

内蒙古温都尔庙蛇纹石化橄榄岩 气体组成及成因探讨

张明峰¹, 卓胜广², 妥进才¹, 吴陈君¹, 孙丽娜^{1,3},
刘艳¹, 李中平¹, 李立武¹, 迟洪兴², 王先彬¹

1. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 兰州 730000;
2. 东北大学秦皇岛分校, 河北 秦皇岛 066004; 3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 橄榄岩的蛇纹石化过程可驱动热液系统并产生 CH_4 和氢气, 并为生物体提供能量和电子来源的分子氢。对蛇纹石化气体的研究, 可为非生物成因 CH_4 的形成提供证据, 也具备有利的有机化合物合成条件, 进而探索地球生命起源。本文采用分步加热质谱法测定了内蒙古温都尔庙地区蛇纹石化橄榄岩(大理岩)气体化学组成和碳同位素组成, 结果表明, CO_2 占有极高的比例, N_2 和 H_2 的含量较高, CH_4 和 C_2H_6 在 400~600℃ 温度段释出含量较高。 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -18.6‰~2.6‰, CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -8.1‰~-51.8‰, CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 和 C_4H_{10} 的碳同位组成随着碳数增加具有正序分布, 完全反序和局部反序的分布特征, 显示气体来源具有多样性, 具有非生物成因气和生物成因气(热成因或细菌)的来源。

关键词: 蛇纹石化橄榄岩; 蛇纹石化气体; 碳同位素; 温都尔庙; 内蒙古

中图分类号: P 文章编号: 1007-2802(2016)02-0255-09 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2016.02.010

The Gas Composition and Genesis of the Serpentinized Peridotite in the Wenduermiao Area, Inner Mongolia, China

ZHANG Ming-feng¹, ZHUO Shen-guang², TUO Jin-cai¹, WU Chen-jun¹, SUN Li-na^{1,3},
LIU Yan¹, LI Zhong-ping¹, LI Li-wu¹, CHI Hong-xing², WANG Xian-bin¹

1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/ Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. The School of Resource and Material, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Serpentinization process may be the driving force of the hydrothermal system and can produce methane and hydrogen, the molecular hydrogen which can provide energy and electrons for microbial communities. Study of the serpentinization gas not only provides evidences of abiotic methane formation, but also provides favorable conditions for synthesizing organic compound. In addition, the study of the serpentinized ultrabasic rocks is helpful for systematically explore the origins of life on earth. Chemical compositions and carbon isotopes of the gas released from the serpentinized peridotite (marble) in the Wenduermiao area in Inner Mongolia have been determined in this paper by using stepwise heating mass spectrometer. Results show that CO_2 is the dominant component with relatively high contents of N_2 and H_2 in the gas released from the serpentinized peridotite in the Wenduermiao area. In addition, CH_4 and C_2H_6 contents are relatively high in the gas released from the serpentinized peridotite at temperatures varying from 400℃ to 600℃. $\delta^{13}\text{C}$ values of CO_2 and CH_4 vary from -18.6‰ to 2.6‰ and from -8.1‰ to -51.8‰, respectively. With the increase of the number of carbon in various gases, the distribution pattern of carbon isotopic compositions of CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , and C_4H_{10} are varied from the positive sequence distribution, the completely inverted sequence distribution, to the partially inverted sequence distribu-

收稿日期: 2015-12-07 收到, 2016-01-04 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41103022, 41272146, 41272146); 中国科学院先导科技专项 (XDB01030403)

第一作者简介: 张明峰 (1979-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 油气地质与地球化学. E-mail: zhangmingfeng_9@hotmail.com

新鲜的样品去除表层部分后,把样品破碎至 40~60 目,在 100℃ 条件下烘干,去除表面吸附的有机质。流体化学组成分析采用改进的在线真空分布加热质谱法完成。该方法避免了样品释放出流体组分间相互反应对测试数据的影响(Zhang *et al.*, 2004, 2007),通过控制加热温度有效地分离矿物中不同赋存状态的流体挥发分,并对含 C、H、O、S 和 N 的挥发分进行精确测定(Javoy and Pineau, 1991; Zhang *et al.*, 2009)。分步加热装置由石英样品管和液氮冷阱组成。样品在 100℃ 加热高真空去气 2 h,确认没有气体排出后从 200℃ 开始升温,以 200℃ 为升温段,每个温度点恒温 1 h,最高加热温度为 1000℃。样品加热过程中采用液氮冷阱冷冻分离样品释出的低冰点流体挥发分,如 CO₂ 和 H₂O 等,有效地阻止了释出流体挥发分间高温反应形成新的流体挥发分相(Zhang *et al.*, 2007, 2009)。释出流体组成在线导入 MAT271 型质谱计测定流体化学组成,流体组分提取装置和详细的实验步骤见 Zhang 等(2004, 2007)描述。CO₂ 和 H₂ 等主要挥发分测量的相对误差小于 1%,H₂O 的测量误差小于 5%。

