

甲烷被黑云母氧化形成二氧化碳的实验研究与意义



陈惠娴,胡文瑄,王小林

南京大学地球科学与工程学院,江苏南京,210023

内容提要:CH₄ 和 CO₂ 是岩浆热液系统中的重要挥发组分,两者之间的转换机制是一个重要的科学问题,在碳循环和流体作用等诸多方面都具有重要意义。例如在成矿过程中,CH₄ 和 CO₂ 的加入会改变成矿流体性质,CO₂ 还能缓冲流体 pH,对成矿元素的迁移和沉淀富集有重要影响。前人通过研究瑞士阿尔卑斯山中部石炭纪、二叠纪、三叠纪地层裂隙石英中的流体包裹体发现,在较高温度条件下,黑云母的绿泥石化能将 CH₄ 氧化生成 CO₂,然而缺少相关的实验地球化学证据。因此,本项研究选择黑云母作为氧化剂开展了 CH₄ 的氧化实验研究。通过对黑云母-甲烷-水体系、黑云母-碳化铝-水体系以及甲烷-水体系的实验研究发现,证实了黑云母能够将 CH₄ 氧化为 CO₂,起始反应温度约 150℃,远低于地质研究结果。对于黑云母-甲烷-水体系和甲烷-水体系实验,采用熔融毛细硅管作为反应腔,而对于黑云母-碳化铝-水体系实验,则采用粗石英管作为反应腔。对反应后黑云母残片的能谱分析表明,变价元素 Fe 含量大量降低,表明黑云母中三价 Fe 作为氧化剂参与了反应。这一结果为地质系统中黑云母等铁锰暗色矿物在中低温条件下氧化 CH₄ 形成 CO₂ 提供了实验和理论支撑。而 CH₄ 向 CO₂ 的转变过程,将改变热液流体的性质,有利于富 CO₂ 成矿流体的形成,对金属矿床形成具有重要意义。

关键词:甲烷氧化;黑云母;实验研究;富 CO₂ 流体

CH₄ 和 CO₂ 是岩浆热液中的重要组分,二者之间的转换对金属矿床的形成具有显著影响,其转换机制是一个重要的基础理论问题。同时,CH₄ 转化为 CO₂ 也是碳循环的重要环节,对于了解深部碳循环过程也十分重要。研究表明,CH₄ 和 CO₂ 对矿床形成有多方面的影响。例如在热液矿床中,CH₄ 和 CO₂ 的加入可以扩大流体的不混溶区,增加流体的不混溶性,从而对成矿元素的迁移和沉淀产生影响(Naden et al., 1989; Jiang Neng et al., 1995)。同时,CH₄ 和 CO₂ 的加入也会降低流体的介电常数,有利于成矿元素中性络合物的迁移(Kokh et al., 2016)。另外,CH₄ 氧化形成的 CO₂ 与 H₂O 反应生成的 H⁺ 和 HCO₃⁻,还能缓冲流体的 pH (Wang Xiaolin et al., 2019),这对于在酸性条件下溶解度更高的成矿元素迁移非常有利,反之成矿元素则会沉淀富集。对大量岩浆热液矿产的研究表明,富

CO₂ 的碱性岩浆分离对金属元素的富集具有重要的意义(Laznicka, 1999; Zhang Dehui, 2001),高盐度、富 CO₂ 是大陆内部浆控高温热液成矿流体的典型特征(Chen Yanjing et al., 2009)。一般认为,成矿流体中 CO₂ 的来源是岩浆系统本身,即来自深部岩浆房。然而,对于 CH₄ 被含高价金属元素的矿物氧化形成 CO₂ 的机制研究仍较为薄弱。

前人在阿尔卑斯山发现了黑云母氧化 CH₄ 的地质现象。Mullis et al. (1994) 在瑞士阿尔卑斯山中部的变质岩中,通过分析裂隙石英中的流体包裹体,发现流体组分从北到南的演化呈带状分布,主要成分依次是重烃、CH₄、水和 CO₂。其中甲烷带的结束以流体包裹体中突然出现大量 CO₂ 为标志。甲烷带的主要矿物组合是黑云母、绿泥石和白云母;在过渡带,CO₂ 含量的突然增加伴随着绿泥石和白云母取代黑云母的现象;在水带,黑云母则完全被绿泥石取代。

注:本文为国家自然科学基金重点项目(编号 41830425)资助成果。

收稿日期:2021-03-30;改回日期:2021-05-04;网络发表日期:2021-06-15;责任编辑:邱楠生;责任编辑:周健。

作者简介:陈惠娴,女,1996 年生。硕士研究生,矿床学专业。E-mail: chenhuixianju@126.com。通讯作者:胡文瑄,男,1959 年生。教授、博士生导师,主要从事石油天然气成藏机理、流体地质作用与成矿方面的教学与科研工作。E-mail: huwx@nju.edu.cn。

引用本文:陈惠娴,胡文瑄,王小林. 2022. 甲烷被黑云母氧化形成二氧化碳的实验研究与意义. 地质学报, 96(6): 2107~2115, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.20211158.

Chen Huixian, Hu Wenxuan, Wang Xiaolin. 2022. Experimental study on oxidation mechanism of methane by biotite and its implications. Acta Geologica Sinica, 96(6): 2107~2115.

石和白云母取代。因此,关于 CH_4 消失的原因,Tarantola et al. (2007, 2009)认为发生在 270 士 5°C 的黑云母绿泥石化将 CH_4 氧化成水和 CO_2 , 黑云母中的三价铁是导致 CH_4 氧化的氧化剂。通过岩石孔隙度与岩石中三价铁含量计算表明,黑云母的绿泥石化足以氧化所有的 CH_4 , 但这一解释尚缺少实验方面的依据。关于 CH_4 氧化机理的实验研究,前人多使用铁锰氧化物、硫酸盐等作为氧化剂进行实验,而没有直接使用更具普遍意义的造岩矿物作为氧化剂,特别是黑云母等硅酸盐矿物。例如,在碳酸盐岩油气储层中,前人发现了热硫酸盐还原(TSR)作用,证明硫酸盐可以氧化 CH_4 等轻烃形成 CO_2 (Worden et al., 1996; Hao Fang et al., 2008)。Kiyosu et al. (1996)以 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 为氧化剂,研究 CH_4 氧化过程的同位素分馏问题。Horita (2001)以磁铁矿、赤铁矿为缓冲剂研究 CH_4 氧化过程。Seewald (2001)以赤铁矿、磁铁矿和黄铁矿等为矿物缓冲剂,研究烃类氧化过程。Hu Wenxuan et al. (2018)在准噶尔盆地的砂岩储层中发现高价 Mn 氧化物氧化 CH_4 的地质现象,实验研究也证明氧化锰在 $\geq 200^\circ\text{C}$ 、氧化铁 $\geq 250^\circ\text{C}$ 的条件下可以氧化 CH_4 (Wan Ye et al., 2021)。但基于天然造岩矿物的研究很少,亟需开展此类研究揭示实际地质环境中 CH_4 氧化机制与条件。

