

文章编号: 1001-6112(2009)05-0528-03

天然气中⁴He 丰度分析及应用

陶 成¹, 孙明良², 刘文汇¹, 王晓峰²

(1. 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;

2. 中国科学院 兰州地质研究所, 兰州 730000)

摘要: 自制天然气中稀有气体纯化富集装置, 并与四极杆质谱计联机使用, 用于天然气中⁴He 丰度的分析。通过空气标准的反复多次分析, 求得该分析系统⁴He 的灵敏度; 同时验证了该系统具有较好的重现性。与 Mat271 大型质谱仪进行天然气样品分析的数据比对, 结果基本一致, 误差小于 10%。应用该方法分析了四川盆地普光和建南气田部分天然气样品, 结果表明, 天然气中放射性成因的⁴He 丰度对天然气源岩时代和气藏形成的年代研究具有一定指示意义。

关键词: 氦; 稀有气体; 天然气; 纯化富集

中图分类号: TE135.4

文献标识码: A

ANALYSIS AND APPLICATION OF ⁴He ABUNDANCE IN NATURAL GAS

Tao Cheng¹, Sun Mingliang², Liu Wenhui¹, Wang Xiaofeng²

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China;

2. Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: A rare gas purification and accumulation system is designed and used in analysis of ⁴He abundance in natural gas together with mass spectrograph. Sensitivity of ⁴He is calculated. The system is proved reproductive. Data from natural gas analysis are compared with those from Mat271 mass spectrograph, and deviation is less than 10%. Natural gas from the Puguang and Jiannan gas fields in the Sichuan Basin is analyzed, indicating that, studies of ⁴He abundance in natural gas is significant for age research of natural gas source rocks and accumulation formation.

Key words: He; noble gas; natural gas; purification and accumulation

天然气中稀有气体 He 含量很低, 气相色谱方法分析已经相当困难, 更无法进行同位素⁴He 丰度的定量。而放射性金属元素 U, Th 衰变产生的子体⁴He 本身为气相态, 受地质外力、地热等作用脱离宿主矿物, 和油气一样受生、储、运、聚等要素影响, 并在油气藏中聚集, 呈现一定的年代累积效应, 其同位素组成可以用于估算天然气源岩年代^[1]。鉴于此, 通过自制稀有气体纯化富集装置, 并与四极杆质谱计联用(图 1), 开展此项分析工作。

1 分析方法

1.1 方法原理

分析方法理论依据是峰高比法, 以高纯 He 气为标准, 检测其一定进样量时的⁴He 离子流峰强值, 除以进样时薄膜压力计的显示值 p , 即求得该

分析系统⁴He 灵敏度 S 。在此基础上分析空气及天然气样品, 操作流程与高纯 He 的分析过程一致。若样品气体进样压力为 p_{gas} , 经过纯化系统处理后, 四极质谱扫描⁴He 离子流强度为 A , 则可根据公式(1)计算天然气中⁴He 的丰度:

$$\varphi(^4\text{He})_{\text{gas}} = A/S/p_{\text{gas}} \quad (1)$$

1.2 天然气中稀有气体纯化富集

天然气中含有大量烃类气体以及 H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , H_2S 等活性组分, 稀有气体 He 含量很低。为提高分析的灵敏度和准确度, 必须将活性气体组分去除, 使稀有气体占绝大多数, 从而实现稀有气体 He 的纯化和富集。

针对气体样品, 自行设计稀有气体纯化富集装置(图 1)。海绵钛在 800 °C 高温时具有很强的吸气

收稿日期: 2009-02-05; 修订日期: 2009-08-12。

作者简介: 陶 成(1978-), 男, 硕士, 主要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)。

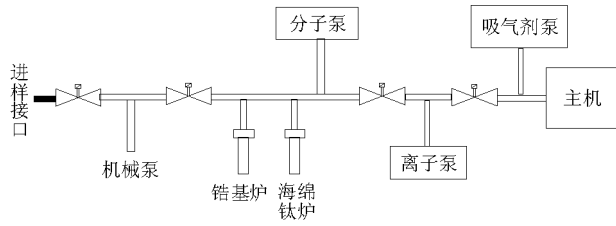


图 1 稀有气体纯化富集装置

Fig. 1 Noble gas purification and accumulation system

能力^[2];而铅基材料吸气剂在室温下即能吸附活性气体,在 300~400 °C 时对烃类、H₂ 和 N₂ 吸附性能更好,且有很长的吸气寿命。将这 2 种材料用于天然气中稀有气体的真空纯化系统,气体样品中的绝大部分活性气体均被除净,只剩下稀有气体。气体样品纯化流程如下:1)将铅基吸气炉在 800 °C 激活,设定工作温度为 350 °C;2)通过薄膜压力计计量进样压力;3)开启隔离阀将样品气体平衡转移到高真空样品纯化段,净化 5 min;4)将纯化后的稀有气体通过分段平衡转移法,送入四极质谱计进行分析。

