Bioanal Chem*, 412: 3717–3726
- Vogel M B, Des Marais D J, Parenteau M N, Jahnke L L, Turk K A, Kubo M D Y. 2010. Biological influences on modern sulfates: Textures and composition of gypsum deposits from Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Sediment Geol*, 223: 265–280
- Voigt C, Klipsch S, Herwartz D, Chong G, Staubwasser M. 2020. The spatial distribution of soluble salts in the surface soil of the Atacama Desert and their relationship to hyperaridity. *Glob Planet Change*, 184: 103077
- Vreeland R H, Rosenzweig W D, Powers D W. 2000. Isolation of a 250 million-year-old halotolerant bacterium from a primary salt crystal. *Nature*, 407: 897–900
- Walker J J, Pace N R. 2007. Endolithic microbial ecosystems. *Annu Rev Microbiol*, 61: 331–347
- Wang A, Feldman W C, Mellon M T, Zheng M. 2013. The preservation of subsurface sulfates with mid-to-high degree of hydration in equatorial regions on Mars. *Icarus*, 226: 980–991
- Wang A, Haskin L A, Squyres S W, Jolliff B L, Crumpler L, Gellert R, Schröder C, Herkenhoff K, Hurowitz J, Tosca N J, Farrand W H, Anderson R, Knudson A T. 2006. Sulfate deposition in subsurface regolith in Gusev crater, Mars. *J Geophys Res-Planet*, 111: 2005JE002513
- Wang A, Ling Z C. 2011. Ferric sulfates on Mars: A combined mission data analysis of salty soils at Gusev crater and laboratory experimental investigations. *J Geophys Res-Planet*, 116: E00F17
- Wang F, Michalski G, Seo J H, Granger D E, Lifton N, Caffee M. 2015. Beryllium-10 concentrations in the hyper-arid soils in the Atacama Desert, Chile: Implications for arid soil formation rates and El Niño driven changes in Pliocene precipitation. *Geochim Cosmochim Acta*, 160: 227–242
- Wang J, Zhao J, Xiao L, Peng S, Zhang L, Zhang Z, Gao A, Qiao H, Wang L, Zhang S, Xiao X, Shi Y, Zhao S, Zhao J, Qian Y, Zhang J, Zhang X, Huang J. 2023. Recent aqueous activity on Mars evidenced by transverse aeolian ridges in the Zhurong exploration region of Utopia Planitia. *Geophys Res Lett*, 50: e2022GL101650
- Warren J. 2018. Evaporites. In: White W M, ed. *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. Cham: Springer International Publishing
- Weitz C M, Noe Dobrea E, Wray J J. 2015. Mixtures of clays and sulfates within deposits in western Melas Chasma, Mars. *Icarus*, 251: 291–314
- Wen H, Xu W, Li Y, You Y, Luo X. 2019. Siliceous-sulphate rock coatings at Zhenzhu Spring, Tengchong, China: The integrated product of acid-fog deposition, spring water capillary action, and dissolution. *Geol Mag*, 157: 201–212
- Westall F, Foucher F, Bost N, Bertrand M, Loizeau D, Vago J L, Kminek G, Gaboyer F, Campbell K A, Bréhéret J G, Gautret P, Cockell C S. 2015. Biosignatures on Mars: What, where, and how? Implications for the search for Martian life. *Astrobiology*, 15: 998–1029
- Wierzchos J, Artieda O, Ascaso C, Nieto García F, Vítek P, Azua-Bustos A, Fairén A G. 2020. Crystalline water in gypsum is unavailable for cyanobacteria in laboratory experiments and in natural desert endolithic habitats. *Proc Natl Acad Sci USA*, 117: 27786–27787
- Wierzchos J, Casero M C, Artieda O, Ascaso C. 2018. Endolithic microbial habitats as refuges for life in polyextreme environment of

- the Atacama Desert. *Curr Opin Microbiol*, 43: 124–131
- Wierzechos J, DiRuggiero J, Vitek P, Artieda O, Souza-Egipsy V, Škaloud P, Tisza M, Davila A F, Vilchez C, Garbayo I, Ascaso C. 2015. Adaptation strategies of endolithic chlorophototrophs to survive the hyperarid and extreme solar radiation environment of the Atacama Desert. *Front Microbiol*, 6: 934
- Williams R B G, Robinson D A. 1981. Weathering of sandstone by the combined action of frost and salt. *Earth Surf Processes Landf*, 6: 1–9
