

天然气氦同位素的测定 及其在天然气研究中的应用

徐永昌 孙明良 沈平 王先彬

(中国科学院生物、气体地球化学开放研究实验室, 兰州)

本文主要讨论天然气氦同位素测定技术, 特别对天然气和空气样品的预处理作了详尽地介绍。另外, 根据 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值对天然气氦地球化学特征也作了某些实例讨论。

自然界的氦有两种稳定同位素 ^3He 和 ^4He 。 ^3He 主要是元素合成时所形成的原始核素, 对地球丰度而言, 其它成因可忽略。 ^4He 则为天然放射性元素U、Th的 α 衰变产物。地质体中的氦有三种典型的来源, 即大气氦、壳源氦和幔源氦。它们的氦同位素 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的表征值分别为 1.4×10^{-6} , 10^{-8} 和 10^{-5} (Lupton, 1983)。

通过测定自然物体中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值以确定He的来源进而讨论此自然物质的成因, 在地球化学和宇宙化学、海洋学、水文学等各个领域均有广泛应用。为此, 必须首先解决相应样品的前处理以及质谱测量技术问题。本文仅就天然气中氦的纯化和质谱测量问题及其在天然气地球化学研究中的一些实例作专题讨论。

天然气样品中氦同位素的分析, 对质谱计的要求较高。因为在大多数天然气样品中, 虽然氦的含量较空气高, 但 ^3He 的丰度却特别底, 所以要求质谱计要具有高的灵敏度, 特别是丰度灵敏度。因为空气中的 ^3He 与 ^4He 相差6个量级, 天然气的 ^3He 与 ^4He 常相差达8个量级。同时由于部分天然气样品中氢的组份较空气高, 要把与 ^3He 同质量数相近的HD + H₃强峰分开, 也要求质谱计具有高的分辨率。在国内, 能满足这种条件的质谱计目前仅有四川一台MM3000和我室的VG5400, 有关天然气中氦同位素的测量, 国内尚属空白领域。

我们使用英国VG公司的VG5400质谱计和自己设计组装的天然气氦净化系统, 进行了天然气中氦的净化和质谱分析技术的研究。研究中, 以空气氦为标准样, 采用同位素峰高比测定法, 实测了8个含油气地区的天然气氦同位素组成, 提出第一批 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 数据, 填补了国内空白。本文将对分析技术和研究实例两个部分进行讨论。

一、天然气中氦的纯化及其同位素质谱分析

1. 天然气样品中氦的净化

天然气样品中占98%以上的组份是C_nH_{2n+2}、CO₂、N₂、O₂、H₂等活性气体, 而惰性气体He、Ne、Ar、Kr和Xe的含量相对极微。表1例出了5个天然气样品的气体组份。

从表1可见，这5个样品的气体组份差异较大。样品净化的目的是清除全部活性气体和除氮以外的其它惰性气体，析出样品中的微量氮供质谱分析。我们设计的天然气样品氮真空净化系统如图1所示。

表1 几种不同组份的天然气

样品序号	天 然 气 组 份 (V/V)										
	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	N ₂	CO ₂	H ₂	O ₂
1	12.53	29.60	43.43	4.67	9.25	0.53	0.54	0.43	0.00	0.01	0.08
2	82.96	8.82	3.70	0.34	1.17	0.00	0.00	1.73	1.07	0.00	0.19
3	0.07	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	4.49	94.20	0.00	1.11
4	34.73	4.04	1.15	0.30	0.31	0.11	0.06	58.3	0.00	0.00	0.51
5	0.65	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	9.65	87.30	0.00	2.34