基于以上考虑,本研究设计了利用含 Fe^{3+} 的黑云母进行 CH_4 氧化实验研究,以揭示地质系统中 CH_4 转化为 CO_2 的反应条件和机理。

1 样品和实验方法

1.1 实验样品

气体购买于上海伟创标准气体分析技术有限公司,气体组成为甲烷 25% (摩尔百分比),氮气 75% (摩尔百分比)。因氮气不参与反应,可作为内标分析其他组分的含量变化。实验使用电阻率为 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。

黑云母样品采自湖南尖峰岭似伟晶岩脉。实验前对黑云母进行镜下观察、X 射线衍射分析、电子探针成分分析等,以确定黑云母是否含三价铁,且不含其他氧化性成分(图 1)。黑云母具有细密的解理,在单偏光下具有草绿色至淡黄色的多色性,正交偏光下最高干涉色可达二级顶部(图 1a、b)。样品的 X 射线衍射图如图 1c,主要成分为黑云母,含少量水黑云母,水黑云母是黑云母水化的初步产物(Xing Xijin et al., 2009)。在地质环境下,黑云母的

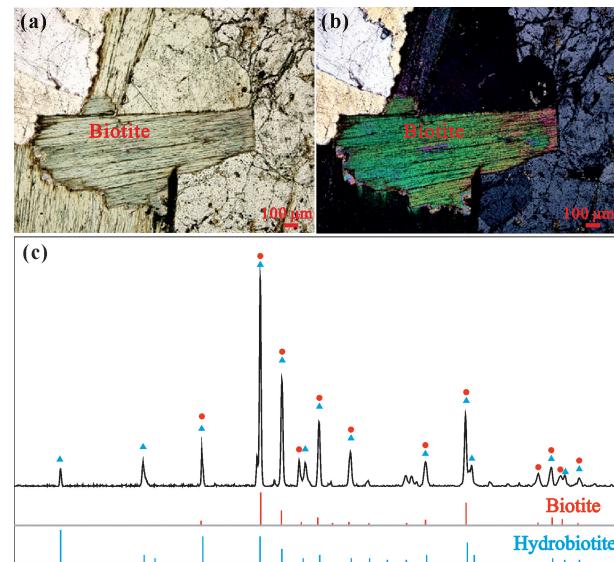


图 1 黑云母镜下特征和 X 射线衍射分析结果

Fig. 1 Microscopic characteristics and X-ray diffraction analysis results of biotite

(a)—黑云母在单偏光 4 倍镜下的形貌;(b)—黑云母在正交光 4 倍镜下的形貌;(c)—黑云母的 X 射线衍射分析,主要成分为黑云母(biotite),含少量水黑云母(hydrobiotite)

(a)—Microscopic picture ($\times 4$) of biotite under single polarized light; (b)—microscopic picture ($\times 4$) of biotite under orthogonal light; (c)—X-ray diffraction analysis result of biotite, showing that the main composition of used sample is biotite with only a small amount of hydrobiotite

水化反应很普遍。实验中也会加入超纯水,从这个角度来看,少量的水黑云母对于实验的影响可以忽略。黑云母的电子探针成分分析结果见表 1,表中 FeO 为全铁含量。采用 Lin Wenwei et al. (1994) 提出的方法计算了黑云母的 Fe_2O_3 含量, Fe_2O_3 质量百分比约为 2.1%。

表 1 黑云母的电子探针成分分析结果(%)

Table 1 The electron probe microscopic analysis results (%) of biotite

组分	点 1	点 2	点 3	点 4
CaO	0.00	0.01	0.00	0.00
F	5.55	5.23	5.50	5.56
K_2O	9.46	9.63	9.53	9.33
TiO_2	0.00	0.02	0.01	0.03
Na_2O	0.46	0.44	0.50	0.41
FeO	19.92	20.02	20.03	20.99
MgO	0.01	0.00	0.00	0.00
MnO	0.78	0.98	0.94	0.79
Al_2O_3	23.75	23.64	23.20	22.95
SiO_2	38.46	38.35	38.54	38.62
Rb_2O	0.54	0.54	0.55	0.55
Cs_2O	0.02	0.00	0.00	0.02
Total	98.95	98.86	98.80	99.25

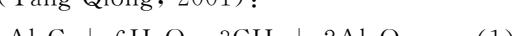
实验前将精选的黑云母样品用玛瑙研钵研磨至粉末状,筛选 70~80 目(212~180 μm)的样品,然后装入小烧杯中,倒入酒精至淹没样品。而后将小烧杯置于超声波清洗仪,清洗样品两次,每次 5 min。倒掉上清液,最后用无尘纸覆盖小烧杯口以避免样品污染,并放入烘箱中于 50℃ 左右烘干备用。

1.2 反应腔制备

实验共采用两种反应腔,一是 Chou et al. (2008) 开发的熔融毛细硅管胶囊(Fused Silica Capillary Capsule, FSCC)作为光学观察和光谱分析的腔体。用于制备 FSCC 的熔融毛细硅管有两种,分别为:①内径 300 μm ,外径 600 μm ,制备好的 FSCC 长度约为 50 mm;②内径 200 μm ,外径 800 μm ,制备好的 FSCC 长度约为 50 mm。对于需要固体样品量较多的样品,则采用更粗的石英管制备样品腔,其内径为 2 mm,外径为 4 mm,长度约为 70 mm。FSCC 样品管壁薄且透明,便于光学观察和拉曼光谱检测,应用新型冷热台(Linkam CAP500)加热样品,可以实现实验过程的在线观测。然而,由于样品腔较小,其固相反应产物量少,不利于次生矿物观察。粗石英管管壁厚,在进行拉曼光谱分析时,信号强度较弱。然而,由于其能容纳更多反应物,反应固相产物量相对较多,有利于固相反应产物的分析。