碳同位素以 CO₂ 和 CH₄、C₂H₆、C₃H₈ 和 C₄H₁₀ 含碳流体挥发分为测试对象,采用分步加热-GC-C-稳定同位素质谱计系统测定,分步加热装置由石英样品管和分子筛吸附阱组成。分子筛预先在 400℃ 加热、氦载气驱赶净化。样品从 200℃ 开始升温至 1000℃,以 200℃ 为升温段,每个温度点恒温 1 h。样品在每一温度段释出的含碳流体挥发分用氦载气驱赶、液氮冷冻分子筛阱吸附收集,每一温度点恒温 1 h 后采用加热分子筛(~96℃)解吸组分,再用氦载气载入在线 GC-C-MS 系统,通过 4 m 长的 GDX-05 不锈钢色谱柱分离 CO₂、CH₄、C₂H₆、C₃H₈ 和 C₄H₁₀ 组分,He 载气流速 5 ml/min,填充柱升温范围为 -20~95℃,升温速率 3℃/min。

分离组分经燃烧系统转化为 CO₂,进入 Deltaplus XP 稳定同位素质谱计测量碳同位素组成(Zhang *et al.*, 2007)。 $\delta^{13}\text{C}$ 值采用 PDB 标准,系统误差小于 1.6‰。

3 结果

3.1 气体的化学组成

温都尔庙蛇绿岩带不同样品分步加热过程中流体挥发分在 200~400℃、400~800℃ 和 800~1000℃ 阶段性释出,不同温度流体挥发分的释出特征、化学组成和含量有所不同(表 1,图 2)。

温都尔庙蛇绿岩带不同样品气体含量较高,不

同样品在各温度平均含量在 2914.76 mm³/g(STP: 标准温度和大气压,下同),其中,乌素图的蛇纹石化大理岩释出气体含量最高,各温度点释出气体平均达到 6705.19 mm³/g,车根达来的橄榄岩释出气体含量最低,为 625.34 mm³/g,并且释出气体以 H₂ 含量最高,平均量为 743.17 mm³/g,其他样品的释出气体主要为 CO₂,占气体总量的 98.25%,其次是 N₂(0.81%)、H₂(0.34%)、O₂(0.19%) 和烷烃气(CH₄+C₂H₆)占到 0.16%,Ar 所占体积十分微量,CO 仅在个别样品部分温度点有检出。不同气体的释出温度也不同,CO₂ 主要释出温度是在 600~800℃,并且橄榄岩的释出量。

3.2 含碳气体碳同位素组成

温都尔庙蛇纹石化岩石样品分步加热释出含碳气体 CO₂ 和 CH₄、C₂H₆、C₃H₈ 和 C₄H₁₀ 的碳同位素组成见表 2。CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -18.6‰~2.6‰,在地幔、地壳和地幔范围之间(图 4a)。CH₄、C₂H₆、C₃H₈ 和 C₄H₁₀ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围分别为 -8.1‰~-51.8‰(图 4b),-13.3‰~-30.0‰,-18.4‰~-32.8‰和 -22.4‰~29.6‰。

不同加热温度含碳气体的碳同位素组成不同,200℃ 时 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -10.6‰~-14.5‰,均值为 -12.8‰,只有 1 个样品检出 C₂H₆ 的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 -27.4‰,C₃H₈ 的 $\delta^{13}\text{C}_3$ 为 -21.9‰~-32.8‰,均值 -27.5‰。

400~600℃ 时检测出较为完整的含碳气体的碳同位素,400℃ 时 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -11.6‰~-18.6‰,均值为 -15.5‰,CH₄ 的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -26.1‰~-40.6‰,均值为 -34.1‰,C₂H₆ 的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 -15.5‰~-30.0‰,均值为 -26.0‰,C₃H₈ 的 $\delta^{13}\text{C}_3$ 为 -24.8‰~-29.2‰,均值为 -26.5‰,C₄H₁₀ 的 $\delta^{13}\text{C}_4$ 为 -24.1‰~-27.9‰,均值为 -26.5‰。

600℃ 时 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -2.9‰~-12.3‰,均值为 -9.2‰,CH₄ 的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -8.1‰~-51.3‰,均值为 -30.1‰,C₂H₆ 的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 -17.7‰~-31.3‰,均值为 -25.6‰,C₃H₈ 的 $\delta^{13}\text{C}_3$ 为 -20.6‰~-28.0‰,均值为 -25.1‰,C₄H₁₀ 的 $\delta^{13}\text{C}_4$ 为 -22.4‰~-26.5‰,均值为 -24.2‰。

800℃ 时 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -12.1‰~2.6‰,均值为 -4.9‰,CH₄ 的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -24.3‰~-25.5‰,均值为 -24.9‰,C₂H₆ 的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 -16.4‰~-24.9‰,均值为 -19.8‰,C₃H₈ 的 $\delta^{13}\text{C}_3$ 为 -18.4‰~-24.8‰,均值为 -22.4‰,C₄H₁₀ 的 $\delta^{13}\text{C}_4$ 为 -24.9‰~-29.6‰,

表 1 内蒙古温都尔庙蛇纹石化橄榄岩不同温度释出气体组分的含量
Table 1 Concentrations of gases released at different temperatures from the serpentized
peridotite in the Wenduermiao area, Inner Mongolia (mm³/g)

