

文章编号: 1001-8166(2003)04-0515-06

沉积岩中无机 CO₂ 热模拟实验研究

王学军^{1,2}

(1. 浙江大学地球科学系, 浙江 杭州 310027;

2. 中国石化胜利油田有限公司地质科学研究院, 山东 东营 257015)

摘 要: 结合三水盆地的地质特点, 分析了无机 CO₂ 热模拟实验研究的可能性, 进行了不同条件下的模拟试验和相关的分析测试, 提出了无机 CO₂ 生成量和转化率的概念和计算方法。从实验结果来看: 含有一定量碳酸盐矿物的沉积岩, 在一定温度下可转化形成相当数量的无机 CO₂, 无机 CO₂ 转化率越高, 岩石中碳酸盐矿物越容易转化生成无机 CO₂; 相同热成熟度条件下, Ⅱ型干酪根生成有机 CO₂ 的量较Ⅰ型的少, CO₂ 中碳同位素与 CO₂ 的成因密切相关, 随有机质热成熟度的增加, 同种类型有机质生成的有机 CO₂ 相对富集¹³C; 无机 CO₂ 较有机 CO₂ 的碳同位素明显富集¹³C。随水介质的 pH 值降低, 无机 CO₂ 气含量、模拟温度及时间的增加, 无机 CO₂ 相对富集¹³C。实验研究结果为 CO₂ 成因研究及其资源评价提供了实验依据。

关 键 词: 热模拟实验; CO₂; 生成量; 转化率; 碳同位素

中图分类号: P588.2 **文献标识码:** A

前人对有机成因 CO₂ 进行过热模拟试验研究, 而对沉积岩中无机 CO₂ 的可能性还没有较为系统的热模拟试验研究^[1-3]。结合三水盆地的地质特点, 作者通过热模拟实验对沉积岩中无机 CO₂ 转化率和生成量进行了探讨, 以期对无机 CO₂ 成因研究和其资源量的计算提供一些依据。

1 模拟试验条件

沉积岩中相当含量碳酸盐矿物的存在客观上为该无机 CO₂ 的形成提供了良好的物质基础。已有的实验研究表明, 在有地下水参与加热或者岩石中含有 Al、Mg、Fe 等杂质时, 碳酸盐岩中碳酸钙发生脱碳酸作用的温度会大大降低, CO₂ 具有高的热稳定性(分解温度高达 2 000 ℃)。这些都构成了无机 CO₂ 的模拟试验尤其是高温热模拟实验研究的基础。

模拟样品采自位于华南褶皱系中部赣湘桂粤褶皱带南部的三水盆地, 模拟试验温度为 200、300、380、480、580、680 和 780 ℃, 另外, 选择灰岩样品 780 ℃ 模拟

后的固体产物, 进行了 880 和 980 ℃ 高温条件下的模拟试验。此外, 进行了低温(200 和 300 ℃)条件下加水的模拟试验, 所加水的 pH 值分别为 6.0、6.5 及 6.9。低温模拟时间分别为 1 小时、4 小时和 8 小时, 其它温度条件下的试验时间为 1 小时。此外, 为了对比研究, 选取部分泥岩中干酪根进行了 380、480、580、680 ℃ 无水条件下 1 小时的模拟试验。

2 无机 CO₂ 生成量和转化率的计算

无机 CO₂ 转化率, 指在外界热力作用下, 岩石中碳酸盐矿物发生脱碳酸作用而生成 CO₂ 的百分率, 是衡量一定条件下沉积岩中碳酸盐矿物经脱碳酸作用生成无机 CO₂ 难易程度的一个定量参数。无机 CO₂ 生成量 (cm³/g_{岩石}), 是指单位重量岩石经脱碳酸作用而生成无机 CO₂ 的体积。

2.1 无机 CO₂ 生成量的计算

模拟生成的 CO₂ 中包括有机成因、脱碳酸作

收稿日期: 2002-03-25; 修回日期: 2003-01-07

作者简介: 王学军(1966-), 男, 山东荣成人, 高级工程师, 主要从事油气勘探研究。E-mail: wxxtzh@mail.slof.com

用(即岩石无机成因)和吸附气³部分。有机 CO₂ 生成量的计算,采用了模拟试验研究过程中所总结的计算公式。从模拟试验结果来看,相对于有机生成量及脱碳酸作用的量而言,吸附 CO₂ 的量很少,所以计算中未考虑。由于计算时假设生成的有机 CO₂ 保存完好,因此,现在地层中的有机 CO₂ 最多不会超过理论计算值。那么,差减法求得的无机 CO₂ 生成量的意义为,至少有这么多的脱碳酸作用形成的无机 CO₂ 存在。