制备 FSCC 时使用氢氧焰烧掉硅管表面的聚酰亚胺涂层,然后熔融并焊封一个端口。在体式显微镜下将黑云母粉末样品装入硅管中,离心至底部。用酒精灯略微加热硅管,排出其中部分空气。而后将开口端浸入超纯水,利用空气压差装入超纯水,并离心至硅管底部。充注气体前用实验所用混合气体($\text{CH}_4 + \text{N}_2$)重复冲洗管线多次,使用真空泵抽真空,以保证没有其他气体混入。将硅管开口端接入管线,并将硅管焊封端置于液氮中,液氮面升至气液界面位置附近,利用液氮冷凝超纯水,然后再次抽真空去除硅管中的气体,将液氮面抬升 2 mm 左右,充入气体,利用液氮冷凝气体或者形成水合物以锁定气体。最后,在抽真空的状态下使用氢氧焰将硅管迅速焊封,制成 FSCC。

制备粗石英管反应腔时,同样使用氢氧焰焊封一个端口,将黑云母片和碳化铝粉末置于硅管底部,而后用注射器注入超纯水,并焊封石英管另一端口。碳化铝做甲烷发生剂,升温后,碳化铝与水反应即产生甲烷(Yang Qiong, 2001):



实验前,使用激光拉曼收集上述样品的气相光谱,以明确是否成功封入了甲烷和氮气,以及反应前样品中有无 CO_2 。

1.3 实验设备

控温设备主要是 Linkam CAP500 冷热台和广州市钢立科学仪器有限公司 GLMS15KW 型冷封式高压釜。冷热台控温范围为 -180~500℃,精度为 $\pm 0.01^\circ\text{C}$,用于控制 FSCC 样品温度。冷封式高压釜控温范围为 0~1200℃,精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$,用于控制粗石英管样品温度。分析设备主要是 Horiba JY LabRAM HR800 型激光拉曼光谱仪,其风冷式(-70℃)CCD 探测器像素可达 1024×256 像素。激光器采用 532.11 nm 的绿光,物镜为奥林巴斯 50 倍长工作距离物镜,光栅规格为 1800 刻线/mm,光斑直径约为 200 μm ,对应的光谱分辨率约为 1 cm^{-1} 。收集光谱前使用硅片 520.20 cm^{-1} 峰对仪器进行校准。

反应前后的黑云母样品成分分析均在南京大学内生金属矿床成矿机制国家重点实验室完成。X 射线衍射分析测试采用 Dmax Rapid II 型 X 射线衍射仪(XRD),分析的衍射计使用 Mo 靶和 300 μm 直径的瞄准仪。仪器在 50 kV 和 90 mA 的条件下运行,角速度为 6°/s,曝光时间 15 min。使用 Jade 6 软件处理数据。电子探针成分分析仪器型号为 JXA-8100(JEOL),加速电压为 15 kV,束流为 20 nA,校正方法为 ZAF。采用带有能谱分析的扫描电镜进行反应前后固相成分的鉴定。扫描电镜(SEM)型号为 Carl Zeiss Supra 55,能谱仪(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS)型号为 Oxford Aztec X-Max 150,工作电压为 5 kV。

1.4 实验设计

1.4.1 黑云母-甲烷-水-氮气体系(Bt-CH₄-H₂O-N₂)

该实验体系主要针对黑云母氧化甲烷的起始反应温度。根据野外观察结果,首先将实验温度设置为 270℃。为了不断接近反应发生的起始温度,根据实验结果不断调整实验温度,最终设置了 270℃、250℃、200℃、150℃、142℃、130℃、125℃ 和 100℃ 共计 8 组实验(表 2)。反应前在室温条件下收集气相光谱,确认样品内不含 CO_2 。甲烷氧化的气相产物为 CO_2 ,反应后若检测到 CO_2 信号,则表明发生了甲烷的氧化反应,反之则表明甲烷未发生氧化。 CO_2 的费米特征峰是 1285.4 cm^{-1} 和 1388.2 cm^{-1} (Wang Xiaolin et al., 2011), Rosso et al. (1995) 曾做过 CO_2 检测限的研究,在室温条件下, CO_2 在

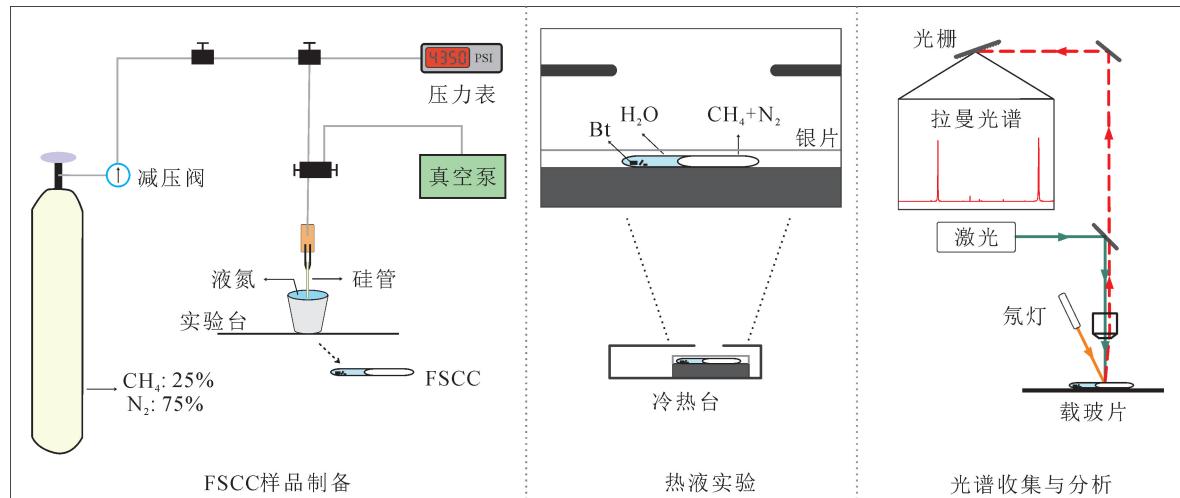


图 2 实验流程及装置示意图

Fig. 2 A schematic diagram showing the experimental processes and setting

$\sim 1285.4\text{ cm}^{-1}$ 位置的费米峰检测限是 0.1 MPa, $\sim 1388.2\text{ cm}^{-1}$ 位置的费米峰检测限是 0.05 MPa。因此,只要有微量 CO_2 产生即可被检测到。若未检测到 CO_2 , 则表明甲烷的氧化反应没有发生。实验反应时间为 2 d。将 FSCC 样品放置在冷热台的载物台上, 加盖银片保证受热均匀。以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至预设温度, 升温速度较慢是为了防止样品内压升高过快导致 FSCC 膨胀、破裂。反应完成后, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降至室温, 而后取出样品, 并在室温条件下收集气相光谱, 为尝试实验的动力学计算, 200°C 的实验设计为在线实验, 在冷热台中收集拉曼光谱。实验所用的硅管规格、仪器参数见表 2。实验装置及流程示意图见图 2。

