

深部甲烷气的演化和二氧化碳的成因

刘 斌

(地矿部石油地质中心实验室)

本文以 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 为平衡体系,用统计热力学的观点,研究了平衡体系的反应条件和方向,甲烷转换成二氧化碳需大于1050K才易进行,而二氧化碳与水中游离氢还原生成甲烷所需温压较低,故以甲烷为主的天然气藏不可能转化成高含量的二氧化碳气藏。

一般地质条件下,有机成因的深源天然气基本以甲烷为主,存在于原生填隙物质之内的湿润水系中,然而在一定的热力学条件下,甲烷与水或水中游离的硫酸盐(石膏等)反应,将渐次转化成二氧化碳。本文以 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 作为平衡体系以及甲烷与水中硫酸钙反应为例,用统计热力学的观点,从化学热力学平衡角度研究了反应进行条件和方向,得出了反应的平衡常数与温度压力的关系,探讨了不同埋藏深度(压力)的甲烷气存在或消亡的必要条件,进一步阐述了甲烷气在不同温度压力下的变化机理。

天然气中甲烷具有很高的稳定性,二氧化碳是一种常见组分。从热力学的观点来说,沉积有机质和原油都是不稳定的,在漫长的地质过程中,只要有一定的热力学条件就可使其转换成气体,在不同深度下,当甲烷与其它化合物反应的自由能小于零时,即达到甲烷消亡和二氧化碳生成阶段,这时的温度定义为甲烷消亡温度。本文通过甲烷与二氧化碳的化学平衡,结合二氧化碳的无机成因——碳酸盐热解和水解生成二氧化碳的热力学平衡,探讨了二氧化碳气的形成机理,为研究二氧化碳的成因提供理论根据。

一、 CH_4 与 H_2O 在常压条件下的反应机理及热力学平衡

存在于水介质中的甲烷,可能与水发生的主要反应为:



在这三个反应中, $(2) - (1) = (3)$, 两个反应是独立的。根据化学热力学公式,可以为(1)、(2)两个反应给出任意温度下的反应自由能 ΔG_T^0 所使用的积分公式。
反应(1)

$$\Delta G_T^0 = 45264 - 16.21T \cdot \ln T + 8.785 \times 10^{-3}T^2 + 8500 \frac{1}{T} - 0.717 \times 10^{-6}T^3 + 52.37T \quad (1)$$

反应(2)

$$\Delta G_T^0 = 145033 - 68.62T \cdot \ln T + 0.0233T^2 + 23500 \frac{1}{T} + 275.47T \quad (2)$$

根据

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (3)$$

求出平衡常数 K_p

表1、表2为反应(1)、(2)在不同温度下的 ΔG_T^0 和 K_p 。

表1 反应(1)的平衡常数和自由能变化

T (K)	298.2	500	1000	1500
K_p	9.14×10^{-26}	7.20×10^{-11}	23.37	2.19×10^5
ΔG_T^0 (KJ/mol)	142.84	97.09	-26.20	-153.33

表2 反应(2)的平衡常数和自由能变化

T (K)	298.2	500	1000	1500
K_p	1.27×10^{-20}	1.10×10^{-8}	34.73	8.27×10^4
ΔG_T^0 (KJ/mol)	113.60	76.00	-29.50	-141.21

反应(1)、(2), ΔH^0 大于零, 是吸热反应, 升高温度有利于甲烷的转换。由表1、表2中 ΔG_T^0 与T的关系作图1, 可知反应(1)、(2)中甲烷与水反应能自动进行的温度必须大于880K (607℃) 和860K (587℃)。在一定的温度下(小于1050K), 甲烷转换成二氧化碳, 反应(2)较反应(1)易进行。

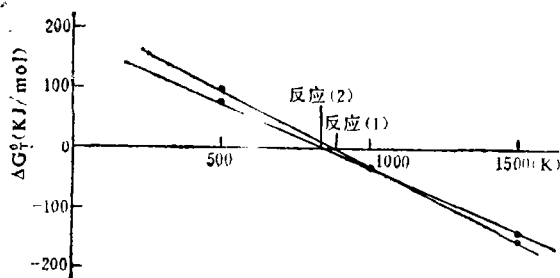


图1 反应(1)、(2) $\Delta G_T^0 = f(T)$ 的曲线及甲烷的正向反应

一般地质条件下不具备这个反应温度, 存在于水介质中的甲烷与水反应生成二氧化碳以致消亡的可能性不大, 而水中游离的氢气与二氧化碳则容易生成甲烷达到热力学平衡, 所以甲烷仍可大量存在。