1.3 质谱分析

选择吐哈油田丘东 7 井天然气样品进行稀有气体的纯化富集实验,结果见图 2。可见 CH₄ 等活性气体几乎被完全去除,相应质量数的质谱峰非常低,而稀有气体 He, Ar 等实现了相应富集,达到了预期效果。采用 Pfeiffer 公司 QMG422 四极质谱计与自制的稀有气体纯化富集装置联用,首先对兰州兰山标准空气样品进行分析,并与国际公认值进行比对。质谱计工作条件如下:电子倍增高压 1 700 V;交叉离子源发射电流 2.0 mA;工作最大允许压力 1.0 mPa。空气中稀有气体含量接近 1%,依据各样品净化平衡段的体积,计算获得薄膜压力计控制进样压力应小于 800 Pa。通过微调阀,送兰州兰山干燥空气样品进入前级真空,记录

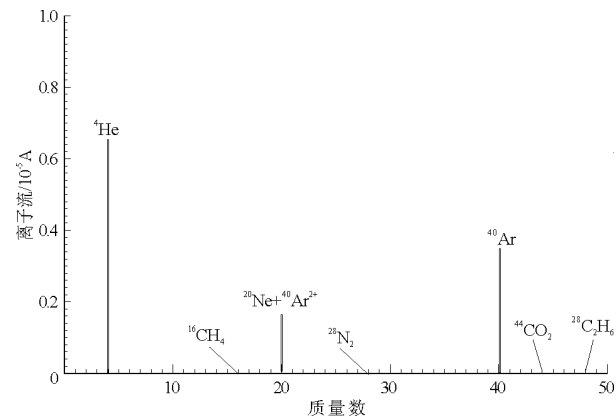


图 2 气体样品纯化后质谱离子流扫描

Fig. 2 Mass scanning of purified gas sample

薄膜真空计读数。开启隔离阀将样品气体平衡转移到高真空样品纯化段,净化 5 min,质谱计测定⁴He 信号。4 天内共测定兰山空气标准样 6 次,其结果见表 1。

空气中⁴He 含量的世界公认值为空气体积的 5.24×10⁻⁶,该套系统测定结果和公认值相一致。由表 1 可见:进样量虽然不同,多次分析结果却相对一致,表现出良好的重现性和线性范围,为进一步开展天然气中⁴He 丰度分析打下基础,也佐证了分析数据的可靠性。同时笔者也注意到,He 同位素比值分析面临低丰度³He 检测的困难;更由于 H₃⁺ 与³He 峰完全叠加在一起,四极质谱分辨率低,无法有效地分离质量数相近的这 2 组峰,因此无法进行准确分析,但也为下一步工作提出了具体要求。

2 结果与讨论

2.1 管路吸附干扰

采用气体平衡转移方法送入质谱计,静态测量 5 种稀有气体特征同位素的峰值。该方法依据原理为:气体状态方程在真空状态下是完全适用的,但在平衡分样过程中发现有管路吸附现象存在(表 2)。根据气体状态方程,由于管路体积恒定,因此 p₁/p₂ 应为常量。实验表明:随着进样压力减少,扩散平衡前后压力比值逐渐增大。究其原因,扩散平衡后气体接触管路表面积增加,吸附量增加,相应造成压力表读数低于真实值。因为管路比表面积是定值,吸附量也有限,所以避免小体积进样

表 1 兰州兰山空气重复分析比较

Table 1 Air analysis of Lan Mountain in Lanzhou

空气分析/次	进样压力/Pa	⁴ He 峰强度/10 ⁻¹⁰ A	φ(⁴ He), 10 ⁻⁶
1	355	3.93	5.25
2	415	4.55	5.21
3	184	2.17	5.61
4	295	3.26	5.23
5	148	1.66	5.33
6	621	6.53	4.99
φ(⁴ He)平均值, 10 ⁻⁶			5.27
标准偏差, %			3.83

表 2 管壁对气体吸附的影响

Table 2 Adsorption effect in pipe line

送样/次	进样压力 p ₁ /Pa	扩散平衡 p ₂ /Pa	p ₁ /p ₂
1	375	128	2.94
2	68	23	2.98
3	24	8	3.10
4	5	1	4.05

