

# 火星水的主要赋存状态及其红外光谱特征\*

尹浩安<sup>1,3</sup> 唐红<sup>1,2</sup> 李雄耀<sup>1,2</sup> 于雯<sup>1,2</sup>

1(中国科学院地球化学研究所 月球与行星科学研究中心 贵阳 550081)

2(中国科学院比较行星学卓越创新中心 合肥 230026)

3(中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 历时近半个世纪的火星水的探测研究取得了重要成果,为了解火星水的历史以及火星环境的演化过程提供了重要信息.研究火星水的赋存状态及其载体矿物对于了解火星表面物质组成、环境演变、气候演化过程以及生命的宜居性具有重要的意义.红外光谱是识别火星表面水的赋存状态及其载体矿物的重要方法,目前火星表面已鉴别出了水气、水冰以及硫酸盐、粘土矿物、氢氧化物、水合二氧化硅等各种含水物质,表明了火星历史上曾存在着多个不同液态水活动时期.本文根据火星水的主要赋存状态及其反映的火星历史环境信息,对不同含水矿物的红外光谱特征及其主要影响因素,包括载体矿物类型、温度、粒度和物质混合进行综合分析,研究了H<sub>2</sub>O和OH等基团的红外光谱吸收特征的变化.借助中国正在开展探测的天问一号和未来的天问三号任务,对火星水的起源和演化以及宜居性预期能够获得突破性的认识.

**关键词** 火星, 水, 赋存状态, 光谱特征, 影响因素

**中图分类号** P691

## Occurrence and Infrared Absorption Spectra of Martian Water

YIN Haoan<sup>1,3</sup> TANG Hong<sup>1,2</sup> LI Xiongyao<sup>1,2</sup> YU Wen<sup>1,2</sup>

1(Center for Lunar and Planetary Sciences, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081)

2(Center for Excellence in Comparative Planetology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026)

3(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract** After nearly half a century of exploration, the researches of Martian water have made important achievements, which provides essential information for understanding the historical information of Martian water and the evolution of the Martian environment, especially arousing the enthusiasm of human beings to search for life on Mars. The study of the occurrence and host minerals of Martian water is of great significance for understanding the composition of Martian surface materials, the evolution of Martian environment and climate, and the livability of life. Infrared spectroscopy is an important

\* 国家重点研发计划青年科学家项目(SQ2022 YFF0500123)和中国科学院青年创新促进会项目(Y2022099)共同资助

2023-10-26 收到原稿, 2023-12-13 收到修定稿

©The Author(s) 2024. This is an open access article under the CC-BY 4.0 License  
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

method to identify the occurrence of water on the Martian surface and the host minerals. At present, water vapor, water ice and various aqueous substances such as sulfates, clay minerals, hydroxides and hydrated silica have been identified on the Martian surface, indicating that there were several periods of aqueous activities in different water environments in Martian history. In this paper, the occurrence of Martian water and the information of Martian historical environment are summarized, and the infrared spectral characteristics of different water-bearing minerals and the main influencing factors including the type of host minerals, temperature, grain size and mixture are synthetic analyzed. Finally, the changes of infrared spectral absorption characteristics of groups such as  $H_2O$  and  $OH$  are generalized. With the help of China's ongoing exploration of Tianwen-1 and future Tianwen-3 missions, breakthroughs can be made in understanding the origin and evolution of Martian water and the habitability of Mars.

**Key words** Mars, Water, Occurrence, Absorption spectra, Influencing factors

## 0 引言

水是生命活动赖以维持的根本,也是评估太阳系天体表面演化历程的重要线索.火星上的水是火星探测任务的科学问题之一,也是认识火星宜居环境的重要研究对象.尽管美国航空航天局(NASA)火星探测的战略方针从“追踪水的痕迹”转变为“搜寻生命信号”,但其主题都与火星水密切相关.迄今国内外已发射了多个探测器对其进行专门的探测,并取得了大量的研究成果,这不仅为认识火星水的历史信息以及火星环境演化过程提供了重要的信息,而且激起了人类寻找火星生命的热情.

在对火星水开展的不同探测方式中,中子探测和雷达探测属于间接探测水的方式.中子探测得到的是氢的信号,并不一定能代表水的存在,雷达探测的信号与雷达波的反射率有关,除了水冰还有其他因素如地表粗糙度也可造成高的雷达反射率,但中子探测和雷达探测的深度可达几十到上百米,这对于探测火星极区和地表之下水冰非常有效.红外光谱探测则是根据不同状态的水在光谱上的特殊吸收位置来进行分析的,无论是 $OH$ 、气态水、液态水还是固态水,其在红外光谱波段上的信号是确定的,因此红外光谱探测是探测火星表面不同赋存状态水以及鉴定含水物质类型的重要方法.

## 1 火星水的探测

自20世纪70年代水手9号(Mariner 9)和海盗号(Viking 1/2)到近期的毅力号和天问一号,都对火星进行了多次飞掠、环绕和着陆探测.这些探测任务通

过光谱探测、中子谱探测、雷达探测等方式获得了大量与火星水相关的探测成果,证实了火星大气中的水气、火星地表的水冰以及火星表面的各种含水物质的存在.

### 1.1 大气水

相比地球,火星大气中的水气十分稀薄,但其在探讨火星水全球循环、短期气候变化和大气逃逸等问题方面具有重要意义.1963年Spinrad等<sup>[1]</sup>首次在火星大气中证实了水气的存在,随后的火星探测对大气水进行了深入的探测.火星全球大气水含量平均为 $10\sim 20\text{ pr }\mu\text{m}$  (precipitable micrometers),但其分布和含量会受季节与昼夜变化、地形高程、风化层吸附、地表热惯量和沙尘暴等<sup>[2-18]</sup>影响,其中季节与昼夜变化因为影响显著而被广泛讨论.

随着火星季节的变化,水气在纬度和垂直高度上的分布行为有所不同,并且呈现出一定的规律.水手9号和海盗号发现了极区的水气含量存在着强烈的季节变化,以及水气最大柱丰度从北极向赤道移动的现象<sup>[2,19]</sup>.经过年尺度的监测,海盗号、火星全球勘测者(Mars Global Surveyor, MGS)、火星快车(Mars Express)和微量气体轨道器(Trace Gas Orbiter, TGO)的数据表明,水气在随季节和纬度变化方面具有良好的-一致性.在夏季,高纬度地区可观测到水气丰度的最大值约为 $50\sim 100\text{ pr }\mu\text{m}$ ,从高纬度到低纬度呈递减趋势,且北半球水气丰度的最大值高于南半球;而在冬季,相应半球的中高纬度观测到的水气丰度较低;在春秋季节,全球水气丰度较低,最大值出现在北半球的低纬度地区<sup>[2,3,5,8,11,12,16]</sup>.火星快车搭载的火星大气特征探测光谱仪(Spectroscopy for Investigation of Characteristics of the Atmosphere of Mars, SPICAM)、火星勘测轨道器(Mars Reconnaissance

Orbiter, MRO) 搭载的火星专用小型侦察影像光谱仪 (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars, CRISM) 和微量气体轨道器上搭载的天底/掩星火星探测光谱仪 (Nadir and Occultation for Mars Discovery, NOMAD) 发现季节限制了水气垂直分布的最大高度, 在远日点与近日点水气的垂直分布特征存在强烈反差 (见图 1<sup>[9]</sup>), 同时也揭示了水气垂直分布与水冰云出现的关系<sup>[4,5,9,17,20,21]</sup>. 好奇号 (Curiosity) 的火星科学实验室 (Mars Science Laboratory, MSL) 还发现局部地区近地表水气含量的日变化范围也受到了季节的控制<sup>[4,7]</sup>.

火星的昼夜变化对近地表水气含量的影响可以使用相对湿度、水密度和容积混合比等参数表征. 好奇号的火星科学实验室在 Gale 撞击坑内所获得的环境参数表明, 在仪器运行的几乎所有火星日中, 近地表的水气含量均呈现出同样的日变化规律: 在日落开始后缓慢地增加, 直至日出前即温度最低时刻达到最大值; 日出后迅速降低, 并在日落前维持较低的水平<sup>[4,6,22]</sup>. 在凤凰号 (Phoenix) 的着陆点也观察到了同样的变化规律<sup>[23]</sup>.

## 1.2 水冰

海盗号最早就在火星极区冰盖探测到了水冰, 随后火星奥德赛号 (Mars Odyssey) 上搭载的中子探测仪、火星快车上搭载的火星地下电离层雷达 (Mars Advanced Radar for Subsurface and Ionosphere Sounding, MARSIS) 和火星勘测轨道器上搭载的浅表层雷达 (Shallow Subsurface Radar, SHARAD) 进一步在火星非极区的地下浅层发现了水冰存在的信号<sup>[24-33]</sup>. 火星极区和地下水冰的分布和变化能够反映火星全球水循环过程和火星的气候变化.

极区冰盖是火星水冰最大的储库, 北极的水冰主要赋存于永久性冰盖中, 南极的水冰在永久性冰盖中与干冰交替成层<sup>[34]</sup>. 火星极区到中纬度地区存在丰富的次表层水冰和年轻撞击坑中新出露的水冰, 深度通常从几毫米到几米不等<sup>[26,27,31,32]</sup>. 次表层水冰含量沿极区至赤道方向逐渐减少, 其分布深度也随着纬度的减小而增加<sup>[26-30]</sup> (见图 2<sup>[29]</sup>). 鉴于火星目前的表层环境条件, 水冰的稳定存在受到了约束. 两极和高纬度撞击坑中出露地表的水冰能稳定存在; 在中低纬度地区, 越靠近极区的地下水冰越稳定, 推测最靠近赤道的

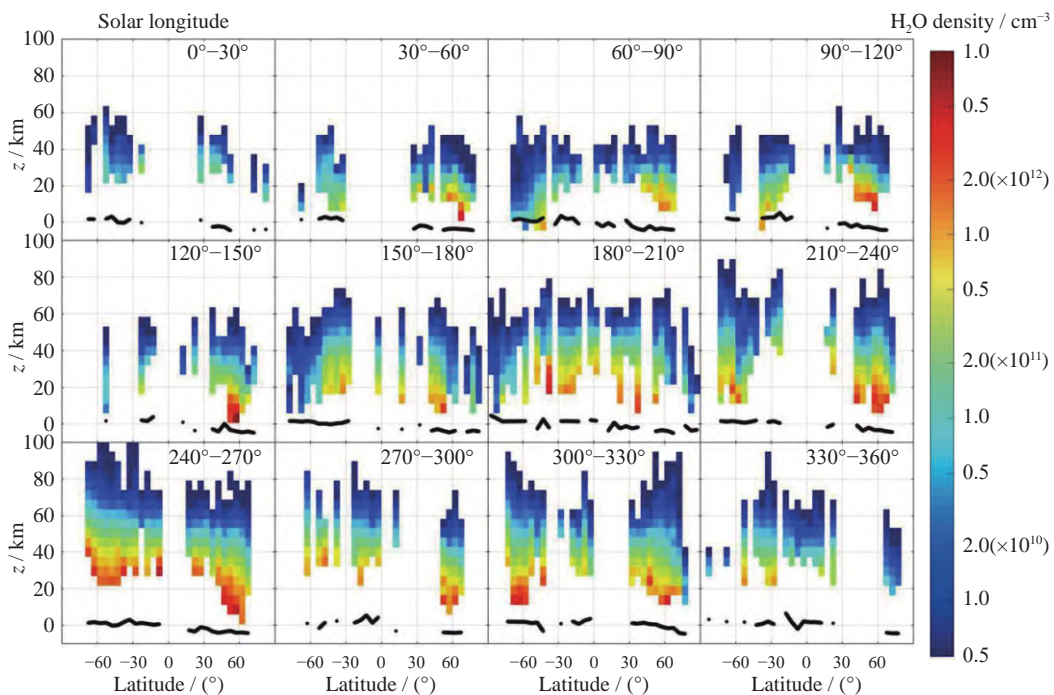


图 1 在 MY27~MY34 时间段内 12 个太阳经度区间内  $\text{H}_2\text{O}$  平均密度在高度和纬度上的分布.

MY28 和 MY34 的全球沙尘暴 (GDS) 数据集被排除

Fig. 1  $\text{H}_2\text{O}$  density distribution with altitude and latitude for 12 solar longitude bins averaged over the MY27~MY34 time frame. The data set for the Global Dust Storm (GDS) of MY28 and MY34 were excluded

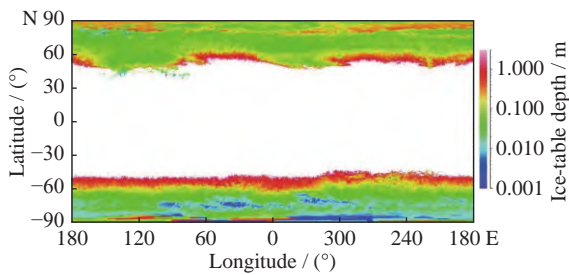


图2 水蒸气为  $10 \text{ pr } \mu\text{m}$  大气柱丰度的全球冰层深度地图 (高程  $0 \text{ km}$  处)

Fig. 2 Global maps of depth of the ice-table for a case of  $10 \text{ pr } \mu\text{m}$  atmospheric column abundance of water vapor (at  $0 \text{ km}$  elevation)

水冰稳定边界位于南北纬  $45^\circ - 60^\circ$  范围内<sup>[28,29,33,35,36]</sup>.