样品号	t/℃	H ₂	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆
MT-02 蛇纹石化橄榄岩	200	—	28.45	3.55	0.30	22.32	—	—	—
	400	0.36	35.27	1.83	0.32	131.18	—	0.22	—
	600	0.23	2.25	0.66	0.05	464.86	—	0.05	0.05
	800	11.71	61.47	17.56	0.00	29172.67	—	—	2.93
	1000	0.31	16.43	4.69	0.23	760.01	—	0.16	—
MT-03 蛇纹石化橄榄岩	200	—	4.49	0.27	—	38.58	0.46	—	—
	400	—	3.17	0.34	—	86.62	—	0.41	5.62
	600	19.86	4.37	1.32	—	1290.91	—	5.43	1.85
	800	0.73	5.83	1.70	—	2416.78	—	0.49	0.73
	1000	0.08	0.24	0.07	—	29.65	—	—	—
MW-13 蛇纹石化大理岩	200	—	23.86	4.27	0.20	28.22	—	0.00	0.00
	400	34.62	34.19	3.14	0.19	135.10	—	1.60	44.59
	600	103.98	21.66	7.67	0.14	3181.38	—	11.00	5.33
	800	87.23	23.99	10.90	0.17	21660.98	—	6.54	4.36
	1000	3.23	27.46	8.08	0.25	8010.79	—	—	0.81
MC-20 橄榄岩	200	—	—	3.10	0.13	0.41	—	—	—
	400	5.49	—	0.94	0.14	0.43	—	0.18	4.95
	600	347.58	2.84	2.24	0.11	3.55	2.84	3.62	—
	800	854.86	6.63	3.27	0.18	1.59	6.63	0.71	—
	1000	1764.73	27.41	3.45	0.18	1.27	27.41	0.54	—
MC-21 蛇纹石化橄榄岩	200	0.71	13.13	1.69	0.12	2.94	—	—	—
	400	9.07	13.07	1.64	—	36.12	9.82	0.58	0.52
	600	7.39	13.60	4.59	0.17	803.42	9.09	3.23	1.19
	800	4.43	12.47	4.43	0.28	2670.60	—	0.28	0.55
	1000	5.23	18.06	9.75	0.22	44.61	1.04	—	—
MC-22 蛇纹石化橄榄岩	200	—	26.70	4.22	0.29	5.60	—	—	—
	400	17.98	43.24	2.25	0.39	30.94	13.37	3.22	—
	600	11.19	36.30	6.58	0.37	135.47	4.12	10.76	0.82
	800	6.25	18.74	7.03	—	7771.08	—	2.34	1.56
	1000	1.65	24.30	7.00	0.41	4083.59	—	—	0.41
MC-24 蛇纹石化橄榄岩	200	—	20.47	2.75	—	10.39	—	—	—
	400	8.32	19.10	2.34	—	61.44	—	0.67	5.56
	600	16.66	22.86	6.03	0.35	1717.12	—	5.14	4.25
	800	24.57	18.43	14.74	—	12209.35	—	1.23	3.69
	1000	29.53	64.72	14.75	0.55	225.57	2.29	1.26	—

注：—指未检测出。

均值为-27.3‰。

1000℃时CO₂的δ¹³C为-18.6‰~-0.7‰,均值为-8.6‰,1个样品检出CH₄、C₂H₆、C₃H₈的碳同位素,分别为-46.3‰、-13.3‰和-18.4‰,C₄H₁₀的δ¹³C为-23.6‰~-24.2‰,均值为-23.9‰。

从同位素来看,CO₂的δ¹³C在400℃之前相对较

轻,在800~1000℃时变重,蛇纹石化大理岩样品在800~1000℃温度释出的CO₂同位素达到正值。烷烃的碳同位素分布范围很宽,没有表现出玄武岩和火山岩流体中随温度升高含碳气体的δ¹³C逐渐变重的趋势(余明等,2014)。

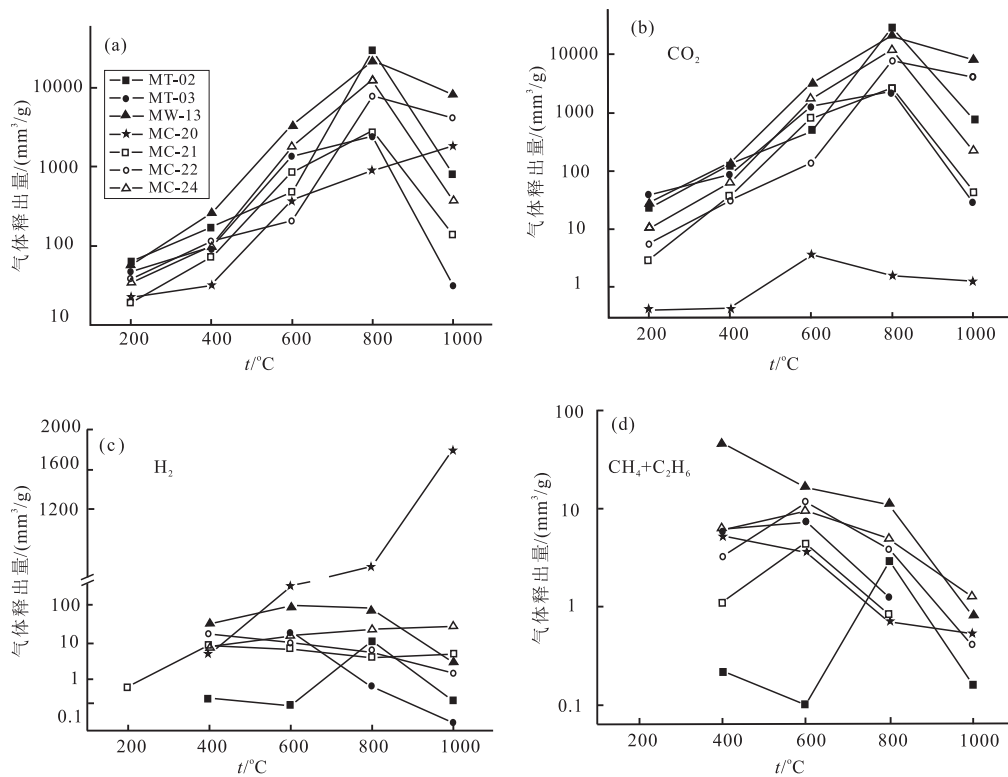


图2 温都尔庙蛇纹石化橄榄岩不同温度释出气体组分的含量

Fig.2 Contents of gases released at different temperatures from the serpentinized peridotite in the Wenduermiao area

