

二氧化碳地质研究

朱岳年 吴新年 主编

兰州大学出版社

北京)

30.1

登录号	087746
分类号	P618.130.1
种次号	022

二氧化碳地质研究

朱岳年 吴新年 主编

SY13/21



兰州大学出版社

(甘)新登字第 08 号

内容简介

二氧化碳(CO₂)是全球碳循环中很重要的中间体,也是自然界和天然气中分布最广的化合物,更是人类熟知的气体。本书精选 20 篇有关 CO₂ 成因、运移、聚集和分布规律的研究论文,从不同侧面反映了 CO₂ 地质学研究的进展情况。文章反映的有关问题均属前沿课题,对于从事资源与环境的科研、生产、教学和管理工作的有关人员以及研究生和大学生等,均有很大的参考价值。

二氧化碳地质研究

朱岳年 吴新年 主编

兰州大学出版社出版发行

(兰州大学校内)

中国科学院兰州文献情报中心印刷厂印刷

开本:787×1092 毫米 1/16 印张:14.5

1994 年 10 月第一版 1994 年 10 月第一次印刷

字数:330 千字 印数:1—1000 册

ISBN 7-311-00823-9/P·7 定价:15.00 元

前 言

二氧化碳 (CO_2) 是自然界广泛分布的化合物,也是人类熟知的气体。 CO_2 在自然界的分布具有极大的广泛性和不均匀性,它在空气中的体积浓度约为 0.033%,而在地下天然气藏中有时可高达 100%。 CO_2 在自然界分布的这种特点是由于自然界 CO_2 母源物质分布的广泛性和不均匀性,以及这些母源物质在不同物理化学条件下形成 CO_2 的机理和数量不同造成的。

事实上,在地球形成和演化过程中,各种地质作用(地球物质分异作用、火山作用、岩浆作用、变质作用、热液作用、大地构造作用、沉积作用和生物化学作用等)都伴有规模不等的脱排 CO_2 气的作用。据研究,在地球形成演化的过程中,不断从其内部连续性地和突发性地脱排 CO_2 气,从而形成了大气中的 CO_2 。地球在脱排 CO_2 的过程中,一部分 CO_2 直接进入大气中,而另一部分储集在地壳中或参与了地壳物质的其它地质作用并形成其它含碳矿物或岩系。大气中的 CO_2 又由于光合作用被生物吸收形成有机碳,或由于海洋地质作用生成碳酸盐岩。这样,就形成了碳的全球性循环。

各种地质作用均可形成 CO_2 ,其生成 CO_2 量的多寡一方面取决于其母源物质的数量,另一方面取决于其赖以形成的物理化学条件和地质环境的优劣。不同的物化条件及地质环境下,不同种类的母源物质生成的 CO_2 的特性具有极大的差异,其中碳同位素组成差异是最为明显的,因此很多学者致力于不同成因 CO_2 形成机理及其碳同位素组成和其所处的地质条件,以及寻找判识不同成因 CO_2 的有效指标的研究上。现已证明,地幔来源的 CO_2 其 $\delta^{13}\text{C}$ 典型值为 -7% 左右,海相碳酸盐岩热分解生成的 CO_2 其 $\delta^{13}\text{C}$ 典型值为 0% 左右,有机物质热化学作用生成的 CO_2 ,其 $\delta^{13}\text{C}$ 典型值为 -15% 左右。

我们研究认为,地壳流体中的 CO_2 主要来源于 8 种地质作用:地幔脱 CO_2 气作用,地壳岩石熔化分异脱排 CO_2 作用,海相碳酸盐热变质作用和热液熔蚀产生 CO_2 的作用,沉积碎屑岩中碳酸盐胶结物及泥质岩中的方解石低温热分解作用,有机物氧化作用,有机质热裂解作用,有机质热降解作用及生物降解作用。这 8 种 CO_2 形成作用都有其特定的地质背景及物化条件,且其母源物质及 CO_2 均具有相对应的碳同位素组成。

本书收集的文章从不同侧面讨论了地下流体中 CO_2 地质科技问题,并就

天然气中 CO₂ 形成、运移及聚集问题进行了综合研究,也探索性地提出了预测沉积盆地中 CO₂ 分布的程序及方法,供有关人员参考。

本项研究曾得到了中国海洋石油总公司西部石油公司的部分经费支持及王振峰高级工程师和蔡世祥工程师的关心。本书完稿后中国科学院兰州文献情报中心情报室主任孙成权副研究员审阅了全书。另外,张延敏、曹月华、张杰、谷治成、刘文彬、田园、张景廉、王随继、夏新宇、张润合、张虎权等人参加了本书的部分工作,李兴泉和刘欣莲清绘了全部图件,中国科学院兰州文献情报中心主任刘全根研究员和业务处刘三明高级工程师对本项工作的完成也给予了许多关心和支持,在此一并表示感谢!

