

文章编号 1001-8166(2007)01-0041-08

热液条件下 CO_2 和 H_2 反应产烃研究进展*

季福武^{1,2} 周怀阳^{1*} 杨群慧¹

(1.中国科学院广州地球化学研究所,广东 广州 510640 2.中国科学院研究生院,北京 100049)

摘 要 热液条件下 CO_2 和 H_2 形成烷烃的反应,提供了自然条件下 CO_2 转化为有机质的一条非生物途径。研究这一过程,对于油气费托非生物成因研究和海底热液生命起源的讨论具有重要意义。已有研究表明,热力学有利的温度、压强条件和合适的催化剂,是热液条件下 CO_2 和 H_2 发生反应形成烷烃的必需条件。在热力学有利的条件下,铬铁矿能够催化反应形成 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 ,但还不清楚是否存在能够促使反应产生 C_4H_{10} 等长链烷烃的天然矿物催化剂。含一种或多种过渡金属元素的磁铁矿,可能是值得考察的对象。另外,研究热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃的过程和机理,建立反应所形成烷烃的 C、H 同位素综合判识指标,是今后值得探索的研究课题。

关 键 词 热液条件; 烃; 非生物

中图分类号: P513 文献标识码: A

1 引 言

CO_2 通过植物光合作用转化为有机质,再经过热解或微生物降解转化产生烃,是自然界形成烃的一般过程。1923 年 Fischer 和 Tropsch 发现,在过渡金属的催化作用下,合成气($\text{CO} + \text{H}_2$) 可以发生反应产生液态烃^[1,2]。在过渡金属的催化作用下,气相 CO_2 与 H_2 也能够发生反应产生烃^[3-7]。

地质环境中,含低价 Fe 的岩石在蚀变过程可产生 H_2 ^[8-10],海水、碳酸盐以及岩浆脱气作用均可提供 CO_2 ^[11-13],因此也有可能发生反应形成烃^[14]。希腊 Milos 岛热液气体中的 CH_4 ^[15],大西洋中脊热液中的 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 ^[16-19] 甚至 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{29}$ 的链烷烃^[20] 均被认为是由热液中的 CO_2 与 H_2 反应产生的。由于地质热液环境中 CO_2 与 H_2 反应的条件不同于气相条件,并且其反应的催化剂只能由天然矿物提供,因此,在热液条件下,热液中溶解态的

CO_2 和 H_2 (下文中除特别说明, CO_2 和 H_2 均指的是溶液中溶解态的) 能否发生反应产生烃? 产生烃的种类和必需的条件是什么? 反应的机理是什么? 如何识别由反应产生的烃? 这些问题都需要深入研究加以认识;弄清这些问题,不仅可为正确认识地质环境中非生物成因的烃提供资料,还将有助于客观评估地质环境中非生物成因烃的潜在资源价值^[21-23], 深入理解海底热液系统生命起源学说的讨论^[24-29]。

针对热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃这一问题,国外学者已于 20 世纪 90 年代开始研究,而相关报道国内很少见。本文对热液条件下 CO_2 和 H_2 反应产烃的研究进展进行了回顾,综合评述了热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃的依据、天然矿物的催化作用、反应机理和烃类产物识别指标等方面的研究成果;并指出,查明具有长链催化作用的天然矿物催化剂,建立烷烃产物的 C、H 同位素综合判识指标,是值得研究并有望突破的研究课题。

* 收稿日期: 2006-06-29 修回日期: 2006-11-20.

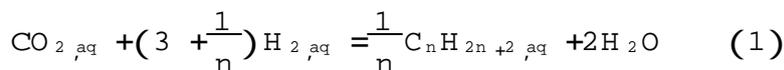
* 基金项目: 国家自然科学基金重点项目“胡安·德富卡洋脊 Endeavour 段热液生态环境变化与地球化学制约机理研究”(编号: 40532011);面上项目“热液微生物与金属硫化物相互作用的模拟实验研究”(编号: 40473032)和“东北热带太平洋近表层沉积物生物扰动作用研究”(编号: 40406010) 联合资助。

作者简介: 季福武(1979-) 男,江苏盱眙人,博士研究生,主要从事地球化学方面的研究. E-mail: jifuwu@gig.ac.cn.

* 通讯作者: 周怀阳(1961-) 男,江苏常熟人,研究员,主要从事海洋学、地球化学等方面的研究. E-mail: zhouhy@gig.ac.cn.

2 热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃的依据

热液条件下,在一定的温度范围内, CO_2 和 H_2 反应生成烃等有机物是可行的^[30,31]并且 H_2 的活度越高,对烷烃的形成越有利^[30]。热液条件下, CO_2 ($\text{CO}_{2,\text{aq}}$,下标“aq”表示溶解态)和 H_2 ($\text{H}_{2,\text{aq}}$)反应形成碳数为 n 的烷烃的方程式可表示如下:



我们利用 Helgeson 等^[32,33]、Shock 等^[34]、Johnson 等^[35]提供的公式和数据,以及 Shock 等^[34,36]提供的 $\text{CO}_{2,\text{aq}}$ 、 $\text{H}_{2,\text{aq}}$ 和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷烃的基本热力学数据,运用 SUPCRT92 软件包^[37]对式(1)在不同温度和压强条件下生成 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷