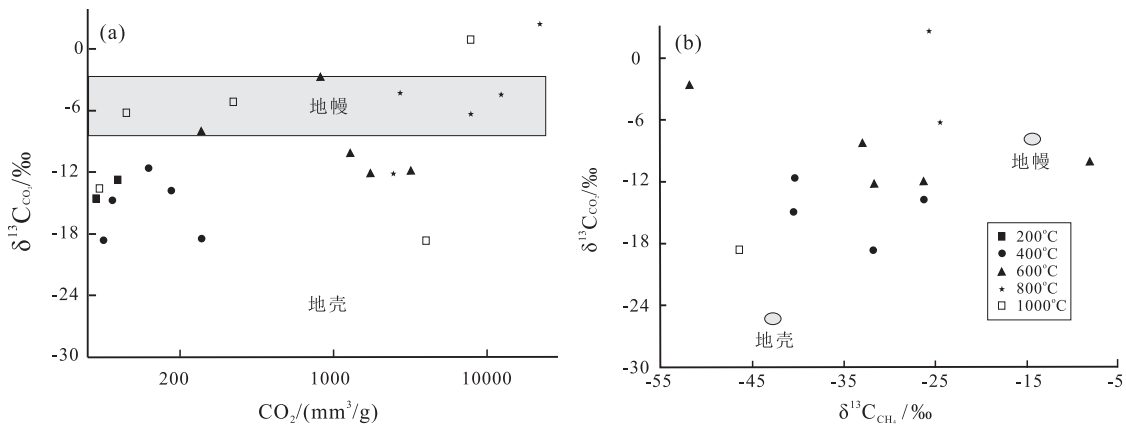


图3 温都尔庙蛇纹石化橄榄岩不同温度释出 CO₂ 的碳同位素与含量 (a) 和 CH₄ 碳同位素 (b) 相关图

Fig.3 Plots of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values vs. CO_2 contents (a) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ values (b) of the gases released at different temperatures from the serpentinized peridotite in the Wenduermiao area

4 讨论

4.1 蛇纹石化橄榄岩的气体化学组成特征

分步加热之前在 100°C 进行了 2 h 的高真空加热,除去样品表面吸附的大气来源挥发分。在高真空条件下确认没有气体排出时完全去除了矿物表面、裂隙中吸附的挥发分,样品加热过程中采用液氮冷阱阻止了样品释出挥发分在高温条件下相互反应,因此分步加热过程中样品释出的流体挥发分

主要来源于矿物结晶时捕获的岩浆挥发分,以及后期作用过程中捕获的后期流体挥发分,如后期交代作用流体或蚀变作用流体(汤庆艳等,2012),二者可能分别保存于矿物原始流体包裹体、矿物晶格缺陷与空隙和次生流体包裹体中。蛇纹石化超基性岩通常含有不同来源和成因特征的气体组分:①超基性岩所含的地幔原始气体组分;②蛇纹石化过程中外来流体带入被溶解的气体组分;③水—岩相互作用产生的气体组分。这些不同来源的气体,将赋

表 2 温都尔庙蛇纹石化橄榄岩不同温度
释出气体组分的碳同位素组成

Table 2 Carbon isotopes of carboniferous gases released
at different temperatures from the serpentinized peridotite
in the Wenduermiao area (%)

样品号	t/℃	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$
MT-03 蛇纹石化 橄榄岩	200	—	—	-21.9	—	-12.9
	400	-26.1	-15.5	-25.8	—	-13.8
	600	-8.1	-17.7	-26.2	—	-10.3
	800	—	-16.4	—	—	-12.1
	1000	—	—	—	—	-13.6
MW-13 蛇纹岩化 大理岩	200	—	—	-27.7	—	-14.5
	400	-31.8	-26.8	-26.1	-24.1	-18.6
	600	-26.2	-24.3	-20.6	-22.4	-12.1
	800	-25.5	-24.9	-18.4	-24.9	2.6
	1000	—	—	—	-23.6	0.7
MC-21 蛇纹石化 橄榄岩	200	—	—	—	—	-11.7
	400	-40.6	-29.4	-24.8	—	-14.9
	600	-51.8	-31.3	-28.0	-25.0	-2.9
	800	—	—	—	—	-4.3
	1000	—	—	—	—	-6.4
MC-22 蛇纹石化 橄榄岩	200	—	-27.4	-32.8	—	-10.6
	400	-31.6	-30.0	-26.7	-27.9	-18.6
	600	-32.9	-24.8	-24.8	-26.5	-8.4
	800	-24.3	-18.2	-24.8	—	-6.3
	1000	-46.3	—	—	-24.2	-18.6
MC-24 蛇纹石化 橄榄岩	200	—	—	—	—	-14.5
	400	-40.4	-28.3	-29.2	-27.5	-11.6
	600	-31.6	-28.9	-26.1	-22.9	-12.3
	800	—	—	-23.9	-29.6	-4.6
	1000	—	-13.3	-18.4	-23.8	-5.2