由于时间仓促及编者水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,敬请有关专家批评指正。

编 者

1 9 9 4 年 1 1 月

目 录

前言

天然气中 CO ₂ 地质研究	(1)
岩浆源的液态二氧化碳及其在火山喷发中的作用	(14)
喀尔巴阡盆地地表岩浆成因的二氧化碳	(18)
地幔源的 He、CO ₂ 和 CH ₄ 及其对地壳流体的贡献	(25)
南澳大利亚奥特韦盆地中火山成因的超临界 态 CO ₂ 伴生的非生物降解型芳香烃凝析油	(31)
日本热液气中二氧化碳和甲烷的碳同位素组成研究	(53)
KAlSi ₃ O ₈ —NaAlSi ₃ O ₈ —CaAl ₂ Si ₂ O ₈ —SiO ₂ —H ₂ O—CO ₂ 体系 加压到 8 000 巴时 CO ₂ 对相平衡及晶体生长的影响	(64)
超深砂岩储层中的天然气组分预测	(78)
对油气勘探具有重要意义的非烃组分:挥发性脂肪酸和非烃类气体	(94)
“CO ₂ 水合物+CO ₂ 液体+CO ₂ 蒸气+KCl—NaCl 水溶液”组合 的稳定性:流体包裹体盐度估算的实验测定及应用	(107)
泰国海湾普拉冬气田中 CO ₂ 成因的地质研究	(119)
泰国海湾埃拉万气田天然气中 CO ₂ 和 N ₂ 成因的碳同位素组成研究	(132)
西西伯利天然气中 CO ₂ 的碳同位素组成及其与成因的关系	(149)
碎屑岩和硅酸盐水解形成的二氧化碳	(155)
注汽采油过程中 CO ₂ 的形成以及矿物与同位素变化的动力学模型	(161)
低温热采沥青过程中无机成因的二氧化碳	(177)
利用油气藏中的二氧化碳可判识圈闭的尖灭	(186)
石油气中 CO ₂ 的成因	(190)
阿拉斯加诺顿盆地烃类气的成因及其溶解在二氧化碳中的运移	(196)
含烃及 CO ₂ 岩石中的地震波速度	(205)

天然气中二氧化碳地质研究

摘 要

自然界中二氧化碳(CO₂)的源多种多样,并且在沉积盆地中,随着埋深增大,能形成CO₂的母源物质种类和数量越来越多,物化条件更加有利。不同成因的CO₂对地壳流体及天然气的贡献量大小不同,从而造成地壳流体及天然气中CO₂的分布具有极大的普遍性及不均匀性,这无疑给人类勘探烃类天然气资源带来很大的困难及风险。因此在油气勘探过程中,研究CO₂形成、运移、分布和聚集等地质学问题具有很重要的意义。

本文在参阅大量国内外有关文献的基础上,对天然气中CO₂的物理化学特性、成因类型及其形成机理和判识指标、运移相态和距离及路径、聚集成藏特征和全球富CO₂气带的分布规律进行了研究,并提出了沉积盆地天然气中CO₂分布的预测方法。

引 言

二氧化碳(CO₂)是人类熟知的气体,也是天然气中最常见的非烃气体。几乎所有的天然气中都或多或少地含有CO₂,其含量从刚能检测的浓度一直到高达100%;这就是说天然气中CO₂的分布具有普遍性和不均匀性。其普遍性是由于自然界中能形成CO₂的源很多,其不均匀性是因为不同源及机理生成CO₂的潜力以及它们对天然气贡献的大小不同。

CO₂分布的这种不均匀性给人类勘探油气资源带来了很大的风险及难度。在边远及环境恶劣地区,它的高浓度产出往往会造成勘探目标——油气藏的经济价值发生戏剧性改变(Cooles and Mackenzie, 1987),从而使石油公司有时陷于困境。

因此,在石油及天然气勘探过程中,特别是在遇见高浓度CO₂产出时,应对其CO₂地质学问题研究给予高度重视。只有用科学的方法认真研究CO₂的形成机理,并预测CO₂的分布规律,才有可能避免盲目布钻造成的巨大经济损失。

CO₂与天然气中其它组分的物理化学性质比较

在常温和常压条件下,二氧化碳是一种无色、极弱酸味的气体,其化学分子式为CO₂,分子量为44,属典型的化学活性物质。其分子直径为 $4.7 \times 10^{-10} \text{m}$,大于甲烷的分子直径($3.8 \times 10^{-10} \text{m}$)。在1个大气压条件下,其凝固点(或熔点)温度为 -56°C ,沸点(或气化点)温度为 -78.50°C 。CO₂的临界温度为 $+31.06^\circ\text{C}$,临界压力为72.88atm(或73.9bar, 1atm

=1.01325bar)。

而在1个大气压条件下,甲烷的凝固点和沸点温度分别为 -182.48°C 和 -161.49°C ;其临界温度和临界压力分别为 -82.57°C 和 45.44atm 。由此可知,自然界中 CH_4 不可能呈固态或液态存在,而 CO_2 则有可能呈液态产出,如南澳大利亚甘比尔山附近加罗林-1井所产 CO_2 (29.5°C 和 75bar)就是呈液态的(Chivas et al., 1987)。当然,人们也可生产出固态的 CO_2 ——干冰。

在1个大气压和 0°C 条件下, CO_2 的密度为 $1.9768\text{g}/\text{cm}^3$,相当于空气密度的1.529倍。甲烷的密度为 $0.7166\text{g}/\text{cm}^3$,明显轻于 CO_2 。

CO_2 极易溶于水中。在 1atm 条件下, 0°C 时 CO_2 在水中的溶解度为 $1.713\text{cm}^3/\text{cm}^3$, 20°C 时其溶解度为 $0.87\text{cm}^3/\text{cm}^3$;即 CO_2 的溶解度随温度升高而降低。相反,随着压力增大, CO_2 在水中的溶解度迅速升高。另外, CO_2 在石油中的溶解度也极高,约为甲烷溶解度的7~9倍(维索茨基著,1979,戴金星译,1986)。由此可知, CO_2 较 CH_4 更易于以溶解态随水或石油一起运移。