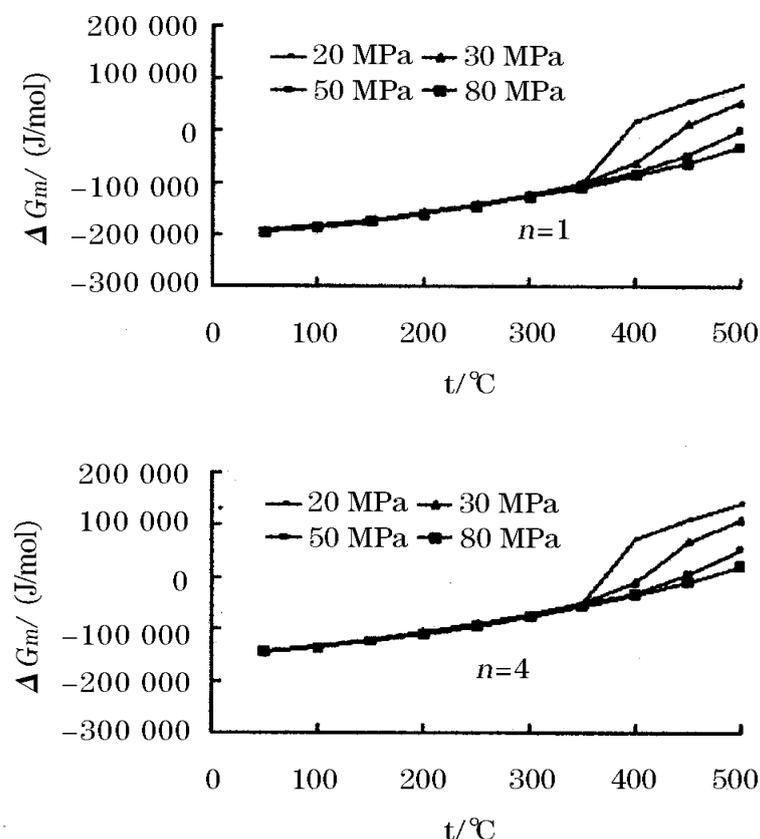


图 1 反应(1)的 G_m 随温度的变化

Fig.1 G_m of reaction (1) at different temperatures

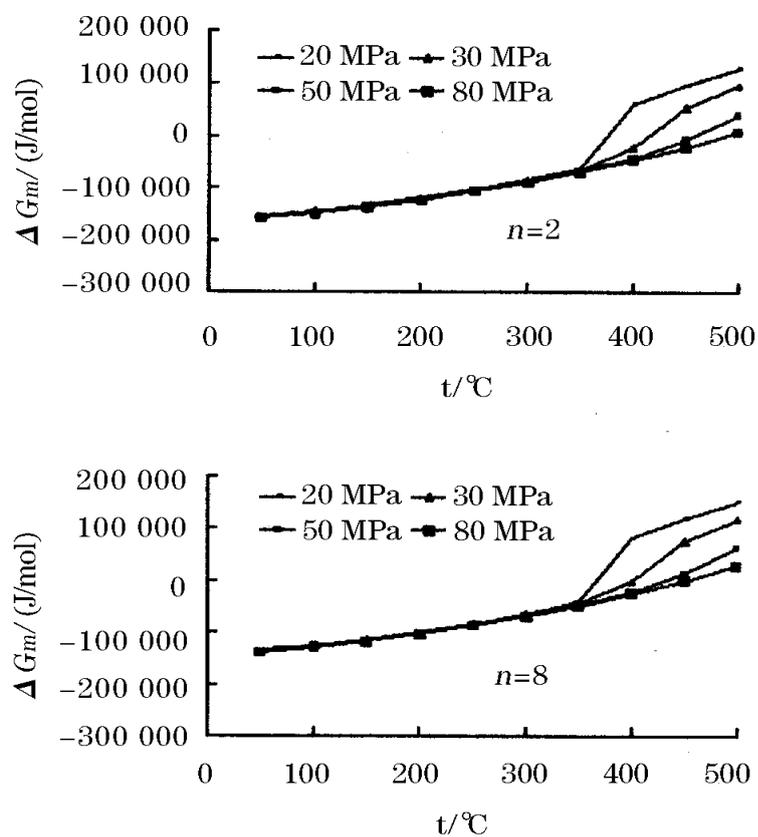
热液中 CO_2 和 H_2 生成 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷烃反应的 G_m 随温度或压强的改变而变化,其变化趋势相近(图 2)。在相同的温度和压强条件下,反应的 G_m 随着生成烷烃碳数的增多而变大,但随着烷烃碳数的增多,生成相邻碳数烷烃反应的 G_m 之间的差值越来越小(图 2)。我们对反应生成 $\text{C}_4 \sim \text{C}_8$ 烷烃的 G_m 进行拟合时发现,在相同的温度和压强条件下,反应生成这些烷烃的 G_m 与烷烃碳数的对数之间存在很强的线性关系($R^2 > 0.99$)。因此,利用这一关系可近似推出式(1)在不同温度和压强下形成 C_8 以上

烷烃反应的摩尔反应吉布斯函数变(G_m)进行了计算,并根据 G_m 结果计算反应的平衡常数以及平衡产物分布,来阐述热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃的依据。

1.1 热液条件下 CO_2 和 H_2 生成烷烃反应的 G_m

对式(1)形成 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷烃反应的 G_m 进行计算,所选择的温度范围为 $50 \sim 500$ °C,间隔 50 °C;压强范围为 $10 \sim 100$ MPa,间隔 10 MPa,部分计算结果示于图 1。