表 2 $\text{Bt}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{N}_2$ 体系的实验参数设置Table 2 The experimental settings for $\text{Bt}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{N}_2$ system

实验 编号	硅管内 径 (μm)	温度 ($^\circ\text{C}$)	激光强 度 (mW)	积分时间 (s)		积分次数	
				$\text{CH}_4 +$ N_2	CO_2	$\text{CH}_4 +$ N_2	CO_2
1-1	300	270	106	30	120	3	3
1-2	300	250	105	30	120	3	3
1-3	300	200	104	30	120	3	3
1-4	300	150	104	10	360	10	3
1-5	200	142	104	20	120	10	5
1-6	200	130	104	20	120	10	5
1-7	200	125	104	20	120	10	5
1-8	200	100	104	20	120	10	5

1.4.2 黑云母-碳化铝-水体系 ($\text{Bt}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{H}_2\text{O}$)

为检测黑云母的蚀变产物和研究其反应机制, 使用碳化铝作为甲烷发生剂, 进行了 $\text{Bt}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系的实验。因为 $300\text{ }\mu\text{m}$ 内径的熔融毛细硅管中黑云母样品的量有限, 其反应生成的次生矿物量较

少, 不利于次生矿物的鉴定。采用内径 2 mm, 外径 4 mm 的石英管作为反应腔, 可以装入更多的黑云母样品。本实验加入的是片状黑云母, 以期增加产物量, 便于观测反应产物和残余物的特征。实验温度设置为 270°C , 反应时间为 130 h。将样品放置在冷封式高压釜中加热, 2 h 内升至反应温度。实验结束后, 取出高压釜并自然降温至室温。而后取出黑云母片进行显微观测和能谱分析。

1.4.3 无黑云母体系 ($\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{N}_2$)

为研究甲烷的氧化是否由黑云母的蚀变所致, 本研究设置空白对比实验。样品中加入甲烷、氮气和去离子水, 不加黑云母。初次实验温度设为 150°C , 反应时间 2 d。若反应后未检测到 CO_2 信号, 则继续升温至 200°C 进行实验 2 d, 乃至加热到更高温度。实验流程基本与 $\text{Bt}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{N}_2$ 体系类似, 不再赘述。

2 实验结果

2.1 黑云母-甲烷-水-氮气体系

2.1.1 气相组分检测

样品升温前后均收集了覆盖 CO_2 特征峰范围的气相光谱, 典型光谱列于图 3。目标温度为 270°C 、 250°C 、 200°C 和 150°C 的实验均检测到了 CO_2 的拉曼信号。实验 1-3 (200°C) 进行了在线实验, 4 h 内即可检测到 CO_2 信号, 但随着反应时间的延长, CO_2 含量无显著变化。目标温度为 100°C 、 125°C 、 135°C 和 142°C 的实验, 则未检测到 CO_2 的拉曼信号。该四组实验使用同一件样品, 因此该样品共进行热液实验 7 d。

2.1.2 固相组分能谱分析

反应前后固相组分的能谱分析数据见表 3。从中可以看出,反应前后固相组分最显著的变化是变价金属元素 Fe、Mn 大量减少。其中,Fe 由反应前的 16.16% 减少至 12.39%~6.45%, Mn 也由反应前的 0.64% 减少至 0.59%~0.31%。另外 F、Na、K 等活性元素含量也有所降低,稳定元素 Si 含量基本不变。Al 含量的略微增加可能与反应体系有关,碳化铝与水反应形成 Al_2O_3 (方程 1) 覆盖在固相表面影响了分析结果。

表 3 反应前后黑云母的能谱数据(%)

Table 3 The energy dispersive spectroscopic analysis results (%) of biotite before and after heating

元素 含量	反应前 黑云母	反应后黑云母			
		点 1	点 2	点 3	点 4
O	39.46	43.27	43.67	45.68	46.85
F	4.29	—	—	—	—
Na	0.37	—	—	—	—
Al	12.11	18.54	19.00	23.08	19.51
Si	19.50	19.14	19.41	19.37	23.6
K	7.47	6.07	5.76	3.94	3.23
Mn	0.64	0.59	0.49	0.31	0.35
Fe	16.16	12.39	11.67	7.62	6.45

2.2 无黑云母体系

无黑云母体系($\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{N}_2$)反应前后的气相光谱见图 4。反应前没有发现 CO_2 的费米峰。加热至 150°C 反应两天后未检测到 CO_2 信号,将样品继续升温至 200°C 反应一天,仍未检测到 CO_2 信号。

3 讨论

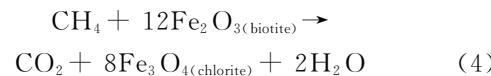
3.1 甲烷氧化反应条件和机理

Bt- $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{N}_2$ 体系在温度点 270°C、250°C、200°C 和 150°C 的实验,均检测到了 CO_2 的拉曼信号,表明甲烷发生了氧化反应。而温度点 100°C、125°C、135°C 和 142°C 的实验,都没有检测到 CO_2 的拉曼信号,表明甲烷未发生氧化,该四次实验使用同一件样品,100°C 未发生反应则继续升温,最终升至 142°C,共进行实验 7 d,仍未检测到氧化产物 CO_2 ,证明甲烷未发生氧化。由此确定黑云母氧化甲烷形成 CO_2 的起始温度约为 150°C。实验 1-3(200°C) 在反应 4 h 后即在气相中检测到 CO_2 信号,证明甲烷氧化在较短时间内已经发生。然而,随着反应时间的增加(4~26 h), CO_2 信号强度并无显著的增加(图 3b)。实验 1-4(150°C) 收集 48~138 h 的拉曼光谱, CO_2 信号强度也无明显增加。推测该反应在