注：—指未检测出。

存于样品不同的内部空间,其热释放温度各异。同时,样品在加热过程中亦会由于矿物分解而释放气体。

200℃时 N₂ 为主要组分,含量为 19.52 mm³/g,其次为 CO₂(6.31 mm³/g)和 O₂(2.89 mm³/g),未检测出烷烃气。400~600℃释出的流体组分主要来自演化过程中的流体挥发分,400℃时 CO₂ 含量只有 80.23 mm³/g、N₂ 为 24.67 mm³/g、H₂ 为 14.07 mm³/g 和 C₂H₆ 为 14.07 mm³/g,600℃时 CO₂ 含量明显减少(1265.53 mm³/g)、H₂ 为 26.55 mm³/g、N₂ 为 16.84 mm³/g 和 CH₄ 为 5.94 mm³/g;在 400~600℃时 CH₄ 和 C₂H₆ 含量达到最高。

800℃释出的流体组分主要来自原始流体包裹体

的爆裂释气,CO₂(12650.24 mm³/g)、N₂(23.49 mm³/g)、O₂(22.49 mm³/g)和 H₂(9.39 mm³/g),在 800~1000℃时 CO₂ 含量如此之高,主要是矿物分解所致。1000℃释出的流体组分主要来源于矿物晶格缺陷和空隙中的流体,以及部分纳米级流体包裹体(Zhang *et al.*, 2010),蛇纹石化橄榄岩(大理岩)样品气体主要为 CO₂(2192.37 mm³/g)、N₂(25.20 mm³/g)、O₂(7.39 mm³/g)和 H₂(6.67 mm³/g)。

在 400℃以上温度都是 CO₂ 含量远高于其他组分,也说明蛇纹石化过程中橄榄石发生碳酸盐化而形成碳酸盐矿物,研究者测定了蛇纹石化速率对溶解 CO₂ 的影响(包括水热实验)。表明 Fe²⁺将更迅速地进入到碳酸盐中,而不是被氧化形成磁铁矿。这意味着氢和 CH₄ 产生速率低于纯水流体中的产生速率,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(Jones *et al.*, 2010)。

富含橄榄岩的深海热液系统(Charlou *et al.*, 1998; Douville *et al.*, 2002; Schmidt *et al.*, 2007)和富含蛇绿岩的渗漏区气体(Hosgörmez, 2007; Etiope *et al.*, 2011)的气体化学组成研究表明,CH₄ 和 H₂ 的浓度很高,其体积分数分别可达 20%~80%和 10%~20%,CH₄/C₂H₆ 值非常高,都大于 100,最高可达 2000,绝大部分为 300~1000,并且认为蛇纹石化作用是非生物成因 CH₄ 一种重要机制(Hosgormez *et al.*, 2008; Proskurowski *et al.*, 2008; Taran *et al.*, 2010; Etiope *et al.*, 2011)。

温都尔庙蛇纹石化橄榄岩释出 CO₂ 和 H₂ 随着温度升高,至 800℃达到最大值,到 1000℃时含量降低,H₂ 体积含量仅有个别温度点达到 10%;N₂ 和 O₂ 在各温度点的变换较小,CH₄ 和 C₂H₆ 在 400~800℃释出,二者之间的比值大部分都小于 1,也许是由于 CH₄ 易扩散丢失所至,可能反映了热成因烷烃的组成特征。

4.2 蛇纹石化橄榄岩中 CO₂ 和烷烃的碳同位素组成特征

温都尔庙蛇纹石化橄榄岩分步加热释出含碳气体的碳同位素表明,气体可能来源于地幔,也有地幔和地壳组分的混合(图 3,图 4)。蛇纹石化作用产生气体的 CO₂ 和 CH₄ 碳同位素δ¹³C值分布显示明显的 3 种类型的分区性(图 4),并不是完全的幔源非生物成因气体的来源,一类是 CO₂ 的 δ¹³C > -8‰,显示幔源 CO₂ 特征,CH₄ 的 δ¹³C₁ 为 -51.8‰~-24.3‰;第二类是 CO₂ 的 δ¹³C < -7‰,显示有机成因 CO₂ 特征;CH₄ 的 δ¹³C₁ 为 -46.3‰~-31.6‰;第

三类是 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C} < -7\text{‰}$, 显示有机成因 CO_2 特征; CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}_1 > -30.0\text{‰}$, 推测蛇纹石化气体的来源并非单一的成因。

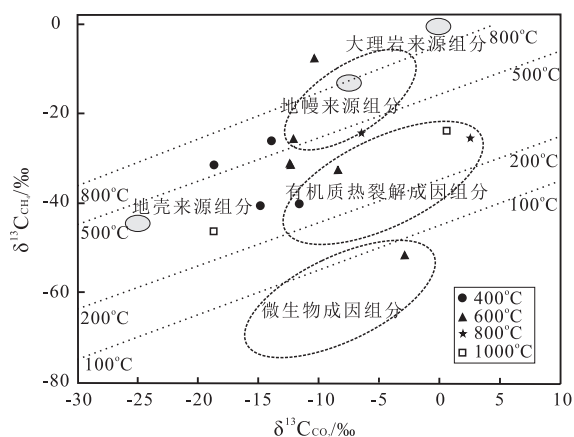


图4 温都尔庙蛇纹石化橄榄岩不同温度下释出的 CO_2 和 CH_4 的碳同位素组成(据 Ueno *et al.*, 2006 修改)