从计算结果可以看出,在热液条件下, CO_2 和 H_2 生成 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷烃的反应的 G_m 随温度的升高而增大,随压强的增大而减小(图 1)。在温度低于 350 °C 的热液条件下,压强对该反应 G_m 的影响不明显,而当温度高于 350 °C 时,随着压强的增大,反应的 G_m 明显减小。



烷烃反应的 G_m 。

2.2 反应平衡时的烷烃产物分布

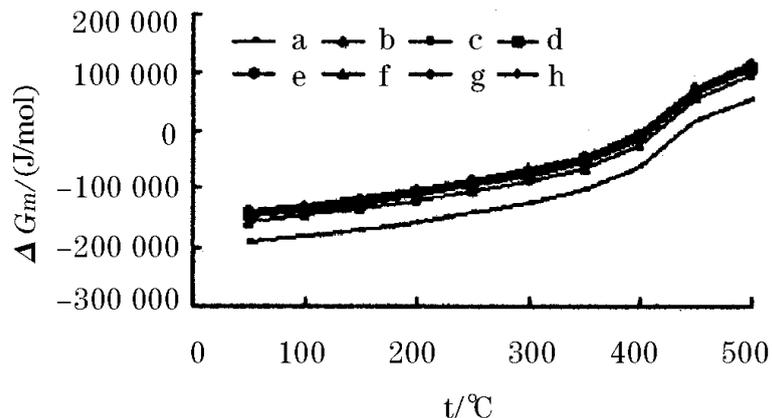
根据反应的 G_m ,可求出反应的平衡常数($\ln K = -\frac{G_m}{RT}$),再结合反应物和产物的有关热力学性质(如活度系数),即可推断出反应平衡时体系中烷烃产物的分布。

设反应系统各物质的活度系数为 1,则反应平衡时,热液中碳数为 n 的烷烃的浓度($[\text{C}_n \text{H}_{2n+2}]$)与平衡常数(K_n)及热液中溶解态 CO_2 和 H_2 的浓度

([CO₂]和[H₂])之间存在如下关系：

$$[C_nH_{2n+2}] = K_n \cdot [CO_2]^n \cdot [H_2]^{3n+1} \quad (2)$$

显然,随着产物烷烃碳数的增加,其平衡浓度受反应的平衡常数和反应物浓度的影响程度也增强(式 2,图 3)。CH₄受反应物浓度降低的影响最小,并且当反应平衡时,CH₄的含量一般比反应物含量



高出数个数量级(图 3)。如据式(2)估算,在 300 °C、30MPa 条件下,当反应平衡时溶解态 CO₂和 H₂的浓度均为 5 mmol/kg 时,CH₄浓度为 500 mmol/kg;与 CH₄浓度相比,此时 C₂H₆浓度相差约 4 个数量级,为 0.01 mmol/kg,其它多碳数烷烃的含量更低。

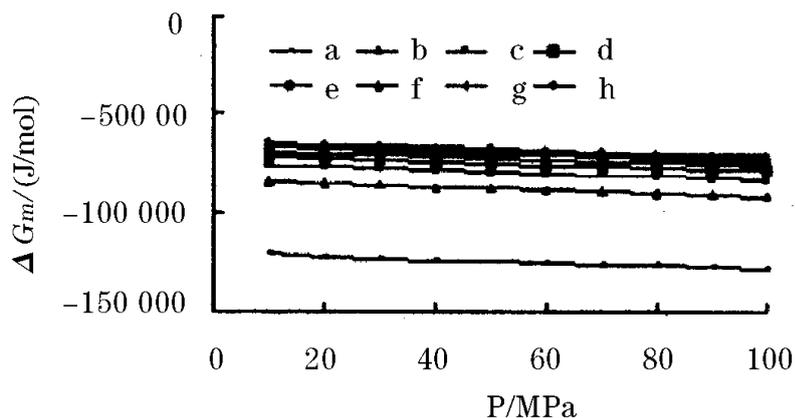


图 2 生成不同烷烃反应的 G_m

Fig.2 G_m of reaction (1) to form C1 ~C8 alkanes at different temperatures and pressures

左图:30MPa;右图:300 °C; a~h 依次表示式(1)中 n 取 1~8 的反应

因此,在平衡反应体系中,烷烃的生成大大降低了反应物的浓度,这将使得平衡产物将以 CH₄为主,不利于其它多碳数烷烃的生成。

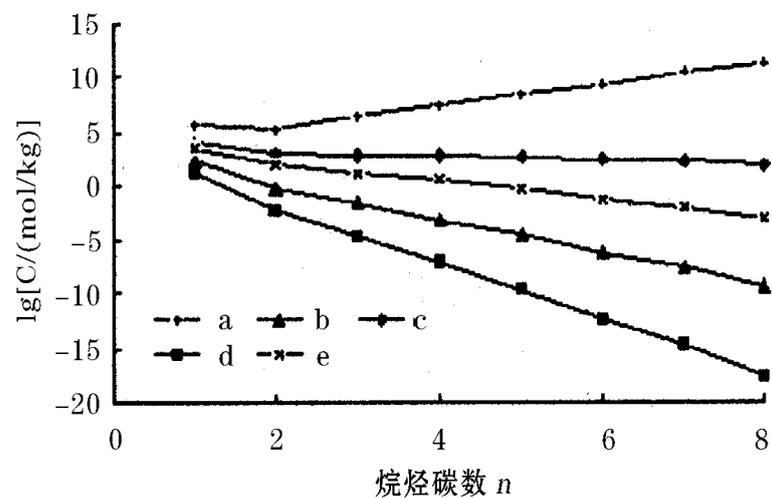


图 3 平衡体系烷烃浓度分布

Fig.3 Equilibrium concentration of dissolved alkanes with dissolved CO₂ and H₂ under hydrothermal conditions