随着轨道倾角和季节改变, 火星全球的水冰分布也发生变化. 北极冰盖的季节性消融与沉积驱动着火星全球水循环, 改变火星全球大气中水气含量的同时也影响了其他纬度地下水冰的稳定性<sup>[35]</sup>. 当火星轨道进入低倾角时期时, 中低纬度的水冰发生升华并重新沉积于南北两极冰盖. 自上一个冰期结束以来, 火星两极冰盖已经积累了约  $87000 \text{ km}^3$  的水冰, 相当于  $60 \text{ cm}$  厚的全球覆盖层<sup>[34]</sup>. 火星快车和火星勘测轨道器发现了南北两极冰盖在体积、成分和层状沉积结构等方面的差异, 研究认为这记录了冰盖随不同气候沉积和消融的详细历史, 为冰进和冰退等气候变化提供了证据<sup>[34,37,38]</sup>.

### 1.3 含水矿物

通过对水手 6/7 号 (Mariner 6/7)、火星快车和

火星勘测轨道器上分别搭载的红外光谱仪 (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité, OMEGA 和 CRISM)、火星全球勘测者上搭载的热发射光谱仪 (Thermal Emission Spectrometer, TES)、火星奥德赛号轨道器搭载的热辐射成像系统 (Thermal Emission Imaging System, THEMIS) 以及火星就位探测着陆器和巡视器勇气号 (Spirit) 和机遇号 (Opportunity) 上搭载的穆斯堡尔谱仪 (The Mössbauer Spectrometer, MB)、好奇号上搭载的化学与矿物学分析仪 (Chemistry and Mineralogy, CheMin) 等数据的分析表明火星表面广泛分布着多种类型的含水矿物, 主要有硫酸盐<sup>[39-48]</sup>、层状硅酸盐<sup>[43,45,49-54]</sup>、水合二氧化硅<sup>[55-61]</sup> 等 (见图 3<sup>[62]</sup>). 最近, 在天问一号任务的着陆点乌托邦平原的南部, 也观察到了水合硫酸盐等含水矿物<sup>[39]</sup>.

粘土矿物在诺亚纪 (Noachian) 时期地层中广泛分布, 这意味着在火星历史早期, 存在全球范围的中-碱性水蚀变, 其中部分是热液蚀变, 部分是近地表风化<sup>[38,49,50]</sup>. 火星上最为常见的含水硫酸盐分为单水硫酸盐和多水硫酸盐, 多形成于更晚的西方纪 (Hesperian) 时期, 这意味着在火星历史晚期, 存在局部酸性环境<sup>[51,63,64]</sup>. 不同含水矿物揭示着不同的形成环境, 火星上多种含水矿物的赋存是火星历史上存在多期次水活动的证据, 表明火星水环境逐渐由碱性-中性转为酸性<sup>[51,65,66]</sup>. 此外, 含水矿物之间的组合以及与其他地质单元的关系也表明火星早期存在过温暖潮湿的地表环境<sup>[38,67]</sup>. 因此研究不同含水矿物的成因, 推断其形成年代和形成条件, 可以重建火星历史上不

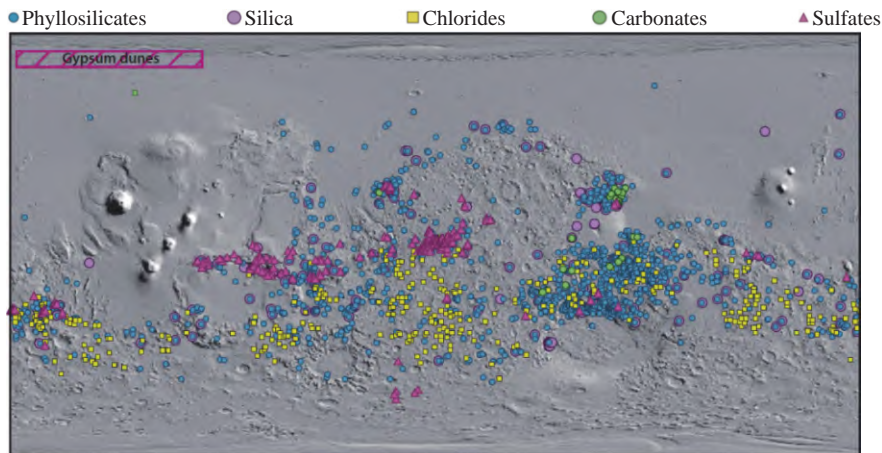


图3 火星主要含水矿物的全球分布

Fig. 3 Global distribution of the major classes of aqueous minerals on Mars



同时期的环境和气候特征,有助于认识火星表面曾经广泛存在的大量水源是如何生成和消失的。

#### 1.4 液态水

目前火星上是否存在液态水一直备受关注,由于火星的温度和压力条件,水无法以液态的形式在地表稳定存在,但是对火星地下的结构研究和火星表面的形貌研究表明火星地表之下可能存在液态水. 火星快车的火星地下电离层雷达在火星南极的层状沉积物

下方探测到雷达信号反射强烈的区域,这被解释为有类似地下湖的液态水体,以卤水的形式存在. 此推测目前缺乏确切的证据,其他物质引起的高强度回波也能形成相应的信号<sup>[68-70]</sup>.

HiRISE 图像表明火星表面存在季节性斜坡纹 (Recurring Slope Lineae, RSL), 该斜坡纹是一种生长在斜坡上的低反照率线状地貌,宽度在 0.5~5 m 左右,长度可达千米,具有周期性<sup>[71]</sup> (见图 4<sup>[72]</sup>). RSL

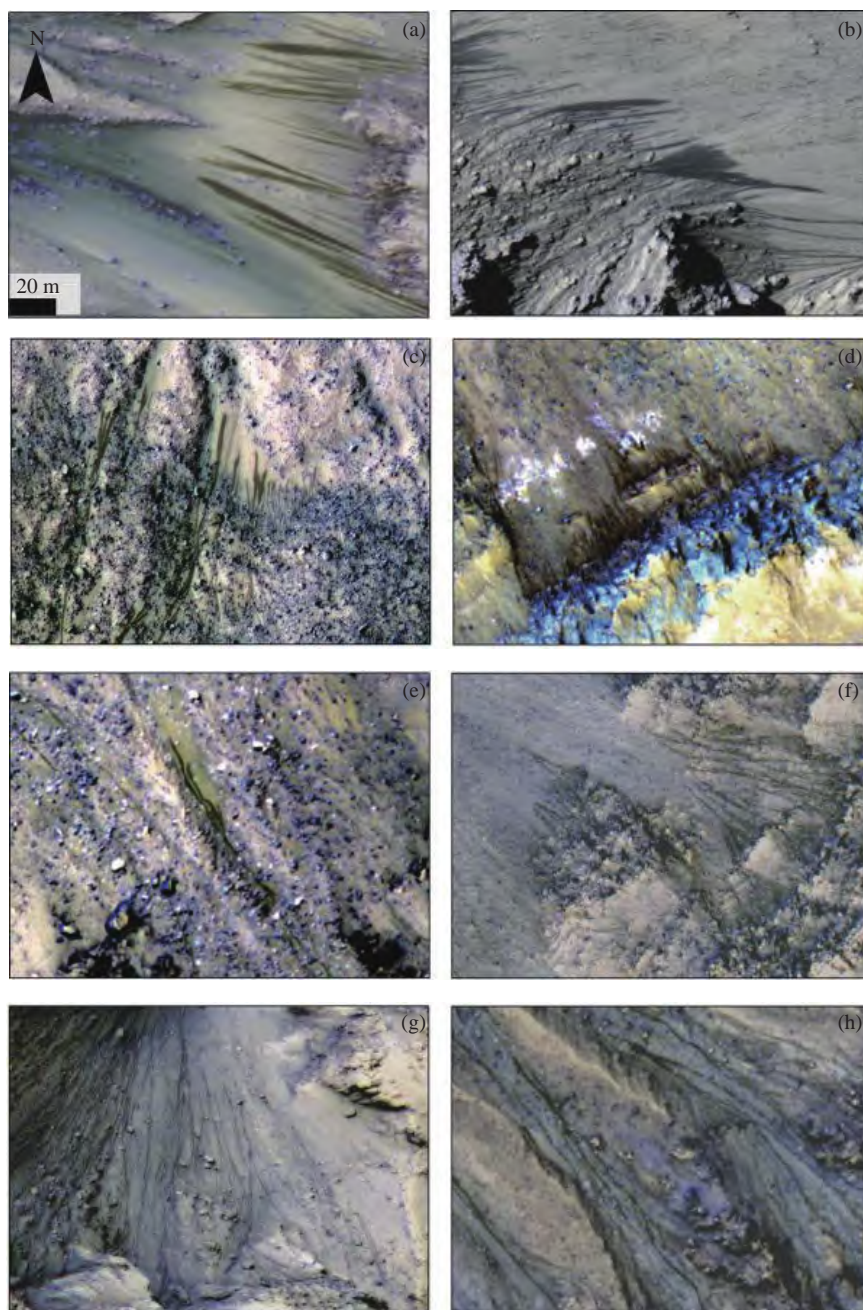


图 4 在 HiRISE 图像中观察到多种 RSL

Fig. 4 Variety of RSL observed in HiRISE images

可能是现代火星表面液态水活动的重要证据,但基于目前火星地表干旱的环境,以及观测手段的限制,此说法仍存在较大的争议<sup>[73]</sup>.

### 1.5 火星全球水循环

大气、极区冰盖和风化层是火星水的主要储库,在火星表面的温压范围内,水的相图揭示了其转化过程(见图5<sup>[74]</sup>),即火星水能够通过吸附与潮解、升华、运移等方式在火星大气、极冠和风化层之间进行全球性的交换循环<sup>[13,36,75-79]</sup>.通过研究火星全球水循环过程,有助于深入认识火星气候的演变过程,可以对火星过去气候进行建模研究以及对火星未来天气进行预报分析.

海盗号搭载的火星大气水探测器(Mars Atmospheric Water Detector, MAWD)、火星全球勘测者搭载的热发射光谱仪和火星快车搭载的红外矿物成像光谱仪、火星大气特征探测光谱仪和行星傅里叶光谱仪(Planetary Fourier Spectrometer, PFS)在火星全球范围内观测到的水气丰度的季节性变化,表明风化层可能存在季节性的储水行为,即风化层中的水通过吸附、解吸和扩散作用与大气进行水的交

换<sup>[2,5,8,12,16]</sup>.水气分布存在南北不对称性,意味着南北半球之间存在跨越赤道的水气输送<sup>[5,12,16,17]</sup>.在春季,北极冰盖和中高纬度中风化层的浅层水冰开始进入到大气中;到了夏季,北半球水气丰度达到峰值后会向南输送,在此过程中高纬度的风化层一直保持对近地面水气的吸附;秋季时,水气开始向北输送并在中高纬度的风化层和极区冰盖中开始以冰的形式沉积,大气中水气丰度下降;最后到冬季,北半球水气丰度停止下降,说明此时冰的沉积量达到最大<sup>[12,80]</sup>.大气和风化层的水循环关系在好奇号和祝融号的探测中均得到了证实.好奇号搭载的化学与摄像机仪器(Chemistry and Camera, ChemCam)和火星车环境监测站(Rover Environmental Monitoring Station, REMS)发现了盖尔撞击坑近地表水气的昼夜变化,即大气中水气在夜晚减少,并在日出时开始上升,正午时达到峰值<sup>[6,13,23,27]</sup>.祝融号利用激光诱导击穿光谱仪(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)原位获得了乌托邦平原上硬壳层的成分信息,结合当地的气象数据可以得出,着陆区的大气与风化层之间的水气循环仍然活跃<sup>[81]</sup>(见图6<sup>[82]</sup>).

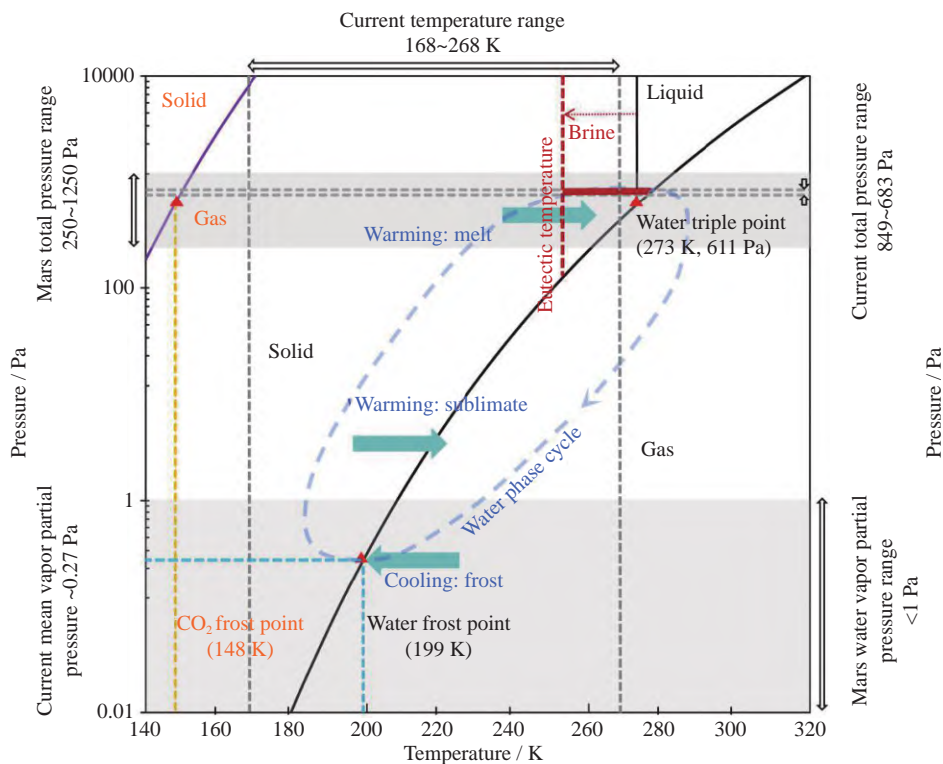


图5 H<sub>2</sub>O(蓝色)和CO<sub>2</sub>(橙色)在当前火星大气条件下的转化循环

Fig. 5 Conversion cycles of water (blue) and CO<sub>2</sub> (orange) under current Martian atmospheric condition



模拟实验和数值模拟进一步证实了火星水的交换过程. 地面实验通过模拟高氯酸盐、水铁矿、蒙脱石等不同含水矿物在火星温压环境变化中的潮解、扩散、吸附和解吸等过程, 得出了风化层孔隙度、粒径、含水矿物种类以及大气水气浓度对火星大气与风化层之间水交换过程的影响, 证实了大气中的水气可以被吸附到风化层中, 并在风化层中扩散, 可能聚集形成水冰, 随着温压环境变化又解吸并升华回到大气中<sup>[83-91]</sup>. 数值模拟模型针对地形、风化层结构、火星轨道参数、大气尘埃含量等影响因素, 计算了不同时空尺度下风化层相关过程对火星大气水气含量和全

球水冰分布的影响, 证实了火星全球水循环过程中大气与风化层之间水气交换的重要性<sup>[13,14,92-94]</sup>.