根据反应(1)、(2)的平衡常数

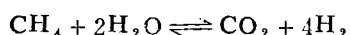
$$K_{p1} = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}}$$

$$K_{p2} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}$$

对于甲烷的转换，水与甲烷的摩尔比值大小，直接影响了同一温度下气态混合物的平衡组成。在相同的温度下，提高水蒸气的比例，有利于甲烷的转换。例如700℃， $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 为1:2时，甲烷转换剩下3%， $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 为1:4时，甲烷只剩下0.5%。在深部地质条件下，即使具有较高的温度，天然气中若甲烷的摩尔量大于水的摩尔量，甲烷只能通过与其它氧化剂（硫酸盐）等作用生成二氧化碳而消失，或仍以其稳定形式存在于储集岩中，这里储集岩的岩性化学性质对甲烷是否氧化起重要作用。

二、 $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 体系在高压条件下的热力学平衡

处于地层深部水中的甲烷、二氧化碳实际上是在高压状态下，所以研究其反应和热力学平衡必须考虑压力的影响。这里仅对封闭系统中反应（2）*

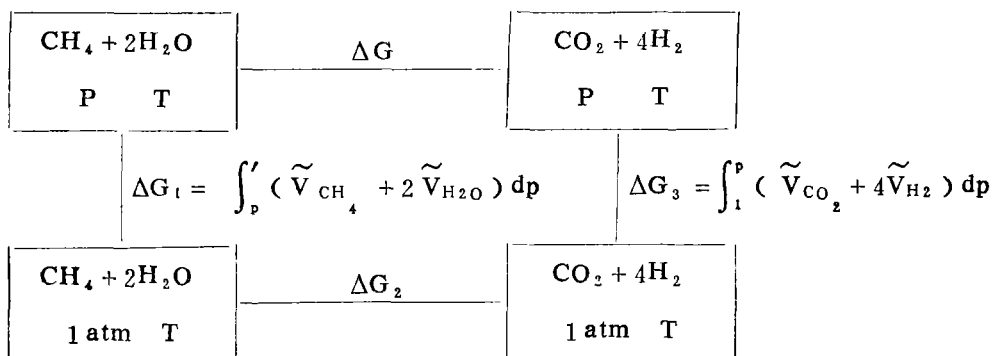


进行讨论。

设计如下方块图按盖斯定律分别计算反应的自由能变化和平衡常数。

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

式中 $\Delta G_2 f(T)$ 与（2）相同



埋藏深度越深，反应体系的压力越大。相对不同的埋藏深度，设压力分别是1atm、300atm、500atm、1000atm、1500atm，求出不同压力条件下的自由能变化和平衡常数（表3、表4）。

由表3可知，相同压力下，温度升高，有利于反应正向进行。而在相同温度下，由于压力增大， ΔG 增大，平衡常数减少，反应有利于逆向进行。压力越大，消亡温度越高（表5），它从理论上阐明了不同深度天然气中甲烷与二氧化碳的相互转换关系。地温高于消亡温度，甲烷和水反应向二氧化碳转换，低于消亡温度，则二氧化碳和水中游离氢作用生成甲烷。

三、甲烷在硫酸盐矿化水作用下的氧化

地质体中沉积有机质在水中硫酸盐（ CaSO_4 为例）作用下发生降解氧化。甲烷的反

*反应（2）热力学数据取自南大“物理化学”教材

应可表示为:



表3 不同温度压力下的平衡常数

T(K) Patm	298.2	500	1000	1500	1800
1	1.27×10^{-20}	1.10×10^{-8}	34.73	8.27×10^4	1.12×10^6
300	1.41×10^{-25}	1.25×10^{-13}	3.86×10^{-4}	0.92	12.45
500	5.06×10^{-26}	4.51×10^{-14}	1.39×10^{-4}	0.33	4.48
1000	1.27×10^{-26}	1.13×10^{-14}	3.47×10^{-5}	0.08	1.12
5000	5.62×10^{-27}	5.01×10^{-15}	1.54×10^{-5}	0.04	0.50