(a)30MPa、100 °C,设平衡时[CO₂]和[H₂]均为 0.0001mol/kg;(b)30MPa、200 °C,设平衡时[CO₂]和[H₂]均为 0.001mol/kg;(c)30MPa、250 °C,设平衡时[CO₂]和[H₂]均为 0.01mol/kg;(d)30MPa、300 °C,设平衡时[CO₂]和[H₂]均为 0.01mol/kg;(e)30MPa、350 °C,设平衡时[CO₂]和[H₂]均为 0.1mol/kg

2.3 热液条件下 CO₂和 H₂反应形成烷烃的可行性分析

根据热液条件下 CO₂和 H₂形成不同烷烃反应的 G_m的计算结果可知,在较大的温度和压强范围内(如温度小于 350 °C、压强大于 20 MPa),反应的

G_m小于零,表明反应在热力学上是可行的。由于反应的 G_m随着温度的升高而变大,随压强的增大而减小,因此,高压低温条件是热液条件下 CO₂和 H₂反应生成烷烃的热力学有利条件。

对反应平衡产物分布的分析显示,尽管在热力学有利的条件下,热液中 CO₂和 H₂形成不同烷烃是可行的。但当反应平衡时,烷烃产物常常以 CH₄为主,不利于生成其它多碳数烷烃。另外,实验研究还表明,若缺少合适的催化剂,热液中 CO₂和 H₂形成烷烃的反应很难进行^[38]。所以,存在合适的催化剂,是热液条件下 CO₂和 H₂反应形成烷烃的必需条件。反应对催化剂的依赖,为通过选用适当的催化剂催化相应的产烃过程,在非平衡反应条件下获得较高含量的多碳数烷烃提供了机会。

因此,在热力学有利的温度和压强条件下,只要存在合适的催化剂,热液中 CO₂和 H₂反应形成种类丰富的烷烃是可行的。

3 天然矿物的催化作用

存在合适的催化剂,是热液条件下 CO₂和 H₂反应形成烷烃的必需条件。地质环境中的反应只能由天然矿物催化,因此,查明天然矿物的催化作用,成为热液条件下 CO₂和 H₂反应产烃研究的重要内容^[38-41]。

3.1 橄榄石及其主要蚀变矿物

在橄榄石的蚀变过程中可产生 H₂,主要蚀变矿

物为蛇纹石、水镁石和磁铁矿^[9, 10, 38, 39]。

Berndt等^[39]首先对橄榄石及其蚀变矿物对热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃的催化作用进行了实验研究。在 300、50 MPa 条件下,以含 NaHCO_3 (8.9 mmol/kg) 的 NaCl 溶液 (0.5 mol/kg) 与橄榄石反应。随着反应的进行,反应溶液中 CO_2 浓度下降,而 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 浓度上升。反应 69 天后 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 的浓度分别达到 158 mmol/kg、84 $\mu\text{mol/kg}$ 、26 $\mu\text{mol/kg}$ 和 12 $\mu\text{mol/kg}$ 。由于过渡金属及其氧化物常用作气相费托合成反应的催化剂,所以, Berndt等^[39]认为,实验中产生的 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 是由橄榄石蚀变过程中产生的磁铁矿催化 CO_2 和 H_2 反应产生的。

但是 McCollom等^[38]在 300、35 MPa 条件下以相似的实验材料进行实验,却否定了磁铁矿的催化作用。在实验中, McCollom等^[38]引入同位素标记的 $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ 作为实验材料。反应 21 天,他们观测到的实验产物及其浓度变化与 Berndt等^[38]的相似,但在产物中却没有观测到 ^{13}C 异常的烷烃。这说明,烷烃产物来自实验反应体系原本存在的有机碳的污染,而不是来自给定的碳源通过与 H_2 反应产生^[38]。Berndt等^[39]在实验中忽视了环境有机质的污染问题。

McCollom等^[38]的同位素示踪实验结果表明,橄榄石及其蚀变矿物对热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃的催化作用并不明显。这可能有两方面的原因:一方面,橄榄石及其主要蚀变矿物(如磁铁矿)对该反应没有明显催化作用;另一方面,蚀变产物中存在具有明显催化作用的矿物,然而由于其含量低,它的催化作用在实验条件下不易被察觉。McCollom等^[38]在另一个以新鲜橄榄石(组成中含 Ni 和 Cr 在其蚀变产物中检测到铬铁矿)、 $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ 和 H^{13}COOH 为实验材料的实验中,观测到 $^{13}\text{CH}_4$, 它占总 CH_4 的 2% ~ 15%, 这可能表明蚀变产物中存在少量或微量具催化活性的矿物。

3.2 镍铁矿

橄榄石中常含有 Ni 、 Cr 等过渡金属元素。在蚀变过程中,橄榄石中含有的 Ni 可能会释放出来形成镍铁矿^[40]。Horita等^[40]对镍铁矿的催化性能进行了实验考察。