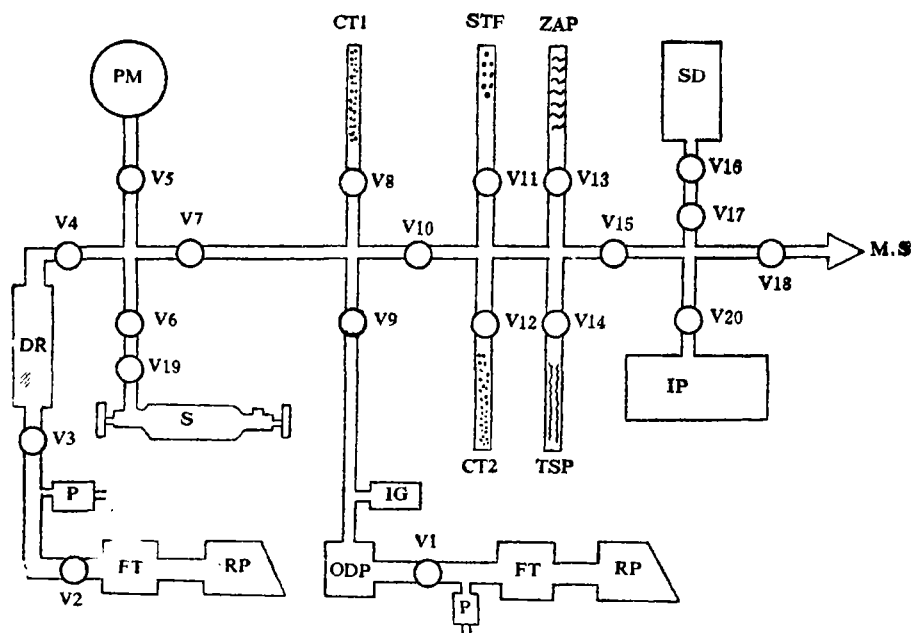


图1 氮的真空净化系统

V1—V20. 阀门 P. 皮氏计 FT. 前级管线阱 RP. 机械泵 ODP. 油扩散泵 IP. 离子泵 IG. 离子规 PM. 绝对压力计 CT. 活性炭阱 STF. 海绵钛炉 ZAP. 铅-铝泵 TSP. 钛升华泵 SD. 标样罐 S. 样品钢瓶

净化系统全部采用不锈钢管线组装，法兰用无氧铜密封垫连接。阀V1—V6是氟橡胶密封阀，V7—V20是超高真空全金属阀。除真空设备外，该系统分进样、净化和标准样三个部分。进样部分的真空压力 $\leq 0.133\text{Pa}$ ，后两部分经300—350℃×8小时的连续烘烤后，真空压力能长期保持约 $2 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 。

进样部分用于控制天然气或空气的进样量。通常天然气样品储存在钢瓶内，气样的压力取决于气田井口压力，一般在 5.27×10^6 — $1.52 \times 10^7\text{Pa}$ （52—150个大气压）之间，但通常采样时钢瓶气压控制在 2.03×10^6 — $5.07 \times 10^6\text{Pa}$ （20—50大气压）。采自不同地区、地质年代和层位的样品，氮的浓度差异可达3—4个量级。为限制样品净化后

进入质谱计内的氦量,需要对进入净化系统的样品量实行有效的控制。通过图 I 中的减压阀V19,钢瓶样品进入由阀V₄—V₇围成的十字架内,用绝对压力计PM测量出压力P。设十字架管线的容积为V,则进入净化系统的十字架内的样品量Q = PV。如果已知天然气的氦组份很高,或样量太大,可通过阀V₄和扩散室DR降低氦的浓度。样品量的有效控制范围是10⁻⁴—0.3cm³STP。

净化部分用于清除天然气或空气中所有的活性气体和氫、氦、氙。样品首先进入液氮温度下的活性炭阱CT₁中,让其吸附样品中的水份、烃类组份、CO₂、Ar、Kr、Xe等20分钟,接着进入液氮温度下的活性炭阱CT₂和工作在800℃的海绵钛炉,进一步清除O₂、N₂等10分钟,最后进入钛升华泵和锆铝吸气泵中10分钟,在室温下吸附氦等。

标准样部分用于提供质谱峰高比法测量天然气中氦同位素的标准样品。一般认为大气中氦同位素的³He/⁴He比值为(1.40 ± 0.03) × 10⁻⁶,与经纬度和高度无关,所以空气被认为是较理想的标准气。我们参照兰州大气变化的有关数据,用一个7km³的不锈钢大罐采集了污染最低、组份变化最微的南山顶空气。实验中,首先用液氮冷冻下的大量活性炭吸附三次,每次30分钟,然后将7升罐和图1中的标样罐SD连接,让部分样转移到SD内,再把SD内的样品经图1中的海绵钛炉、钛升华泵和锆-铝泵吸附净化两次,每次20分钟。这种净化步骤和前面介绍的天然气净化步骤不完全相同。最后留在标样罐SD内的净化了的空气氦,就是我们使用的标准样。经计算,SD罐内的标准样约为3.7 × 10⁻³cm³·STP·He,每次由V₁₆和V₁₇两阀之间容积分出的样量约2 × 10⁻⁶cm³·STP·He。使用时,约有1.2 × 10⁻⁶cm³·STP·He进入质谱计内被测量。