短时间内即达到平衡,或前期反应速率快,后期反应速率大幅降低,导致 CO_2 含量随时间增加无显著变化。黑云母的蚀变方式有两种,即层与层之间的取代和溶解、迁移再沉淀(Jiang et al., 1994)。根据能谱分析结果,变价金属 Fe、Mn 发生了活化迁移,表明实验在黑云母可能通过第二种方式发生蚀变,因而蚀变后固相 Fe、Mn 含量减少,其氧化甲烷的机理可能是:

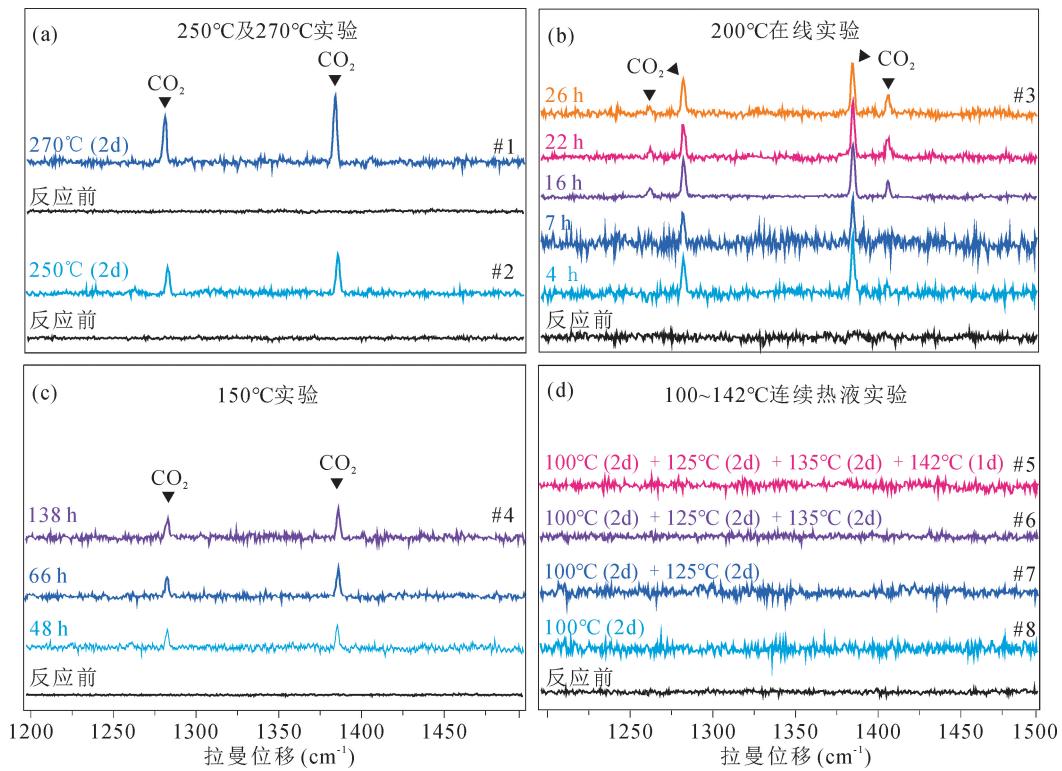
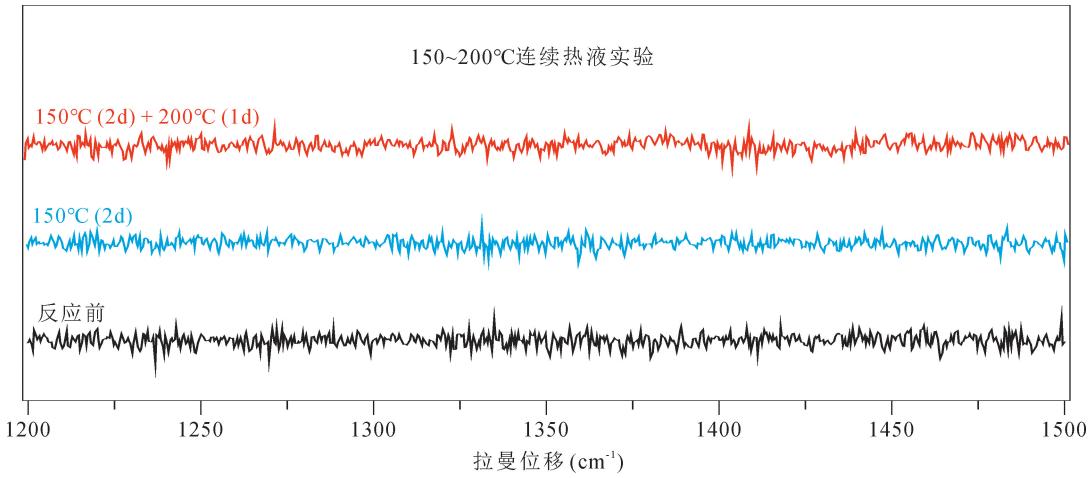


本实验尚未能确认次生矿物,若以前人地质研究提到的绿泥石为产物,假设蚀变过程中 Fe^{3+} 未完全被还原,那么黑云母氧化甲烷的机理为(Tarantola et al., 2009):



Wan Ye et al. (2021) 以 Fe_2O_3 和 MnO_2 作为氧化剂开展了甲烷的氧化作用实验研究,结果表明 Fe_2O_3 在温度 $\geq 250^\circ\text{C}$ 、 MnO_2 在温度 $\geq 200^\circ\text{C}$ 即可氧化甲烷,要比本实验获得的黑云母氧化 CH_4 的起始温度高。这可能与 Fe 在氧化物和黑云母中的赋存状态有关,Fe 在两者中均以 Fe-O 键形式存在,但若 Fe-O 键断裂所需的能量不同,那么起始反应的温度可能会有所差异。Fe 在 Fe_2O_3 中与 O 以离子键形式结合,键长约为 0.1999 nm (Wu Zhonghua et al., 1999)。而 Fe 在黑云母中有 M1 和 M2 两种占位(Yang Xueming et al., 1992),与 O 结合形成 M1-O 和 M2-O 离子键。在一般的云母中,M1-O 的键长为 0.2076~0.2114 nm,M2-O 的键长为 0.2061~0.2083 nm(Brigatti et al., 2008)。相比而言,Fe₂O₃ 中 Fe-O 键的键长更短,键能更强。因此,上述固相反应物在反应过程中 Fe-O 键发生断裂而“解析”出 Fe 所需要的能量不同,导致 Fe_2O_3 氧化甲烷的起始温度高于黑云母。由此可见,黑云母等矿物做氧化剂氧化甲烷的能力优于金属氧化物,这表明在地质条件下,含铁锰暗色矿物(如黑云母)可以在较低温度下氧化甲烷,也就意味着甲烷氧化作用可能是普遍存在的。