在 50 MPa、400 条件下,纯净 Fe 粉(约 0.5 g) 和 NiO (0.06 g) 在去离子水中反应,产生 H_2 、磁铁矿和镍铁矿(Ni-Fe 合金, Fe 占 0.02 ~ 0.10)。待反应完全后(约 5 天),冷却到实验条件,加入 NaH

CO_3 进行反应。在 50 MPa、200、300 和 400 条件下进行的实验结果显示,镍铁矿对热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成 CH_4 具有明显的催化作用,反应转化率高,例如在 300、50 MPa 条件下反应 14 天,初始总 CO_2 转化了 87%, 并且反应速度随着镍铁矿含量的增加而加快^[40]。不过,镍铁矿仅对生成 CH_4 具有催化作用,若经长时间加热,其催化活性会降低甚至可能丧失^[42]。

3.3 铬铁矿

基性、超基性岩石中含有的 Cr 在岩石蚀变过程中可能会形成铬铁矿。Foustoukos等^[41]实验证实,在铬铁矿的催化作用下,热液条件下的 CO_2 和 H_2 可反应形成 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 。该实验在 390、40 MPa 条件下进行,实验材料为 FeO (2.5 g)、 Cr_2O_3 (3 g) 和含 $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ (0.03 mol/kg) 的 NaCl 溶液 (0.56 mol/kg, 约 37 g)。在高温下, FeO 一方面与 H_2O 反应产生磁铁矿和 H_2 , 另一方面它和 Cr_2O_3 反应形成铬铁矿。经过 44 天的反应,在反应溶液中观测到 $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{C}_2\text{H}_6$ 和 $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$; 同时,在以 FeO 进行的对比实验中,反应 120 天,观测到 $^{13}\text{CH}_4$, 而 $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$ 非常少。这说明铬铁矿对实验中长链烷烃的形成有着重要的催化作用^[41]。

4 反应机理的探索

Horita等^[40]用镍铁矿作为催化剂,成功催化热液中的 CO_2 (HCO_3^-) 与 H_2 反应,形成了 CH_4 。在实验中,他们发现热液中 CO_2 和 CH_4 的浓度之和在实验初期减小,而在实验后期反而增加,这表明在 CO_2 (HCO_3^-) 被还原形成 CH_4 的过程中,存在中间物质。他们推测,这一中间物质可能是 HCOOH (HCOO^-)。

针对 Horita等^[40]的推测, McCollom等^[38]进行了实验研究。在实验过程中发现,当向反应热液中加入 NaHCO_3 后,热液中 CO_2 含量从刚加入时的高值开始减小,而 HCOOH 含量不断增加,然后二者含量趋于平稳,其中 CO_2 含量的减小与 HCOOH 含量的增加一致,这表明实验反应体系中 CO_2 转化产生了 HCOOH ; 当向反应热液中加入 HCOOH 后,热液中 HCOOH 含量从刚加入时的高值开始减小,而 CO_2 和 H_2 含量增加,并且增加的量与 HCOOH 减小的量一致,这表明 HCOOH 分解成为 CO_2 和 H_2 。根据这些事实, McCollom等^[38]认为,热液中 HCOOH 和 CO_2 可以很快达到平衡,但是,不能确定 HCOOH 是热液中 CO_2 和 H_2 反应形成

烷烃的中间产物还是副反应产物。

为探明热液中 CO_2 和 H_2 反应形成 CH_4 的过程, Seewald 等^[43] 在 35MPa, 150、200 和 300 条件下, 以 HCOOH 和 NaHCO_3 为实验材料开展了实验研究。实验中除了观测到 HCOOH 和 CO_2 之间的快速平衡之外, 还观测到 HCOOH 和 CO 之间的平衡、 CH_4 的形成, 以及 CH_3OH 的形成和消耗, 并且发现 CH_4 的相对快速生成与 CH_3OH 高含量一致。实验产物中没有检测到 CH_2O , 热力学分析也表明此时 CH_2O 浓度低, 因此 Seewald 等^[43] 认为它应该是 HCOOH 形成 CH_3OH 的中间物质。根据这些实验结果, Seewald 等认为, 热液中 CO_2 和 H_2 反应形成 CH_4 的一般过程是 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4$ (图 4)。

关于热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成其它烷烃的过程, 目前尚未见有相关报道。

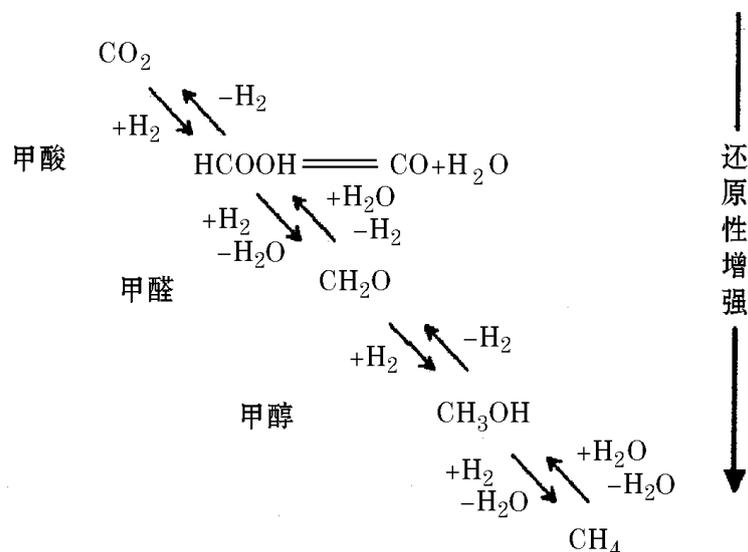


图 4 热液条件下 CO_2 和 H_2 生成 CH_4 过程示意图^[43]