2. 天然气中³He/⁴He比值的测量方法

使用VG5400分析天然气样品的³He/⁴He比值时,从进样、净化、测量到数据处理程序,都是按A、ABA或AB、ABA模式设计的(A代表标准样,B代表样品)。下面我们以ABA为例,说明该种测量方法的要点和条件。设标准样品的³He/⁴He公认值或标定值是R,其质谱测定值分别为M₁和M₂;样品的³He/⁴He真值为R_b,其质谱测定值为M_b。这些值之间分别存在下述关系:R = K₁M₁ = K₂M₂, R_b = K₃ × M_b。如果满足条件K₁ = K₂ = K₃,则:

$$R_b = R \times M_b / M_a$$

$$\text{式中 } M_a = (M_1 + M_2) / 2$$

条件K₁ = K₂ = K₃意味着在三次各自独立的进样测量中,不仅A和B要有相同的化学形态和相近的丰度,而且质谱计的灵敏度也要有足够的稳定性;另外在实验操作上,既要保证进入质谱计内的氦量接近。同时又要在净化和测量的各步骤上保持严格的一致性和等时性。只有这样,才有可能保持三次的K值恒定不变或变化极微。

二、结果和讨论

1. 天然气样品的净化效果

(C) 表2列出了5个天然气样品经净化后的扫描质谱峰。这些值虽不是数字电压表的精确

读数,但用来观察净化后气体的组份还是可用的。

表2数据说明,使用图1所示的净化系统和相应的净化步骤,天然气样品中的活性气体都被清除了,进入质谱计的部分,氦和氖约占99%,在没有氦氖分离器的条件下,已完全达到了净化目的。需要注意的是,上述天然气样品中的 $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ 都小于0.02,这类样品在我们已分析过的大量样品中占90%以上。这就意味着,在没有空气污染的天然气样品中,其 $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ 值普遍比空气的 $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ 值(2.14)低得多。

表2 5个天然气样品净化后的质谱扫描峰

	2	4	15	16	20	21	22	28	40	He, Ne 含量	$^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$
1	0	1600	1	1	17	0	2	1	15	98.9	0.011
2	0	1573	2	2	11	0	1	1	13	98.9	0.007
3	0	880	1	1	10	0	1	0	10	98.8	0.011
4	0	7371	0	0	12	0	1	2	12	99.8	0.002
5	0	4458	0	0	17	0	2	2	14	99.6	0.004

2. 氦对 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 测量结果的影响

前面说过,在净化空气制备标准样时,我们采取的空气净化步骤同天然气的净化步骤不完全相同。如果由此造成 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值出现明显的变化,势必影响天然气样品 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值的测量准确性。为此,我们对经由天然气净化管线和步骤获得的空气氦样进行了测量,并将结果同标准样进行对比。实验结果,采用天然气净化步骤获得的净化空气氦, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值比标样的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值低约10%,其中 ^4He 峰值基本不变, ^3He 峰值比标样的 ^3He 峰值降低,其它峰值改变的只有 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne ,而且 $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ 比值较标样高出15倍。这说明,氦的存在,将会干扰 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值的准确测量,与Rison和Sano等人报告中给出的图2结果相符合。

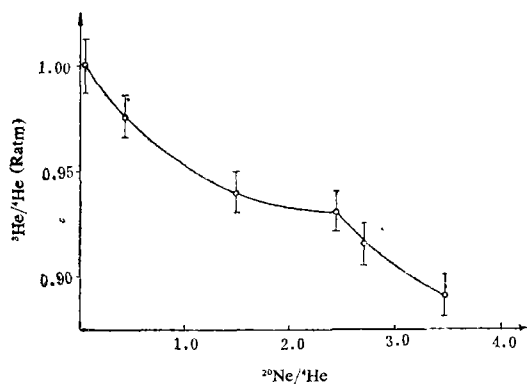


图2 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 与 $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ 的关系