在 20°C 时, CO_2 的粘度为 0.0148cp (厘泊),甲烷的粘度为 0.0109cp 。由此说明甲烷较二氧化碳在岩石中易于运移。在自然界中,二氧化碳似乎具有驱赶和置换甲烷的能力,即在同一温压条件下, CO_2 具有优先占据大孔隙度储集层的特性。

在 20°C 条件下, CO_2 在水中的扩散系数为 1.6×10^{-5} ,而 CH_4 的扩散系数为 2.2×10^{-5} ,即就是说 CH_4 较 CO_2 优先从水中逸出进行干运移。

在 $-5\sim +10^{\circ}\text{C}$ 温度范围内和对应的 $7\sim 55\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力条件下, CO_2 可与水生成一种类冰固态物质——二氧化碳水合物。

表1列出的是 CO_2 及天然气中其它常见组分的物理化学参数(维索茨基著,1979,戴金星译,1986;陈荣书,1989;张子枢,1990)。这些参数将对后面讨论 CO_2 运移特性和聚集规律可能有参考价值。

CO_2 成因类型及其形成机理和判识模式

自然界中 CO_2 的成因类型很多,但地壳表层沉积圈流体和天然气中 CO_2 的源主要有以下几种:

无机源:

- (1)上地幔或地幔源;
- (2)中—下地壳岩石和消减带上面的地幔楔形体熔化岩石分异脱气产生的 CO_2 ;
- (3)海相碳酸盐岩热分解产生的 CO_2 ;
- (4)沉积碎屑岩中碳酸盐胶结物及泥质岩中方解石分解产生的 CO_2 。

有机源:

- (5)有机物氧化产生的 CO_2 ;
- (6)有机物热裂解产生的 CO_2 ;
- (7)有机物热降解生成的 CO_2 ;
- (8)有机物微生物降解形成的 CO_2 。

表 1 二氧化碳及天然气中常见组分的物理化学参数

化合物	分子式	分子量	分子直径 (10 ⁻¹⁰ m)	熔点温度 (1atm, °C)	沸点温度 (1atm, °C)	临界温度 (°C)	临界压力 (atm*)	密度 (g/cm ³) (1atm, 0°C)	水中溶解 度(v/v) (1atm, 0°C)	粘度(cp) (20°C)	水中扩散 系数(20°C) (10 ⁻⁵)	水合物形成条件	
												温度(°C)	压力 (kg/cm ²)
二氧化碳	CO ₂	44	4.7	-56	-78.50	+31.1	72.88	1.9768	1.713	0.0148	1.6	-5~+10	7~55
甲烷	CH ₄	76	3.8	-182.48	-161.49	-82.57	45.44	0.7166	0.055	0.0109	2.2	-10~+28	20~600
乙烷	C ₂ H ₆	30	4.4	-183.23	-88.60	+32.27	48.16	1.3561	0.098	0.0092	1.6	-5~+14	4~100
丙烷	C ₃ H ₈	44	5.1	-187.69	-42.04	+96.67	41.94	2.0193	0.058	0.0080	1.3	-5~+8	2~15
丁烷	C ₄ H ₁₀	58		-138.36	-0.50	+152.03	37.47	2.6720				-4~+4	0~7
异丁烷	C ₄ H ₁₀	58		-159.61	-11.72	+134.94	36.00					-4~+4	0~7
戊烷	C ₅ H ₁₂	72		-129.73	+36.07	+196.50	33.25	3.2159					
异戊烷	C ₅ H ₁₂	72		-159.91	+27.88	+187.28	33.37						
新戊烷	C ₅ H ₁₂	72		-16.57	+9.50	+160.63	31.57						
己烷	C ₆ H ₁₄	86		-95.32	+68.73	+234.28	29.73						
庚烷	C ₇ H ₁₆	100		-90.58	+98.43	+267.11	27.00						
环戊烷	C ₅ H ₁₀	70		-93.84	+49.25	+238.60	44.49						
环己烷	C ₆ H ₁₂	84		+6.54	+80.72	+286.39	40.22						
苯	C ₆ H ₆	78		+5.53	+80.09	+289.01	48.34						
甲苯	C ₇ H ₈	92		-94.97	+110.63	+318.64	40.55						
硫化氢	H ₂ S	34	4.1	-85.6	-60.33	+100.39	88.87	1.5392	2.670	0.0118		-4~+28	0~55
氮	N ₂	28	3.0	-210.0	-195.78	-146.89	33.55	1.2505	0.023	0.0176	1.8	-6~+15	120~600

* 1atm=1.01325bar

在人类认识自然及勘探资源过程中,研究 CO₂ 的成因具有很重要的意义,因为不同成因的 CO₂ 对地壳中流体的贡献量不同,从而直接影响人类对研究目标的客观认识。因此,国内外许多地质学家都将注意力集中在 CO₂ 成因及其判识指标的研究上。

下面将分别讨论这 8 类 CO₂ 成因的形成机理及其判识的地质学指标。

上地幔来源的 CO₂

上地幔岩浆是富含挥发份的高温 and 高压岩浆流体,它们有时沿地壳薄弱带上升至地壳中。在这个过程中,随着压力和温度降低,它们将发生剧烈的脱挥发分作用,其中一个重要的方面就是脱碳气作用。