## 2 主要赋存状态及其载体矿物

水的赋存状态是天体表面环境的指示剂, 对于天体表面的温度、压力等特征及其环境演化和气候演变的研究具有重要的意义, 并有助于判别天体表面是否存在生命活动. 火星上水的赋存状态包括自由水和矿物/非晶质中的水两种类型. 自由水以固态和气态存在, 其中固态水冰在极区表面、火星大部分地区的表层之下和大气中均有分布, 气态水出现于火星大气中. 目前火星表面的平均温度为 215 K, 平均气压约为 6 mbar, 因此在火星表面不可能有液态水, 但是研究认为火星历史上出现过温暖潮湿且存在液态水的环境, 适合生命的存在与维持<sup>[38]</sup>. 火星表面广泛分布了多种类型的含水矿物, 包括层状硅酸盐、硫酸盐、碳酸盐、氯盐及高氯酸盐等, 其中水的存在形式有吸附水、结晶水、沸石水、层间水、结构水和非晶质中的水. 表 1 列出了火星上水的不同赋存状态及其分布或代表矿物. 火星上形成含水矿物所需水量大约是目前极冠和中高纬度浅层地下水冰中水量的 7 倍<sup>[95]</sup>, 这可能解释了火星上已知水存量与早期火星上估计水量之间的差异, 对于了解火星上水的历史非常重要.

层状硅酸盐可以形成于河流、湖泊、海洋环境, 也可能经表面降水、地下水作用形成, 其的广泛存在为古代火星上水文条件的演化和是否适合生命宜居提供了启示<sup>[96-100,103]</sup>. Bishop 等<sup>[38]</sup> 认为在普遍寒冷的

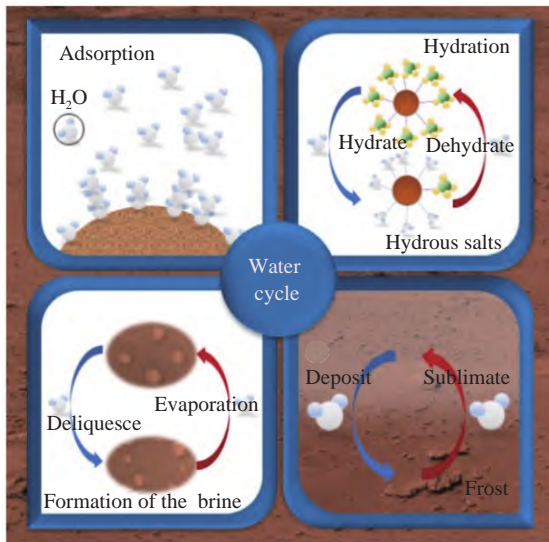


图 6 祝融号火星车着陆区地表水气循环状态

Fig. 6 Schematic diagram of the surface water cycle at the Zhurong landing site

表 1 火星上水的不同赋存状态及其分布或代表矿物

Table 1 Different occurrence states, distribution and representative minerals of water on Mars

类型	赋存状态	分布/代表矿物
自由水	水冰	极区表面, 火星大部分地区的次表层, 大气
	水气	大气
矿物/非晶质中的水	吸附水	物理吸附, 化学吸附
	结晶水	水镁矾、石膏、四水白铁矾、六水泻盐、泻利盐 <sup>[41,45,96-98]</sup>
	沸石水	方沸石 <sup>[51]</sup>
	层间水	层状硅酸盐: 蒙脱石, 高岭土族矿物, 伊利石 <sup>[49-53,97,99,100]</sup>
	结构水	Al-蒙脱石, 高岭石, 埃洛石, Fe/Mg-蒙脱石(绿脱石、皂石), 葡萄石, 绿泥石, 白云母, 伊利石, 蛇纹石, 针铁矿, 水铁矿, 明矾, 黄钾铁矾 <sup>[45,50,51,63,98,101]</sup>
	非晶质中的水	火山玻璃, 撞击玻璃, 蛋白石, 水铝英石 <sup>[57-59,102]</sup>

早期火星, 零星且短暂的暖湿环境可以形成层状硅酸盐, 而不需要长期的温暖和潮湿条件. 利用 OMEGA 的光谱数据, Riu 等<sup>[54]</sup> 提出, 在火星全球范围内已被识别的区域中, 水合矿物主要为铁的氢氧化物、铁/铝层状硅酸盐以及铁/镁云母, 其平均丰度均大于 6 vol%.

含水硫酸盐与过去的水活动和复杂的沉积历史有着紧密联系<sup>[104]</sup>. 多水合硫酸盐和一水合硫酸盐共存的现象对硫酸盐沉积物脱水/再水合过程的研究至关重要, 表明沉淀和蒸发可能是火星硫酸盐的形成方式之一<sup>[105-107]</sup>. Mars Express 和 MRO 探测发现了内部层状沉积 (ILD) 中普遍存在的硫酸盐物质, ILD 是火星上的一种浅色层状单元, 在水手谷内部广泛分布<sup>[41]</sup>. 在 Melas 峡谷、Capri 峡谷和 Candor 峡谷东部, 内部层状沉积物 (ILDs) 存在多水硫酸盐和一水硫酸盐交替成层的分布特征, 这可能与周期性的地下水涌或湖泊冻融有关<sup>[106,108,109]</sup>; 在 Ophir 峡谷、Hebes 峡谷、Juventae 峡谷和 Candor 峡谷西部, ILDs 多水硫酸盐则覆盖了单水硫酸盐, 说明上下单元沉积时存在不同的气候和水环境<sup>[107,110-113]</sup>. 关于 ILD 的成因目前存在着多种解释, 并涉及多种过程, 其中包括尘埃或/和火山灰沉降、湖相蒸发沉积、地下水涌、地下水热液作用、地表风化作用和冰川作用等等, 其形成机制对于研究火星水环境的历史、地质过程和地

貌的演变有着重要的意义<sup>[41,109,112,114,115]</sup>(见图 7<sup>[62]</sup>).

水合二氧化硅是火星水岩作用的产物, 可以揭示火星古代水环境. MRO 和 Spirit 分别在水手谷和 Gusev 撞击坑发现了水合二氧化硅, 为晚西方纪甚至亚马逊 (Amazonian) 纪存在广泛的水蚀变提供了证据<sup>[55,61]</sup>. 水合二氧化硅的形成温度十分宽泛, 具有不同的构型. 结合区域沉积背景、副矿物和水合二氧化硅浓度等线索, 水合二氧化硅沉积物可作为当时沉积环境中水温的示踪剂<sup>[59,60]</sup>. 此外, 特定类型的水合二氧化硅, 例如 A 型蛋白石, 具有保存生物信号的潜力, 识别并区分火星表面不同类型的水合二氧化硅有助于天体生物学的研究<sup>[58,116]</sup>.

### 3 红外光谱特征及其影响因素

红外光谱探测是识别火星表面含水物质的重要方法, 尤其是在研究水的赋存状态方面, 红外光谱特征可以很好地反映水的赋存状态及其可能的载体矿物. 目前火星表面含水矿物探测最主要的数据源是 OMEGA 和 CRISM 高光谱数据, 研究通过将其与地面实验室光谱进行比对和反演完成分析. 美国地质调查局 (USGS) 光谱库汇集了矿物、岩石、土壤、植被等自然和人工地物的反射率光谱数据, 其波长覆盖紫外到远红外谱段, 被广泛应用于光谱识别与定量反演研究. 此外, 地面现有其他实验室光谱数据也可以作

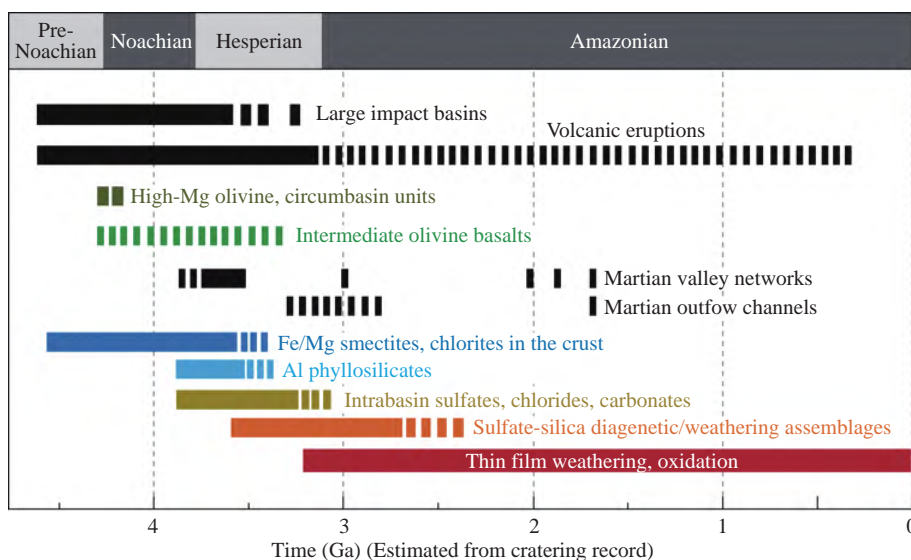


图 7 影响火星矿物组成的主要过程时间轴和大尺度单元的年龄

Fig. 7 Timeline of the major processes affecting the mineralogical composition of Mars and the ages of large-scale compositional units



为火星含水矿物探测与识别的基础。

水在红外光谱上主要包括以下 5 个特征吸收波段: ① 2.8  $\mu\text{m}$  附近的 OH 基频振动峰; ② 3.0  $\mu\text{m}$  附近的  $\text{H}_2\text{O}$  基频振动峰; ③ 1.4  $\mu\text{m}$  附近的 -OH 倍频振动峰; ④ 1.9  $\mu\text{m}$  附近的  $\text{H}_2\text{O}$  倍频振动峰; ⑤ 2.1~2.4  $\mu\text{m}$  的金属 -OH 组合频振动峰<sup>[117]</sup>。表 2<sup>[101,115,118-121]</sup> 列出了火星表面典型含水物质的主要红外吸收特征。

### 3.1 不同矿物的红外光谱特征

#### 3.1.1 粘土矿物中与水有关的红外光谱特征

粘土矿物与水相关的吸收特征主要分布于以下几个波段附近: 1.4  $\mu\text{m}$ , 1.9  $\mu\text{m}$ , 2.1~2.4  $\mu\text{m}$  和 2.6~3  $\mu\text{m}$ , 根据这些波段的细微差异可以鉴别不同种类的粘土矿物 (见图 8<sup>[50]</sup>)。蒙脱石、绿脱石、高岭石和皂石在约 1.4  $\mu\text{m}$  和 1.9  $\mu\text{m}$  处均存在吸收特征, 分

别对应于 OH 和层间/吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  的振动<sup>[122]</sup>。高岭石在 1.4  $\mu\text{m}$  呈现出特有的双峰特征, 是由 1.41  $\mu\text{m}$  处较尖锐的吸收峰加上短波长处 (约 1.39  $\mu\text{m}$ ) 的一个较宽的吸收峰组成, 若结晶良好甚至会出现三吸收峰<sup>[46,123]</sup>。高岭石在 1.9  $\mu\text{m}$  处的吸收峰明显弱于其他粘土矿物, 说明其  $\text{H}_2\text{O}$  含量相对更少<sup>[123]</sup>。

不同的粘土矿物中存在着不同的金属离子与 OH 结合, 这种结合在 2.1~2.4  $\mu\text{m}$  区域呈现明显的吸收特征差异, 可用于区分不同类型的矿物<sup>[46]</sup>。Al-蒙皂石和高岭石在约 2.2  $\mu\text{m}$  处存在 Al-OH 吸收特征, 其中高岭石表现为双吸收峰, 与其在 1.4  $\mu\text{m}$  处的双峰特征相对应<sup>[46]</sup>。Fe-蒙皂石 (例如绿脱石) 在 2.3  $\mu\text{m}$  处的吸收归因于 Fe-OH 的振动<sup>[121]</sup>。Mg-蒙皂石 (例如皂石) 在 2.3  $\mu\text{m}$  处存在由 Al-OH 和 Mg-OH 共同引起的双吸收峰<sup>[119]</sup>。

表 2 火星含水物质的主要红外吸收特征

Table 2 Main infrared absorption characteristics of aqueous materials on Mars

基团	主要红外吸收特征/ $\mu\text{m}$	代表物质
$\text{H}_2\text{O}$	1.4~1.5, 1.9, 2.1, 2.4, 3.0	水、水冰、一水/多水硫酸盐
Al-OH	1.4, 2.21~2.25, 2.8	明矾、Al-蒙脱石、高岭土、白云母
Mg-OH	1.4, 2.3~2.4, 2.8	皂石、绿泥石、蛇纹石
Fe-OH	1.4, 2.21~2.3, 2.8	黄钾铁矾、皂石、绿脱石、氢氧化铁
Si-OH	1.42, 2.21, 2.8	蛋白石