可以减少由管路吸附造成的偏差。同时保持天然气样品和空气标准样分析过程一致,可以有效避免系统误差,从而获得更准确的分析结果。

2.2 记忆效应、系统漏率

静态质谱分析记忆效应不可忽视^[3]。实验发现,完成纯氦分析后进行天然气中稀有气体测试,相应组分含量明显偏高。因此样品分析开始须经烘烤去气,保持高真空与低空白;2 次样品分析应间隔 1 h,保证真空泵将上次分析的残留 He 组分抽去。

在气样纯化和分析操作流程中,系统处于静态,若有空气微漏,将严重影响分析,严重的会超出质谱最大工作压力(1.0 mPa)。但静态分析系统漏率不可能为 0,因此在允许的漏率范围内,尽可能缩短分析时间可减少漏率干扰。分析时间主要花费在天然气中稀有气体的纯化处理上,普通锆铝吸气剂需 15 min。针对这种情况,选择新型锆基吸气剂,实验证明其在 350 ℃下 3 min 内就能完成最大空气进样量下活性气体(N₂ 和 O₂)吸附,且能达到同样的净化效果。

2.3 分析流程影响

通过实验,考察了不同分析流程对分析结果可能产生的干扰。稀有气体前处理系统的设计,提供了 2 种扩散方式送样分析:1)分样体积为 1.5 cm³;2)分样体积为 90 cm³,体积通过管道及阀门容积计量得出。可以根据真空计显示来判识采用何种方式进样,既能满足质谱计的工作条件,又可以保证较高的信号强度。

对川东北 2 口天然气井⁴He 丰度的分析表明,大体积送样所测结果小于小体积送样,存在一定系统偏差(表 3)。其原因可能是大体积送样有较大表面物理吸附,但也可能是送样体积计量误差造成的。因此认为在分析过程中,样品气体纯化操作流程应当尽可能与空气样品的分析过程保持一致,如此可以通过空气样品进行校正。

2.4 天然气样品比对

选择国内有代表性含油气盆地的天然气进行分析,并将测定结果与中国科学院兰州地质研究所

Mat271 大型质谱仪的检测结果进行比对,⁴He 丰度分析结果基本吻合(表 4),误差小于 10%。2 种完全不同的分析设备取得这样的比对结果说明,我们自制的前处理设备能够满足分析要求,所建立的分析方法也是可信赖的。

3 天然气中⁴He 分析与应用

我国已发现的海相油气藏集中在中西部地区,天然气藏中 $\varphi(^3\text{He})/\varphi(^4\text{He})$ 值在 2.0×10^{-8} 左右,显示以壳源为主^[4],可以摒除幔源 He 的影响。因而海相天然气中放射性成因⁴He 的含量与气藏形成年龄和源岩年代呈正相关关系。

四川盆地普光气田、建南气田均为典型的构造—岩性复合孔隙型海相天然气藏,但也各有特点。对普光和建南气田部分天然气井⁴He 丰度进行分析(表 5)。普光 3 口井飞仙关组和长兴组天然气⁴He 丰度在 $(70 \sim 100) \times 10^{-6}$ 之间,体现出一定的均一性,二叠系产层的天然气略大于三叠系产层,是天然气藏⁴He 储层年代累积效应的体现。

刘光祥^[5]认为,建南气田石炭系产层天然气为来自志留系所生原油的二次裂解气,而建南气田石炭系产层¹He 明显大于三叠和二叠系产层,印证了天然气应来自更加古老的源岩。建南和普光气田产层虽然均集中在二叠系长兴组和三叠系飞仙关组,但建南几口气井中⁴He 丰度在 $(130 \sim 200) \times 10^{-6}$ 之

表 4 天然气中⁴He 丰度分析结果比对

Table 4 Comparing test of ⁴He in natural gas 10⁻⁶

样品来源	分析单位	
	无锡所	兰州所
克拉 205 井	65	53
大湾 2 井	173	170
普光 7 侧 1 井	72	79
双庙 1 井	312	340

表 5 四川盆地普光和建南气田天然气⁴He 分析

Table 5 ⁴He analysis of natural gas in Puguang and Jiannan reservoirs, the Sichuan Basin

井号	层位	井深/m	$\varphi(^4\text{He}), 10^{-6}$
普光 7 侧 1 井	T _{1f}	5 421~5 464	73
普光 7 井	T _{1f}	5 571~5 590	74
普光 8 井	P _{2c}	5 614~5 625	95
普光 9 井	T _{1f}	5 739~5 825	70
建 43 井	P _{2ch}	3 456~3 483	134
建 68 井	T _{1f} ³	3 805~3 867	186
建平 1 井	T _{1f} ³	3 618~4 617	155
建 32-1 井	C	3 732~3 744	855