上地幔岩浆进入地壳的脱碳气作用,因其所处的地壳岩层热动力学地质背景不同而表现出截然不同的脱碳气方式。其一是沿地壳张性深大断裂或裂谷,在较高温、较高氧

逸度和较小压力的热力学条件下,上地幔岩浆上涌发生的热脱气作用。这种方式脱出的气体主要组分是 CO_2 。另一种是在地壳板块碰撞带或俯冲消减带,在较低温度、较低氧逸度和较大压力条件下,上地幔岩浆上涌发生的冷脱气作用。以这种方式脱出的气体主要组分是 CH_4 和 H_2 (史斗和朱岳年,1992)。

上地幔岩浆脱气排出的 CO_2 ,其碳同位素组成与地幔碳的碳同位素组成相似,典型的值域为 $-5\sim-7\%$ (Hoefs,1978),有时由于同位素分馏作用可能使其 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重,最大可达 -4% (Javoy et al.,1978),或者变轻,最小可达 -8% 。因此,上地幔来源的 CO_2 ,其典型的 $\delta^{13}\text{C}$ 值域为 $-8\sim-4\%$,且 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈独立峰的正态分布特征,峰值为 -7% 左右。

另外,在过去 30 多年稀有气体地质学研究中,科学家发现 ^3He 是唯一上地幔流体中的痕量组分,它可指示上地幔的脱气作用(Mamyrin and Tolstikhin,1984)。大量的氦同位素比值研究发现,上地幔岩浆中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值典型值域 $\geq 1.1 \times 10^{-5}$ 。因此,可以认为上地幔来源的 CO_2 气中氦的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值也应为 $\geq 1.1 \times 10^{-5}$ 。

由此可见, CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-8\sim-4\%$ 和 He 的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 $\geq 1.1 \times 10^{-5}$ 是典型上地幔来源 CO_2 的标志。所以,这两个地球化学指标是地质学家判识这类成因 CO_2 的很关键的指标。

这里值得一提的是,上地幔岩浆脱气排出的 CO_2 是各种成因 CO_2 气中,经过了最长距离的垂向运移的 CO_2 ,其同位素发生了大的分馏作用。正是由于这种成因的 CO_2 经过了长距离的垂向运移后,聚集在地壳浅层或出露地表,其气藏附近并不一定有岩浆或火山活动的痕迹。如欧洲中部的喀尔巴阡盆地地表及沉积层中产有高浓度的 CO_2 ,但并未发现有岩浆或火山活动的痕迹,可是 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值域为 $-5.3\sim-4.6\%$,且所含氦的幔源氦分量为 $20\sim40\%$,认为是上地幔岩浆脱气来源的(Cornides,1993)。

中国南海莺歌海盆地中东方 1-1-1 井 2 580~2 664m 孔段所产气中 CO_2 含量虽然只有 7.38%,但 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -8.00% ,且所含 He 的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 4.72×10^{-5} (张敏强,私人通讯,1994),我们认为这是上地幔来源气的特征。可是,在莺歌海盆地所产众多 CO_2 气井中,仅仅发现这一口井的 2 580~2 660m 这样一层所产的 CO_2 具有幔源 CO_2 的特征,而绝大多数高含 CO_2 的气井所产 CO_2 并不具幔源特性(何家雄,1994),由此可以推测,上地幔源的 CO_2 对莺歌海盆地中 CO_2 的贡献不大。

当然,也不排除某种情况下有火山喷发或岩浆活动的痕迹,如有基性或超基性的侵入岩或喷出岩产出;但所产出的火山岩一定是比英安岩或安山岩或更基性的岩浆岩类。

地壳和消减带上面的地幔楔形体中岩石熔融脱气产生的 CO_2

大陆壳一般厚 30~40km,在高山区可达 70km。地壳的表层一般小于 5km,主要为沉积盖层。地壳上层一般在 5~20km,主要是花岗岩类岩石,包括各种石英—长石质片麻岩组成,称为花岗岩层。地壳下层一般为 20~35km,主要由辉长岩类岩石组成,地壳的底部由于压力增高,辉长岩可能变成麻粒岩。

在地壳上层(花岗岩层)约 10km 深度处,由于局部地热梯度异常, $T \approx 750^\circ\text{C}$,在有 H_2O 存在的条件下,可以形成低熔的花岗岩岩浆,它的上侵力低,故运移不远,常常形成深成花岗岩。如果温度更高,熔融程度增加则可形成花岗闪长岩岩浆,或低熔的花岗闪长岩岩浆,或低熔的近石英二长岩岩浆。如果形成的杂花岗岩质熔浆随同难熔残余矿物一起

上升,则可形成石英闪长岩—花岗闪长岩—花岗岩深成岩体。在地壳上层底部,约20km深处,由于地热异常, $T \approx 900^\circ\text{C}$,在有 H_2O 存在的条件下,可以形成流纹岩或花岗岩岩浆,由于它形成的温度高,上侵力也强,故往往可上升至近地表形成浅成—超浅成花岗岩侵入体,或喷出地表形成流纹岩。在地壳下层(辉长岩层)可能形成安山岩或英安岩的原生岩浆。地壳上层和下层岩石由辉长岩—英闪岩—花岗岩组成,由于含Si和富碱(K_2O 和 Na_2O),所以地壳岩石的局部熔融不能导出比安山岩、英安岩更基性的岩浆。

