

文章编号: 1001-6112(2008)01-0094-04

# 天然气氢同位素分析及应用

陶成, 把立强, 王杰, 周宇

(中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏无锡 214151)

**摘要:**气相色谱—高温裂解—质谱在线分析方法可用于测定天然气氢同位素组成。通过实验优选了质谱仪离子源参数和色谱工作条件, 探讨了  $H_3^+$  因子、色谱柱流速、涂碳等因素对分析结果的影响。参考标准气连续多次测定结果表明天然气氢同位素在线分析具有良好的重现性。应用该方法分析了四川盆地部分天然气样品。依据天然气单体氢同位素组成的差异, 结合已知地质文献资料进一步验证了川西侏罗系浅层气藏为高成熟或过成熟陆相成气天然气藏, 川东地区气藏甲烷氢同位素大于  $-135\%$ , 明显重于川西地区, 反映典型的海相成因天然气特征。

**关键词:** 氢同位素; 天然气; 连续流; 分析方法; 四川盆地

中图分类号: TE135

文献标识码: A

## ANALYSIS AND APPLICATION OF HYDROGEN ISOTOPIC COMPOSITION OF THE NATURAL GAS

Tao Cheng, Ba Liqiang, Wang Jie, Zhou Yu

(Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Research Institute of Petroleum Exploration and Production, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

**Abstract:** The gas chromatography thermo-conversion mass spectrometry (GCTC-IRMS) can be used to detect the hydrogen isotopic composition of the natural gas. An experiment has been conducted first to optimize the MS ion source parameters and the GC conditions. The effects of the  $H_3^+$  factor, the GC flow rate and the carbon stick-coated conditioning of the thermo-conversion reactor on the analysis results have been discussed. The results prove that this isotopic measurement method has high reproducibility when compared with the numerous analysis results of the certified reference natural gas. The analysis results of the hydrogen isotopic composition of some gas samples from the Sichuan Basin are presented. Combined with the existing regional geological data, the hydrogen isotopic differences between the individual hydrocarbon gases prove that the gas in the shallow Jurassic reservoir in the western Sichuan Basin is coal-formed hydrocarbons from the high to over mature continental source rocks. The results also show that the hydrogen isotopic value of the methane from the eastern Sichuan Basin is higher than  $-135\%$ , heavier obviously than that from the western Sichuan Basin, indicating that the gas from the eastern Sichuan Basin is typically characterized by the marine origin.

**Keyword:** hydrogen isotope; natural gas; continuous flow; analysis method; the Sichuan Basin

气相色谱—高温裂解—质谱(GCTC-IRMS)技术是一种氢同位素在线分析新技术,可以在分子水平上连续测定色谱流出的单个化合物的氢同位素组成( $\delta D$ )。而氢是天然气的基本组成元素,同位素比值又具有继承性,标记了其原始母质及其生成环境、演化程度、油气运移特征等。因此国内外众多学者对不同成因天然气氢同位素特征开展了

大量的研究工作。徐永昌<sup>[1]</sup>在保山、陆良 2 个盆地(地质背景相似)内生物成因天然气的研究中,利用氢同位素对 2 个气藏不同的成气机理加以区别,指出陆良盆地天然气以  $CO_2$  还原成气作用为主,保山盆地醋酸发酵成气作用的份额较陆良高。Schoell<sup>[2]</sup>研究了世界范围的生物气中甲烷氢同位素,并以  $-190\%$  (氢同位素组成采用 VSMOW

收稿日期: 2007-04-03; 修订日期: 2007-12-10。

作者简介: 陶成(1978-), 男, 硕士, 从事同位素分析研究工作。E-mail: tc60@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(40673018)。

标准,下同)为界划分海相环境和陆相淡水环境生物成因天然气。本实验利用 GCTC-IRMS 技术,分析了四川盆地部分天然气样品,结合地质背景进行了天然气成因类型探讨,期望该项技术为天然气地质勘探提供准确丰富的地球化学信息。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

实验所用仪器为美国 Thermo Finnigan 公司生产的同位素质谱计 Mat253。

### 1.2 实验条件

#### 1.2.1 色谱条件

色谱条件如下:色谱柱 HP Plot Q 型(30 m × 0.32 mm × 20 μm);恒流模式,柱流量 1.0 mL/min;进样口温度 150 °C;程序升温模式:60 °C 恒温 2 min;5 °C/min 升温至 80 °C;10 °C/min 升温至 100 °C,恒温 4 min;20 °C/min 升温至 240 °C,恒温 3 min;分流比 15:1。在此色谱条件下,天然气中可能含有的硫化氢气体、水蒸汽与烃类气体能够实现完全分离。