Fig.4 Plots showing $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ values for the gases released at different temperatures from the serpentinized peridotite in the Wenduermiao area(after Ueno *et al.*, 2006)

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。样品分步加热释出烷烃气的碳同位素在不同温度下显示出不同的烷烃(C_1 到 C_4)同位素分布(图5), MC-24(600°C) CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -31.6‰ , 400~600°C 时 MC-21 CH_4 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在 -51.8‰ ~ -40.6‰ , 并且烷烃分布模式都具有正序分布特征: $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$; 有机成因原生的未受次生改造的烷烃气,碳同位素值小于 -30‰ , 随烷烃气分子碳数顺序递增表现为正碳同位素系列,即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ (Ni *et al.*, 2011), MC-21(400~600°C)和 MC-24(600°C)释出气体的烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值正序分布特征,揭示了它们的生物成因特征。而非生物成因气 CH_4 碳同位素值大于 -30‰ , 具有负碳同位素系列,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)。MT-03(600°C) CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -8.1‰ , 随碳数增加显示反序分布特征($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$), 这与 Lost City 热液流体中烷烃的碳同位素值随着碳数增加是越来越轻($\delta^{13}\text{C}$ 在 -9‰ ~ -16‰), 具完全反序分布特征(Proskurowski *et al.*, 2008)一致, 显示了非生物成因特征。不同成因烷烃气碳同位素系列分布的差异,是由碳同位素系列的分馏模式相反的同位素动力效应所致。岩浆岩、大洋中脊和宇宙陨石中的烷烃气是通过 C-C

键的形成而产生的连续多聚物的产物, ^{12}C - ^{12}C 比 ^{12}C - ^{13}C 键弱, 优先断裂, $^{12}\text{CH}_4$ 比 $^{13}\text{CH}_4$ 更加快速形成烷链, 即在聚合反应过程中, ^{12}C 将优先进入聚合形成的长链中, 从而使形成烷烃气的碳同位素随着碳数的增加而更加贫 ^{13}C ; 在沉积岩中则相反, 烷烃气是由于酪根的降解产生的, 如 C—C 键的断裂, ^{12}C — ^{12}C 比 ^{12}C — ^{13}C 键弱, 所以优先断裂, 导致有机热成因烷烃气的碳同位素随着分子中碳数的增加而更加富集 ^{13}C (戴金星, 2011)。

当烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值不按分子碳数顺序递增或递减, 即排列出现混乱时, 称为碳同位素倒转, 如 MC-22(400°C) 烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显示了: $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$, 600°C 时 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$ 的分布特征, 其 $\delta^{13}\text{C}_2$ 和 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值介于 -24.8‰ ~ -30.0‰ , 明显轻于其他非生物成因气, 并不适合费托合成模型的烷烃分配; 其 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -31.6‰ ~ -32.9‰ , 都轻于 -30‰ , $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2 < 0$, 反映气体为生物成因烷烃气。这与热成因烷烃气中 $\delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$ 倒转是普遍的, 同时 $\delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 并不是很少见(戴金星等, 2014)的特征是一致的。

温都尔庙蛇绿岩带蛇纹石化橄榄岩(大理岩)分步加热释出气体的生物成因气。或许有以下来源: 缓慢扩张洋中脊, 低岩浆供应区, 海水沿深穿透断层系统迁移, 将有利于深部地壳和上地幔发生蛇纹石化水合作用, 导致有意义地生成 CH_4 和 H_2 , 为微生物活动提供重要的能源(Delacour *et al.*, 2008)。蛇纹石化期间产生的分子氢和 CH_4 , 可以被多种类型微生物群落用作代谢能量, 丰富的化学能源提供有利的有机化合物合成条件(Mccollom, 2013)。再者, 富含橄榄石和辉石矿物的岩石, 在低温($<150^\circ\text{C}$)、极高的 pH 值(>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, 同时释放分子氢(H_2)。并进而在还原条件下, H_2 和 CO_2 通过费-托聚合反应(FTT)生成烷烃与其他有机化合物(Proskurowski *et al.*, 2008; McCollom, 2013)。当然, 也有海洋有机质热降解和微生物活动残留的有机化合物。

5 结论

(1) 温都尔庙地区蛇纹石化橄榄岩(大理岩)气体挥发分组成中 CO_2 在 200°C 以上释出气体中占有极高的比例, H_2 随着温度升高的含量逐渐增加, 至 1000°C 时含量降低, CH_4 和 C_2H_6 在 400~600°C 释出