地壳的表层主要为沉积层。有时随地壳下降或板块俯冲作用,加入较深部岩浆循环之中,失去其原始的形态。

另外,沿岛弧和大陆边缘常常大量地发育安山岩火山作用。一般地认为它们在成因上与大洋岩石圈板块的消减带有关,推测是由于下降运动导致消减的洋壳及其上面的地幔楔形体中的固态岩石局部熔融造成的。这种作用一般认为很复杂,包括不同源岩形成的熔浆的相互混合,含 H_2O 液体对上覆地幔的作用,相对富 SiO_2 (与地幔橄榄岩相比)的熔浆与地幔橄榄岩的反应,在深处形成的富含 H_2O 的岩浆的不可避免的结晶分异作用,以及与地壳岩石的相互作用等。其岩浆组合明显地受深度及母源物质的控制:在小于20km深处,为英安岩或流纹岩岩浆;在20~40km深处,为安山岩岩浆;在40~60km深处,为玄武岩—安山岩岩浆;在60~100km深处,为石英粒斑玄武岩岩浆→橄榄石拉斑玄武岩岩浆。(武汉地质学院,1980)。

由此可知,地壳岩石和消减带岩石由于断裂、岩石内含水矿物脱水作用或超变质作用影响均可引起其固相岩石重熔融产生的岩浆,其组合因其所形成的深度和母源岩石成分之不同差异颇大,故其分异脱碳气产生的 CO_2 也因其岩浆母源碳的来源不同而表现出可变的地球化学特征。

这类成因的 CO_2 ,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值域很宽,一般为 $-10\text{‰} \sim -3.8\text{‰}$ 。所含 CO_2 气中He的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值也变化很大,一般为 $n \times 10^{-7} \sim n \times 10^{-6}$ 。因此,判识这类成因的 CO_2 也较困难。

海相碳酸盐岩热分解产生的 CO_2

海相碳酸盐岩是地壳沉积盖层中碳的最主要储藏岩石,约占沉积碳的73%(Rubey, 1955),其 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为0‰(Hoefs, 1980),其值域为 $-3.7 \sim 3.7\text{‰}$ 。

实验研究表明,碳酸盐岩样品(如 CaCO_3)在无水条件下较稳定,其分解温度较高,一般不低于 425°C (Максимов, Панкина, Гуриева и Запивалов, 1980),其急剧分解的温度域为 $710 \sim 940^\circ\text{C}$ 。由此可以推想,在无水参与的情况下,地下碳酸盐岩除非遇到火山岩浆烘烤或深变质作用,一般地温条件下是难以大量分解生成 CO_2 的。

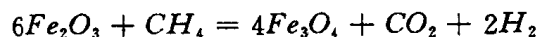
然而,在有水参与的情况下则情况截然不同。Clark和Hyne(1984)发现,碳酸盐岩在热水作用下很容易分解生成 CO_2 。另外,大量实验研究也发现,在地下有水参与时,碳酸盐岩分解所需温度大大降低,一般在 $70 \sim 220^\circ\text{C}$ 之间就可大量分解生成 CO_2 。例如西西伯利亚地区的地温梯度为 $2 \sim 7^\circ\text{C}/100\text{m}$,据此推测中生界中的 CO_2 气就是由4~8km深处的古生界碳酸盐岩分解生成的(Максимов, Панкина, Гуриева и Запивалов, 1980)。

碳酸盐岩热分解产生的 CO_2 ,最大限度地继承了其母源碳酸盐的碳同位素组成,即 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值域一般为 $-3.5 \sim +3.5\text{‰}$ (Pankina et al., 1978)。如西西伯利亚地区侏罗

和水解程度。通过这种作用形成的 CO₂，一般可根据沉积岩石的热演化程度、地温梯度，岩石中含碳酸盐的量及粘土矿物的水解程度和粘土矿物组合特征、碳酸盐矿物和所产 CO₂ 的碳同位素组成，以及典型的沉积壳源氦的 ³He/⁴He 比值 ($n \times 10^{-8}$) 指标来判识。

有机物被氧化产生的 CO₂

有机物在地下被矿化溶液作用往往可生成 CO₂。Farmer (1965) 认为，地下含烃沉积层如与矿化水接触，则烃被氧化生成 CO₂。Barker 和 Takach (1992) 认为地下矿化水中的赤铁矿 (Fe₂O₃) 可与烃类 (CH₄) 作用生成 CO₂，其反应方程为：



他们通过热力学计算发现，随着地层埋深增加，赤铁矿和黄铁矿以及甲烷含量减少，而磁铁矿和二氧化碳含量增大。日本学者佐佐木和沼雄 (1986) 认为泰国海湾普拉冬气田中央地下 CO₂ 部分就是由深部来源的矿化热水溶液作用烃类储层生成的。

另外，油气和煤由于地壳抬升埋藏较浅或暴露地表时，则发生氧化生成 CO₂，从而使烃类矿床经济价值降低或矿体完全解体 (Pankina et al., 1978)。

由于这类成因的 CO₂ 主要是由地壳表层沉积有机质氧化形成的，故其 δ¹³C 值为 -20 ~ -10‰ 范围内，其具体值大小取决于母源有机物的种类。其所含氦的 ³He/⁴He 比值也因氧化剂的来源而变化；不过一般变化值域为 $n \times 10^{-8} \sim n \times 10^{-6}$ 。