#### 1.2.2 质谱条件

H<sub>2</sub> 标准参考气定值:δD = -182.2‰。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源;发射电流 1.5 mA,加速电压 10 kV;电子能量设置为 91 eV,以避免由于电子能量过高,轰击载气 He 产生双电荷离子 He<sup>2+</sup> 影响 H<sup>2+</sup> 检测,同时又能提供较高的电子轰击能量,获得较高的灵敏度和稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 因子

氢同位素分析受 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 因子的影响,H<sub>3</sub><sup>+</sup> 与 HD<sup>+</sup> 质荷比相同,且和 H<sub>2</sub> 的平方成正比,对分析产生干扰。因此稳定的 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 因子是消除进样量差异影响的关键。如图 1,近两个月内测试 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 因子在 7.9~8.1 之间波动,总体处于稳定水平,满足技术指标要求。在 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 因子稳定的情况下,m/z 2 的信号强度在 1~

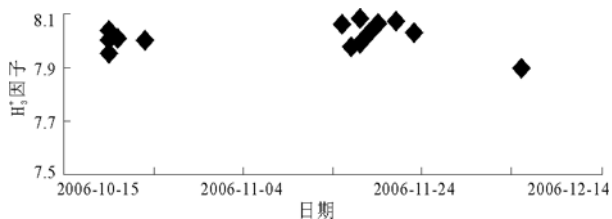


图 1 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 因子的变化

Fig. 1 Change of H<sub>3</sub><sup>+</sup> factors

20 V 线性范围内均具有良好的重现性。

### 2.2 裂解炉温度、色谱流速的影响

裂解炉温度、色谱流速主要影响裂解反应的效率。在色谱柱流速 12 mL/min 的情况下,李立武<sup>[3]</sup>探讨了不同裂解炉温度对分析结果的影响,如图 2。研究指出可能存在不完全分解,这必然导致同位素分馏效应,建议使用与样品类型一致的参考物质,并在相同的条件下进行测量。既然高流速不利于裂解反应进行完全,本文在裂解炉温度 1 440 °C、低流速条件下做了一组对比实验,结果见图 3。根据对比分析结果,建议色谱柱流速以 1.0 mL/min 为宜。

### 2.3 裂解炉的涂碳影响

裂解炉的涂碳会引入大量有机气体进入裂解炉,在 1440 °C 高温下裂解生成的碳素附着于炉壁上。有同行认为 GCTC 的样品分析过程本身就是在给裂解炉涂碳,没有必要对裂解炉涂碳。但在涂

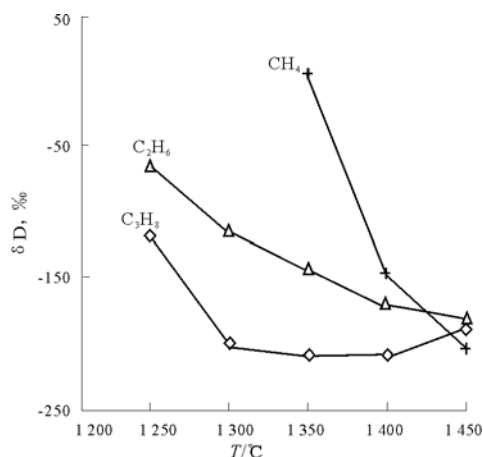


图 2 裂解炉温度对分析结果的影响<sup>[3]</sup>

Fig. 2 Influence of the pyrolysis furnace temperature on the analysis results

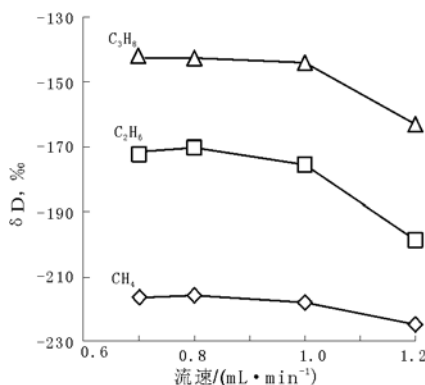


图 3 色谱流速对分析结果的影响  
裂解炉温度为 1 440 °C。

Fig. 3 Influence of the gas chromatogram flow rate on the analysis results

碳与未涂碳状态下,甲烷氢同位素存在 15% 的系统误差,未涂碳状态分析结果普遍轻于涂碳状态。检查 2 种状态下的系统本底,显示涂碳后  $m/z$  28 的离子强度增加近 10 倍。考虑载气中的氮气、氧气含量很低,一氧化碳中的氧一定来源于空气的渗入,这是由于 1 440 °C 高温下裂解炉管(陶瓷氧化铝材料)存在空气中氧气的微渗入。涂碳可以防止氧气的渗入,避免对裂解反应产生干扰;同时附着在炉壁上的碳素还起到了裂解反应催化剂的作用。