Fig. 4 Schematic representation of CH_4 formation from CO_2 under hydrothermal conditions^[43]

5 烷烃产物的识别指标研究

人们常用 C 同位素来示踪和识别自然界烃的来源和成因^[44, 45]。根据统计资料 and 同位素动力分馏的基本原理, 如果 CH_4 的 $^{13}\text{C} < -30\text{‰}$ (PDB), 烷烃同系物碳同位素正序分布 ($^{13}\text{C}_1 < ^{13}\text{C}_2 < ^{13}\text{C}_3 < ^{13}\text{C}_4$), 可认为这些烃是生物成因的; CH_4 的 $^{13}\text{C} > -30\text{‰}$ (PDB), 烷烃同系物碳同位素反序分布 ($^{13}\text{C}_1 > ^{13}\text{C}_2 > ^{13}\text{C}_3 > ^{13}\text{C}_4$), 则被认为是非生物成因的^[44]。 C_2H_6 、 C_3H_8 和 C_4H_{10} 的碳同位素反序分布, 已经在气相 CO 和 H_2 的费托合成实验中被观测到^[46]。

但是, 在热液实验中, Horita 等^[40] 发现, 具有幔源同位素特征的 CO_2 (^{13}C 约为 -4‰ (PDB)) 和 H_2

反应得到的 CH_4 的 ^{13}C 可小于 -53‰ (PDB)。McCollom 等^[47] 在实验中观测到, 热液中 CO_2 和 H_2 反应产生的烷烃与共存的 CO_2 相比, 其 ^{13}C 相对亏损了 36‰, 与生物成因的相似。因此, 碳同位素成分可能并不是识别热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成的烷烃的可靠指标^[40, 47]。

非生物合成烃的过程中, 碳同位素分馏主要受动力学过程控制^[45, 46] 并且具体的反应机理决定了同位素分配模式的特征^[46]。在气相 CO 与 H_2 合成烃的过程中, 根据亚甲基反应机理, 由于含 ^{12}C 键分子的键能低于含 ^{13}C 键分子的键能, 因此, 在反应中, 总是含 ^{12}C 的键优先被“打开”进行链增长, 轻的 ^{12}C 趋于优先富集在更大的分子产物中, 从而形成了 C_2H_6 、 C_3H_8 和 C_4H_{10} 之间的碳同位素反序分布模式^[46]。但是, 在热液条件下 CO_2 和 H_2 的反应中, 烷烃产物的碳同位素组成相似, 彼此之间并没有明显的碳同位素分馏^[47]。由于热液条件下 CO_2 和 H_2 形成烷烃的反应过程和机理还不清楚, 所以, 该过程烷烃产物的碳同位素分布特征还有待查明。

6 研究展望

对地质环境中 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃这一非生物过程进行研究, 具有重要的科学和实践意义。目前, 对地质热液环境中 CO_2 和 H_2 的反应取得了一定的认识, 但是, 仍有许多问题需要进一步深入的工作。如是否存在能够催化反应形成 C_3 以上的长链烷烃 (如戊烷) 的天然矿物, 还需要加以证实; 反应的机理如何, 如何建立烷烃产物的有效识别指标, 也需要进行深入的研究加以揭示。

在天然矿物催化剂的查证工作中, 含其它一种或多种过渡金属元素的磁铁矿, 值得深入研究。自然界磁铁矿分布广, 并且常含其它过渡金属元素 (如 Co 和 Ni 等)^[48]。因此, 尽管磁铁矿对热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃的催化性能有限^[38, 41], 但由于它可为其它含量较低的过渡金属元素提供载体“平台”, 从而也可能形成有效的催化剂。

如何对地质环境中由 CO_2 和 H_2 反应形成的烷烃进行识别, 是目前急需解决的一个问题。碳同位素成分对判识自然界由 CO_2 和 H_2 反应形成的烷烃并不可靠, 氢同位素的判识作用也需要加以研究^[47]。由于在非生物反应合成烃的过程中, 动力学因素是控制同位素分馏的主要因素, 并且反应过程和机理决定了同位素分配模式的特征^[46], 因此, 深

入研究热液条件下 CO_2 和 H_2 反应形成烷烃的过程和机理,揭示烷烃 C、H 同位素的动力分馏特征,尝试建立识别自然界由 CO_2 和 H_2 反应形成的烷烃的 C、H 同位素综合判识指标,是个十分有意义并富有挑战性的研究课题。

参考文献(References):