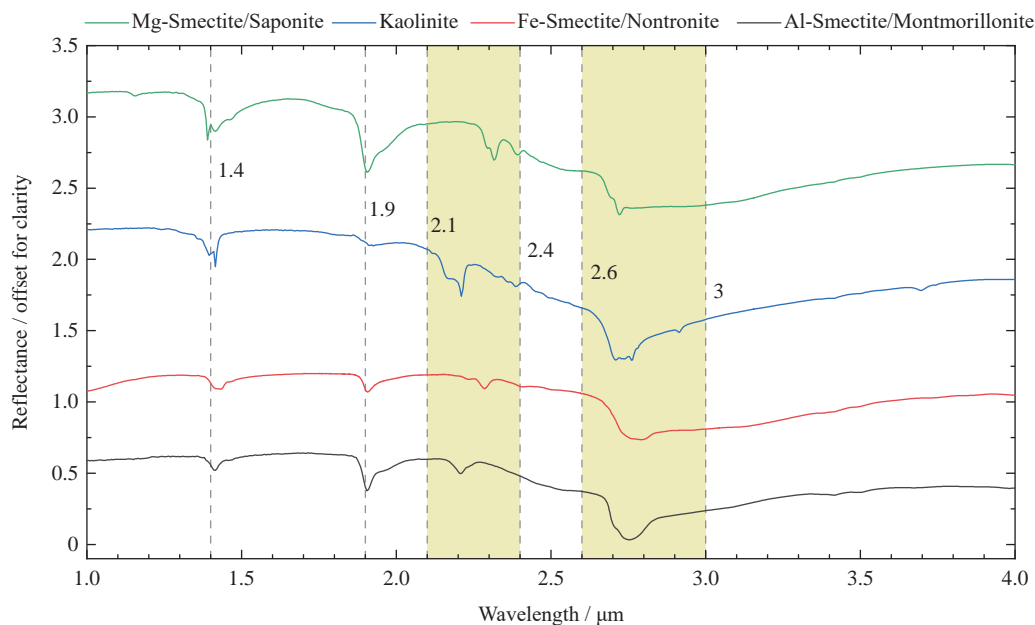


图 8 含水硅酸盐的实验室反射光谱

Fig. 8 Laboratory reflectance spectra of hydrated silicates

蒙脱石、绿脱石、高岭石和皂石在 2.6~2.8  $\mu\text{m}$  的波段内还存在 OH 伸缩振动的吸收特征; 若存在吸附水, 在 2.9~3.0  $\mu\text{m}$  附近会出现吸收峰<sup>[122,123]</sup>. 高岭石在 2.7~2.8  $\mu\text{m}$  存在特有的 OH 伸缩振动谱带(见图 9<sup>[50]</sup>), 其谱线形状会随高岭石结晶度的不同而变化, 具体表现为随着结晶度的下降, 2.71  $\mu\text{m}$  处的吸收峰减弱, 2.73  $\mu\text{m}$  处的峰转变为吸收肩, 并在高岭石结构无序时消失<sup>[124]</sup>.

### 3.1.2 硫酸盐中与水有关的红外光谱特征

硫酸盐存在多种水合状态, 导致其红外光谱特征较为复杂. 位于约 2.1  $\mu\text{m}$  的吸收带是识别单水硫酸盐的关键指标, 因为水的振动组合的特征峰会随着不同的阳离子类型而产生偏移, 而多水合硫酸盐则是通过约 1.9 和 2.4  $\mu\text{m}$  处的吸收进行鉴定. 水分子的合频和/或倍频会使单水硫酸盐和多水硫酸盐均在 2.4  $\mu\text{m}$  出现一个吸收特征<sup>[125,126]</sup>.

一般情况下, 1.4 和 1.9  $\mu\text{m}$  处的吸收分别为 OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  的特征, 但单水硫酸盐中这些吸收特征会受阳离子影响而向长波长方向移动, 即 OH/ $\text{H}_2\text{O}$  的特征出现在 1.4~1.6  $\mu\text{m}$  和 1.9~2.1  $\mu\text{m}$ <sup>[41]</sup>. 例如水镁矾 ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 在约 1.47, 1.52, 1.98, 2.06  $\mu\text{m}$  和 2.13  $\mu\text{m}$  处存在多个与 OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  相关的弱且宽的吸收, 水铁矾 ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 与水相关的吸收特征也在 1.4, 2.1 和 3  $\mu\text{m}$  附近出现<sup>[123,125]</sup>. 根据 2.1  $\mu\text{m}$  附近的吸收特征可以区分水镁矾和水铁矾, 即水镁矾光谱在 2.06 和 2.13  $\mu\text{m}$  处存在一个双吸收峰, 而水铁矾光谱仅在 2.09  $\mu\text{m}$  处有一个吸收峰<sup>[110]</sup>.

多水硫酸盐中 OH/ $\text{H}_2\text{O}$  在约 1.4 和 1.9  $\mu\text{m}$  以

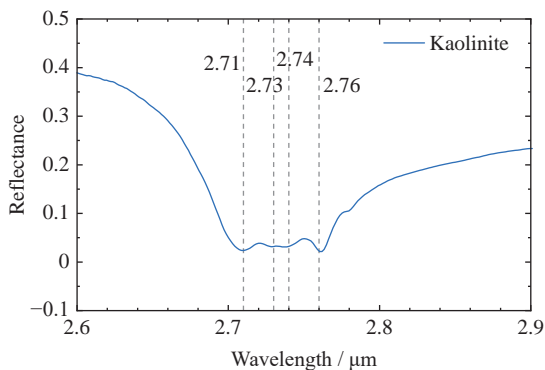


图 9 高岭石在 2.7~2.8  $\mu\text{m}$  处 OH 伸缩振动的实验室反射光谱

Fig. 9 Laboratory reflectance spectra of OH stretching vibration of kaolinite at 2.7~2.8  $\mu\text{m}$

及  $(\text{SO}_4)^{2-}$  在约 2.4  $\mu\text{m}$  的吸收特征具有不对称性<sup>[41,123]</sup>. 石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的红外光谱在 1.4~1.5  $\mu\text{m}$  范围内出现强度依次递减的三重吸收峰, 分别位于约 1.45, 1.49 和 1.53  $\mu\text{m}$ ; 在 1.75 和 3  $\mu\text{m}$  为单峰形式; 在 1.9, 2.2 和 2.8  $\mu\text{m}$  附近均呈现  $\text{H}_2\text{O}$  的双吸收峰<sup>[105,123,127,128]</sup>. 六水泻盐 ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 的不对称吸收特征集中在约 1.42, 1.92 和 2.4  $\mu\text{m}$ , 此外在 2.5 和 3  $\mu\text{m}$  附近的区域也存在着  $\text{H}_2\text{O}$  的特征吸收<sup>[123]</sup>. 不同水合状态的铝硫酸盐 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 的红外光谱在峰位和吸收深度方面存在细微差异. 在约 1.9 和 3  $\mu\text{m}$  处均存在较宽的水峰, 而仅部分水合硫酸铝在约 1.4  $\mu\text{m}$  处表现出吸收特征<sup>[129]</sup>. 铝硫酸盐由  $\text{H}_2\text{O}$  伸缩振动产生的吸收峰与其他含水硫酸盐(例如硫酸铁、硫酸镁)相比, 出现在更长的波段, 即铝硫酸盐的特征位于 2.85~4.35  $\mu\text{m}$ , 其他含水硫酸盐则出现在 2.77~3.34  $\mu\text{m}$ <sup>[129]</sup>.

除了结晶水, 硫酸盐中还存在结构水, 其中水主要以 OH 的形式赋存, 如明矾石 ( $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ ) 和黄钾铁矾 ( $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ ) 等. 此类硫酸盐主要依据在 1.4~1.5, 1.75~1.85, 2.1~2.6  $\mu\text{m}$  和 3  $\mu\text{m}$  处的 OH 伸缩振动判别. 在 1.4~1.5  $\mu\text{m}$  范围内, 明矾石至多出现 4 个吸收峰, 包含两个位于约 1.425 和 1.467  $\mu\text{m}$  的较强峰和两个弱峰, 黄钾铁矾则出现双吸收峰; 在 1.75~1.85  $\mu\text{m}$  范围内, 明矾石的吸收峰位于约 1.76  $\mu\text{m}$ , 黄钾铁矾的吸收峰则出现在更长波数 1.85  $\mu\text{m}$  处; 在 3  $\mu\text{m}$  附近, 明矾石和黄钾铁矾均存在多个吸收峰<sup>[98,107,123,125,130,131]</sup>. 除了上述波段, 2.1~2.6  $\mu\text{m}$  的吸收特征也通常用于在火星遥感中区分不同的金属阳离子, 例如 Al-OH 导致明矾石于 2.17  $\mu\text{m}$  附近出现吸收峰, 黄钾铁矾中 Fe-OH 的振动峰出现在约 2.21 和 2.27  $\mu\text{m}$ , 此外还有一系列 OH 或 S-O 导致的宽且弱的吸收峰<sup>[55,98,107,123,125,130,131]</sup>(见图 10<sup>[50]</sup>).

### 3.1.3 铁的氧化物中与水有关的红外光谱特征

火星土壤中含水的铁氧化物以针铁矿为主, 其红外光谱如图 11<sup>[132]</sup> 所示, 其在 2.42  $\mu\text{m}$  和 2.5  $\mu\text{m}$  附近的弱吸收特征是由 Fe-OH 伸缩和弯曲振动的组合频引起的<sup>[133]</sup>; 2.87~2.88  $\mu\text{m}$  的吸收带归因于针铁矿表面的吸附水<sup>[134]</sup>; 3.1~3.3  $\mu\text{m}$  的宽吸收是 OH 的伸缩振动特征<sup>[123,133-135]</sup>; 在 5.6~6.2  $\mu\text{m}$  的波长区域内观察到的两个强烈的吸收特征是由水的内面和外

弯曲振动产生<sup>[134]</sup>的;约11.4和12.6 μm处的两个强烈的吸收特征是Fe-OH-Fe的面内和面外弯曲振动产生的<sup>[134,135]</sup>.此外,Fe-OH的弯曲振动还引起了约10 μm处较弱的吸收特征<sup>[135]</sup>.

### 3.1.4 水合二氧化硅中与水有关的红外光谱特征

水合二氧化硅的红外吸收特征主要位于约1.4,1.9和2.2~2.3 μm(见图12<sup>[136]</sup>).在相同的低温条件下,水合二氧化硅和水冰在约1.4和1.9 μm存在相似的光谱特征<sup>[59]</sup>.无论是A型、CT型或者C型蛋白石,在2.2 μm都有独特的宽吸收特征,是由Si-OH引起的<sup>[59,137]</sup>.其中1.4和1.9 μm吸收峰反射率最小值的位置,以及约2.2和1.9 μm吸收深度的比值可用于区分A型蛋白石和CT型蛋白石<sup>[58,116,136,138,139]</sup>.

水合二氧化硅在1.4 μm附近的吸收为OH的伸缩振动,常表现为1.41和1.46 μm的两个吸收特征,前者与Si-OH相关,而后者归因于键合的水分子<sup>[138]</sup>.

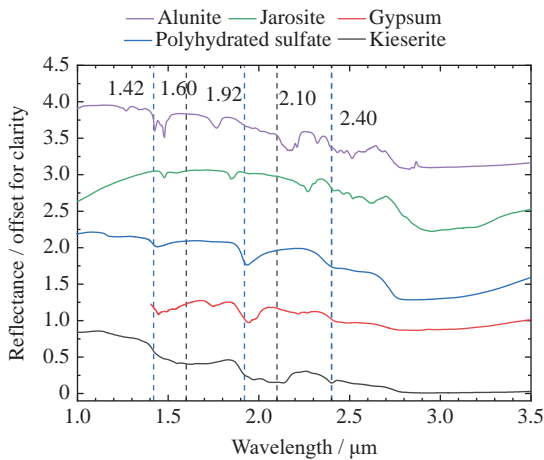


图10 几种不同硫酸盐的实验室反射光谱  
Fig. 10 Laboratory reflectance spectra of different sulfates

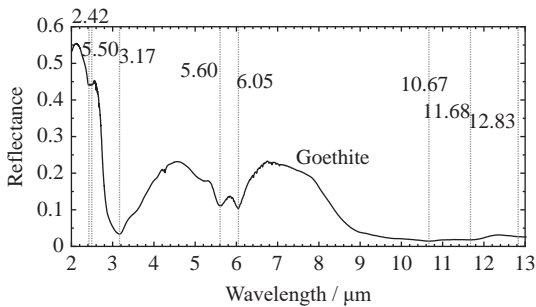


图11 针铁矿的实验室反射光谱  
Fig. 11 Laboratory reflectance spectra of goethite

约1.9 μm处的吸收源于水分子的伸缩和弯曲振动<sup>[58]</sup>.Si-OH和Si-O-Si振动的组合导致了约2.2 μm处的双吸收特征,其中位于2.21 μm的吸收归因于单独的Si-O-Si,而2.26 μm处的吸收则归因于受氢键影响的Si-O-Si<sup>[137-139]</sup>.

### 3.2 温度和粒径对含水矿物红外光谱特征的影响

地面模拟实验是研究火星含水矿物红外光谱的重要手段之一,有研究对已发现的火星含水矿物进行地面光谱测量,并进行模拟实验探究不同因素对光谱的影响.研究内容从温度、粒径等单一变量的影响,逐渐转变为模拟火星环境下温度和粒径等因素对含水矿物红外光谱特征的共同影响.