### 2.4 进样量的影响

以不同进样量对渤海湾盆地济阳坳陷桩 202 井天然气进行了多次分析,结果如表 1。可见进样量对分析结果有着明显的影响,具体表现在 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 系统偏差分别为 6%,10%和 20%。由于 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 因子稳定,系统偏差主要影响因素应为:参考气平顶峰计算得到的 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 因子用于尖锐色谱峰氢同位素比值的校正存在偏差;大体积进样引起裂解的不完全,造成所测同位素结果偏轻;样品量低,C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 信号响应较低,背景值的影响相对增加,造成分析结果失真。因此分析过程中,将进样量控制在一定的线性范围内,能获得相对稳定的分析结果。

桩 202 井天然气氢同位素组成分析结果表明,控制进样量使天然气各组分峰高在 4~12 V 的范围内,GCTC 装置能够获得与前人研究成果相一致

的分析结果。

### 2.5 分析精度

裂解炉涂碳,仪器稳定 2 h 后,对天然气样品进行连续分析,结果如表 2。从表 2 可见,分析结果相对稳定,重复多次分析后氢同位素比值有变轻的趋势。可能由于附着在炉壁的碳素会随氧气的渗入而减少,致使催化效率降低,裂解不完全,导致分析结果偏轻。因此天然气样品分析中每 5 h 需进行一次涂碳操作。

## 3 天然气氢同位素分析与地质应用

四川盆地发育了多套烃源岩,在经历多阶成烃、漫长的成藏过程以及多期次构造运动的调整之后,不少气藏具有混源聚集的特征<sup>[4]</sup>,再加上部分气藏后期经历了硫酸盐热化学反应等次生蚀变作用,天然气的碳同位素组成十分复杂,仅仅依靠天然气的组分和碳同位素来推断气源难度较大<sup>[5]</sup>。应用在线高精度天然气氢同位素分析方法,开展该区域氢同位素地球化学特征研究,有利于气藏的精细剖析,有利于各主要气田的气源和成藏机制研究。因此,应用该方法对四川盆地部分天然气样品进行了氢同位素分析,见表 3。

侏罗系和三叠系是川西地区的主要含气层系<sup>[6]</sup>,重烃含量相对川东地区较高,不含硫化氢。侏罗系甲烷  $\delta D$  小于 -170‰,三叠系甲烷  $\delta D$  为 -160‰左右,三叠系乙烷氢同位素比侏罗系轻 20‰。数据显示侏罗系和三叠系气藏具有不同的气源岩。结合地质背景和碳同位素特征,揭示浅层侏罗系气藏气源岩为三叠系须家河组具有煤系发育的黑灰色泥岩,且均已进入高成熟至过成熟阶段,为陆相煤成气天然气藏。三叠系气藏甲烷、乙烷氢同位素接近,具有油型气的特征,甲烷  $\delta D$  偏重,指示为海相环境。刘金萍<sup>[7]</sup>报道的模拟试验研究表明,相对于干热体系,水的存在使烃类气体贫 D,利用甲烷  $\delta D$  可鉴别母质沉积环境。同时应该注意该区深层以二叠系碳酸盐岩为主的烃源

表 1 渤海湾盆地济阳坳陷桩 202 井  
天然气氢同位素对比分析

Table 1 Hydrogen isotopes of the natural gas from Well Zhuang 202, the Jiyang Depression, the Bohai Bay Basin, measured at different sample volumes

天然气 组分	$\delta D, \text{‰}$		
	Zn 还原法 <sup>[3]</sup>	进样量 15~25 $\mu\text{L}$	进样量 4~6 $\mu\text{L}$
CH <sub>4</sub>	-201	-210 ~ -212	-203 ~ -207
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-175	-174 ~ -178	-166 ~ -168
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-167	-163 ~ -167	-145 ~ -148

表 2 渤海湾盆地济阳坳陷桩 202 井天然气氢同位素分析

Table 2 Hydrogen isotope values of the natural gas from Well Zhuang 202, the Jiyang Depression, the Bohai Bay Basin

天然气 组分	连续分析的氢同位素值 $\delta D, \text{‰}$								平均 $\delta D, \text{‰}$	标准 偏差
	1	2	3	4	5	6	7	8		
CH <sub>4</sub>	-216.9	-218.8	-217.2	-217.8	-218.5	-218.6	-218.3	-218.4	-218.2	0.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-176.0	-175.1	-175.3	-176.5	-176.2	-174.9	-175.4	-177.0	-175.8	0.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-142.6	-141.9	-144.4	-145.5	-145.2	-145.4	-144.1	-144.7	-144.5	1.3