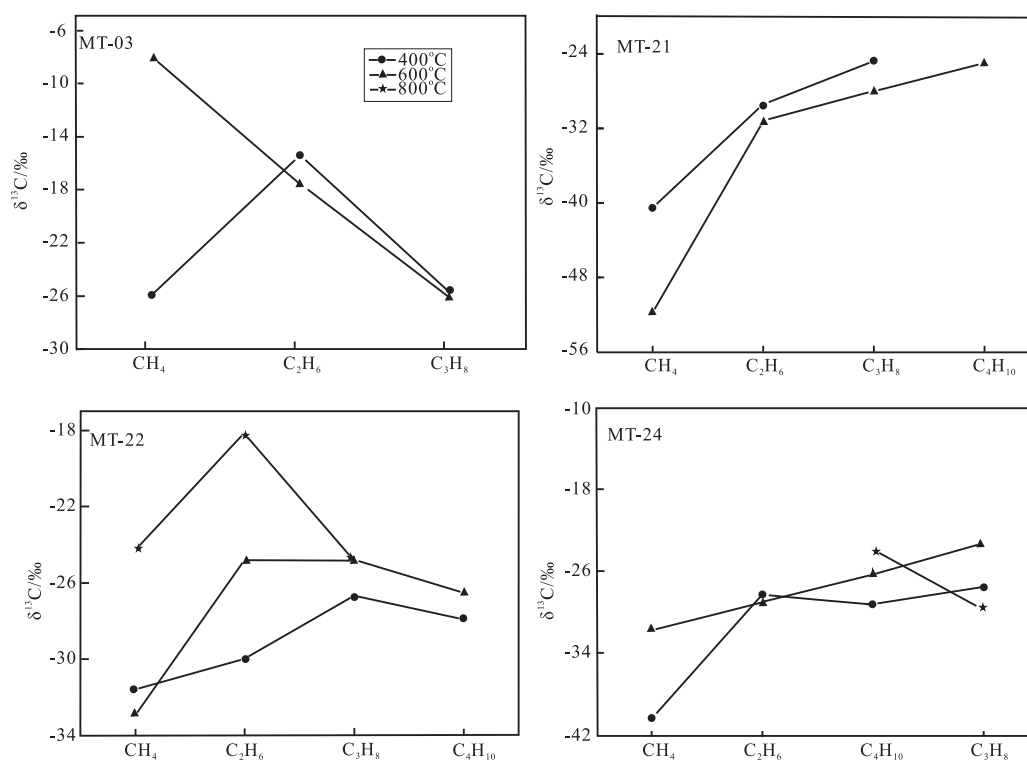


图5 温都尔庙蛇纹石化橄榄岩不同温度释出正构烷烃(C_1 - C_4)碳同位素组成

Fig.5 Plot of $\delta^{13}\text{C}$ values of C_1 - C_4 alkanes released at different temperatures from the serpentinized peridotite in the Wenduermiao area

含量较高,其气体化学组成反映了热成因烷烃的组成特征。

(2)温都尔庙地区蛇纹石化橄榄岩(大理岩)含碳气体 CO_2 和 CH_4 的碳同位素组成变化很大,其 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-18.6\text{‰} \sim -2.6\text{‰}$, 正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 $-8.1\text{‰} \sim -51.8\text{‰}$; 碳同位组成随碳数的增加呈正序分布、完全反序和局部反序,显示气体既有非生物成因气,也有生物成因气(热成因或细菌)来源。

参考文献 (References):

- Amend J P, McCollom T M, Hentscher M, Bach W. 2011. Catabolic and anabolic energy for chemolithoautotrophs in deep-sea hydrothermal systems hosted in different rock types. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(19): 5736-5748
- Berndt M E, Allen D E, Seyfried Jr W E. 1996. Reduction of CO_2 during serpentinization of olivine at 300°C and 500 Bar. *Geology*, 24(4): 351-354
- Charlou J L, Fouquet Y, Bougault H, Donval J P, Etoubleau J, Baptiste P J, Dapoigny A, Appriou P, Rona P A. 1998. Intense CH_4 plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15° 20' N Fracture Zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(13): 2323-2333
- Delacour A, Früh-Green G L, Bernasconi S M, Schaeffer P, Kelley D S. 2008. Carbon geochemistry of serpentinites in the Lost City Hydro-

thermal System (30°N, MAR). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(15): 3681-3702

- Douville E, Charlou J L, Oelkers E H, Bienvenu P, Colon C F J, Donval J P, Fouquet Y, Prieur D, Appriou P. 2002. The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): The influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 184(1-2): 37-48
- Etioppe 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 and Planetary Science Letters*, 310(1-2): 96-104
- Hosgörmöz H, Etioppe 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(4): 263-273
- Hosgörmöz H. 2007. Origin of the natural gas seep of Çirali (Chimera), Turkey: Site of the first olympic fire. *Journal of Asian Earth Sciences*, 30(1): 131-141
- Javoy M, Pineau F. 1991. The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14°N: Chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth and Planetary Science Letters*, 107(3-4): 598-611
- Jones L C, Rosenbauer R, Goldsmith J I, Oze C. 2010. Carbonate control of H_2 and CH_4 production in serpentinization systems at elevated P-Ts. *Geophysical Research Letters*, 37(14): L14306
- Kelley D S, Karson J A, Blackman D K, Früh-Green G L, Butterfield D