实验室研究表明,不同含水矿物受到温度变化的影响后,其光谱特征发生了不同程度的改变.McCord等<sup>[140]</sup>在100~375 K温度范围内采集了真空环境下泻利盐、芒硝和十水合碳酸钠的红外光谱,研究其热稳定性.实验结果发现随着温度的增加,水的主要吸收峰没有发生显著变化,但是在相对低温的条件下出现了更精细的结构特征,即1.5 μm附近的单峰逐渐转变为多吸收峰.Dalton等<sup>[141]</sup>研究了六水泻盐在0.5~2.5 μm范围内的红外光谱随温度变化的特征,随着温度从300 K降低到150 K,1.5 μm和2 μm的峰会向长波方向移动(见图13<sup>[141]</sup>),部分吸收峰会显现出与McCord等人实验结果类似的更精细的特征.

进一步探究温度和粒径对含水矿物红外光谱的影响有助于更好地反演火星含水矿物的光谱特征.De Angelis等<sup>[142,143]</sup>以六水泻盐(MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)、泻利盐(MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)和芒硝(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O)为研究对象,分别对三种不同粒径下的每种矿物进行了温度在

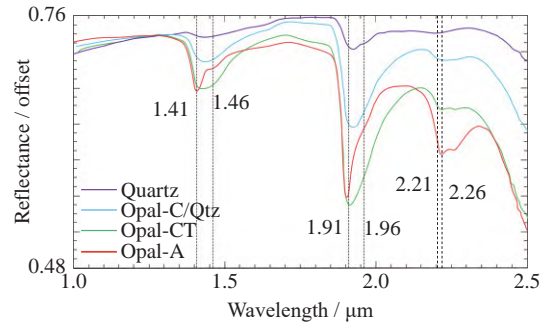


图12 来自新西兰的蛋白石样品的近红外光谱  
Fig. 12 NIR spectra for opal samples from New Zealand



80~298 K 范围内的可见近红外光谱表征. 研究发现 H<sub>2</sub>O/OH 的吸收特征, 例如峰位、吸收深度和峰面积等, 随着温度的降低有显著的变化规律. 六水泻盐、泻利盐和芒硝在约 1.5 μm 处的吸收峰位均向长波方向移动, 吸收深度和峰面积增加, 但其峰宽变化趋势不同, 前两者的峰宽单调递减, 且六水泻盐的双吸收峰逐渐演化为三吸收峰, 而芒硝的峰宽为先增后减的非线性变化; 在约 1.9 μm 处, 三种矿物的吸收峰均向长波方向移动, 吸收深度和峰面积增加, 但只有芒硝的峰宽明显增加; 在约 3 μm 处, 三种矿物的峰面积和峰宽减小, 六水泻盐和泻利盐的峰位向短波方向移动, 吸收深度增加, 芒硝则先向长波再向短波移动, 吸收深度先增后减<sup>[142,143]</sup>. 粒径的影响则较为复杂, 仅部分光谱参数随粒径的变化呈现出一定的规律: 在约 1.5 μm 处, 六水泻盐的吸收深度、峰面积和峰宽随着粒径的增大而增大; 在约 1.9 μm 处, 泻利盐吸收深度、峰面积随着粒径的增大而减小, 峰宽随着粒径的增大而增大; 在约 3 μm 处, 六水泻盐和芒硝的吸收深度随着粒径的增大而减小<sup>[142,143]</sup>.

结合火星表面环境, 前人对低压条件下温度和粒

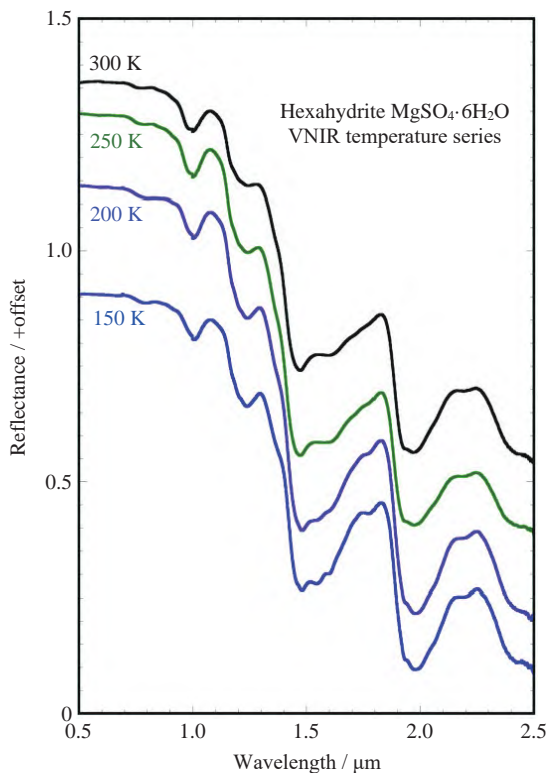


图 13 六水泻盐在 150~300 K 的光谱

Fig. 13 Spectra of hexahydrate at 150~300 K

径对含水矿物的光谱影响进行了研究, 结果表明许多矿物在暴露于模拟火星地表的环境后光谱会发生显著变化. 层状硅酸盐和硫酸盐暴露于模拟火星地表的环境之后, 结构 OH 的主要红外吸收特征不会发生显著的变化, 但是层间水或结晶水会发生不同程度的损失, 从而改变相关的光谱特征; 而水合碳酸盐的光谱特征是稳定的, 仅损失了吸附水<sup>[123,137]</sup>. Rice 等<sup>[138]</sup> 在实验室条件下对一系列富二氧化硅的样品进行了温度、粒径、压力和湿度相关的光谱表征, 他们发现水合二氧化硅样品在火星相关的温压条件下被冻结时, 其约 1.4, 1.9 和 2.2 μm 处的峰形发生了变化, 例如 1.4 μm 的双吸收特征会变得更加对称, 并且所有波段的吸收深度都随着粒径的减小而减小<sup>[138]</sup>. Chauviré 等<sup>[59]</sup> 研究了火星表面压力和温度对蛋白石近红外光谱特征的影响, 通过将蛋白石样品暴露在低压和低温的环境下, 证明了蛋白石在低压环境下存在释放结晶水的现象; 当暴露于低温时, 蛋白石中的结晶水会发生冻结, 从而导致 1.4 和 1.9 μm 处吸收特征的形状和中心位置发生显著变化, 特别是 CT 型蛋白石表现出类似水冰的光谱特征.

### 3.3 矿物混合对红外光谱特征的影响

火星水环境的演变和全球性沙尘暴使火星土壤经历了复杂多样改造过程, 造成多种含水矿物组合共生的现象, 这对光谱的解译造成了严重影响. 因此, 混合矿物的光谱研究尤其重要, 国内外学者针对不同类型的矿物开展了混合光谱研究.

Wu 等<sup>[144]</sup> 将绿脱石、蒙脱石、高岭石、石膏和方解石分别与模拟火星土壤 (MGS-1) 混合, 制成水合相体积分数分别为 50%, 20%, 10%, 5%, 2.5%, 1% 的二元混合物, 并获得了其近红外光谱 (见图 14<sup>[144]</sup>). 研究发现光谱整体反射率和吸收深度随着含水矿物比例的下降而降低, 且吸收中心和峰宽也发生了变化. 含水矿物在 1.9 μm 处的吸收峰一般会随着 MGS-1 丰度的增加而变宽并向长波方向偏移, 但高岭石和方解石在 1.9 μm 处的吸收深度随体积分数的变化不大. 不同矿物的不同吸收峰受 MGS-1 的影响也不同, 例如 2.3 和 2.5 μm 处的吸收中心在绿脱石光谱中偏向短波方向, 而在方解石光谱中偏向长波方向, 方解石在 2.5 μm 处的吸收比绿脱石更深更窄<sup>[144]</sup>.

黄钾铁矾是火星历史上短暂存在的酸性流体的指示物, 根据火星的原位和遥感探测, 黄钾铁矾经常

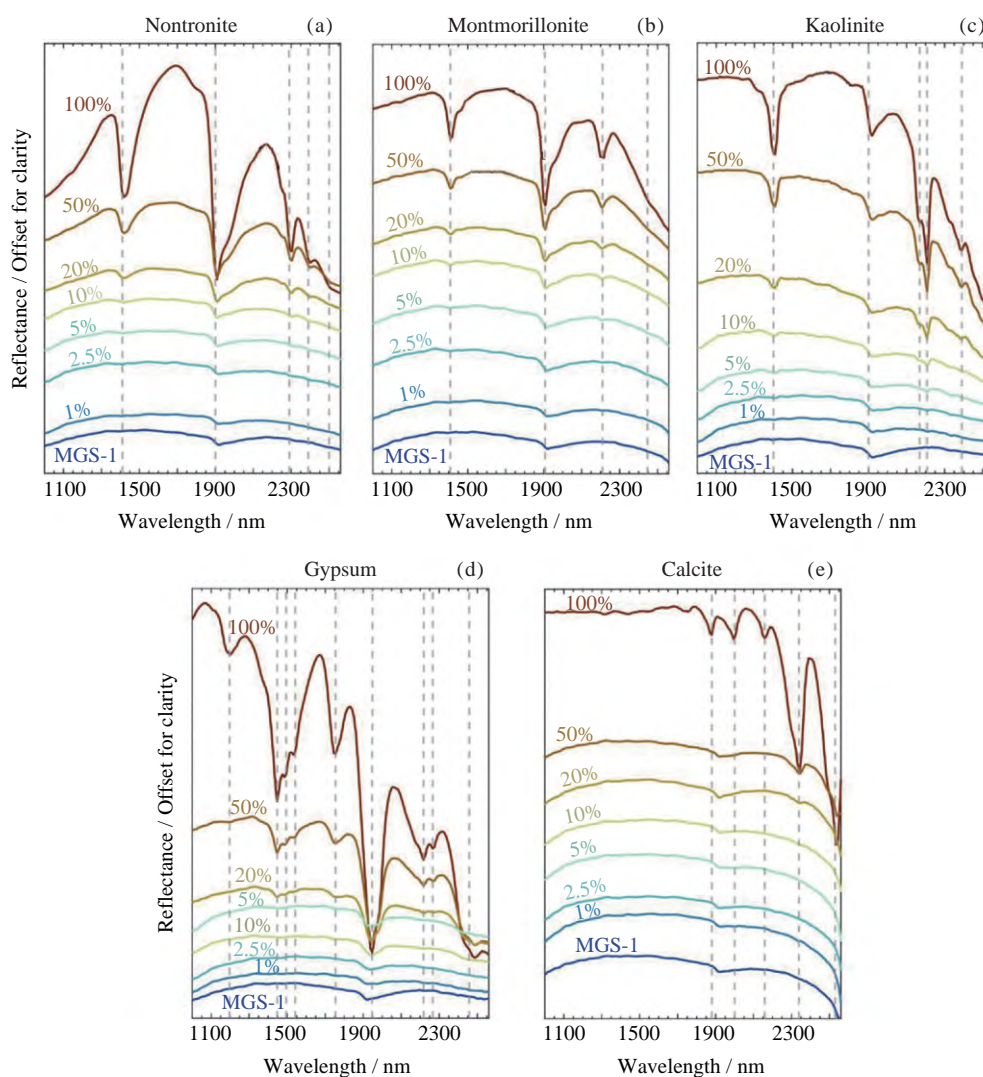


图 14 含水矿物及其混合物的反射光谱, MGS-1 的体积分数从上到下依次递增。(a) 绿脱石, 垂直虚线依次指示在 1.41, 1.9, 2.29, 2.39 和 2.5  $\mu\text{m}$  处的吸收位置; (b) 蒙脱石, 垂直虚线依次指示在 1.4, 1.9, 2.2 和 2.44  $\mu\text{m}$  处的吸收位置; (c) 高岭石, 垂直虚线依次指示在 1.4, 1.9, 2.2 和 2.44  $\mu\text{m}$  处的吸收位置; (d) 石膏, 垂直虚线依次指示在 1.197, 1.447, 1.495, 1.543, 1.755, 1.947, 2.217, 2.265 和 2.457  $\mu\text{m}$  处的吸收位置; (e) 方解石, 垂直虚线依次指示在 1.88, 2, 2.159, 2.34, 2.53  $\mu\text{m}$  处的吸收位置

Fig. 14 Reflectance spectra of hydrated minerals and their mixtures. The volume fraction of MGS-1 increases from top to bottom. (a) Nontronite. The vertical dashed lines indicate the absorption positions at 1.41, 1.9, 2.29, 2.39, and 2.5  $\mu\text{m}$ , respectively. (b) Montmorillonite. The vertical dashed lines indicate the absorption positions at 1.4, 1.9, 2.2, and 2.44  $\mu\text{m}$ , respectively. (c) Kaolinite. The vertical dashed lines indicate the absorption positions at 1.4, 1.9, 2.2, and 2.44  $\mu\text{m}$ , respectively. (d) Gypsum. The vertical dashed lines indicate the absorption positions at 1.197, 1.447, 1.495, 1.543, 1.755, 1.947, 2.217, 2.265, and 2.457  $\mu\text{m}$ . (e) Calcite. The vertical dashed lines indicate the absorption positions at 1.88, 2, 2.159, 2.34, 2.53  $\mu\text{m}$ , respectively

与其他次生矿物一起出现. 为了探究黄钾铁矾混合物的光谱特征, Liu 等<sup>[130]</sup>将黄钾铁矾分别与明矾、石膏、蒙脱石、高岭土以不同质量分数混合, 得到共 44 种二元混合物, 其实验室可见近红外光谱表现出两

个端元矿物共同引起的重叠吸收特征. 他们根据实验获得的光谱, 建立了 2.21~2.35  $\mu\text{m}$  范围内双峰特征的吸收深度与黄钾铁矾端元质量分数的函数关系, 此研究对火星遥感数据解混具有重要意义<sup>[130]</sup>.