表 3 四川盆地部分天然气氢同位素分析

Table 3 Hydrogen isotope values of the natural gas from the Sichuan Basin

地域	井号	层位	井深/m	$\delta D, \text{‰}$			$H_2S, \%$
				$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	
川西地区	川孝 455	$J_2 s-x$	2 287~2 406	-174	-133	-109	—
	川孝 152	$J_2 q$	2 204~2 209	-171	-133	-120	—
	新 856	$T_3 x^2$	4 812~4 862	-157	-151	-115	—
	川合 127	$T_3 x^2$	4 389~4 645	-163	-161	-123	—
川东地区	建 68	$T_1 f^3$	3 805~3 867	-121	-108	—	0.35
	建 43	$P_2 ch^3$	3 456~3 483	-119	-130	—	2.05
	建 10	$C_2 h$	2 927~2 941	-122	-133	—	0.41
	建 32	$C_2 h$	3 732~3 741	-132	-145	—	—

岩演化程度较高,而甲烷  $\delta D$  随母质热演化程度增高而变重,因此还必须考虑源岩成熟度的影响<sup>[8]</sup>。

川东地区石炭系黄龙组储层中广泛分布沥青,而储层下伏的志留系为一套优质的海相页岩,气藏甲烷  $\delta D$  大于  $-135\text{‰}$ ,明显重于川西地区,反映典型的海相成因天然气特征,验证了志留系海相页岩为主要气源岩。二叠系、石炭系气藏存在甲烷与乙烷氢同位素倒转现象,气体组分干,且普遍含有  $H_2S$ 。刘文汇<sup>[9]</sup>指出天然气形成过程中的加氢作用是有机—无机相互作用的重要方式,相邻水体和深部来源的氢是天然气形成的重要氢源。因此深部无机氢源以及热演化过程具有多阶段性,气藏中聚集不同成熟阶段和过成熟阶段的气,从而导致川东二叠系、石炭系所有气藏都呈现出甲、乙烷氢同位素倒转现象。

#### 4 结论

通过仪器工作条件的优化,实验探讨了  $H_3^+$  因子、色谱柱流速、涂碳、进样量等因素对天然气氢同位素分析结果的影响,建立起气相色谱—高温裂解—质谱在线分析天然气氢同位素的方法。应用该方法分析了四川盆地部分天然气样品,依据天然气单体氢同位素组成的差异,结合已知地质文献资料,进一步验证了川西侏罗系、三叠系气藏具有不同的气源岩。侏罗系浅层气藏为高成熟或过成熟

陆相煤成气天然气;三叠系气藏甲烷  $\delta D$  在  $-160\text{‰}$ 左右,甲烷、乙烷氢同位素接近,具有油型气的特征。虽然甲烷  $\delta D$  偏重,指示为海相,但由于该区深层以二叠系碳酸盐岩为主的烃源岩演化程度较高,不排除陆相成因的可能。川东地区气藏甲烷  $\delta D$  大于  $-135\text{‰}$ ,明显重于川西地区,反映典型的海相成因天然气特征。

#### 参考文献:

- 1 徐永昌,刘文汇,沈平等. 陆良、保山气藏碳、氢同位素特征及纯生物乙烷发现[J]. 中国科学 D 辑, 2005, 5(8):758~764
- 2 Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44:649~661
- 3 李立武,杜丽. 天然气单体烃氢同位素组成质谱分析[J]. 质谱学报, 2004, 25(4):249~252
- 4 蔡勋育,朱扬明. 川东南官渡构造中侏罗统原油地球化学特征及油源[J]. 石油实验地质, 2006, 28(4):74~79
- 5 朱光有,张水昌,梁英波等. 四川盆地天然气特征及气源[J]. 地学前缘, 2006, 13(2):234~247
- 6 唐建明,杨军,张哨楠. 川西坳陷中、浅层气藏储层识别技术[J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(6):169~184
- 7 刘金萍,耿安松,卢家烂等. 热成熟及水的作用对热解烃同位素组成的影响[J]. 石油实验地质, 2007, 29(4):1999~2004
- 8 王万春. 天然气、原油、干酪根的氢同位素地球化学特征[J]. 沉积学报, 1996, 14(增刊):130~134
- 9 刘文汇,张殿伟,王晓锋. 加氢和 TSR 反应对天然气同位素组成的影响[J]. 岩石学报, 2006, 22(8):2237~2243

(编辑 吴传芝)