有机质裂解生成的 CO₂

Cooles 等 (1987) 实验研究发现，在高于 250℃ 至低于 360℃ 温度 (水的临界度为 374℃) 条件下，烃源岩加水裂解可产生大量的 CO₂，其反应方程可大致表示如下：



事实上这一反应中间过程经过了许多复杂的化学作用。

另外，Harwood (1977) 曾作过烃源岩的无水裂解实验，结果发现主要产物是 CO₂ 和 H₂。由此可知，加水烃源岩裂解的 CO₂ 和 H₂ 并非受水的参与所控制。

Holloway (1984) 运用热力学计算了 C-H-O 体系中共存石墨的流体组分，发现主要组分是 CO₂、H₂O、CH₄ 和 H₂。约在 400℃ 温度之上，这些组分混合形成单一的类似超临界流体，而在 400℃ 温度之下，这一单一的超临界流体分离成含碳气 (CO₂ 气和 CH₄ 气) 及富水的流体。Barker 和 Takach (1992) 也进行过类似的热力学计算，认为超深砂岩储层 (3048~12192m) 天然气组分中 CO₂ 占有重要的比重。

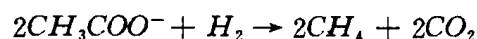
由于这类成因的 CO₂ 是有机物在深部高温条件下裂解生成的，其 δ¹³C 值在有机成因 CO₂ 中是最重的，一般为 -15 ~ -9‰。另外，氦的 ³He/⁴He 比值一般为 $n \times 10^{-8}$ 量级。所以根据这两个同位素组成值，再加上所伴 CH₄ 的较重碳同位素组成数据和较高的烃源岩热演化程度即可判识这类 CO₂ 气。

有机质热降解生成的 CO₂

有机质特别是腐植煤类，含氧官能团丰富，CO₂ 的产率相当高，据 Karwciel (1969) 的

计算,从褐煤到无烟煤的整个热演化作用过程中,1kg 煤能生成 751 升的 CO_2 。因此,有机质,特别是腐殖型干酪根的热降解作用,常常是 CO_2 的重要来源之一(陈荣书,1989)。Hunt(1979)提出,有机质在深成阶段(70~150°C之间)是热演化中生成 CO_2 量最大的阶段,特别是腐殖型有机质,在 120°C左右,是 CO_2 的主成气阶段,所产 CO_2 约占该阶段产气体积的 80%左右。

另外,有机质在热降解过程中能产生大的挥发性脂肪酸根离子,而这些酸根离子在热力作用下可通过加氢而生成 CO_2 :



由于这种成因的 CO_2 是有机质在较低温度条件下(70~150°C)发生的热降解产物之一,且发生在典型的沉积壳层中,故 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般较轻(-25~-15‰),且氦的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 $n \times 10^{-8}$ 量级。

有机质微生物降解作用生成的 CO_2

在低温(<70°C)条件下,微生物对有机质或石油与天然气具有降解作用而生成部分 CO_2 ,由这种作用生成的 CO_2 在油气藏 CO_2 中占有相当的比例(Pankina et al., 1978)。

微生物氧化有机质形成的 CO_2 ,其碳同位素组成大小取决于其母质有机物的碳同位素组成、菌种的生物化学特性和其所处的环境条件(Pankina et al., 1978)。一般而言,石油和气态烃被细菌氧化过程中生成的 CO_2 ,最大限度地继承了其母质的碳同位素组成特征。由于同位素分馏作用的存在,微生物氧化石油和烃类气体生成的 CO_2 ,必然具有相似的碳同位素组成。这类成因的 CO_2 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -25‰~-20‰,或更轻。

由于微生物降解有机质生成的 CO_2 正好具有上述特征,因此判识其也较容易,即烃源热演化程度低, CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较小(<-20‰),He 的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 $n \times 10^{-8}$ 量级。

当然, CO_2 的成因可能还有其它作用,如大气源的 CO_2 ,但大量的天然气地质学研究表明,天然气中 CO_2 的成因主要还是上述几种。

由上面讨论的八种天然气中 CO_2 成因可以看出,不同的 CO_2 成因,其生成机理、形成的地质背景、所处的物化条件不同,故其最终产物 CO_2 及其所伴随组分的地球化学指数大小也不同。

因此,在区分和判识天然气中 CO_2 成因时,详细了解产 CO_2 区的地质、构造、岩浆、火山、沉积和变质作用,认真研究各地质因素的组合特征,并结合测定 CO_2 的碳同位素组成及 He 的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值,便可科学地解决 CO_2 的成因或来源问题。

在天然气中 CO_2 地质学研究中, CO_2 成因问题研究占有很重要的地位,也是解决 CO_2 分布及控制分布的最关键因素。只有这样,其它的 CO_2 地质科技问题才有可能解决。

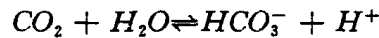
CO_2 的运移和聚集规律

这一问题包括 CO_2 运移的相态、通道和运移距离以及 CO_2 与 CH_4 的差异聚集。

CO_2 运移的相态

前面介绍了CO₂的一些地球物理和地球化学特性参数。正是由于CO₂的这些固有物化参数决定了其运移的相态是纷繁多样的,与烃类气(甲烷)相比,有些是相同的,有些是不同的。总归起来CO₂的运移相态主要有以下几种:水溶离子相、水溶气相、油溶气相、连续气相和连续液相。