3. 氦同位素测量的灵敏度和重复性

(1) 灵敏度:质谱计内的氦量约 $1.2 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{STP} \cdot \text{He}$ 时,记录到的 ^3He 和 ^4He 峰如图3所示。可以看出 ^3He 同 $\text{HD} + \text{H}_2$ 峰被分开,经计算,5%峰高处的分辨率约600,德利—光电倍增器的灵敏度约 $10^{-4} \text{A}/\text{cm}^3 \cdot \text{STP} \cdot ^3\text{He}$;法拉第接收器的灵敏度约 $10^{-4} \text{A}/\text{cm}^3 \cdot \text{STP} \cdot ^4\text{He}$,5%峰高处的分辨率大于200。

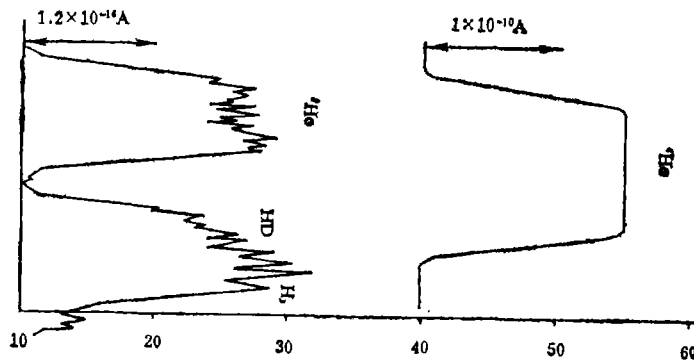


图3 相当于0.23 CC-STP空气氮的谱图

当质谱计内的氮气的量 $> 4 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{STP}$ 时, ^3He 、 ^4He 的灵敏度始保持稳定, 如图4。

(2) 重复性: 应用“ A ”测量模式, 每天对标准样测量一次, 17天内重复测量的结果列于表3。表3中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的电压比值 2.144×10^{-3} 和德利-光电倍增器的放大倍数为 5.64×10^5 , 可计算出空气标准样的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 离子流比值 $R = 1.27 \times 10^{-6}$ 及仪器对氮的质量歧视 $D = 9.3\%$ 。

当质谱计内的氮气的量 $> 4 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{STP}$ 时, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值的重复性好(图5), 单次测量的偏差随样品量的增加而减少。

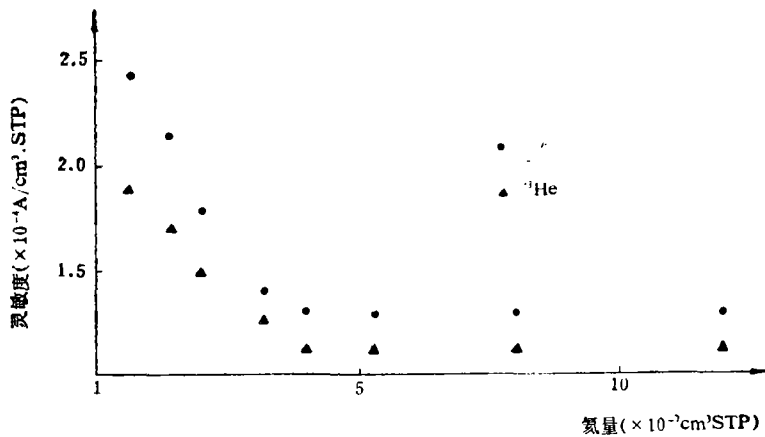


图4 灵敏度与质谱计内氮量的关系

17天内, V_4 的误差为 0.48% , $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的误差为 1.32% , $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ 的误差为 3.14% 。如果每天采用测量天然气所实际使用的 ABA 模式测量标准样, 即用 A 代替 B, 能部分地消除室温和电源电压波动造成的影响, 使 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的误差控制在 0.6% 以内。