2.2 无机 CO₂ 转化率的计算

假定碳酸盐矿物受热发生脱碳酸作用转化生成无机 CO₂ 的程度相同,那么碳酸盐矿物完全发生脱碳酸分解生成无机 CO₂ 的量可以理论求取,实际模拟可得到脱碳酸作用生成无机 CO₂ 的量,故可求取样品无机 CO₂ 转化率(表 1、2)。

3 模拟试验结果讨论

试验结果表明,无机 CO₂ 生成量及转化率参数受到模拟温度、矿物及有机质含量等因素的影响。

3.1 模拟温度的影响

同一样品随着模拟温度的增加,无机 CO₂ 生成量及转化率参数均呈现增加的趋势。模拟温度低于 580~680 增加的幅度较小,超过这一温度,增加的幅度明显加大(表 1)。

3.2 矿物含量的影响

无机 CO₂ 转化率随样品中杂质矿物含量的增加而增加:一方面岩石中含有 Al、Mg、Fe 等杂质时,可大大降低碳酸盐矿物的分解温度;另一方面碳酸盐矿物与 SiO₂ 作用也生成一定量的 CO₂。

表 1 三水盆地样品热模拟无机 CO₂ 生成量与转化率参数
Table 1 The indexes of yield quantity and conversion rate of inorganic carbon dioxide by therm al simulation of the sam ples collected from Sanshui basin

样品 编号	层位	生成量 (cm ³ /g _{岩石}) 与转化率 (%)						模拟前的主要矿物组成 (%)							
		380	480	580	680	780	880	980	石英	粘土	长石	方解石	白云石	菱铁矿	
1	Eb	0.79	3.05	28.76	44.70	47.29									
		1.12	4.62	50.25	72.92	83.38			13.40	10.40	52.60	3.57	6.97	12.03	
2	Eb	0.49	1.43	3.36	4.95	6.80									
		0.24	6.01	15.66	21.80	26.02			43.00	28.30	9.50	8.05	6.20		
3	Eb	1.03	1.86	4.29	6.77										
		2.83	5.06	15.28	24.84				47.58	13.97	23.57	8.78	2.80	1.20	
4	Eb	0.82	4.83	13.29	27.31	36.85									
		1.80	13.48	34.36	56.68	89.38			25.90	9.20	24.03		25.57	9.07	
5	Eb	0.56	1.26	2.16	3.24	3.80									
		0.92	4.21	3.42	3.93	6.88			45.50	20.50	6.00	12.50	4.50	11.00	
6-1	Eb	0.33	1.75	3.36	14.71	29.30	169.03	179.74							
		0.16	1.05	1.93	7.58	15.12	88.78	94.40	7.80	4.33		87.87			
6-2	P1	0.53	1.50	3.10	5.02	20.39	170.52	186.92							
		0.28	0.79	1.64	2.65	11.30	88.48	96.76	14.00			86.00			
6-3	C	0.32	1.24	2.79	5.14	14.15	172.16	194.70							
		0.13	0.59	1.32	2.38	6.73	80.06	90.54	3.00	3.00		94.00			
7-1	Ex	1.15	2.81	4.37	4.81	5.79									
		0.69	1.69	2.62	2.88	3.47			12.00	8.00		74.00			
7-2	Eb	0.56	1.55	7.56	16.11										
		0.84	2.41	10.21	23.51				27.10	32.07	5.53	17.90	7.93		
8-1	Eh	0.11	0.70	2.63	6.04										
		0.13	0.92	3.42	7.78				24.60	31.70	5.05	32.85	4.05		
8-2	Ex	0.47	2.40	6.92	22.41	34.36									
		0.63	2.14	8.69	20.95	38.26			25.77	27.37	4.60	20.10	22.17		
9	Ex	0.64	1.09	3.65	7.33	12.67									
		1.43	2.43	8.14	16.34	28.26			59.00	8.00	13.00	9.00	11.00		