表4 不同温度压力下的自由能变化 (ΔG_f (KJ/mol))

T(K) Patm	298.2	500	1000	1500	1800
1	113.59	76.00	-29.50	-141.21	-208.46
300	141.87	123.50	65.35	1.05	-37.74
500	144.41	127.75	73.84	13.79	-22.45
1000	147.41	133.51	85.37	31.08	-1.71
1500	149.85	136.88	92.11	41.19	10.43

表5 不同压力下甲烷消亡温度

Patm	1	300	500	1000	1500
T (K)	860	1520	1640	1780	1980

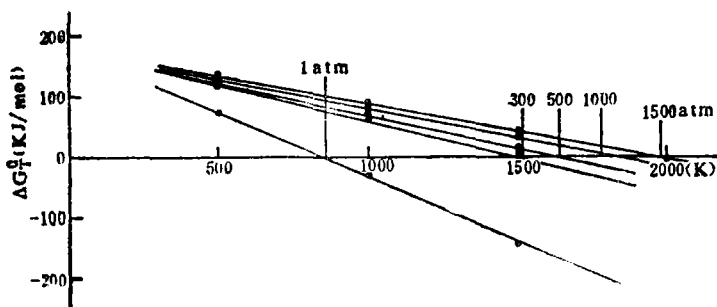
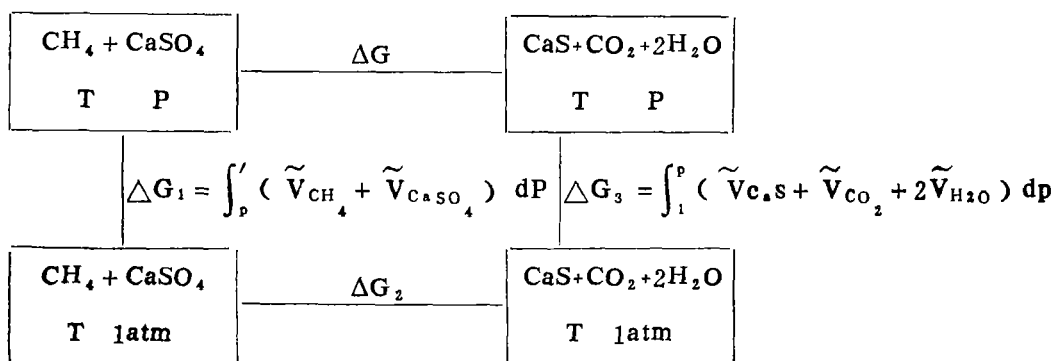


图2 不同温度压力下 ΔG_f 与 T 的曲线及甲烷消亡温度

根据热力学公式，对（4）第一部关键反应，同样可设计如下方块图：



由盖斯定律

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\text{式中：} \Delta G_2 = 32545 - 15.34T \cdot \ln T + 1.5425 \times 10^{-3}T^2 + 1.11 \times 10^{-3}T - 0.7167 \times 10^{-6}T^3 + 10.22T$$

计算中忽略固体 ΔG 随压力的变化，将 CH_4 、 CO_2 作理想气体，水作液体，反应自由能变化和平衡常数与温度、压力的关系见表6、表7。

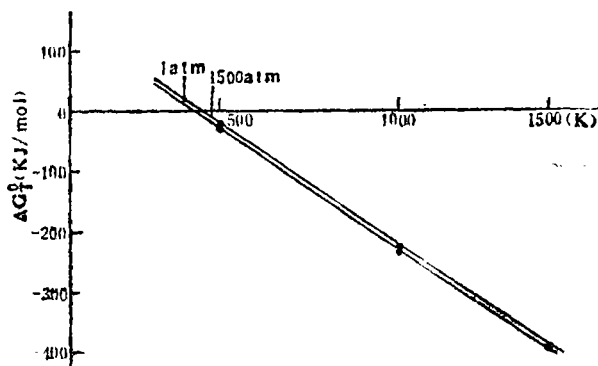


图3 在不同温度压力下 ΔG_T^0 与 T 的曲线及消亡温度

利用表6 ΔG 与 T 关系作图3，可求出不同压力下的甲烷消亡温度。从图3可以看出因水作液体考虑，压力对反应（4）影响不大，压力从1atm增加到1500atm，温度仅增加30K，消亡温度从420K上升到450K。