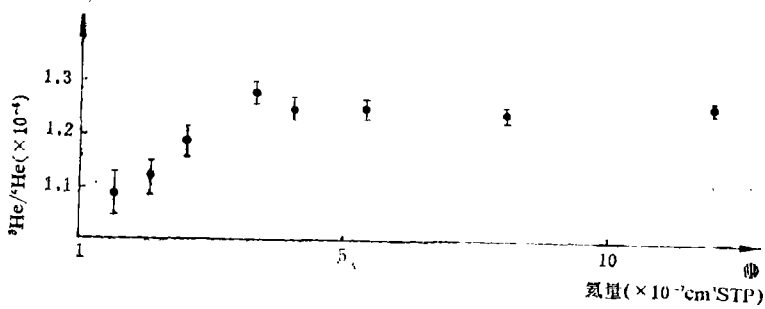


图5 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值同质谱计内氦量的关系

表3 标准样的重复测量结果

序号	88年 月 日	^4He 电压值 (mv)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ ($\times 10^{-3}$, 电压比)	$^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ (扫描电压比)
1	11.22	1591	2.125 ± 0.005	0.054
2	11.23	1576	2.185 ± 0.009	0.057
3	11.26	1576	2.087 ± 0.007	0.056
4	11.27	1583	2.144 ± 0.007	0.054
5	11.28	1583	2.176 ± 0.007	0.056
6	11.29	1588	2.164 ± 0.006	0.054
7	12.2	1574	2.138 ± 0.006	0.057
8	12.4	1578	2.122 ± 0.006	0.060
9	12.5	1585	2.179 ± 0.003	0.057
10	12.6	1567	2.142 ± 0.007	0.057
11	12.9	1582	2.124 ± 0.003	0.058
		1580 \pm 8	2.144 ± 0.028	0.056 \pm 0.002

4. 测量实例 (表4)

表4 二个天然气样品 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的测量过程及计算结果

样品	$^3\text{He}/^4\text{He}$ 测量值 ($\times 10^{-3}$, 电压比)	两标准的平均值 $\text{Ma}(\times 10^{-3})$	天然气样的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 计算值 R_d
标准样A	2.139 ± 0.011	2.141	7.451×10^{-6}
天然气样B1	1.139 ± 0.003		
标准样A	2.143 ± 0.011	2.138	6.296×10^{-6}
天然气样B2	1.611 ± 0.020		
标准样A	2.131 ± 0.013		

在计算天然气样的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值时, 应用了空气 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的国际公认值 $R = (1.40 \pm 0.03) \times 10^{-6}$ 和前文的公式 $R_b = R \times M_b/M_a$.

三、天然气氦的地球化学研究实例

在天然气中氦的净化和同位素比值测量技术的基础上, 测定了我国7个含油气盆地和1个煤矿区气样中的氦同位素 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比, 同时结合这些气体的组份以及气态烃的碳

氢和二氧化碳碳同位素组成，讨论了氦同位素地球化学特征在天然气研究中的应用。

1. 壳源物质³He/⁴He比的年代积累效应

在地壳物质中，由于³He是原始核素，所以它在地球物质中的丰度可以认为是恒定的。但壳源物质普遍含有相当数量的铀和钍，在漫长的地质历程中，当U、Th经α衰变转变为铅时，将会形成相当数量的⁴He。假如我们把某一地层层组视为一个相对独立封闭的单元，从理论上讲，⁴He随地质年代的增长而不断地增加。这一体系的³He/⁴He比值，在U、Th量相同的情况下应比另一相对年轻的地质层系中的³He/⁴He比值小。如果地质实例能证实这种理论的假定，则我们可以认为壳源物质存在⁴He的年代积累效应。以下我们将从三个方面来探索这一问题。