在无黑云母体系的实验中没有检测到 CO_2 ,表明本文所提到的甲烷氧化反应的电子受体是黑云母。Tarantola et al. (2009) 提出,若没有富 Fe^{3+} 的矿物存在,则甲烷不会被氧化成 CO_2 和水。Chou et al. (2008) 和 Xu Xiaochun et al. (2017) 也通过实验证明,甲烷等烃类在有水参与而没有高价金属氧

图 3 Bt-H₂O-CH₄-N₂ 体系反应前后的气相光谱Fig. 3 Raman spectra of the vapor phases in the systems of Bt-H₂O-CH₄-N₂ before and after heating图 4 H₂O-CH₄-N₂ 体系反应前后的气相光谱Fig. 4 Raman spectra of the vapor phases of the systems of H₂O-CH₄-N₂ before and after heating

化物或矿物氧化剂存在的条件下,仅能被氧化成醇和酸,而不会被氧化成CO₂。本研究的实验结果与前人理论假设和实验结果均相符合。

Kiyosu et al. (1996)使用Fe₂O₃和MnO₂等金属氧化物氧化CH₄,提出固-气界面的甲烷氧化在碳循环中可能扮演重要角色。本研究得出黑云母氧化CH₄的起始反应温度远低于金属氧化物,因此在碳循环中,黑云母对于CH₄的转化,可能做出了更为

重要的贡献。

还需指出的是,以往普遍认为CH₄在地质体系中一般非常稳定的认识是不够全面的,甲烷在变价矿物存在的情况下发生氧化作用可能是一种普遍现象,值得引起重视。

3.2 对成矿作用的启示

黑云母氧化甲烷形成二氧化碳的实验研究结果,从理论上为解释岩浆热液矿床流体中的高CO₂

浓度提供了新的机制。以华南地区为例,产出有色金属、稀有金属、稀土金属和贵金属等丰富的矿产资源。同时,华南分布着大量的花岗岩,是重要的成矿母岩(Liao Bingkui et al., 2011),而黑云母是花岗岩中最主要的暗色矿物之一(Rieder et al., 1998)。前人研究表明华南花岗岩中的黑云母大多属于铁质黑云母,有较高的铁含量(Hong Dawei, 1982; Jiang Shaoyong et al., 2006; Tao Jihua et al., 2020),因此具有良好的甲烷氧化产生CO₂的物质基础。以湖南芙蓉锡矿床为例,矿床与黑云母花岗岩密切相关(Shuang Yan et al., 2009),成矿流体以高盐度和富CO₂的CO₂-CH₄-NaCl-H₂O体系流体为主(Bi Xianwu et al., 2008; Shuang Yan et al., 2009),但关于CO₂来源尚缺少进一步研究。骑田岭花岗岩的黑云母属于铁黑云母,新鲜黑云母的Fe³⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺)比值为0.14~0.31(Zhao Kuidong et al., 2005; Jiang Shaoyong et al., 2006),具备氧化甲烷的电子受体条件。用绿泥石铝温度计计算出芙蓉锡矿中绿泥石的形成温度为290~405°C(Jiang Shaoyong et al., 2006),这个温度远高于实验所揭示的甲烷氧化起始温度(150°C),甚至高于阿尔卑斯山地区地质研究揭示的270°C(Tarantola et al., 2009),此外,在矿体内发育强烈的黑云母绿泥石化现象。因此,从理论上讲,在该岩体的温度和物质组成条件下,黑云母绿泥石化可以导致甲烷被氧化生成CO₂,为解释成矿流体中CO₂的来源提供了潜在机制。

3.3 对阿尔卑斯山地区地质现象的解释

如前所述,地质观察结果表明甲烷在270±5°C条件下被黑云母氧化形成CO₂和水,而本实验揭示的黑云母氧化甲烷起始反应温度约150°C,远低于地质观察结果。这可能是因为地质和实验体系的压力条件差异较大。黑云母体系(Bt-H₂O-CH₄-N₂)的实验1~4(150°C)在常温下拉曼光谱中CH₄的峰位为2915.87 cm⁻¹。根据Lu Wanju et al.(2007)可以估计样品中甲烷的密度为0.0405 g/cm³,若简单以纯甲烷体系计算,该密度的甲烷在150°C时压力为8.73 MPa。阿尔卑斯山地区甲烷氧化的压力条件约为150~250 MPa(Tarantola et al., 2007),这远高于实验压力。以硫酸盐氧化甲烷为例,Liu Bin(1989)从理论计算得出压力从0.1 MPa增到150 MPa时,甲烷的消亡温度从420 K上升到450 K的结果。因此,地质观察结果与实验室结果相差较大的原因可能是地质条件下反应体系的环境压力远远大于实验压力。

4 结语

本研究通过实验证明了黑云母能够氧化甲烷形成CO₂,获得了黑云母氧化甲烷的起始温度约为150°C,表明地质条件下含高价铁锰的暗色矿物如黑云母可以在较低温度下氧化甲烷产生CO₂,为地质系统中CO₂的成因和来源提供了新的机制,也为深部碳循环研究提供了重要启发。