- A, Lilley M D, Olson E J, Schrenk M O, Roe K K, Lebon G T, Rivizzigno P. 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature*, 412(6843): 145-149
- Kelley D S, Karson J A, Früh-Green G L, Yoerger D R, Shank T M, Butterfield D A, Hayes J M, Schrenk M O, Olson E J, Proskurowski G, Jakuba M, Bradley A, Larson B, Ludwig K, Glickson D, Buckman K, Bradley A S, Brazelton W J, Roe K, Elend M J, Delacour A, Bernasconi A M, Lilley M D, Baross J A, Summons R E, Sylva S P. 2005. A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City hydrothermal field. *Science*, 307(5714): 1428-1434
- Lang S Q, Butterfield D A, Schulte M, Kelley D S, Lilley M D. 2010. Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3): 941-952
- McCormell T M, Seewald J S. 2001. A Reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3769-3778
- McCormell T M. 2013. Laboratory simulations of abiogenic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 467-494
- Ni Y Y, Ma Q S, Ellis G F, Dai J X, Katz B, Zhang S C, Tang Y C. 2011. Fundamental studies on kinetic Isotope effect (KIE) of hydrogen isotope fractionation in natural gas systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10): 2696-2707
- Normand C, Williams-Jones A E. 2010. Origin of low molecular weight hydrocarbon gases during serpentinization: Insights from fluid inclusions in rodingites. In: *GeoCanada-Working with the Earth*. CSEG, 1-4
- Proskurowski G, Lilley M D, Seewald J S, Früh-Green G L, Olson E J, Lupton J E, Sylva S P, Kelley D S. 2008. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science*, 319(5863): 604-607
- Schmidt K, Koschinsky A, Garbe-Schönberg D, Carvalho L M, Seifert R. 2007. Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. *Chemical Geology*, 242(1-2): 1-21
- Taran Y A, Kliger G A, Cienfuegos E, Shuykin A N. 2010. Carbon and hydrogen isotopic compositions of products of open-system catalytic hydrogenation of CO₂: Implications for abiogenic hydrocarbons in Earth's Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(21): 6112-6125
- Ueno Y, Yamada K, Yoshida N, Maruyama S, Isozaki Y. 2006. Evidence from fluid inclusions for microbial methanogenesis in the early Archaean era. *Nature*, 440(7083): 516-519
- Wang X B, Ouyang Z Y, Zhuo S G, Zhang M F, Zheng G D, Wang Y L. 2014. Serpentinization, abiogenic organic compounds, and deep life. *Science China Earth Sciences*, 57(5): 878-887
- Zhang M J, Wang X B, Liu G, Zhang T W, Bo W R. 2004. The compositions of upper mantle fluids beneath Eastern China: Implications for mantle evolution. *Acta Geologica Sinica*, 78(1): 125-130
- Zhang M J, Hu P Q, Niu Y L, Su S G. 2007. Chemical and stable isotopic constraints on the nature and origin of volatiles in the sub-continental lithospheric mantle beneath eastern China. *Lithos*, 96(1-2): 55-66
- Zhang M J, Niu Y L, Hu P Q. 2009. Volatiles in the mantle lithosphere. In: Anderson J E, Coates R W, eds. *The lithosphere: Geochemistry, geology and geophysics*. New York: Nova Science, 171-212
- Zhang M J, Shen H F, Tang Q Y, Hu P Q, Fu P E. 2010. Volatile composition and carbon isotope constraints on ore genesis of the Jinchuan Cu-Ni deposit, western China. In: *Proceedings of the 11th international platinum symposium*. Ontario, Canada: Ontario Geological Survey
- 白文吉, 杨经绥, 胡旭峰, 周美付. 1995. 内蒙古贺根山蛇绿岩岩石成因和地壳增生的地球化学制约. *岩石学报*, 11(S): 112-124
- 戴金星. 2011. 天然气中烷烃气碳同位素研究的意义. *天然气工业*, 31(12): 1-6
- 戴金星, 倪悦燕, 胡国艺, 黄士鹏, 廖凤蓉, 于聪, 龚德瑜, 吴伟. 2014. 中国致密砂岩大气田的稳定碳氢同位素组成特征. *中国科学(地球科学)*, 44(4): 563-578
- 贺宏云, 宝音乌力吉, 杨建军. 2011. 内蒙古贺根山蛇绿岩地球化学特征及其成因. *西部资源*, (3): 93-96
- 梁日暄. 1994. 内蒙古中段蛇绿岩特征及地质意义. *中国区域地质*, (1): 37-45
- 内蒙古自治区地质矿产局. 1991. 内蒙古自治区区域地质志. 北京: 地质出版社, 556-621
- 彭立红. 1984. 内蒙温都尔庙群南带蛇绿岩套的地质时代及其大地构造意义. *科学通报*, 29(2): 104-107
- 宋泰忠, 王瑾, 林海, 杨贤法, 张林, 安守文. 2008. 内蒙古北山地区小黄山蛇绿岩地质特征. *西北地质*, 41(3): 55-63
- 汤庆艳, 张铭杰, 李晓亚, 李立武, 何佩佩, 林瑶. 2012. 西秦岭新生代高钾质玄武岩流体组成及其地幔动力学意义. *岩石学报*, 28(4): 1251-1260
- 王先彬, 郭占谦, 妥进才, 郭洪岩, 李振西, 卓胜广, 蒋鸿亮, 曾龙伟, 张铭杰, 王连生, 柳春雪, 闫宏, 李立武, 周晓峰, 王永莉, 杨辉, 王广. 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(5): 602-614
- 余明, 汤庆艳, 张铭杰, 何佩佩, 尚慧, 李立武. 2014. 腾冲新生代火山作用流体组成及其来源-火山岩流体化学组成和碳同位素制约. *岩石学报*, 30(12): 3635-3644
- 张旗, 周国庆. 2001. 中国蛇绿岩. 北京: 科学出版社, 1-182

(本文责任编辑: 龚超颖)