(1) 天然气储层年代与³He/⁴He的关系

以储层年代为纵坐标，以³He/⁴He为横坐标，将不同地区天然气中³He/⁴He比值与储层时代的关系绘成图6，两者存在一定的线性关系。

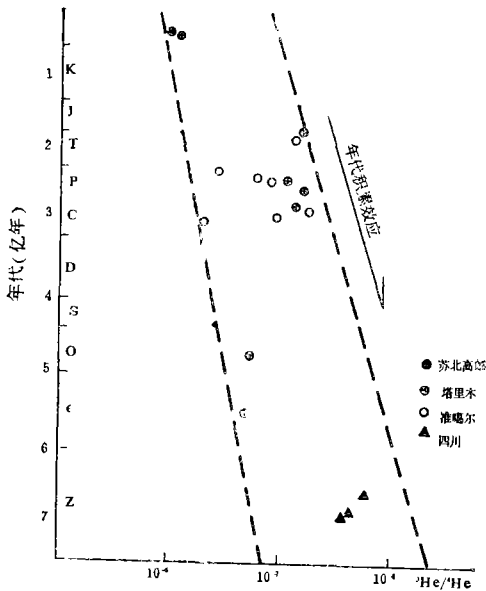


图6 天然气³He/⁴He比与储层时代关系

随着储层时代变老，³He/⁴He的比值逐渐变小。假设在总体上，天然气的形成与储层时代相近，则天然气基本为自生自储。氦主要由气源岩同生埋藏水中所溶的空气氦和源岩U、Th的α衰变而形成的⁴He所组成，并无外源氦，特别是没有幔源氦的加入。这时图6的线性关系体现了⁴He的年代积累，包括氦在内的天然气封闭性和同生性愈好，外源混入的气体愈少，这种线性相关关系也愈好。

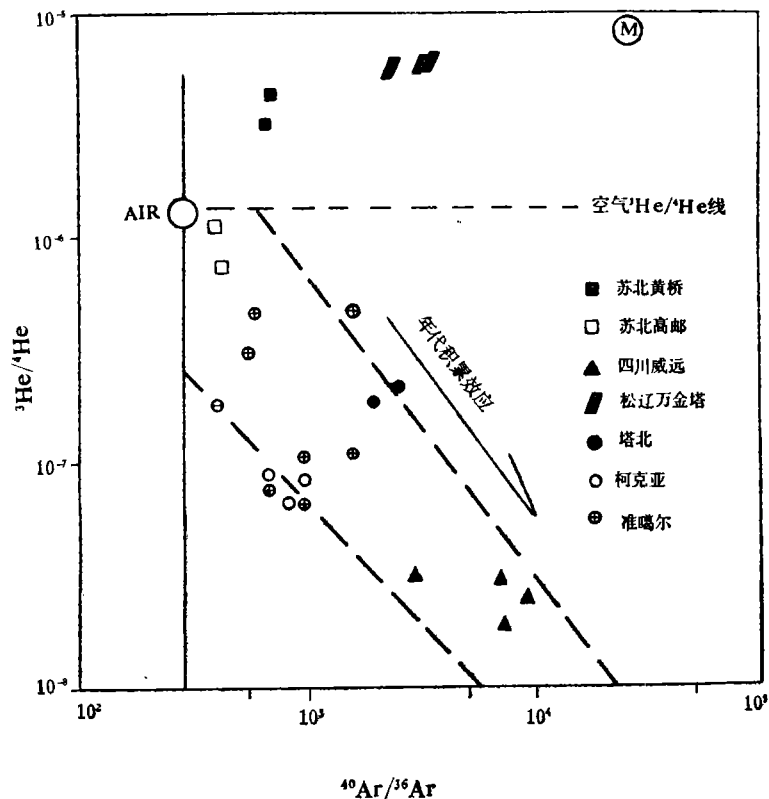
(2) ³He/⁴He与⁴⁰Ar/³⁶Ar的相关性

我们过去曾研究沉积层同生的天然气和氩，氩的同位素⁴⁰Ar也具有年代积累。应用这一结论探讨了气-气对比、气-源对比，以及天然气气源岩年龄估算等研究取得了成效。假定天然气中Ar和He均与天然气同源（壳源），则二者均具有年代积累效应，不

过二者呈负相关性，即随着源岩的年代增大，⁴⁰Ar/³⁶Ar的比值增大，³He/⁴He的比值则减少。另一方面，与地幔相关的玄武岩也具有很高⁴⁰Ar/³⁶Ar比值，一些岛弧玄武岩，其值可达8000。这意味着与幔源相关的氦和氩二者却具有正相关即³He/⁴He和⁴⁰Ar/³⁶Ar均具有高比值。现将所测定的天然气的³He/⁴He和⁴⁰Ar/³⁶Ar绘制于图7。

图中以空气氦比值³He/⁴He等于 1.4×10^{-6} 为界将所测天然气分为两组。当³He/⁴He > 1.4×10^{-6} 的一些天然气，⁴⁰Ar/³⁶Ar均具有较大的比值，这种情况可以认为氩、氦均与幔源相关；但更多的情况是二者呈负相关性，意味着它们的来源与壳源有关，也意味着天然气中的⁴He有类似⁴⁰Ar的年代积累效应。