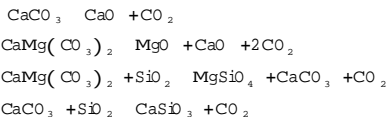
注:表中“生成量 (cm³/g_{岩石}) 与转化率 (%)”栏中,上行对应生成量,下行对应转化率

表 2 三水盆地样品低温模拟无机 CO₂ 生成量与转化率参数

Table 2 The indexes of yield quantity and conversion rate of Inorganic carbon dioxide by thermal simulation under lower temperature of the samples collected from Sanshui basin

样品 序号	pH 值	模拟 时间(h)	200		300		模拟前全岩矿物组成(%)		
			生成量	转化率	生成量	转化率	石英	粘土	方解石
6-4	无水	8	0.11	0.05	0.25	0.12			
	6.0	1	0.27	0.14	0.78	0.40			
	6.0	4	0.40	0.20	0.58	0.30			
	6.0	8	0.45	0.23	0.60	0.31	7.35	3.25	89.20
	6.5	1	0.21	0.11	0.62	0.31			
	6.5	4	0.31	0.17	0.59	0.30			
6-2	6.5	8	0.32	0.15	1.21	0.61			
	无水	1	0.07	0.04	0.26	0.14			
	无水	4	0.03	0.01	0.18	0.05			
	无水	8	0.05	0.02	0.08	0.04			
	6.0	1	0.08	0.04	0.29	0.15			
	6.0	4	0.15	0.09	0.48	0.26	14.0		86.00
	6.0	8	0.24	0.10	0.57	0.29			
	6.5	1	0.08	0.05	0.39	0.22			
	6.5	4	0.16	0.08	0.54	0.29			
	6.5	8	0.13	0.08	0.78	0.40			
6-5	无水	1	0.28	0.13	0.24	0.11			
	无水	4	0.04	0.02	0.13	0.06			
	无水	8	0.01	0.01	0.15	0.07			
	6.0	1	0.34	0.16	1.08	0.50			
	6.0	4	0.30	0.14	0.64	0.30	4.00		96.00
	6.0	8	0.72	0.33	1.29	0.60			
	6.9	1	0.13	0.06	0.36	0.17			
	6.9	4	0.61	0.28	1.18	0.55			
	6.9	8	0.89	0.41	0.61	0.28			

注 生成量参数单位 mL/g_{岩石} 转化率参数单位 %



将 780 热模拟的固体残留物与 680 热模拟的固体残留物进行了全岩 X-衍射分析,其中碳酸盐矿物及 SiO₂ 含量的减少就是很好的证明(表 3)。

表 3 样品 680 和 780 模拟固体产物全岩 X-衍射分析结果对比

Table 3 Comparison of all rock X diffraction in the solid products simulated under the temperature of 680 and 780

序号	模拟前(%)		模拟后(%)	
	石英	MCO ₃	石英	MCO ₃
1	27.2	34.4	23.4	15.9
2	/	22.3	/	8.0
3	21.4	6.0	5.2	4.6
4	43.0	50.2	40.1	48.3
5	66.3	9.4	49.6	4.9

非灰岩类。这类样品的无机 CO₂ 生成量随其中碳酸盐矿物含量的增加而增加,而且在 580 以前,生成量明显高于灰岩类,尤其含有菱铁矿等稳定性差的碳酸盐矿物时,无机 CO₂ 生成量更是明显高于灰岩类。无机 CO₂ 生成量参数随碳酸盐含量变化的幅度有差异,这是由无机 CO₂ 转化率所决定的,是样品中各种主要矿物成分综合作用的结果。

灰岩类。模拟温度低于 580 时,样品中碳酸盐矿物含量越高,无机 CO₂ 生成量虽然有不断增加的趋势,但该参数及无机 CO₂ 转化率明显与碳酸盐矿物的含量呈负相关关系,680 以后,随着温度的增加,其无机 CO₂ 生成量在继续保持增加趋势的同时,该参数及无机 CO₂ 转化率与样品中碳酸盐矿物的含量之间的关系也由负相关转变为正相关。表明对灰岩类来讲 580 以前,与温度这一因素相比,石英等杂质矿物对碳酸盐矿物脱碳酸作用的促进作用更强,而 680 以后,控制灰岩类碳酸盐矿物发生脱