甲烷作为有机物中较稳定的化合物，其它有机物相对甲烷而言，其降解氧化的温度应低于甲烷的消亡温度，所以有机物或甲烷与硫酸盐岩作用应是地层深部向二氧化碳转换的一个重要途径，这对研究甲烷的消亡和二氧化碳生成有重大意义，在一些含石膏的地层中天然气有较多的 H_2S 是一个例证。

表6 不同温度压力下的自由能变化 (KJ/mol)

$\begin{matrix} T(K) \\ \backslash \\ P_{atm} \end{matrix}$	298.2	500	1000	1500
1	47.16	-25.20	-202.42	-368.36
300	48.25	-24.11	-201.33	-367.27
500	48.98	-23.38	-200.60	-366.54
1000	50.80	-21.55	-198.78	-364.72
1500	52.63	-19.73	-196.96	-362.89

表7 不同温度压力下的平衡常数

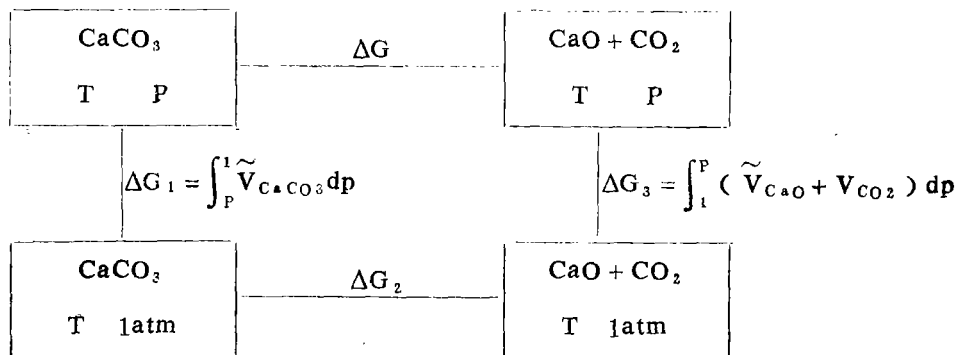
$\begin{matrix} T(K) \\ \backslash \\ P_{atm} \end{matrix}$	298.2	500	1000	1500
1	5×10^{-9}	428.77	3.75×10^{10}	6.73×10^{12}
300	3×10^{-9}	329.85	3.29×10^{10}	6.16×10^{12}
500	2×10^{-9}	276.77	3.01×10^{10}	8.81×10^{12}
1000	1×10^{-9}	178.49	2.42×10^{10}	5.02×10^{12}
1500	5.96×10^{-10}	115.11	1.94×10^{10}	4.34×10^{12}

四、二氧化碳无机成因的热力学平衡

有机质在常温压下或热演化条件下均可形成二氧化碳,如脂肪酸的脱羧基反应等,但要形成高纯的二氧化碳气藏,则必须达到很高的温度致使甲烷消亡才有可能。对于二氧化碳的生成,无机成因是一个重要方面,下面分别给予讨论。

1. 碳酸钙在不同压力下的热解温度和平衡常数

碳酸盐岩热解是二氧化碳成因之一,现以碳酸钙为例,对封闭体系设计如下方块图。



由盖斯定律

$$\Delta G = \int_0^1 \tilde{V}_{CaCO_3} dp + \Delta G + \int_1^P (\tilde{V}_{CaO} + \tilde{V}_{CO_2}) dp$$