华南富含黑云母的岩浆岩(如花岗岩系列)相关的热液流体普遍富含CO₂,可能与甲烷氧化作用有关,因此甲烷的氧化也对成矿作用具有重要意义。

References

- Bi Xianwu, Li Hongli, Shuang Yan, Hu Xiaoyan, Hu Ruizhong, Peng Jiantang. 2008. Geochemical Characteristics of fluid inclusions from Qitianling A-type granite, Hunan Province, China-tracing the source of ore forming fluid of the Furong superlarge tin deposit. Geological Journal of China Universities, 14(4): 83~92 (in Chinese with English abstract).
- Brigatti M F, Guidotti C V, Malferri D, Sassi F P. 2008. Single-crystal X-ray studies of trioctahedral micas coexisting with dioctahedral micas in metamorphic sequences from western Maine. American Mineralogist, 93(2-3): 396~408.
- Chen Yanjing, Li Nuo. 2009. Nature of ore-fluid of intracontinental intrusion-related hypothermal deposits and its difference from those in island arcs. Acta Petrologica Sinica, 25 (10): 2477~2508 (in Chinese with English abstract).
- Chou I M, Song Yucai, Burruss R C. 2008. A new method for synthesizing fluid inclusions in fused silica capillaries containing organic and inorganic material. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72 (21): 5217~5231.
- Hao Fang, Guo Tonglou, Zhu Yangming, Cai Xunyu, Zou Huayao, Li Pingping. 2008. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan basin, China. AAPG Bulletin, 92 (5): 611~637.
- Hong Dawei. 1982. Biotites and mineralogical facies from granitic rocks of South China and their relation to the series of mineralization. Acta Geologica Sinica, 56 (2): 61~76 (in Chinese with English abstract).
- Horita J. 2001. Carbon isotope exchange in the system CO₂-CH₄ at elevated temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65 (12): 1907~1919.
- Hu Wenxuan, Kang Xun, Cao Jian, Wang Xiaolin, Fu Bin, Wu Haiguang. 2018. Thermochemical oxidation of methane induced by high-valence metal oxides in a sedimentary basin. Nature Communications, 9 (1): 5131.
- Jiang Neng, Wang Yinglan. 1995. The role of CH₄ in gold mineralization. World Geology, 14 (4): 29~34 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Shaoyong, Zhao Kuidong, Jiang Yaohui, Ling Hongfei, Ni Pei. 2006. New type of tin mineralization related to granite in South China: evidence from mineral chemistry, element and isotope geochemistry. Acta Petrologica Sinica, 22 (10): 2509~2516 (in Chinese with English abstract).
- Jiang W T, Peacock D R. 1994. Formation of corrensite, chlorite and chlorite-mica stacks by replacement of detrital biotite in low-grade pelitic rocks. Journal of Metamorphic Geology, 12 (6): 867~884.
- Kiyosu Y, Imaizumi S. 1996. Carbon and hydrogen isotope fractionation during oxidation of methane by metal oxides at temperatures from 400°C to 530°C. Chemical Geology, 133 (1): 279~287.

- Kokh M A, Akinfiev N N, Pokrovski G S, Salvi S, Guillaume D. 2016. The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 197: 433~466.
- Laznicka P. 1999. Quantitative relationships among giant deposits of metals. *Economic Geology*, 94 (4): 455~473.
- Liao Bingkui, Pi Qiaohui, Li Duhong, Yao Ming, Zhang Qingwei, Kang Zhiqiang, Wang Baohua, Xia Zhipeng, Yao Jie, Wang Chan. 2011. Characteristics of granites in South China and metallogenesis of tri-dilute metals. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(S1): 280~281 (in Chinese with English abstract).
- Lin Wenwei, Peng Lijun. 1994. The estimation of Fe^{3+} and Fe^{2+} contents in amphibole and biotite from EMPA data. *Journal of Changchun University of Earth Sciences*, 24 (2): 155~162 (in Chinese with English abstract).
- Liu Bin. 1989. Evolution of methane from deep source and origin of carbon dioxide. *Experimental Petroleum Geology*, 11 (2): 167 ~176 (in Chinese with English abstract).
- Lu Wanjun, Chou I M, Burruss R C, Song Yucai. 2007. A unified equation for calculating methane vapor pressures in the $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ system with measured Raman shifts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (16): 3969~3978.
- Mullis J, Dubessy J, Poty B, O'Neil J. 1994. Fluid regimes during late stages of a continental collision: physical, chemical, and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotraverse through the Central Alps, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10): 2239~2267.
- Naden J, Shepherd T J. 1989. Role of methane and carbon dioxide in gold deposition. *Nature*, 342: 793~795.
- Rieder M, Cavazzini G, D'yakonov Y S, Frank-Kamenetskii V A, Gottardi G, Guggenheim S, Koval P V, Mueller G, Neiva A M R, Radoslovich E W, Robert J L, Sassi F P, Takeda H, Weiss Z, Wones D R. 1998. Nomenclature of the micas. *Clays and Clay Minerals*, 46 (5): 586~595.
- Rosso K M, Bodnar R J. 1995. Microthermometric and Raman spectroscopic detection limits of CO_2 in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (19): 3961~3975.
- Seewald J S. 2001. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: constraints from mineral buffered laboratory experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (10): 1641~1664.
- Shuang Yan, Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, Su Wenchao, Zhu Changsheng. 2009. Study on the ore-forming fluid geochemistry of the Furong tin polymetallic deposit, Hunan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 280 ~292 (in Chinese with English abstract).
- Tao Jihua, Lin Qiuling, Li Xinhao, Cao Jun, Wang Andong, Xu Zhitian. 2020. Mineral chemical characteristics of biotites from the Jintan granites in Jiangxi Province and the implication for uranium enrichment. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 39 (2): 102 ~ 117 (in Chinese with English abstract).
- Tarantola A, Mullis J, Vennemann T, Dubessy J, de Capitani C. 2007. Oxidation of methane at the $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O-(CO}_2)$ transition zone in the external part of the Central Alps, Switzerland: evidence from stable isotope investigations. *Chemical Geology*, 237 (3): 329~357.
- Tarantola A, Mullis J, Guillaume D, Dubessy J, de Capitani C, Abdelmoula M. 2009. Oxidation of CH_4 to CO_2 and H_2O by chloritization of detrital biotite at $270 \pm 5^\circ\text{C}$ in the external part of the Central Alps, Switzerland. *Lithos*, 112(3): 497~510.
- Wan Ye, Bourdet J, Hu Wenzuan, Kang Xun, Heath C, Qiu Ye, Gao Wanlu, Wang Xiaolin. 2021. Experimental investigations on the thermochemical oxidation of n -alkane and alcohol compounds by MnO_2 and Fe_2O_3 at temperatures up to 325°C . *Chemical Geology*, 559: 119982.
- Wang Xiaolin, Chou I M, Hu Wenzuan, Burruss R C, Sun Qiang, Song Yucai. 2011. Raman spectroscopic measurements of CO_2 density; experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (14): 4080~4093.
- Wang Xiaolin, Qiu Ye, Lu Jianjun, Chou I M, Zhang Wenlan, Li Guanglai, Hu Wenzuan, Li Zhen, Zhong Richen. 2019. In situ Raman spectroscopic investigation of the hydrothermal speciation of tungsten: implications for the ore-forming process. *Chemical Geology*, 532: 119299.
- Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. 1996. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (20): 3925~3931.
- Wu Zhonghua, Guo Lin, Ju Xin, Li Qianshu, Zhu Hesun. 1999. Local atomic structures of hematite nanoparticles studied with XAFS. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6: 749~751.
- Xing Xijin, Zhao Feng. 2009. Biotite hydration mechanism and the influence on water injection production. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 31 (2): 81~84 (in Chinese with English abstract).
- Xu Xiaochun, Chou I M. 2017. Raman spectroscopic study of cracking and hydrolysis of propane in fused silica capillary capsules between 300 and 400°C : Raman spectroscopic study of cracking and hydrolysis of propane in fused silica capillary capsules. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48: 1420~1425.
- Yang Qiong. 2001. Methane was prepared by hydrolysis of aluminum carbide. *Teaching and Learning Reference for Middle School Chemistry*, (4): 41 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xueming, Zhang Peishan. 1992. The order-disorder of Fe^{2+} and Fe^{3+} in natural iron-rich biotite and its significance for petrology. *Journal of China University of Science and Technology*, (1): 58~63 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Dehai, Gong Qingjie. 2001. On the geochemical mechanisms of enrichment and ore formation of ore metals. *Geology-Geochemistry*, 29 (3): 8~14 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Kuidong, Jiang Shaoyong, Jiang Yaohui, Wang Ruchen. 2005. Mineral chemistry of the Qitianling granitoid and the Furong tin ore deposit in Hunan Province, South China: implication for the genesis of granite and related tin mineralization. *European Journal of Mineralogy*, 17 (4): 635~648.