### 3.4 结论

通过结合地球矿物的光谱数据库, 以及地面模拟对温度、压力、粒径和物质混合等对部分含水矿物光谱影响的研究, 有研究利用遥感数据, 在火星表面上识别出多种含水矿物。但是, 由于探测器上光谱仪分辨率和定量反演算法的限制, 并且红外光谱的吸收特征会受到多种因素干扰从而影响火星含水物质的鉴别, 目前火星上含水矿物的识别还存在一定的偏差, 并且火星表面可能还存在尚未识别出的含水矿物。其中轨道器搭载的光谱仪探测矿物时所获得的原始数据具有较低的信噪比而不能直接使用, 需要考虑当时的太阳光照强度、大气成分和地形地貌等因素对其进行校正, 并且遥感光谱探测到通常为多矿物相甚至非晶相的混合谱, 其反演算法的不同可能会产生矿物相识别差异; 实验室中光谱仪分辨率远高于轨道器, 测量角度已知且光源稳定, 使用标准版统一进行定标, 能够获得矿物更精细的特征, 这将导致实验室光谱与遥感探测光谱存在差异。

在识别火星表面的含水矿物时, 轨道探测光谱除了具有更多噪声外, 其与实验室光谱在 1.4, 1.9 和 2.1~2.4  $\mu\text{m}$  附近的吸收特征之间存在一定的差别。CRISM 光谱数据中的富 Fe/Mg 层状硅酸盐和富 Al 层状硅酸盐在约 1.4 和 1.9  $\mu\text{m}$  处的吸收深度往往小于其实验室光谱, 二者峰形也存在差异<sup>[46,50]</sup>; OMEGA 光谱数据中的单水硫酸盐在约 2.1  $\mu\text{m}$  的峰宽窄于其实验室光谱, 多水硫酸盐在约 1.4 和 1.9  $\mu\text{m}$  处的吸收深度明显小于其实验室光谱, 且因为存在较大的噪声而无法辨别更为精细的吸收特征<sup>[41]</sup>; 水合二氧化硅的轨道光谱数据呈现出混合相的特征, 因为其在约 1.4, 1.9  $\mu\text{m}$  和 2.2  $\mu\text{m}$  处包含蛋白石实验室光谱的所有特征, 而不能与单一蛋白石相的光谱完全匹配<sup>[55]</sup>。因此后续还需开展更多条件下的实验室光谱研究, 融合火星多源遥感数据分析, 优化光谱反演模型, 实现火星含水矿物的精准识别和高精度定量分析。

## 4 启示与展望

火星是具有复杂水环境历史的天体, 虽然目前人类对火星上的水已经有了一定的理解, 但是对于火星表面水的形成演化过程及其对火星宜居性的表征还有待进一步研究。需要深入认识火星水的赋存状态和

载体矿物及其成因过程, 结合火星水的全球循环过程, 才能深入理解火星表面曾经广泛存在的大量水是如何生成和消失的, 从而重建火星气候和表面环境演变历史, 评估宜居性。

中国首次火星探测任务天问一号的祝融号火星车已于 2021 年 5 月 15 日成功着陆于乌托邦平原南部 (109.925°E, 25.066°N; 海拔 -4099.4 m) 并开展巡视探测<sup>[145]</sup>(见图 15<sup>[38,118]</sup>)。乌托邦平原表面广泛覆盖着由外流河道沉积物导致的北方荒原建造 (Vastitas Borealis Formatin, VBF) 物质, 形成的时间为晚西方纪, 平原东部被埃律西昂火山喷发的物质覆盖, 形成亚马逊纪和西方纪火山单元 (Amazonian and Hesperian volcanic, AHv)<sup>[146]</sup>。祝融号首次获得了乌托邦平原南部的就位数据, 发现了 VBF 的风化层下方存在两套向上变细的沉积层序, 表明乌托邦平原南部自

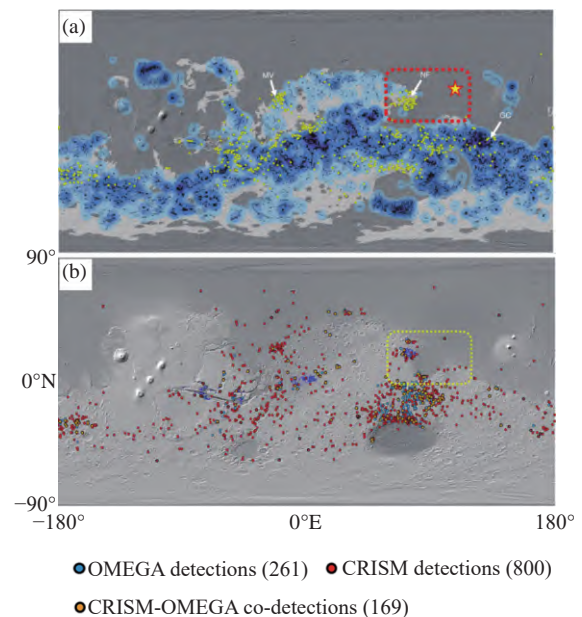


图 15 火星全球层状硅酸盐 (a) 和含水矿物 (b) 分布。(a) 红色框标注为乌托邦平原南部区域, 覆盖了祝融号和毅力号就位探测区及高地平原交界区域, 五角星为祝融号着陆点。(b) 黄色框标注为乌托邦平原南部区域

Fig. 15 Map of the global distribution of phyllosilicate (a) and hydrous mineral (b) on Mars. The red box in Panel (a) is marked as the southern Utopia Planitia, covering the Zhurong and Perseverance exploration areas and the boundary of the highland and plains, and the pentagram is the Zhurong landing site; the yellow box in Panel (b) is marked as the southern Utopia Planitia



晚西方纪至中晚亚马逊纪可能经历过多次与洪水活动、风化作用等相关的地质改造事件<sup>[147]</sup>。祝融号还对沉积岩上记录的层理特征进行了成像分析,结果表明 VBF 可能沉积于海洋环境中,从而为火星上存在古海洋提供了支撑<sup>[148]</sup>。

利用光谱数据,祝融号已经在乌托邦平原上鉴定出各类含水矿物:岩石和土壤中无定型含水硅酸盐揭示了着陆区存在着弱的水岩相互作用,为 VBF 的成因及其演化提供了重要依据<sup>[149]</sup>;明亮板状硬壳层中的含水硫酸盐也代表着火星乌托邦平原在亚马逊纪存在比以往认知上更活跃的水活动<sup>[39]</sup>;横向风成脊(Transverse Aeolian Ridge, TAR)表面的含水硫酸盐、蛋白石、含水铁氧化物等为研究火星近期水活动及地表水气交换过程和火星环境演化历史提供了线索<sup>[150]</sup>。对岩质硬壳、土壤、沙丘和胶结物的分析发现,着陆区的土壤和沙丘中可能存在水合硫酸镁,岩质硬壳具有比当地火成岩更高的含水量和不同的元素含量,进一步确认了祝融号着陆区在亚马逊纪可能存在地下水活动<sup>[81]</sup>。这一系列的研究成果有助于深入认识乌托邦平原水环境的演变历史。相信随着探测的进一步深入,在火星早期液态水活动特征与气候环境响应机制、火星表面水物理化学特征及其环境指标以及火星现代水循环等方面将取得突破性认识。

中国将于 2030 年前后完成天问三号火星采样返回任务,其主要目标是深入认识火星地质及内部过程,探查火星气候演变,探寻火星生命痕迹,因此着陆点的选择极其重要。该区域需要在工程可行的基础上,满足能够对火星过去生命和环境演化保存更多证据的特征。基于天问一号目前的研究成果,乌托邦平原在火星历史不同时期可能经历过丰富的水活动,甚至有可能处于古海洋的覆盖区域,存在多期次的沉积,并且在近期仍存在水活动的迹象,这非常有利于研究火星气候演变和探寻火星生命,可作为天问三号选址的重要着陆候选区域。乌托邦平原被广泛的 VBF 所覆盖,一些典型地貌,例如沙丘、TAR、多边形地貌等均在区域内大量发育,并且伴随着含水物质出现。因此,取样候选区域应尽可能多地涵盖以上沉积或地貌单元,通过对不同单元进行表取、钻取、移动采样的方式,使获得的样品在更大程度上反映火星的物质成分组成,为研究火星水环境演化提供更完整的时间序列。中国正在开展的天问一号和未来的天问

三号任务将提供更多关于火星水的起源和演化以及火星宜居性的认识。

## 参考文献

- [1] SPINRAD H, MUNCH G, KAPLAN L D. The detection of water vapor on Mars[J]. *Astrophysical Journal*, 1963, **137**: 1319-1321
- [2] FARMER C B, DAVIES D W, HOLLAND A L, et al. Mars: water vapor observations from the Viking orbiters [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1977, **82**(28): 4225-4248
- [3] JAKOSKY B M, FARMER C B. The seasonal and global behavior of water vapor in the Mars atmosphere: complete global results of the Viking atmospheric water detector experiment[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1982, **87**(B4): 2999-3019
- [4] WHITEWAY J A, KOMGUEM L, DICKINSON C, et al. Mars water-ice clouds and precipitation[J]. *Science*, 2009, **325**(5936): 68-70
- [5] MCCLEESE D J, HEAVENS N G, SCHOFIELD J T, et al. Structure and dynamics of the Martian lower and middle atmosphere as observed by the Mars climate sounder: seasonal variations in zonal mean temperature, dust, and water ice aerosols[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2010, **115**(E12): E12016
- [6] SAVIJÄRVI H I, MCCONNOCHIE T H, HARRI A M, et al. Annual and diurnal water vapor cycles at curiosity from observations and column modeling[J]. *Icarus*, 2019, **319**: 485-490
- [7] SAVIJÄRVI H I, MCCONNOCHIE T H, HARRI A M, et al. Water vapor mixing ratios and air temperatures for three Martian years from curiosity[J]. *Icarus*, 2019, **326**: 170-175
- [8] PANKINE A A, TAMPPARI L K. MGS TES observations of the water vapor in the Martian southern polar atmosphere during spring and summer[J]. *Icarus*, 2019, **331**: 26-48
- [9] FEDOROVA A, MONTMESSIN F, KORABLEV O, et al. Multi-annual monitoring of the water vapor vertical distribution on Mars by SPICAM on Mars express[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2021, **126**(1): e2020JE006616
- [10] VANDAELE A C, KORABLEV O, DAERDEN F, et al. Martian dust storm impact on atmospheric H<sub>2</sub>O and D/H observed by ExoMars trace gas orbiter[J]. *Nature*, 2019, **568**(7753): 521-525
- [11] CRISMANI M M J, VILLANUEVA G L, LIUZZI G, et al. A global and seasonal perspective of Martian water vapor from ExoMars/NOMAD[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2021, **126**(11): e2021JE006878
- [12] FOUCHET T, LELLOUCH E, IGNATIEV N I, et al. Martian water vapor: Mars express PFS/LW observations[J]. *Icarus*, 2007, **190**(1): 32-49
- [13] STEELE L J, BALME M R, LEWIS S R, et al. The wa-