- Wray J, Milliken R, Swayze G, Dundas C, Bishop J, Murchie S, Seelos F, Squyres S. 2009a. Columbus Crater and Other Possible Paleolakes in Terra Sirenum, Mars. In: 40th Annual Lunar and Planetary Science Conference. Texas. 1896
- Wray J J, Ehlmann B L, Squyres S W, Mustard J F, Kirk R L. 2008. Compositional stratigraphy of clay-bearing layered deposits at Mawrth Vallis, Mars. *Geophys Res Lett*, 35: 2008GL034385
- Wray J J, Noe Dobrea E Z, Arvidson R E, Wiseman S M, Squyres S W, McEwen A S, Mustard J F, Murchie S L. 2009b. Phyllosilicates and sulfates at Endeavour Crater, Meridiani planum, Mars. *Geophys Res Lett*, 36: 2009GL040734
- Wray J J, Squyres S W, Roach L H, Bishop J L, Mustard J F, Noe Dobrea E Z. 2010. Identification of the Ca-sulfate bassanite in Mawrth Vallis, Mars. *Icarus*, 209: 416–421
- Wrence L, Hardie A, Eugster H. 1970. The evolution of closed-basin brines. *Mineral Soc Amer Spec Pap*, 3: 273–290
- Wu X, Liu Y, Zhang C, Wu Y, Zhang F, Du J, Liu Z, Xing Y, Xu R, He Z, Lin Y, Zou Y. 2021. Geological characteristics of China's Tianwen-1 landing site at Utopia Planitia, Mars. *Icarus*, 370: 114657
- Wynn-Williams D D, Edwards H G M. 2000. Proximal analysis of regolith habitats and protective biomolecules *in situ* by laser Raman spectroscopy: Overview of terrestrial Antarctic habitats and Mars analogs. *Icarus*, 144: 486–503
- Xiao L, Wang J, Dang Y, Cheng Z, Huang T, Zhao J, Xu Y, Huang J, Xiao Z, Komatsu G. 2017. A new terrestrial analogue site for Mars research: The Qaidam Basin, Tibetan Plateau (NW China). *Earth-Sci Rev*, 164: 84–101
- Xu H, Liu Q, Zhu D, Peng W, Meng Q, Wang J, Shi J, Jin Z. 2022. Molecular evidence reveals the presence of hydrothermal effect on ultra-deep-preserved organic compounds. *Chem Geol*, 608: 121045
- Yan Y, Yang H. 2024. Interactions of clay minerals with biomolecules and protocells complex structures in the origin of life: A review. *Adv Funct Mater*, 34: 2406210
- Yen A S, Ming D W, Vaniman D T, Gellert R, Blake D F, Morris R V, Morrison S M, Bristow T F, Chipera S J, Edgett K S, Treiman A H, Clark B C, Downs R T, Farmer J D, Grotzinger J P, Rampe E B, Schmidt M E, Sutter B, Thompson L M. 2017. Multiple stages of aqueous alteration along fractures in mudstone and sandstone strata in Gale Crater, Mars. *Earth Planet Sci Lett*, 471: 186–198
- Yuan J, Huo C, Cai K. 1983. The high mountain-deep basin saline environment—A new genetic model of salt deposits. *Geol Rev*, 29: 159–165
- Zhao J, Xiao Z, Huang J, Head J W, Wang J, Shi Y, Wu B, Wang L. 2021. Geological characteristics and targets of high scientific interest in the Zhurong landing region on Mars. *Geophys Res Lett*, 48: e2021GL094903
- Zhao Y Y S, Yu J, Wei G, Pan L, Liu X, Lin Y, Liu Y, Sun C, Wang X, Wang J, Xu W, Rao Y, Xu W, Sun T, Chen F, Zhang B, Lin H, Zhang Z, Hu S, Li X Y, Yu X W, Qu S Y, Zhou D S, Wu X, Zeng X, Li X, Tang H, Liu J. 2023. *In situ* analysis of surface composition and meteorology at the Zhurong landing site on Mars. *Natl Sci Rev*, 10: nwad056
- Zheng M P, Zhang Y, Liu X, Qi W, Kong F, Nie Z, Pu L, Hou X, Wang H, Zhang Z, Kong W, Lin Y. 2016. Progress and prospects of salt lake research in China. *Acta Geol Sin-Engl Ed*, 90: 1195–1235
- Zhou D S, Yu X W, Chang R, Zhao Y Y S, Li X, Liu J, Lin H, Qi C. 2022. Effects of formation pathways and bromide incorporation on jarosite dissolution rates: Implications for Mars. *J Geophys Res-Planet*, 127: e2022JE007202
- Zolotov M Y, Shock E L. 2005. Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars. *Geophys Res Lett*, 32: 2005GL024253
- Zimbelman D R, Rye R O, Breit G N. 2005. Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes. *Chem Geol*, 215: 37–60
- Ziolkowski L A, Mykityczuk N C S, Omelon C R, Johnson H, Whyte L G, Slater G F. 2013. Arctic gypsum endoliths: A biogeochemical characterization of a viable and active microbial community. *Biogeosciences*, 10: 7661–7675

(编委: 沈冰)