水溶离子相。CO₂可以以碳酸氢根离子(HCO₃⁻)的形式溶解在地层水中:



其溶解度随压力的增大而增大。溶解在水中的CO₂以HCO₃⁻形式随地下水一起运移。当遇到适当的条件下,如压力降低,则从HCO₃⁻浓度高的地层水中游离出CO₂而聚集起来。

可以说,CO₂以离子相(HCO₃⁻)运移的情况在油气田相当普遍。但是判识一个气藏中CO₂是否以这种形式运移,这要看相关地层水中HCO₃⁻浓度与CO₂气藏之间的相关性,以及气藏周围的地质特征(佐佐木,诏雄,1986)。

水溶气相。CO₂在水中的溶解度(1.713, v/v, 1atm, 0℃)要比甲烷气在水中的溶解度(0.055, v/v, 1atm, 0℃)和石油在水中的溶解度大很多。压力对CO₂的溶解度影响明显,一般是随压力增大而升高。温度升高,CO₂在水中的溶解度减小。随着水的矿化度升高,CO₂的溶解度减小。因此,在有水存在的情况下,CO₂以溶解气相的运移很重要。以这种形式运移的CO₂,遇到适宜的环境(如压力降低或温度升高),则CO₂就从水中游离出来呈气相的CO₂存在。

鉴于高地层压力对CO₂增溶有巨大作用,在埋深较大的地层水中,特别是高压异常带及其下的母岩内外的地层水中,常有丰富的高压水溶CO₂气。一般判识一个气田中CO₂是否以水溶气相为主运移,须综合考虑气田区水文地球化学特性、地质构造及地热和压力分布等特征。

油溶气相。CO₂在石油中的溶解度极大,约是甲烷在石油中的溶解度的7~9倍。因此,CO₂与石油一起运移时,常呈油溶气相进行运移。CO₂溶解在石油中,可以使石油的密度减少,粘度降低,极大增强石油的流动性和运移能力。另外,CO₂还明显具有驱动或置换烃源岩中轻烃组分的能力(Mckirdy and Chivas, 1992),这对烃类天然气的初期运移起了积极的作用。

但由于CO₂具有很大的活性,可以通过分子扩散或在热力作用下脱离石油。特别是在油层抬升,向上倾方向高台阶的圈闭中运移时,都可因压力降低而使油溶CO₂气的饱和度大大降低,使CO₂逸出,形成CO₂气顶至气藏。如美国科罗拉多州瓦尔丹地区麦卡伦油藏就有CO₂气顶,气顶CO₂的含量为91.5%。因此,油藏CO₂气顶是判识这种相态CO₂运移的最直观标志。

连续气相。在无水或无原油参与条件下,连续气流相是CO₂运移的主要相态。这是由于地下温度和压力一般超过CO₂的临界点。当然,CO₂以连续气相运移的先决条件是CO₂的源能连续大量地提供CO₂。因此,地幔岩浆脱气、地壳岩石熔化和碳酸盐岩分解生成的CO₂,可能主要是以气相运移的,而沉积壳层中生成的CO₂可能是以水溶气相、油溶

气相或水溶离子相运移为主。

连续液相。 CO_2 与 CH_4 之不同点之一就是 CO_2 的临界点 ($+31.06^\circ\text{C}$, 72.88atm) 较甲烷的临界点 (-82.57°C , 45.44atm) 高。由此可知, 地下 CO_2 有时可能呈液态存在, 而 CH_4 呈液态的可能性不大。地下 CO_2 呈液态存在的实例也确有发现, 如南澳大利亚甘比尔山附近加罗林-1 井所产的 CO_2 就是呈液态喷出。

正是由于 CO_2 具有特殊的临界点, 故自然界特别是在冷冻区地下较深处和一般非地热异常区地下浅层, 如 CO_2 存在丰富源泉时, 则 CO_2 以连续液态相运移。

当然, 除上而讨论的这五种 CO_2 运移相态 (水溶离子相、水溶气相、油溶气相、连续气相和连续液相) 是 CO_2 运移 (特别是长距离的二次运移) 的最主要几种形式外, CO_2 的运移 (主要是短距离的初次运移) 还有其它几种: 如气泡运移和分子扩散运移等。

CO_2 运移的通道和距离

地下 CO_2 运移的通道可以是规模宏大的切穿整个地壳的深大断裂系、火山岩浆喷涌通道, 切穿上地壳的大断裂系或断层面、切穿沉积的断裂系和沉积层中的断裂系、孔隙系、裂缝系以及岩层之间的不整合面等多种类型。

一般上地幔来源的 CO_2 在进入沉积岩之前, 可能主要沿切穿地壳的深入断裂系或火山岩岩浆喷涌通道运移, 而地壳岩石岩浆岩化、碳酸盐岩热分解产生的 CO_2 可能主要是沿切穿上地壳的大断裂系而运移。至于沉积碎屑岩和泥质岩中胶结物碳酸盐分解、有机质氧化、裂解、热降解和液生物降解产生的 CO_2 , 其运移通道主要是断裂系、不整合面, 裂缝—孔隙系。

但是, 就区域性 CO_2 气运移的全过程而言, 上述各种通道在不同的阶段以不同程度起作用。因此, 在强调不同阶段 CO_2 气运移的通道时, 还需对 CO_2 在运移全过程中通道的组合问题加以认识。