碳酸作用的主要因素则为温度, 杂质矿物的促进作用变得不明显。

3.3 其它因素

3.3.1 残余有机碳含量

从表 1 中 1 号、5 号和 9 号 3 块碳酸盐矿物含量相近样品的数据来看, 若扣除矿物杂质、不稳定碳酸盐矿物等前述因素的影响, 似乎样品中残余有机碳含量对无机 CO_2 生成量及转化率也有一定的影响, 即样品中残余有机碳含量的增加, 对无机 CO_2 生成量和转化率有一定的抑制作用。

3.3.2 水介质的影响

从表 2 可以看出, 对同一样品而言, 水介质的加入利于岩石无机 CO_2 生成量参数的增加, 在相同加水量情况下 (实验过程中为考虑加水量的影响) 随加入水介质 pH 值的增大, 无机 CO_2 生成量就减小。这反映了地质体中无机 CO_2 生成量要高于热模拟试验值。

3.4 模拟 CO_2 的碳同位素特征

3.4.1 有机 CO_2 的碳同位素特征

对 I 型干酪根样品热模拟气体产物进行了分析测试 (模拟时间 1 小时), 发现产物中含有一定量的 CO_2 , 而且 CO_2 极富 ^{13}C (表 4)。

表 4 干酪根热模拟气分析结果

Table 4 The analysis result of the simulation gas of kerogen

干酪根 类型	模拟温 度 ()	模拟气中 CO_2 含量 (%)	$^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)
		8.45 ~13.45	-19.76
380		17.91 ~38.86	-21.17
		6.50 ~11.03	18.88 ~14.22
480		13.38 ~33.73	-20.73
		5.86 ~9.67	-18.67 ~-16.46
580		12.23 ~29.50	-20.09
		7.97 ~13.95	-17.19 ~-13.79
680		14.90 ~27.02	-19.66

(1) 同类型的有机质模拟 CO_2 随模拟温度 (相当热成熟度) 的增加而有富集 ^{13}C 的趋势。

(2) 模拟气中 CO_2 的相对含量随模拟温度的增加有减少的趋势, 在同一温度下, I 型干酪根热演化过程所生成的气体产物中, CO_2 的相对含量较型干酪根的少。

对干酪根而言, 模拟气中有机 CO_2 含量与其碳同位素明显呈负相关, 这与岩石样品是明显不同的, 这一特点为天然气中 CO_2 的成因分析, 提供了有力的模拟试验证据。

3.4.2 无机 CO_2 的碳同位素特征

从不同条件下模拟得到的 CO_2 碳同位素测定结果来看 (表 5、图 1) :

(1) 从加水模拟试验来看, 随水介质 pH 值的降低, $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 有增大趋势, 即无机 CO_2 的碳同位素相对富集 ^{13}C 。

(2) 随温度升高 (由 200 升至 300) 绝大部分模拟气样品的 $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值都存在增大现象, 说明温度适当升高会使 CO_2 相对富集 ^{13}C ; 当模拟温度超过 680 时, 部分样品的模拟气中 CO_2 的碳同位素反而变轻。

(3) 绝大部分样品模拟气中, CO_2 的碳同位素有随模拟时间的增加而相对富集 ^{13}C 的趋势, 说明 CO_2 的碳同位素存在年代分馏效应, 即 $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 随埋深增加或地质年代变老而增加。

(4) 相对干酪根样品模拟产生的有机 CO_2 而言, 岩样模拟气中的 CO_2 明显富集 ^{13}C 。

表 5 低温条件下模拟气中 CO_2 碳同位素组成

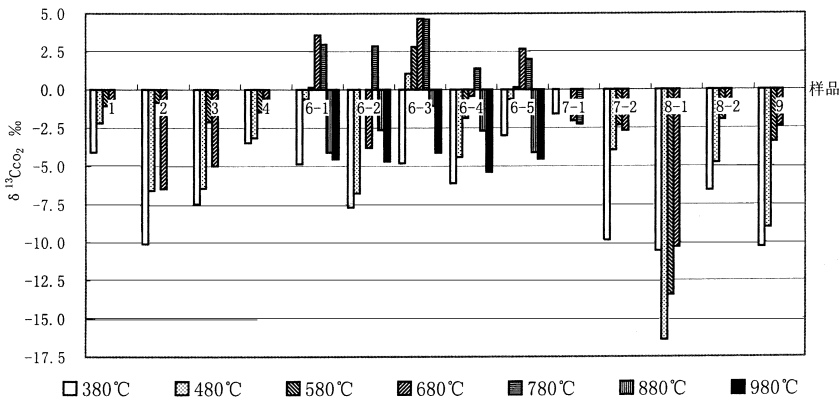
Table 5 ^{13}C of carbon dioxide in the simulation gas under lower temperature