- [1] Schulz H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 186: 3-12.
- [2] Davis B H. Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2002, 71: 249-300.
- [3] Suo Zhanghuai, Kou Yuan, Wang Hongli. Recent progress in catalytic synthesis of C_2^+ hydrocarbons from CO_2 [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 1998, 23(1): 51-56. [索掌怀,寇元,王弘立. CO_2 催化合成 C_2^+ 烃新进展 [J]. *天然气化工*, 1998, 23(1): 51-56.]
- [4] Riedel T, Claeys M, Schulz H, et al. Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H_2/CO and H_2/CO_2 syngas using Fe- and Co-based catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 186: 201-213.
- [5] Trovarelli A, Mustazza C, Dolcetti Jan G, et al. Carbon dioxide hydrogenation on rhodium supported on transition metal oxides: Effect of reduction temperature on product distribution [J]. *Applied Catalysis*, 1990, 65(1): 129-142.
- [6] Chang F W, Kuo M S, Tsay M T, et al. Hydrogenation of CO_2 over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 247: 309-320.
- [7] Lee S C, Jang J H, Lee B Y, et al. Promotion of hydrocarbon selectivity in CO_2 hydrogenation by Ru component [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 210: 131-141.
- [8] Moody J B. Serpentinization: A review [J]. *Lithos*, 1976, 9: 125-138.
- [9] Neal C, Stanger G. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1983, 66: 315-320.
- [10] Janecky D R, Seyfried Jr W E. Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50: 1357-1378.
- [11] Chen Youyi. Origins of carbon dioxide in petroliferous basins [J]. *Advances in Earth Science*, 2000, 15(6): 684-687. [程有义. 含油气盆地二氧化碳成因研究 [J]. *地球科学进展*, 2000, 15(6): 684-687.]
- [12] Holloway J R, O' Day P A. Production of CO_2 and H_2 by dike-eruptive events at mid-ocean ridges: Implications for abiotic organic synthesis and global geochemical cycling [J]. *International Geology Review*, 2000, 42: 673-683.
- [13] Resing J A, Lupton J E, Feely R A, et al. CO_2 and ^3He in hydrothermal plumes: Implications for mid-ocean ridge CO_2 flux [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 226: 449-464.
- [14] Welhan J A. Origin of methane in hydrothermal systems [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71: 183-198.
- [15] Botz R, Stuben D, Winckler G, et al. Hydrothermal gases off-shore Milos Island, Greece [J]. *Chemical Geology*, 1996, 130: 161-173.
- [16] Charlou J L, Bougault H, Appriou P, et al. Different TDM/ CH_4 hydrothermal plume signatures: TAG site at 26°N and serpentinized ultrabasic diapir at 15°05'N on the Mid-Atlantic ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 3209-3223.
- [17] Rona P A, Bougault H, Charlou J L, et al. Hydrothermal circulation, serpentinization, and degassing at a rift valley-fracture zone intersection: Mid-Atlantic ridge near 15°N, 45°W [J]. *Geology*, 1992, 20: 783-786.
- [18] Charlou J L, Fouquet Y A, Bougault H, et al. Intense CH_4 degassing generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 323-333.
- [19] Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, et al. Geochemistry of high H_2 and CH_4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR) [J]. *Chemical Geology*, 2002, 191: 345-359.
- [20] Holm N G, Charlou J L. Initial indications of abiogenic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 191: 1-8.
- [21] Szatmari P. Petroleum formation by Fischer-Tropsch synthesis in plate tectonics [J]. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1989, 73(8): 989-998.
- [22] Zhang Jinglian, Zhang Pingzhong, Lü Ximin, et al. New advance of inorganic origin on petroleum [J]. *Advances in Earth Science*, 1998, 13(1): 44-50. [张景廉, 张平中, 吕锡敏, 等. 油气无机成因学说的新进展 [J]. *地球科学进展*, 1998, 13(1): 44-50.]
- [23] Lü Gongxuan, Chou Linjun, Zhang Bing, et al. Formation mechanism of abiogenic hydrocarbons and organics generation in deep strata [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2006, 17(1): 14-18. [吕功煊, 丑凌军, 张兵, 等. 深层及非生物成烃的催化机制 [J]. *天然气地球科学*, 2006, 17(1): 14-18.]
- [24] Corliss J B, Baross J A, Hoffman S E. An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth [J]. *Oceanologica Acta*, 1981, 4(Sp): 59-69.
- [25] Joyce G. Hydrothermal vents too hot? [J]. *Nature*, 1988, 334: 564.
- [26] Miller S L, Bada J S. Submarine hot spring and the origin of life [J]. *Nature*, 1988, 334: 609-611.
- [27] Corliss J B. The flow of energy, natural learning system and the creation of life on earth [J]. *Acta Astronautica*, 1989, 19(11): 869-873.
- [28] Corliss J B. Hot spring and the origin of life [J]. *Nature*, 1990, 347: 624.
- [29] McCollom T M, Ritter G, Simoneit B R T. Lipid synthesis under