表 3 分样流程不同的影响

Table 3 Differences of sample flow effect

气井	分样体积/ cm ³	进样压力/ Pa	$\varphi(^4\text{He}),$ 10 ⁻⁶	$\varphi(\text{Ar}),$ 10 ⁻⁶
大湾 2 井	1.5	1 286	195	44
	90.0	625	173	47
双庙 1 井	1.5	1 177	318	51
	90.0	426	305	49

3 结论

苏北后生断陷油气藏以断鼻、断块型为主,次有断层一岩性型,断层作用对成藏至关重要。通过解剖已钻目标和油藏,系统分析了断层封闭性和通道性对油气成藏作用的主要特征,首次建立了适合苏北盆地特点的断层封堵 4 类 8 种基本模式和定量评价体系,成果在油田勘探开发中广泛应用,取得显著效果:一是明显提高了圈闭描述质量,断层封闭性评价准确率提高了 16%,降低了目标钻探风险;二是利用它精细刻画油气运移网络,指导老区资源挖潜,特别是为建立苏北它源隐蔽圈闭勘探选区、成藏机理奠定理论基础,取得数千万吨石油探明储量的硕果;三是根据早期断层封闭性好的特点,提出早期小断层或隐蔽断层圈闭可富集成藏的新观点,经实践取得花 17,富 126,天 79 等一批新发现,培养出油田勘探接替重大新亮点。

断层封闭性的影响因素很多,要准确判别断层对成藏控制作用是一项十分复杂的工作,它既没有放之四海的标准,也没有一成不变的模式。因

此,多种因素综合分析,定性和定量兼顾,结合本地不断实践、深化机理认识,并建立适合本地的数据集和封堵模式,是提高断层封闭性评价水平和复杂断块油藏勘探成功率和开发效果的关键。

参考文献:

- 1 钱基. 苏北盆地油气田形成与分布[J]. 石油学报, 2001, 22(3):12~16
- 2 毛凤鸣. 苏北盆地复杂小断块成藏特征及地震识别技术[J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(6):827~839
- 3 刘玉瑞, 刘启东, 杨小兰等. 苏北盆地走滑断层特征与油气聚集关系[J]. 石油与天然气地质, 2004, 25(3):279~283
- 4 王建国. 烃类垂向微渗漏近地表显示与运移通道的关系[J]. 石油实验地质, 2008, 30(3):302~306
- 5 肖秋生. 岩样核磁共振分析方法及其在油田勘探中的应用[J]. 石油实验地质, 2009, 31(1):97~99
- 6 俞凯. 苏北盆地溱潼凹陷草舍油田 CO₂ 混相驱技术研究[J]. 石油实验地质, 2008, 30(2):212~216
- 7 侯建国, 任丽华, 董春梅等. 有机包裹体技术在油气运移与聚集中的应用研究[J]. 石油实验地质, 2005, 27(4):409~41
- 8 马立祥. 断层封闭性在油气系统边界划分中的应用[J]. 石油实验地质, 2001, 23(1):78~82

(编辑 黄娟)

(上接第 530 页)

间,大于普光气井。因此,推测建南气田天然气藏形成早于普光气田。

4 结论

1)自制天然气中稀有气体纯化富集装置,并与四极杆质谱计联机使用,建立了天然气中⁴He 丰度的分析方法。结果表明该方法具有较好的准确性和重复性。在以上工作的基础上,通过实验室间样品分析比对,进一步证实了该套方法的适用性。

2)应用该方法分析了普光和建南气田部分天然气样品,结果表明,天然气中放射性成因的⁴He 丰度对天然气源岩时代和气藏形成年代研究具有

一定的指示意义。

参考文献:

- 1 刘文汇,陈孟晋,关平等. 天然气成藏过程的三元地球化学示踪体系[J]. 中国科学(D辑), 2007, 37(7):908~915
- 2 孔令昌. NG-1 型全金属稀有气体纯化和质谱分析系统[J]. 质谱学报, 1992, 13(1):50~56
- 3 孙明良. 影响烃类天然气中稀有气体同位素准确测量的干扰因素与消除途径[J]. 质谱学报, 2001, 22(2):46~52
- 4 徐永昌,沈平,刘文汇等. 天然气中稀有气体地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1998
- 5 刘光祥,陶静源. 川东北及川东区天然气成因类型探讨[J]. 石油实验地质, 2002, 4(6):512~516

(编辑 韩或)