(3) ³He/⁴He与甲烷成熟度的关系

图7 天然气 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 与 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 关系图

总体而言，沉积层中的 ^4He 显示了年代积累效应，因此沉积层年代变老， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值变小也应当与甲烷的成熟度有一定相关性。研究中我们发现气样 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值与气样相应 $\delta^{13}\text{C}_1$ 之间呈一定的线性关系（图8）。基于现有资料所作的线性回归，获得 $\delta^{13}\text{C}_1 = -35.4 - 0.916 (^3\text{He}/^4\text{He}) \times 10^{-8}$ ，相关系数 $r = 0.7$ 。

2. 对四川威远气田和甘肃窑街煤田 CO_2 突出的气源的再认识

过去研究四川威远震旦系气田时，基于高含量的氦（ $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值平均达7000， He/Ar 比达5.39—6.14）以及较高含量的 N_2 、 CO_2 及其相互关系，我们曾提出该气藏可能与地幔脱气有关。另外，窑街煤矿的高 CO_2 ， CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 具有近于幔源相的同位素组成，但又未发现火成岩与碳酸盐岩热接触变质的现象，前人曾提出窑街 CO_2 可能来源于地幔脱气的认识。1988年，我们研究了这两个地区的氦同位素组成，结果均落在 $^3\text{He}/^4\text{He} = n \times 10^{-8}$ 的范围，属典型壳源相的氦，因而重新认识威远气田和窑街 CO_2 的气源，显得非常必要。对于四川威远气田的天然气不仅气态烃可能与震旦系古老地层有关，同时气体中的氦、氩，无论是它们的高丰度或是高的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比和低的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比，都说明它们与较古老的壳源物质有关。震旦系的年龄约8亿元，大体与这种关系相吻合。关于甘肃窑街煤田突出的 CO_2 气的气源问题，我室理学硕士李兆兴根据对该区地质地化