- hydrothermal conditions by Fischer-Tropsch-Type reactions [J] .
Origins of Life and Evolution of the Biosphere ,1999 , 29 :153-166 .
- [30] Shock E L , Schulte M D . Organic synthesis during fluid mixing in hydrothermal systems [J] . Journal of Geophysical Research , 1998 ,103(E12) :28 513-28 537 .
- [31] Simoneit B R T . Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions : An overview [J] . Advances in Space Research ,2004 , 33 :88-94 .
- [32] Helgeson H C , Kirkham D H . Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : Summary of the thermodynamic /electrostatic properties of the solvent [J] . American Journal of Science ,1974 , 274 :1 089-1 198 .
- [33] Helgeson H C , Kirkham D H , Flowers G C . Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : Calculation of activity coefficients , osmotic coefficients , and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 and 5 kb [J] . American Journal of Science ,1981 , 281 :1 249-1 516 .
- [34] Shock E L , Helgeson H C , Sverjensky D A . Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Standard partial molal properties of inorganic neutral species [J] . Geochimica et Cosmochimica Acta , 1989 , 53 :2 157-2 183 .
- [35] Johnson J W , Norton D . Critical phenomena in hydrothermal systems : state , thermodynamic , and transport properties of H₂O in the critical region [J] . American Journal of Science , 1991 , 291 :541-648 .
- [36] Shock E L , Helgeson H C . Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Standard partial molal properties of organic species [J] . Geochimica et Cosmochimica Acta , 1990 , 54 :915-945 .
- [37] Johnson J M , Oelkers E H , Helgeson H C . SUPCRT92 : A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals , gases , aqueous species , and reactions from 1 to 5 000 bar and 0 to 1 000 [J] . Computers & Geosciences , 1992 , 18(7) :899-947 .
- [38] McCollom T M , Seewald J S . A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine [J] . Geochimica et Cosmochimica Acta , 2001 , 65(21) :3 769-3 778 .
- [39] Berndt M E , Allen D E , Seyfried Jr W E . Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300 and 500 bar [J] . Geology , 1996 , 24(4) :351-354 .
- [40] Horita J , Berndt M E . Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions [J] . Science , 1999 , 285 :1 055-1 057 .
- [41] Foustoukos D I , Seyfried Jr W E . Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids : The role of chromium-bearing catalysts [J] . Science , 2004 , 304 :1 002-1 005 .
- [42] McCollom T M , Seewald J S . Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and anions : Formic acid and formate [J] . Geochimica et Cosmochimica Acta , 2003 , 67(19) :3 625-3 644 .
- [43] Seewald J S , Zolotov M Y , McCollom T M . Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions [J] . Geochimica et Cosmochimica Acta , 2006 , 70 :446-460 .
- [44] Dai Jinxing . Identification and distinction of various alkane gases [J] . Science in China (Series B) , 1992 , (2) :185-193 . [戴金星 . 各类烷烃气的鉴别 [J] . 中国科学 :B 辑 , 1992 , (2) :185-193 .]
- [45] Wang Xianbin , Li Chunyuan , Chen Jianfa , et al . On abiogenic natural gas [J] . Chinese Science Bulletin , 1997 , 42(12) :1 233-1 241 . [王先彬 , 李春园 , 陈践发 , 等 . 论非生物成因天然气 [J] . 科学通报 , 1997 , 42(12) :1 233-1 241 .]
- [46] Hu Guixing , Ou Yang Ziyuan , Wang Xianbin , et al . Carbon isotope fractionation in the process of Fischer-Tropsch reaction in primitive solar nebula [J] . Science in China (Series D) , 1998 , 41(2) :202-207 . [胡桂兴 , 欧阳自远 , 王先彬 , 等 . 原始太阳星云条件下 Fischer-Tropsch 反应中的碳同位素分馏 [J] . 中国科学 D 辑 , 1997 , 27(5) :395-400 .]
- [47] McCollom T M , Seewald J S . Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions [J] . Earth and Planetary Science Letters , 2006 , 243 :74-84 .
- [48] Xue Chunji , Ji Jinsheng , Yang Qianjin . Subvolcanic hydrothermal metallogeny of the Cihai iron (cobalt) deposit , Xinjiang [J] . Mineral Deposits , 2000 , 19(2) :156-164 . [薛春纪 , 姬金生 , 杨前进 . 新疆磁海铁(钴)矿床次火山热液成矿学 [J] . 矿床地质 , 2000 , 19(2) :156-164 .]

Review on the Researches about Abiotic Synthesis of Hydrocarbons from Dissolved CO_2 and H_2 under Hydrothermal Conditions

JI Fu-wu^{1,2}, ZHOU Huai-yang¹, YANG Qun-hui¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: It is energetically feasible for hydrocarbons to be synthesized from dissolved carbon dioxide and hydrogen under appropriate hydrothermal conditions. Hydrocarbons formed this way may contribute to oil and gas accumulation and provide the precursor organic compounds for the origin and evolution of life on the early earth. It is reported that the formation of hydrocarbons will be hampered for kinetic reasons, and CH_4 and C_2H_6 , C_3H_8 may be produced from CO_2 and H_2 catalyzed by awaruite and chromite under hydrothermal conditions. More research work is needed to confirm whether there are some natural minerals which can catalyze dissolved carbon dioxide and hydrogen to produce C_4H_{10} and other longer chain hydrocarbons. Magnetite that bears one or more other transitional metal elements may be potential. It is also needed to reveal the mechanism of the reaction and the C, H isotope fractions in this process, which may be useful to establish a criterion for discriminating the abiotic hydrocarbons formed from CO_2 and H_2 from those originated from organic matter under hydrothermal conditions.

Key words: Hydrothermal condition; Hydrocarbon; Abiotic.

權

2007 年第 2 期要目

复杂自然环境时空定量信息的获取与融合处理的理论与应用	金亚秋
西北区冰雹日气候分析及预测方法研究	赵红岩, 赵庆云, 杨瑜峰, 汤懋苍, 康凤琴, 白彦芳
糜棱岩化过程中矿物变形温度计	向必伟, 朱光, 王勇生, 谢成龙, 胡召齐
气候变化对半干旱雨养农业区春小麦生长的影响	赵鸿, 肖国举, 王润元, 邓振镛, 王鹤龄