关于 CO_2 运移的距离问题, 实际上是因其成因不同 CO_2 的运移距离大小也不同, 甚至相差很大。例如无机生成的 CO_2 可能主要是垂向运移, 而有机生成的 CO_2 可能主要是横向运移。例如就以地下 2 000~3 000m 发现到的 CO_2 气藏为例, 如果其 CO_2 是上地幔来源的, 则它的运移距离至少在几十公里, 且主要以垂向运移为主。如果是来源于上地壳或下地壳岩浆, 则其运移距离也在 10~20km 左右。如果其来源于碳酸盐岩热分解或其它母源, 则其垂向运移距离要看母源与储层之间的距离而定, 但这几种成因的 CO_2 的运移距离不会超过 10km。

然而, 沉积层中的 CO_2 横向运移距离因盆地沉积相的分布范围、地层压力和地热异常分布特点、以及水文地质特征不同和油气运移的时期不同而差异很大, 具体情况必须具体分析。

CO_2 的聚集规律

CO_2 在运移时可以呈水溶离子相、水溶气相、油溶气相, 也可以呈连续气相或液相。连续气相和液相的 CO_2 在运移过程中遇到合适的圈闭, 就可不断聚集成规模不等的 CO_2 气藏。而对于溶解相 CO_2 来说, 首先有一个离析脱气过程——即从载体中离析出来, 然后才有可能聚集成藏。

溶解 CO_2 的离析。以水溶离子相、水溶气相和油溶气相运移的 CO_2 , 离析出的原因很

多,但其中最重要的一个因素是构造运动。因构造运动能使地层抬升,造成断裂、裂缝和压力下降,改善排气条件,促进 CO_2 离析。这样就不难理解,为什么很多 CO_2 气是沿断裂分布或其分布总是与断裂展布有关。

CO_2 的聚集及其与石油、天然气和水的差异聚集规律。 CO_2 聚集可以单独进行,也可以与石油、烃类天然气和水一起进行。单独的 CO_2 聚集比较简单。凡是以独立连续相态(气态 CO_2 或液态 CO_2)运移的 CO_2 ,在其运移过程中遇到适于聚气的空圈闭, CO_2 就可在其中聚集起来,形成规模不等的 CO_2 藏。若遇到未饱和的油藏或水藏, CO_2 将被油藏和水藏中的油和水吸收,形成油溶 CO_2 藏或水溶 CO_2 藏。若油藏和水藏已被 CO_2 气饱和,则可发生差异聚集将油或水挤出,驱向上倾方向的其它圈闭中。如遇到烃类气藏,且烃类气以湿气为主,则 CO_2 也可将烃气挤出进入上倾方向的其它圈闭;如烃类气是干气(CH_4),则 CO_2 继续运移进入上倾方向的其它圈闭。

呈溶解相运移的 CO_2 ,由于密度差异,常发生差异聚集。即在运移过程中, CO_2 首先占据遇到的圈闭,其次是石油占据,最后是水占据,向上倾方向依次形成纯 CO_2 藏、饱和 CO_2 的油藏、纯油藏和纯水藏及空圈闭。

如果 CO_2 与烃类天然气一起呈连续气相运移,则向上倾方向圈闭聚集形成差异,依次为纯甲烷气藏、 CO_2 和甲烷与乙烷溶合的气藏、 CO_2 气藏及湿气藏。

另外,由于 CO_2 与甲烷(CH_4)的物理化学特性有差异,例如分子直径大小、临界点大小和粘度等均差异较大,似乎 CO_2 与 CH_4 一起运移时, CO_2 表现出一定的惰性,优先占据孔隙度较大的储层圈闭,而 CH_4 被驱赶进入孔隙度较小的圈闭中。

然而,在地下由于地层的埋深、温度和压力差异, CO_2 聚集的情况可能很复杂,必须具体情况具体分析,才有可能准确地确定某一气田 CO_2 的聚集和分布规律。

全球富含 CO_2 气藏的分布规律

目前,全球已发现的高含 CO_2 天然气主要分布在火山岩浆、断裂系十分发育的地壳活动区、地热高异常区、碳酸盐岩分布区、油气富集的沉积区和煤田区等(朱岳年,1994)。全球高含 CO_2 天然气分布的这种规律正好与前面论述的地下八种主要的 CO_2 成因机理相一致。强烈张性构造带及火山岩浆剧烈活动区是上地幔脱 CO_2 气的最主要地区;压扭性深大断裂发育区及地热高异常区是上、下地壳岩石发生熔融脱 CO_2 气及海相碳酸盐岩热分解生成 CO_2 的主要地区;沉积盆地中油气富集区及煤田区是有机质分解生成 CO_2 和碎屑岩及泥质岩中方解石小颗粒分解生成 CO_2 的主要代表区。

从全球产 CO_2 气的地层时代来看,主要是中—新生代。 CO_2 的储集主要是海相碳酸盐岩和陆相或海相沉积碎屑层,特别是砂岩。

沉积盆地天然气中 CO_2 分布预测的程序及方法初探

由于 CO_2 特殊的物理化学性质,成因的多样性和运移及聚集的复杂性,决定了在沉积盆地勘探油气时预测 CO_2 分布的难度。但是,从前面几个方面的讨论,也不难发现预测