忽略固体 ΔG 随压力的变化，将 CO_2 作理想气体。

$$\Delta G = \Delta G_2 + \int_1^p \tilde{V}_{\text{CO}_2} dp$$

式中 $\Delta G_2 = 185271 + 11.55T \ln T + 0.00428T^2 - 543500T^{-1} - 246T$

平衡常数由(3)式可求出。碳酸钙的分解，反应达到平衡时，其平衡常数 $K_p = P_{\text{CO}_2}$ ，式中 P_{CO_2} 是 CO_2 的平衡分压，也是 CaCO_3 的分解压。分解压的大小表示化合物的稳定程度。温度升高，分解压增加很快。分解压在不同温度压力下有定值，当外界二氧化碳分压大于分解压力时，反应逆向进行。据根分解压可求碳酸盐热解生成二氧化碳的最大生成量，分解压达到1个大气压时的温度称为化合物的分解温度。图4、表8表示了碳酸钙在不同压力下的分解温度，压力越大，其分解温度越高，在热解过程中，当加热高于分解温度时，其分解就急剧地进行。

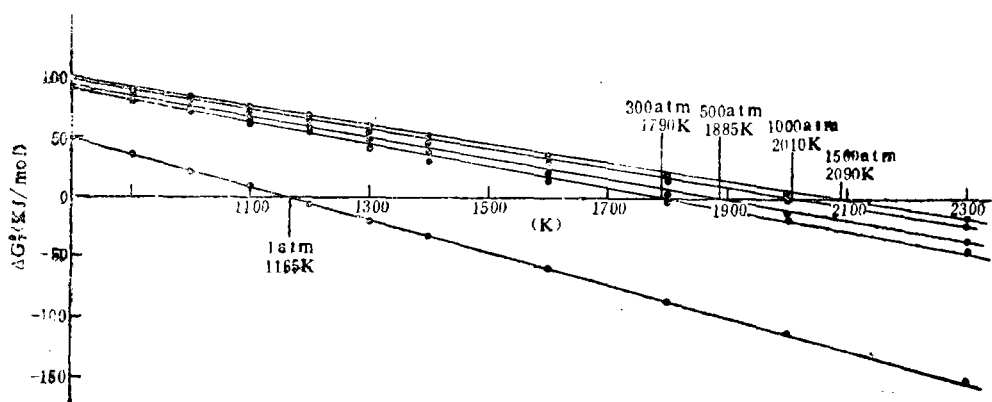


图4 不同压力下 ΔG_f^0 与 T 的曲线及碳酸钙分解温度

表8 碳酸钙在不同压力下的分解温度

P_{atm}	1	300	500	1000	1500
T (K)	1165	1790	1885	2010	2090

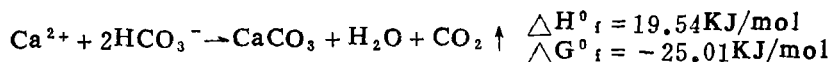
2. 地下水溶解碳酸盐岩生成 CO_2

地下水含有碳酸和其它酸类，如醋酸、硫化氢等，它们在水溶液中始终存在着未电离的分子同电离的氢离子和酸根离子之间的平衡。



在低温或高温状态下都有利于左边，但增加压力，平衡向右边移动。

碳酸盐的水解实际上是个酸解过程，反应速率和生气量主要由环境PH值大小而定，它可以表示成这种形式：



上述反应在常温常压下，就能自动进行，且为吸热反应，增加温度有利于二氧化碳生成。

人们曾认为碳酸钙水解按下式进行。



如按热力学平衡计算, 其水解温度需达2720K, 远远高于碳酸钙热解温度(表9、图5)。所以可以认为碳酸盐岩在水中溶解是与水中游离酸作用的结果。

表9 碳酸钙水解在不同温度下自由能变化

T(K)	298	800	1000	1500	2000	2500	3000
ΔG° (KJ/mol)	63.56	59.07	45.59	31.21	18.72	5.49	-7.2

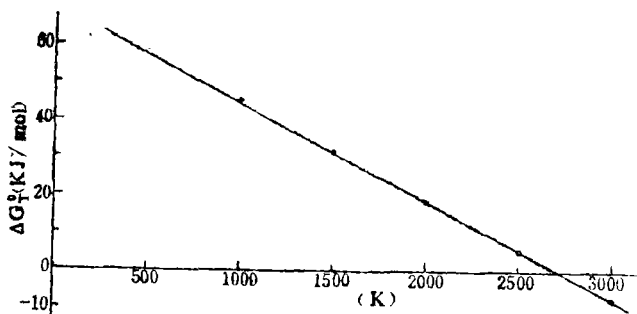


图5 CaCO_3 在水中不同温度下 ΔG_T 与T曲线及水解温度

3. 火山成因和其它成因

在火成岩石英晶体的晶包中发现液态二氧化碳, 是岩浆中含有二氧化碳的证据, 其它成因如化学成因、空气成因和放射性成因等几种情况, 它们或由于生成量有限, 或者缺乏保存条件, 而不能单独形成一定数量的二氧化碳气藏, 同时有些成因也难以归纳成一定的化学模式, 这里不作研究。