模拟时间 (h)	1	4	8	样品					
				pH					
样品 编号	二 氧 化 碳 碳 同 位 素 (‰)								
	200			300					
6-1	6.0	-4.70	/	/	/	-1.80	/		
	6.5	-8.00	3.60	2.10	3.10	4.70	3.00		
6-2	6.0	/	9.30	7.00	2.90	2.40	/		
	6.5	-7.90	/	/	/	-2.50	1.60		
6-3	6.0	-3.40	0.30	/	-1.80	0.60	0.20		
	6.5	/	-4.20	/	/	-2.00	/		
6-5	6.0	/	/	-4.30	/	-6.00	-2.00		
	6.5	/	/	/	/	/	/		

注: 表中空格表示实验中未加水介质样品; “/”表示没有测试数据样品

4 结 论

在一定温度下, 含有一定量碳酸盐矿物的岩石, 可经脱碳酸作用而形成相当数量的无机 CO_2 , 其转化程度以无机 CO_2 转化率为衡量, 无机 CO_2 转化率越高, 岩石中碳酸盐越容易转化生成无机 CO_2 。无机 CO_2 生成量参数的大小并不能直接反映出某地区 CO_2 生成量的多少, 在 CO_2 的评价中, 必须考虑各类沉积岩的体积和密度参数。另外, 还应考虑 CO_2 的储存条件, 只有这样才能得出正确的结论。尽管如此, 无机 CO_2 转化率及生成量参数是 CO_2 气资源评价中必不可少的, 它们对无机 CO_2 气资源评价有着重要意义。

图1 无水介质条件模拟气中 CO₂ 碳同位素组成直方图Fig.1 ¹³C of carbon dioxide in the simulation gas without water

CO₂ 中碳同位素与 CO₂ 的成因密切相关,无机 CO₂ 较有机 CO₂ 的碳同位素明显富集 ¹³C。随有机质热成熟度的增加,同种类型有机质生成的有机 CO₂ 相对富集 ¹³C。相同热演化程度条件下,型干酪根生成有机 CO₂ 的量较型的小,随模拟气体中有机 CO₂ 气含量的增加,有机 CO₂ 的 ¹³Cco₂ 值降低。无机 CO₂ 的碳同位素的分馏作用受多种因素的影响。随水介质的 pH 值降低,无机 CO₂ 气含量、模拟温度及时间的增加,无机 CO₂ 相对富集 ¹³C。另外,温度超过一定数值时,无机 CO₂ 的 ¹³Cco₂ 值有降低现象。与温度相比,CO₂ 气含量对碳同位素的分馏作用的影响程度相对要小,尤其是高温条件下更是如此。模拟研究的结果为分析 CO₂ 成因研究提供了可靠的模拟试验数据。另外,在应用 ¹³Cco₂ 值分析 CO₂ 成因时,要考虑到碳同位素的这种分馏现象。

致谢 研究工作得到了戴宗林、范泰雍、周向阳、廖永胜等专家的指导,并得到了刘旋、王宇睿、单梅等同志的帮助,在此一并表示感谢。

参考文献(References):