- ter cycle and regolith-atmosphere Interaction at Gale Crater, Mars[J]. *Icarus*, 2017, **289**: 56-79
- [14] SAVIJÄRVI H I, HARRI A M. Water vapor adsorption on Mars[J]. *Icarus*, 2021, **357**: 114270
- [15] TROKHIMOVSKIY A, FEDOROVA A, KORABLEV O, *et al.* Mars' water vapor mapping by the SPICAM IR spectrometer: five Martian years of observations[J]. *Icarus*, 2015, **251**: 50-64
- [16] FEDOROVA A, KORABLEV O, BERTAUX J L, *et al.* Mars water vapor abundance from SPICAM IR spectrometer: seasonal and geographic distributions[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2006, **111**(E9): E09S08
- [17] AOKI S, VANDAELE A C, DAERDEN F, *et al.* Global vertical distribution of water vapor on Mars: results from 3.5 years of ExoMars-TGO/NOMAD science operations [J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2022, **127**(9): e2022JE007231
- [18] AOKI S, VANDAELE A C, DAERDEN F, *et al.* Water vapor vertical profiles on Mars in dust storms observed by TGO/NOMAD[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2019, **124**(12): 3482-3497
- [19] CONRATH B, CURRAN R, HANEL R, *et al.* Atmospheric and surface properties of Mars obtained by infrared spectroscopy on Mariner 9[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1973, **78**(20): 4267-4278
- [20] HINSON D, WANG H Q, WILSON J, *et al.* Nighttime convection in water-ice clouds at high northern latitudes on Mars[J]. *Icarus*, 2022, **371**: 114693
- [21] PONCIN L, KLEINBÖHL A, KASS D M, *et al.* Water vapor saturation and ice cloud occurrence in the atmosphere of Mars[J]. *Planetary and Space Science*, 2022, **212**: 105390
- [22] SAVIJÄRVI H I, HARRI A M, KEMPPINEN O. Mars science laboratory diurnal moisture observations and column simulations[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2015, **120**(5): 1011-1021
- [23] ZENT A P, HECHT M H, HUDSON T L, *et al.* A revised calibration function and results for the Phoenix mission TECP relative humidity sensor[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2016, **121**(4): 626-651
- [24] FARMER C B, DAVIES D W, LAPORTE D D. Mars: northern summer ice cap-water vapor observations from Viking 2[J]. *Science*, 1976, **194**(4271): 1339-1341
- [25] TITUS T N, KIEFFER H H, CHRISTENSEN P R. Exposed water ice discovered near the south pole of Mars[J]. *Science*, 2003, **299**(5609): 1048-1051
- [26] BOYNTON W V, FELDMAN W C, SQUYRES S W, *et al.* Distribution of hydrogen in the near surface of Mars: evidence for subsurface ice deposits[J]. *Science*, 2002, **297**(5578): 81-85
- [27] FELDMAN W C, BOYNTON W V, TOKAR R L, *et al.* Global distribution of neutrons from Mars: results from Mars odyssey[J]. *Science*, 2002, **297**(5578): 75-78
- [28] TOKAR R L, FELDMAN W C, PRETTYMAN T H, *et al.* Ice concentration and distribution near the south pole of Mars: synthesis of odyssey and global surveyor analyses [J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, **29**(19): 10-1-10-4
- [29] MELLON M T, FELDMAN W C, PRETTYMAN T H. The presence and stability of ground ice in the southern hemisphere of Mars[J]. *Icarus*, 2004, **169**(2): 324-340
- [30] BANDFIELD J L. High-resolution subsurface water-ice distributions on Mars[J]. *Nature*, 2007, **447**(7140): 64-67
- [31] DUNDAS C M, BRAMSON A M, OJHA L, *et al.* Exposed subsurface ice sheets in the Martian mid-latitudes [J]. *Science*, 2018, **359**(6372): 199-201
- [32] DUNDAS C M, BYRNE S, MCEWEN A S, *et al.* HiRISE observations of new impact craters exposing Martian ground ice[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2014, **119**(1): 109-127
- [33] MELLON M T, SIZEMORE H G. The history of ground ice at Jezero crater Mars and other past, present, and future landing sites[J]. *Icarus*, 2022, **371**: 114667
- [34] SMITH I B, PUTZIG N E, HOLT J W, *et al.* An ice age recorded in the polar deposits of Mars[J]. *Science*, 2016, **352**(6289): 1075-1078
- [35] CHAMBERLAIN M A, BOYNTON W V. Response of Martian ground ice to orbit-induced climate change[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2007, **112**(E6): E06009
- [36] SCHORGHOFER N, AHARONSON O. Stability and exchange of subsurface ice on Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2005, **110**(E5): E05003
- [37] PLAUT J J, PICARDI G, SAFAEINILI A, *et al.* Subsurface radar sounding of the south polar layered deposits of Mars[J]. *Science*, 2007, **316**(5821): 92-95
- [38] BISHOP J L, FAIRÉN A G, MICHALSKI J R, *et al.* Surface clay formation during short-term warmer and wetter conditions on a largely cold ancient Mars[J]. *Nature Astronomy*, 2018, **2**(3): 206-213
- [39] LIU Y, WU X, ZHAO Y S, *et al.* Zhurong reveals recent aqueous activities in Utopia Planitia, Mars[J]. *Science Advances*, 2022, **8**(19): eabn8555
- [40] SQUYRES S W, GROTZINGER J P, ARVIDSON R E, *et al.* *In situ* evidence for an ancient aqueous environment at Meridiani Planum, Mars[J]. *Science*, 2004, **306**(5702): 1709-1714
- [41] GENDRIN A, MANGOLD N, BIBRING J P, *et al.* Sulfates in Martian layered terrains: the OMEGA/Mars express view[J]. *Science*, 2005, **307**(5715): 1587-1591
- [42] LANGEVIN Y, POULET F, BIBRING J P, *et al.* Sulfates in the North Polar region of Mars detected by OMEGA/Mars express[J]. *Science*, 2005, **307**(5715): 1584-1586
- [43] WISEMAN S M, ARVIDSON R E, ANDREWS-HANNA J C, *et al.* Phyllosilicate and sulfate-hematite deposits within miyamoto crater in Southern Sinus Meridiani, Mars [J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, **35**(19): L19204
- [44] HORGAN B H, BELL III J F, DOBREA E Z N, *et al.* Distribution of hydrated minerals in the North Polar Region of Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2009, **114**(E1): E01005
- [45] WRAY J J, DOBREA E Z N, ARVIDSON R E, *et al.*

- Phyllosilicates and sulfates at endeavour Crater, Meridiani Planum, Mars[J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, **36**(21): L21201
- [46] YANG Yi, JIN Shuanggen, XUE Yansong. Identification and geological evolution of hydrated minerals at Holden and Jezero Impact Craters Mars using MRO CRISM hyperspectral data[J]. *Journal of Deep Space Exploration*, 2016, **3**(2): 187-194 (杨懿, 金双根, 薛岩松. 利用 CRISM 数据探测火星表面含水矿物及其演化 [J]. 深空探测学报, 2016, **3**(2): 187-194)
- [47] RAPIN W, MESLIN P Y, MAURICE S, *et al.* Hydration state of calcium sulfates in Gale Crater, Mars: identification of bassanite veins[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, **452**: 197-205
- [48] DAS E, MUSTARD J F, TARNAS J D, *et al.* Investigating the origin of gypsum in Olympia Undae: characterizing the mineralogy of the basal unit[J]. *Icarus*, 2022, **372**: 114720
- [49] LOIZEAU D, MANGOLD N, POULET F, *et al.* Phyllosilicates in the Mawrth Vallis region of Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2007, **112**(E8): E08S08
- [50] MUSTARD J F, MURCHIE S L, PELKEY S M, *et al.* Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars reconnaissance orbiter CRISM instrument[J]. *Nature*, 2008, **454**(7202): 305-309
- [51] EHLMANN B L, MUSTARD J F, SWAYZE G A, *et al.* Identification of hydrated silicate minerals on Mars using MRO-CRISM: geologic context near Nili Fossae and implications for aqueous alteration[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2009, **114**(E2): E00D08
- [52] PAN L, EHLMANN B L. Phyllosilicate and hydrated silica detections in the knobby terrains of Acidalia Planitia, Northern Plains, Mars[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, **41**(6): 1890-1898
- [53] JAIN N, CHAUHAN P. Study of phyllosilicates and carbonates from the Capri Chasma Region of Valles Marineris on Mars based on Mars reconnaissance orbiter-compact reconnaissance imaging spectrometer for Mars (MRO-CRISM) observations[J]. *Icarus*, 2015, **250**: 7-17
- [54] RIU L, CARTER J, POULET F. The M3 project: 3-global abundance distribution of hydrated silicates at Mars [J]. *Icarus*, 2022, **374**: 114809
- [55] MILLIKEN R E, SWAYZE G A, ARVIDSON R E, *et al.* Opaline silica in young deposits on Mars[J]. *Geology*, 2008, **36**(11): 847-850
- [56] SEELOS K D, SEELOS F P, VIVIANO-BECK C E, *et al.* Mineralogy of the MSL curiosity landing site in gale crater as observed by MRO/CRISM[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, **41**(14): 4880-4887
- [57] WEITZ C M, BISHOP J L, BAKER L L, *et al.* Fresh exposures of hydrous Fe-bearing amorphous silicates on Mars[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, **41**(24): 8744-8751
- [58] PINEAU M, LE DEIT L, CHAUVIRÉ B, *et al.* Toward the geological significance of hydrated silica detected by near infrared spectroscopy on Mars based on terrestrial reference samples[J]. *Icarus*, 2020, **347**: 113706
- [59] CHAUVIRÉ B, PINEAU M, QUIRICO E, *et al.* Near infrared signature of opaline silica at Mars-relevant pressure and temperature[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, **576**: 117239
- [60] PAN L, CARTER J, QUANTIN-NATAF C, *et al.* Voluminous silica precipitated from Martian waters during late-stage aqueous alteration[J]. *The Planetary Science Journal*, 2021, **2**(2): 65
- [61] SQUYRES S W, ARVIDSON R E, RUFF S, *et al.* Detection of silica-rich deposits on Mars[J]. *Science*, 2008, **320**(5879): 1063-1067
- [62] EHLMANN B L, EDWARDS C S. Mineralogy of the Martian surface[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2014, **42**(1): 291-315
- [63] POULET F, BIBRING J P, MUSTARD J F, *et al.* Phyllosilicates on Mars and implications for early Martian climate[J]. *Nature*, 2005, **438**(7068): 623-627
- [64] BIBRING J P, LANGEVIN Y, MUSTARD J F, *et al.* Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars express data[J]. *Science*, 2006, **312**(5772): 400-404
- [65] EHLMANN B L, MUSTARD J F, MURCHIE S L, *et al.* Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars[J]. *Nature*, 2011, **479**(7271): 53-60
- [66] NILES P B, MICHALSKI J, MING D W, *et al.* Elevated olivine weathering rates and sulfate formation at cryogenic temperatures on Mars[J]. *Nature Communications*, 2017, **8**(1): 998
- [67] BISHOP J L, GROSS C, DANIELSEN J, *et al.* Multiple mineral horizons in layered outcrops at Mawrth Vallis, Mars, signify changing geochemical environments on early Mars[J]. *Icarus*, 2020, **341**: 113634
- [68] OROSEI R, LAURO S E, PETTINELLI E, *et al.* Radar evidence of subglacial liquid water on Mars[J]. *Science*, 2018, **361**(6401): 490-493
- [69] BIERSON C J, TULACZYK S, COURVILLE S W, *et al.* Strong MARSIS radar reflections from the base of Martian south polar cap may be due to conductive ice or minerals[J]. *Geophysical Research Letters*, 2021, **48**(13): e2021GL093880
- [70] SMITH I B, LALICH D E, REZZA C, *et al.* A solid interpretation of bright radar reflectors under the Mars south polar ice[J]. *Geophysical Research Letters*, 2021, **48**(15): e2021GL093618
- [71] MCEWEN A S, OJHA L, DUNDAS C M, *et al.* Seasonal flows on warm Martian slopes[J]. *Science*, 2011, **333**(6043): 740-743
- [72] OJHA L, MCEWEN A, DUNDAS C, *et al.* HiRISE observations of Recurring Slope Lineae (RSL) during southern summer on Mars[J]. *Icarus*, 2014, **231**: 365-376
- [73] ABOTALIB A Z, HEGGY E. A deep groundwater origin for recurring slope lineae on Mars[J]. *Nature Geoscience*, 2019, **12**(4): 235-241
- [74] QIN X G, REN X, WANG X, *et al.* Modern water at low



- latitudes on Mars: potential evidence from dune surfaces[J]. *Science Advances*, 2023, **9**(17): eadd8868
- [75] KHAYAT A S J, SMITH M D, GUZEWICH S D. Understanding the water cycle above the north polar cap on Mars using MRO CRISM retrievals of water vapor[J]. *Icarus*, 2019, **321**: 722-735
- [76] ZENT A P, FANALE F P, SALVAIL J R, *et al.* Distribution and state of H<sub>2</sub>O in the high-latitude shallow subsurface of Mars[J]. *Icarus*, 1986, **67**(1): 19-36
- [77] JAKOSKY B M, MELLON M T. Water on Mars[J]. *Physics Today*, 2004, **57**(4): 71-76
- [78] JAKOSKY B M, MELLON M T, VARNES E S, *et al.* Mars low-latitude neutron distribution: possible remnant near-surface water ice and a mechanism for its recent emplacement[J]. *Icarus*, 2005, **175**(1): 58-67
- [79] SMITH P H, TAMPPARI L K, ARVIDSON R E, *et al.* H<sub>2</sub>O at the phoenix landing site[J]. *Science*, 2009, **325**(5936): 58-61
- [80] KHAYAT A S J, SMITH M D, GUZEWICH S D. Detections of water vapor increase over the north polar troughs on Mars as observed by CRISM[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, **47**(3): e2019GL086195
- [81] ZHAO Y Y S, YU J, WEI G F, *et al.* *In situ* analysis of surface composition and meteorology at the Zhurong landing site on Mars[J]. *National Science Review*, 2023, **10**(6): nwad056
- [82] Shanghai Jiao Tong University. The latest results! The wisdom of Shanghai Jiao Tong University helps to discover new evidence for the existence of ancient liquid water on Mars[EB/OL]. (2023-04-27)[2023-12-12]. <https://heec.cahe.edu.cn/school/science-news/24788.html>. (上海交通大学. 上海交通大学智慧助力发现火星远古时代液态水存在新证据 [EB/OL]. (2023-04-27)[2023-12-12]. <https://heec.cahe.edu.cn/school/science-news/24788.html>)
- [83] SIZEMORE H G, MELLON M T. Laboratory characterization of the structural properties controlling dynamical gas transport in Mars-analog soils[J]. *Icarus*, 2008, **197**(2): 606-620
- [84] BRYSON K L, CHEVRIER V, SEARS D W G, *et al.* Stability of ice on Mars and the water vapor diurnal cycle: Experimental study of the sublimation of ice through a fine-grained basaltic regolith[J]. *Icarus*, 2008, **196**(2): 446-458
- [85] HUDSON T L, AHARONSON O, SCHORGHOFER N, *et al.* Water vapor diffusion in Mars subsurface environments[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2007, **112**(E5): E05016
- [86] HUDSON T L, AHARONSON O, SCHORGHOFER N. Laboratory experiments and models of diffusive emplacement of ground ice on Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2009, **114**(E1): E01002
- [87] BECK P, POMMEROL A, SCHMITT B, *et al.* Kinetics of water adsorption on minerals and the breathing of the Martian regolith[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2010, **115**(E10): E10011
- [88] PRIMM K M, GOUGH R V, WONG J, *et al.* The effect of Mars-relevant soil analogs on the water uptake of magnesium perchlorate and implications for the near-surface of Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2018, **123**(8): 2076-2088
- [89] NIKOLAKAKOS G, WHITEWAY J A. Laboratory study of adsorption and deliquescence on the surface of Mars[J]. *Icarus*, 2018, **308**: 221-229
- [90] RAMACHANDRAN A V, ZORZANO M P, MARTÍN-TORRES J. Experimental investigation of the atmosphere-regolith water cycle on present-day Mars[J]. *Sensors*, 2021, **21**(21): 7421
- [91] SLANK R A, RIVERA-VALENTÍN E G, CHEVRIER V F. Experimental constraints on deliquescence of calcium perchlorate mixed with a Mars regolith analog[J]. *The Planetary Science Journal*, 2022, **3**(7): 154
- [92] BÖTTGER H M, LEWIS S R, READ P L, *et al.* The effects of the Martian regolith on GCM water cycle simulations[J]. *Icarus*, 2005, **177**(1): 174-189
- [93] STEELE L J, BALME M R, LEWIS S R. Regolith-atmosphere exchange of water in Mars' recent past[J]. *Icarus*, 2017, **284**: 233-248
- [94] PÁL B, KERESZTURI A, FORGET F, *et al.* Global seasonal variations of the near-surface relative humidity levels on present-day Mars[J]. *Icarus*, 2019, **333**: 481-495
- [95] WERNICKE L J, JAKOSKY B M. Martian hydrated minerals: a significant water sink[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2021, **126**(3): e2019JE006351
- [96] KOUNAVES S P, HECHT M H, KAPIT J, *et al.* Soluble sulfate in the Martian soil at the phoenix landing site[J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, **37**(9): L09201
- [97] VANIMAN D T, BISH D L, MING D W, *et al.* Mineralogy of a mudstone at Yellowknife Bay, Gale crater, Mars[J]. *Science*, 2014, **343**(6169): 1243480
- [98] WEITZ C M, DOBREA E N, WRAY J J. Mixtures of clays and sulfates within deposits in western Melas Chasma, Mars[J]. *Icarus*, 2015, **251**: 291-314
- [99] GRINDROD P M, WARNER N H, HOBLEY D E J, *et al.* Stepped fans and facies-equivalent phyllosilicates in Coprates Catena, Mars[J]. *Icarus*, 2018, **307**: 260-280
- [100] BRISTOW T F, RAMPE E B, ACHILLES C N, *et al.* Clay mineral diversity and abundance in sedimentary rocks of gale crater, Mars[J]. *Science Advances*, 2018, **4**(6): eaar3330
- [101] GOUDGE T A, MUSTARD J F, HEAD J W, *et al.* Integrating CRISM and TES hyperspectral data to characterize a halloysite-bearing deposit in Kashira Crater, Mars[J]. *Icarus*, 2015, **250**: 165-187
- [102] MESLIN P Y, GASNAULT O, FORNI O, *et al.* Soil diversity and hydration as observed by ChemCam at Gale Crater, Mars[J]. *Science*, 2013, **341**(6153): 1238670
- [103] EHLMANN B L, BERGER G, MANGOLD N, *et al.* Geochemical consequences of widespread clay mineral formation in Mars' ancient crust[J]. *Space Science Reviews*, 2013, **174**(1/2/3/4): 329-364
- [104] VANIMAN D T, MARTÍNEZ G M, RAMPE E B, *et al.* Gypsum, Bassanite, and anhydrite at gale crater, Mars[J].