五、结果和讨论

在一般地质条件下存在于水介质中的甲烷与水反应, 只有经过高温(火山活动、侵入岩的影响)阶段后, 才有消亡和向二氧化碳转化的可能。对于封闭体系中不同压力下甲烷与水(或硫酸盐)能自动反应的温度, 可定义为甲烷的消亡温度。压力对甲烷的消亡温度影响很大。设压力从1atm增到1500atm, 甲烷与水反应的消亡温度(反应(2))从860K增到1980K。在一般地质条件下, 很难达到如此高温, 故甲烷难以向二氧化碳转换, 只有二氧化碳被水中游离氢还原生成甲烷以达到平衡的可能, 天然气中甲烷仍然是主要存在形式。

过去利用 CO_2 - CH_4 体系作为地质温度的同位素是以下述推测为基础的, 即 CO_2 - CH_4 体系同位素平衡应当按下式实现。



然而 CO_2 和 CH_4 之间碳同位素直接置换的可能性至今未得到773K以下实验资料的证实, 在常压下甲烷与水反应能自动进行的温度必须大于870K。

沉积有机质和甲烷在含有氧化剂（如硫酸盐等）的矿化水作用降解并氧化生成二氧化碳，压力对其影响不大，压力从1atm增到1500atm，甲烷消亡温度仅从420K上升到450K。在含有膏盐的沉积环境下，古地温较低，有利于甲烷的保存，当古地温较高，有机质和甲烷氧化生成 CO_2 。有大量 H_2S 出现。有机质和甲烷与水中具氧化性质的矿物质作用可能是其消亡的一个重要因素。

有机成因或煤系成因的天然气，在一般地质条件下，很难超过甲烷的消亡温度，天然气藏不可能转化成高含量的二氧化碳气藏。

碳酸盐岩热解生成二氧化碳，随压力变大，分解温度升高，根据不同压力（埋藏深度）温度与平衡分压的关系，可预计碳酸盐岩热解形成二氧化碳气藏的可能储量。

碳酸盐岩的水解，对 CaCO_3 而言，其水解温度高于热解温度，所以考虑水解时，应当从酸解的角度来考虑，因为水中各种游离酸对碳酸盐岩具有酸解作用，其生气能力主要取决于环境pH值大小。可以认为，在环境pH值 >7 碱性介质中， CO_2 气应该主要是有机成因或热解成因的，若pH值 <7 ，则碳酸盐岩酸解生成二氧化碳气是一个重要因素。

世界上绝大部分地下 CO_2 的成因是与火山活动或地下水中酸类溶蚀碳酸盐岩有关。这与热力学讨论结果是一致的。

参 考 文 献

- 〔1〕傅献彩等，1979，物理化学，人民教育出版社，1979年修订本。
- 〔2〕唐有祺，1979，统计力学及其在物理化学中的应用，科学出版社。
- 〔3〕叶大纶，1981，实用无机物热力学数据手册，冶金工业出版社。

EVOLUTION OF METHANE FROM DEEP SOURCE AND ORIGIN OF CARBON DIOXIDE

Liu Bin

(Central Laboratory of Petroleum Geology, Ministry
of Geology and Mineral Resources)

Abstract

Considering the equilibrium system of $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ and the reaction of methane with CaSO_4 (gypsum) in water for example, with the viewpoint of statistical thermodynamics and chemical thermodynamic equilibrium, the conditions and direction of the reaction are studied, as a result, the relation of equilibrium constant and temperature-pressure are inferred. Besides, the necessary conditions for the preservation and destruction of methane gas under different burial depths and for the generation of carbon dioxide are discussed. It is proposed that the acidity of sedimentary environment, or the p^{H} value, is an important factor which acts in conjunction with temperature in the hydrolysis of carbonate rocks.