- [1] Song Yan, Hong Feng. The characteristics and origin of natural gas in China[A]. In: Shi Baoheng, ed. Geological Investigation on Natural Gas[C]. Beijing: The Petroleum Industry Press, 1992. 82-93. [宋岩,洪峰.我国天然气的组分特征及其成因[A].见:石宝珩编.天然气地质研究[C].北京:石油工业出版社,1992. 82-93.]
- [2] Wang Xinzhou. Discussion on geological origin zone of natural gas: As a case of Jiyang depression[A]. In: Shi Baoheng, ed. Geological Investigation on Natural Gas[C]. Beijing: The Petroleum Industry Press, 1992. 138-144. [王新洲.对天然气地质成因分带的探讨——以济阳拗陷为例[A].见:石宝珩主编.天然气地质研究[C].北京:石油工业出版社,1992.138-144.]
- [3] Xu Yongchang. The Origin Theory of Natural Gas and its Application[M]. Beijing: Scientific Press House, 1994. 284-291. [徐永昌.天然气成因理论及应用[M].北京:科学出版社,1994. 284-291.]
- [4] Dai Jinxing, Qi Houfa, Hao Shisheng. The Geological Conspectus of Natural Gas[M]. Beijing: The Petroleum Industry Press, 1989. 13-18. [戴金星,戚厚发,郝石生.天然气地质学概论[M].北京:石油工业出版社,1989.13-18.]
- [5] Shen Ping, Xu Yongchang, Wang Xianbin, et al. A Investigation on the Genetic Mechanisms and Geochemical Characteristics of Natural Gas and its Source Rocks[M]. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 1991. 62-71. [沈平,徐永昌,王先彬,等.气源岩和天然气地球化学特征及成气机理研究[M].兰州:甘肃科学技术出版社,1991.62-71.]
- [6] Dai Jinxing, Song Yan, Dai Chunyan, et al. The Inorganic Gas and the Forming Conditions of its Pool in the East of China[M]. Beijing: Science Press, 1995. 80-210. [戴金星,宋岩,戴春森,等.中国东部无机成因气及其气藏形成条件[M].北京:科学出版社,1995.80-210.]
- [7] Dai Jinxing, Fei Xigu, Qi Houfa. Natural Gas Geology in China[M]. Beijing: The Petroleum Industry Press, 1992. 29-30. [戴金星,裴锡古,戚厚发.中国天然气地质学[M].北京:石油工业出版社,1992. 29-30.]
- [8] Chen Shurong. Natural Gas Geology(2nd)[M]. Wuhan: Press of China University of Geosciences Press, 1991. 128-135. [陈书荣.天然气地质学(第二版)[M].武汉:中国地质大学出版社,

1991. 128-135.]

[9] Gao Gang, Huang Zhilong, Liu Guangdi, et al. Simulating Methodology on Oil and Gas Genesis of Carbonate Rocks[M]. Beijing:

The Petroleum Industry Press, 2000. 16-154. [高岗, 黄志龙, 柳广第, 等. 碳酸盐岩油气生成模拟方法[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000. 16-154.]

A RESEARCH ON THE INORGANIC CARBON DIOXIDE FROM ROCK BY THERMAL SIMULATION EXPERIMENTS

WANG Xue-jun^{1,2}

(1. The Geoscience Department of Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. The Geoscience Institute of Shengli Oil Field Ltd. Co., SINOPEC, Dongying, Shandong 257015, China)

Abstract: Combining with the geological characteristics of Sanshui basin, the author analyses the possibility to do thermal simulation experiments of inorganic carbon dioxide, has done many experiments under different conditions and relative determinations, gives the concepts of yield quantity and conversion rate of inorganic carbon dioxide in sedimentary rocks and works out the method to calculate them. The experimental results show: the sedimentary rocks that contain carbonate minerals can convert into a number of inorganic carbon dioxide, the higher the conversion rate of inorganic carbon dioxide is, the easier the carbonate minerals in the sedimentary rock convert. Under the same thermal maturity, the quantity of organic carbon dioxide yielded in kerogen of style I is smaller than that yielded in kerogen of style II. There is a close relation between the carbon isotope and origin of carbon dioxide. Along with the increase of thermal maturity of organic matter the ^{13}C is getting more and more in organic carbon dioxide yielded by the same style organic matter. The ^{13}C in inorganic carbon dioxide is enriched obviously than that in organic carbon dioxide. The ^{13}C in inorganic carbon dioxide is enriched as the pH of water added in the experiment decreases and the content of inorganic carbon dioxide in the yielded gas, the experimental temperature and time increase. All these experimental results give proofs of simulation experiments for the research on the origin of carbon dioxide and its resources evaluation.

Key words: Thermal simulation experiment; Carbon dioxide; Yield quantity; Conversion rate; Carbon isotope.