- American Mineralogist*, 2018, **103**(7): 1011-1020
- [105] LIU Y. Raman, Mid-IR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates and mapping gypsum abundances in Columbus crater, Mars[J]. *Planetary and Space Science*, 2018, **163**: 35-41
- [106] LIU Y, GOUDGE T A, CATALANO J G, *et al.* Spectral and stratigraphic mapping of hydrated minerals associated with interior layered deposits near the southern wall of Melas Chasma, Mars[J]. *Icarus*, 2018, **302**: 62-79
- [107] BAI H C, BI X Y, LIU C Q, *et al.* Spatial distributions and origin of hydrated sulfate minerals at the mineral bowl in Ophir Chasma, Mars[J]. *Planetary and Space Science*, 2021, **207**: 105323
- [108] ROACH L H, MUSTARD J F, MURCHIE S L, *et al.* Testing evidence of recent hydration state change in sulfates on Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2009, **114**(E2): E00D02
- [109] FLAHAUT J, QUANTIN C, ALLEMAND P, *et al.* Identification, distribution and possible origins of sulfates in Capri Chasma (Mars), inferred from CRISM data[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2010, **115**(E11): E11007
- [110] BISHOP J L, PARENTE M, WEITZ C M, *et al.* Mineralogy of Juventae Chasma: Sulfates in the light-toned mounds, mafic minerals in the bedrock, and hydrated silica and hydroxylated ferric sulfate on the Plateau[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2009, **114**(E2): E00D09
- [111] MURCHIE S, ROACH L, SEELOS F, *et al.* Evidence for the origin of layered deposits in Candor Chasma, Mars, from mineral composition and hydrologic modeling[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2009, **114**(E2): E00D05
- [112] FUETEN F, FLAHAUT J, STESKY R, *et al.* Stratigraphy and mineralogy of Candor Mensa, West Candor Chasma, Mars: insights into the geologic history of Valles Marineris[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2014, **119**(2): 331-354
- [113] SCHMIDT G, FUETEN F, STESKY R, *et al.* Geology of Hebes Chasma, Mars: 1. Structure, stratigraphy, and mineralogy of the interior layered deposits[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2018, **123**(11): 2893-2919
- [114] BIBRING J P, LANGEVIN Y, GENDRIN A, *et al.* Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars express observations[J]. *Science*, 2005, **307**(5715): 1576-1581
- [115] MURCHIE S L, MUSTARD J F, EHLMANN B L, *et al.* A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars year of observations from the Mars reconnaissance orbiter[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2009, **114**(E2): E00D06
- [116] SUN V Z, MILLIKEN R E. Distinct geologic settings of opal-A and more crystalline hydrated silica on Mars[J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, **45**(19): 10221-10228
- [117] KARR C JR. *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*[M]. London: Academic Press, 1975
- [118] CARTER J, POULET F, BIBRING J P, *et al.* Hydrrous minerals on Mars as seen by the CRISM and OMEGA imaging spectrometers: updated global view[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2013, **118**(4): 831-858
- [119] VIVIANO-BECK C E, SEELOS F P, MURCHIE S L, *et al.* Revised CRISM spectral parameters and summary products based on the currently detected mineral diversity on Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2014, **119**(6): 1403-1431
- [120] JOUGLET D, POULET F, MILLIKEN R E, *et al.* Hydration state of the Martian surface as seen by Mars express OMEGA: 1. Analysis of the 3  $\mu\text{m}$  hydration feature[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2007, **112**(E8): E08S06
- [121] GRINDROD P M, WEST M, WARNER N H, *et al.* Formation of an Hesperian-aged sedimentary basin containing phyllosilicates in Coprates Catena, Mars[J]. *Icarus*, 2012, **218**(1): 178-195
- [122] BISHOP J L, PIETERS C M, EDWARDS J O. Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1994, **42**(6): 702-716
- [123] CLOUTIS E A, CRAIG M A, KRUCZELECKY R V, *et al.* Spectral reflectance properties of minerals exposed to simulated Mars surface conditions[J]. *Icarus*, 2008, **195**(1): 140-168
- [124] LI Xiaohong, JIANG Xiangping, CHEN Chao, *et al.* Research on diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy of kinds of kaolin in Various Areas[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(1): 114-118 (李小红, 江向平, 陈超, 等. 几种不同产地高岭土的漫反射傅里叶红外光谱分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(1): 114-118)
- [125] CLOUTIS E A, HAWTHORNE F C, MERTZMAN S A, *et al.* Detection and discrimination of sulfate minerals using reflectance spectroscopy[J]. *Icarus*, 2006, **184**(1): 121-157
- [126] LIN Honglei. Study on Hyperspectral Remote Sensing Detection Methods for Fine Classes of Hydrated Minerals on Mars[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Remote Sensing and Digital Earth, Chinese Academy of Sciences), 2018 (林红磊. 火星含水矿物精细类别的高光谱遥感探测方法研究 [D]. 北京: 中国科学院大学 (中国科学院遥感与数字地球研究所), 2018)
- [127] SUTTER B, DALTON J B, EWING S A, *et al.* Terrestrial analogs for interpretation of infrared spectra from the Martian surface and subsurface: sulfate, nitrate, carbonate, and phyllosilicate-bearing Atacama desert soils[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2007, **112**(G4): G04S10
- [128] BISHOP J L, LANE M D, DYAR M D, *et al.* What lurks in the Martian rocks and soil? Investigations of sulfates, phosphates, and perchlorates. Spectral properties of calcium sulfates: gypsum, bassanite, and anhydrite[J]. *American Mineralogist*, 2014, **99**(10): 2105-2115
- [129] CAO H J, CHEN J, LING Z C. Laboratory synthesis and spectroscopic studies of hydrated Al-sulfates relevant to Mars[J]. *Icarus*, 2019, **333**: 283-293

- [130] LIU C Q, LING Z C, ZHANG J, *et al.* Laboratory Raman and VNIR spectroscopic studies of Jarosite and other secondary mineral mixtures relevant to Mars[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, **51**(9): 1575-1588
- [131] EHLMANN B L, SWAYZE G A, MILLIKEN R E, *et al.* Discovery of alunite in Cross crater, Terra Sirenum, Mars: Evidence for acidic, sulfurous waters[J]. *American Mineralogist*, 2016, **101**(7): 1527-1542
- [132] KOKALY R F, CLARK R N, SWAYZE G A, *et al.* USGS Spectral Library Version 7[R]. U. S. Geological Survey Data Series 1035. U. S. Geological Survey, 2017: 61. <https://doi.org/10.3133/ds1035>
- [133] CLOUTIS E A, BELL J F. Diaspores and related hydroxides: spectral-compositional properties and implications for Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2000, **105**(E3): 7053-7070
- [134] RUAN H D, FROST R L, KLOPPROGGE J T, *et al.* Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of *in situ* study of the thermal transformation of goethite to hematite[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2002, **58**(5): 967-981
- [135] ZHOU Daihua, LI Xueyuan, XU Fenglin. Application of infrared technique to the study of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption on the surface in goethite[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 1996, **15**(2): 153-156 (周代华, 李学垣, 徐凤琳.  $\text{Cu}^{2+}$ 在针铁矿表面吸附的红外光谱研究 [J]. 华中农业大学学报, 1996, **15**(2): 153-156)
- [136] SUN V Z. Clays and Opals on Mars: Implications for Water-Rock Interactions Through Time[D]. Providence: Brown University, 2017
- [137] POITRAS J T, CLOUTIS E A, SALVATORE M R, *et al.* Mars analog Minerals' spectral reflectance characteristics under Martian surface conditions[J]. *Icarus*, 2018, **306**: 50-73
- [138] RICE M S, CLOUTIS E A, BELL III J F, *et al.* Reflectance spectra diversity of silica-rich materials: sensitivity to environment and implications for detections on Mars[J]. *Icarus*, 2013, **223**(1): 499-533
- [139] CHAUVIRÉ B, RONDEAU B, MANGOLD N. Near infrared signature of opal and chalcedony as a proxy for their structure and formation conditions[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2017, **29**(3): 409-421
- [140] MCCORD T B, ORLANDO T M, TEETER G, *et al.* Thermal and radiation stability of the hydrated salt minerals epsomite, mirabilite, and natron under Europa environmental conditions[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2001, **106**(E2): 3311-3319
- [141] DALTON III J B, PITMAN K M, JAMIESON C S, *et al.* Spectral properties of hydrated sulfate minerals on Mars [C]//EPSC-DPS Joint Meeting. Nantes: European Planetary Science Congress, 2011
- [142] DE ANGELIS S, CARLI C, TOSI F, *et al.* Temperature-dependent VNIR Spectroscopy of Hydrated Mg-sulfates[J]. *Icarus*, 2017, **281**: 444-458
- [143] DE ANGELIS S, TOSI F, CARLI C, *et al.* Temperature-dependent, VIS-NIR reflectance spectroscopy of sodium sulfates[J]. *Icarus*, 2021, **357**: 114165
- [144] WU X, MUSTARD J F, TARNAS J D, *et al.* Imaging Mars analog Minerals' reflectance spectra and testing mineral detection algorithms[J]. *Icarus*, 2021, **369**: 114644
- [145] WU X, LIU Y, ZHANG C L, *et al.* Geological characteristics of China's Tianwen-1 landing site at Utopia Planitia, Mars[J]. *Icarus*, 2021, **370**: 114657
- [146] TANAKA K L, ROBBINS S J, FORTEZZO C M, *et al.* The digital global geologic map of Mars: chronostratigraphic ages, topographic and crater morphologic characteristics, and updated resurfacing history[J]. *Planetary and Space Science*, 2014, **95**: 11-24
- [147] LI C, ZHENG Y K, WANG X, *et al.* Layered subsurface in Utopia Basin of Mars revealed by Zhurong rover radar[J]. *Nature*, 2022, **610**(7931): 308-312
- [148] XIAO L, HUANG J, KUSKY T, *et al.* Evidence for marine sedimentary rocks in Utopia Planitia: Zhurong rover observations[J]. *National Science Review*, 2023, **10**(9): nwad137
- [149] LIU C Q, LING Z C, WU Z C, *et al.* Aqueous alteration of the Vastitas borealis formation at the Tianwen-1 landing site[J]. *Communications Earth & Environment*, 2022, **3**(1): 280
- [150] WANG J, ZHAO J N, XIAO L, *et al.* Recent aqueous activity on Mars evidenced by transverse Aeolian ridges in the Zhurong exploration region of Utopia Planitia[J]. *Geophysical Research Letters*, 2023, **50**(6): e2022GL101650

## 作者简介



尹浩安 男, 2000年7月出生于湖北省孝感市, 现为中国科学院地球化学研究所月球与行星科学中心硕士研究生, 目前从事火星水环境相关的研究。

E-mail: yin haoan22@mails.ucas.ac.cn



唐红(通信作者) 女, 1984年8月出生于四川省内江市, 现为中国科学院地球化学研究所月球与行星科学中心研究员, 博士生导师, 主要研究方向为天体表面环境、天体水和有机物和地外资源利用等。

E-mail: tanghong@vip.gyig.ac.cn