参 考 文 献

- 毕献武, 李鸿莉, 双燕, 胡晓燕, 胡瑞忠, 彭建堂. 2008. 骑田岭 A 型花岗岩流体包裹体地球化学特征——对芙蓉超大型锡矿成矿流体来源的指示. *高校地质学报*, 14(4): 83~92.
- 陈衍景, 李诺. 2009. 大陆内部浆控高温热液矿床成矿流体性质及其与岛弧区同类矿床的差异. *岩石学报*, 25(10): 2477~2508.
- 洪大卫. 1982. 华南花岗岩的黑云母和矿物相及其与矿化系列的关系. *地质学报*, 56(2): 61~76.
- 姜能, 王英兰. 1995. CH_4 在金矿成矿中的作用. *世界地质*, 14 (4): 29~34.
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 凌洪飞, 倪培. 2006. 华南与花岗岩有关的一种新类型的锡成矿作用: 矿物化学、元素和同位素地球化学证据. *岩石学报*, 22(10): 2509~2516.
- 缪秉魁, 皮桥辉, 李社宏, 姚明, 张青伟, 康志强, 王葆华, 夏志鹏, 姚杰, 王婵. 2011. 华南花岗岩的特征与三稀金属成矿. *矿物学报*, 31(S1): 280~281.
- 林文蔚, 彭丽君. 1994. 由电子探针分析数据估算角闪石, 黑云母中的 $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$. *长春地质学院学报*, 24(2): 155~162.
- 刘斌. 1989. 深部甲烷气的演化和二氧化碳的成因. *石油实验地质*, 11(2): 167~176.
- 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 苏文超, 朱长生. 2009. 湖南芙蓉锡多金属矿床成矿流体地球化学. *岩石学报*, 25 (10): 280 ~292.
- 陶继华, 林秋伶, 李鑫浩, 曹俊, 王安东, 徐志添. 2020. 江西金滩

花岗岩中黑云母矿物化学特征及其对铀富集的启示. 矿物岩石
地球化学通报, 39(2): 102~117.
邢希金, 赵峰. 2009. 黑云母水化机理及对注水开发影响. 西南石
油大学学报(自然科学版), 31(2): 81~84.
杨琼. 2001. 用碳化铝水解法制取甲烷. 中学化学教学参考,

(4): 41.
杨学明, 张培善. 1992. 天然富铁黑云母中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的有序—无
序及其岩石学意义. 中国科学技术大学学报, (1): 58~63.
张德会. 2001. 初论元素富集成矿的地球化学机理——以岩浆热液
矿床的形成为例. 地质地球化学, 29(3): 8~14.

Experimental study on oxidation mechanism of methane by biotite and its implications

CHEN Huixian, HU Wenxuan*, WANG Xiaolin

Nanjing University School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing, Jiangsu 210023, China

* Corresponding author: huwx@nju.edu.cn

Abstract

The conversion mechanism between CH_4 and CO_2 , two essential volatiles in earth system, is one of the most important scientific problems that is significantly related to many geological processes, such as carbon cycle and fluid-rock interaction. For example, CH_4 and CO_2 have a deep impact on the migration and enrichment of ore-forming elements, since CH_4 and CO_2 could change the properties of ore-forming fluids in the process of mineralization, especially CO_2 could buffer the pH of fluids. Based on the fluid inclusions in fractured quartz from Carboniferous, Permian, and Triassic strata in central Swiss Alps, it has been shown that CH_4 might be oxidized to CO_2 along with the chloritization of biotite at high temperatures. However, there is no relevant experimental work to illustrate it. This study focused on the oxidation mechanism of methane through a series of laboratory experiments using biotite as the oxidant. Through three batches of experiments i.e., (1) biotite, methane and water, (2) biotite, aluminum carbide and water, (3) methane and water, this study confirms that CH_4 can be oxidized to CO_2 by biotite at an initial reaction temperature of $\sim 150^\circ\text{C}$, which is much lower than the results of field geological studies. Fused Silica Capillary Capsule was used for batch one and three, and thick quartz tube was used for batch two. The energy spectrum analysis on residual biotite show that the content of Fe in biotite decreases greatly, indicating that the trivalent Fe in biotite was involved in the reaction as an oxidant. This result provides experimental and theoretical support for the oxidation of CH_4 to CO_2 by biotite and other Fe-Mn minerals in geological system at low temperature. The conversion of CH_4 to CO_2 will change the properties of hydrothermal fluids, which could benefit the formation of CO_2 -rich ore-forming fluids, and is significant for the formation of metal deposits.

Key words: methane oxidation; biotite; experimental study; CO_2 -rich fluids