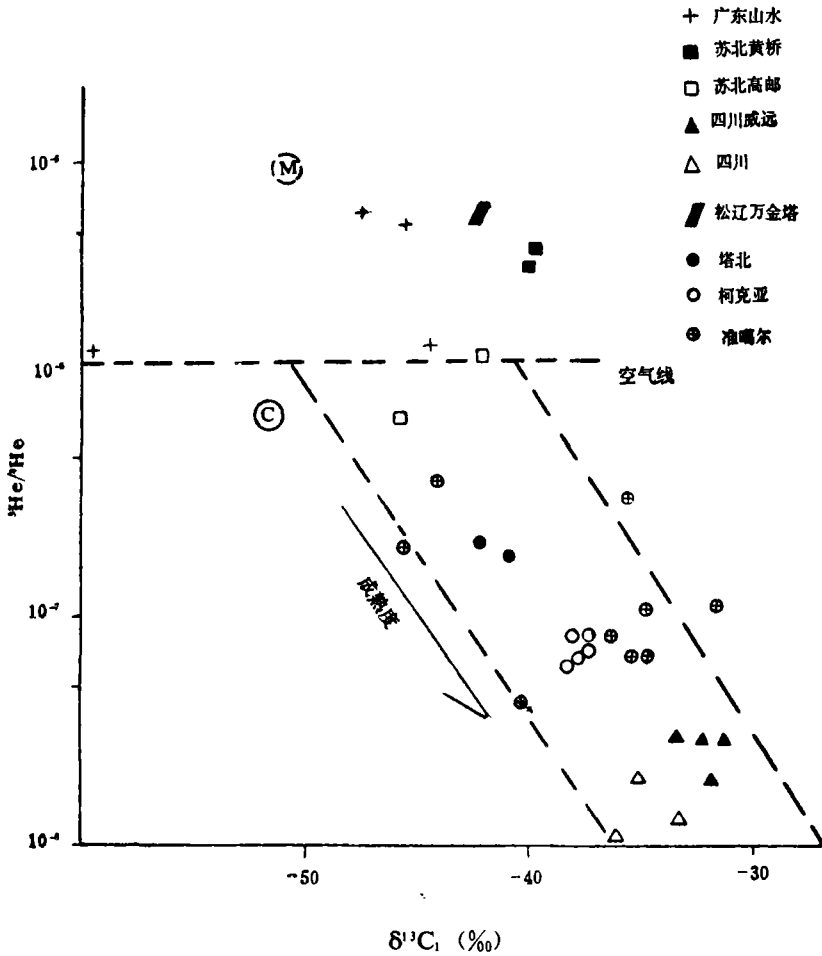


图8 天然气³He/⁴He与甲烷δ¹³C关系图

背景的详细研究，提出了该区CO₂突出气的气源与煤田区分布的烧变岩有关。³He/⁴He的实测结果证实了他的论点。

3. 郯庐大断裂带CO₂气的成因

从南松辽的万金塔，经苏北的黄桥，到广东的三水，分布一批CO₂含量大于90%的CO₂气藏。其δ¹³C值分布在-3.4—-6.1‰的范围，具有无机成因CO₂的表征值，这批CO₂气样的³He/⁴He比值为4.9—7.2×10⁻⁹的范围。如前所述，这是与幔源氮相关的体现，考虑到这些气田正好分布在郯庐大断裂的范围，这是一条切割到地幔的深大断裂。完全可以设想，这些CO₂气和其中的氮是地幔脱气，经郯庐断裂运移储集到沉积层中形成的CO₂气藏。我们对几个气藏的CO₂的碳同位素也进行了测量，研究表明，除苏北黄桥地区存在一组CO₂，其δ¹³C值小于-10‰，可能与有机成因有关外，其余的CO₂气藏的δ¹³C值一般均大于-7‰，其主频率分布在-4—-5‰之间，这与公认的幔源相CO₂的δ¹³C值是一致的。结合³He/⁴He和δ¹³C的资料，似乎可以认为沿郯庐断裂带所分

布的CO₂气藏的CO₂和He均可能来自地幔的脱气。

4. 地幔氦在沉积层形成工业氦气藏

氦在大气中的丰度仅为 5.4×10^{-6} ，目前获得的工业氦，主要是从天然气藏中提取。由于地壳中U、Th的 α 衰变使壳源岩石中的⁴He不断积累，因此，天然气中一般He的丰度都可以达到 10^{-4} 的量级，比大气高两个量级。相应的壳源岩石的³He/⁴He比，比大气小两个量级。但是，处于郯庐断裂带的苏北黄桥浅2、浅14，广东三水的水深3、水深12的天然气中He的丰度分别为百分之1.2、1.34、0.26、0.25，即这些气藏中He的丰度比大气高三、四个量级，比一般天然气藏中He的丰度高一、二个量级，已达到工业氦气藏的品位（我国唯一开采的氦气藏—威远气藏He的含量为 $\sim 0.2\%$ ），经测试这些氦气的³He/⁴He比值为 $3.7-5.7 \times 10^{-6}$ ，是与幔源相关的氦。这就证明了在我国苏北黄桥、广东三水第三系沉积层中的工业氦气藏来源于地幔脱气经郯庐大断裂运移聚集于表层沉积中。深入地研究郯庐断裂带氦气形成工业集聚的机理对于我们寻找此种类型的工业氦气藏以及与地幔脱气相关的可燃天然气资源的寻找都是有巨大的指导意义的。

（收稿日期：1989年9月14日）

参 考 文 献

- (1) LuPton, J.E., 1983, Terrestrial inert gases, Isotopic Trace Studies and Clubs to Primordial Components. Annual Review Earth Planet Science. 11, P.371—414.
- (2) Rison, W. and Craig, H., 1983, Earth Planet. Sci. Lett., 66, 407.
- (3) Sano, Y. and Wakita, H., 1988, Chem. Soc. Jpn., 61, 1153.
- (4) 徐永昌、王先彬等, 1979, 天然气中稀有气体同位素, 地球化学, 第4期.

ISOTOPIC MEASUREMENTS OF NITROGEN AND THEIR APPLICATION IN NATURAL GAS

Xu Yongchang Sun Mingliang
Shen Ping Wang Xianbin

(Laboratory of Biogeochemistry and Gasgeochemistry,
Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica)

Abstract

The techniques of isotopic measurements on nitrogen in natural gas, particularly, the pretreatments of the samples of natural gas and air are discussed. Based on ³He/⁴He, some cases relating to geochemical characteristics of nitrogen in natural gas are also present in the paper.