

文章编号: 1001-6112(2011)03-0310-04

自制前处理装置 与四极质谱仪联用分析稀有气体组分

陶成^{1,2}, 孙明良¹, 王晓锋¹, 周宇²

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所 气体地球化学重点实验室, 兰州 730000;

2. 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: 自制稀有气体前处理装置与四极质谱仪联用, 以空气中稀有气体含量为标准, 分析样品气体中稀有气体的百分含量。该方法灵敏度高, He、Ar 分析具有较好的精确度。将之用于天然气和沉积岩群体包裹体中稀有气体组分分析, 分析结果能够满足地质研究的要求。

关键词: 四极质谱仪; 稀有气体; 天然气

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Rare gas component measurement with self-designed pretreatment unit and Quadrupole Mass Spectrometer

Tao Cheng^{1,2}, Sun Mingliang¹, Wang Xiaofeng¹, Zhou Yu²

(1. Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China; 2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: According to the rare gas component in air, the content of rare gas in sample gas is measured with self-designed pretreatment unit and Quadrupole Mass Spectrometer (QMS). The method is highly sensitive and is accurate in He and Ar analyses. It is applied in rare gas component analyses of natural gas and grouped inclusions in sedimentary rocks. The results satisfy the needs of geology research.

Key words: Quadrupole Mass Spectrometer; rare gas; natural gas

使用四极质谱仪测定稀有气体各组分含量是近年来国外较普遍使用的方法之一^[1], 国内未见报道。中国石化无锡石油地质研究所 2008 年自制样品前处理装置与四极质谱仪连接, 用于天然气及沉积岩群体包裹体中稀有气体各组分含量分析; 该方法具有较高灵敏度, 样品分析结果能够反映稀有气体全貌。

1 分析样品的地质背景

徐永昌^[2]发现 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值的分布与地质构造和盆地的构造活动性密切相关, 并据此, 将我国主要含油气盆地进行了划分, 东部构造活动性强, 中部地区构造性质稳定, 西部地区为次稳定区域。本次实验的 10 个天然气以及露头、井下不同岩性的沉积岩样品来自不同构造背景下, 采集地分别为东部的松辽盆地、中部的四川盆地、西部的塔里木和

吐哈盆地。

2 实验部分

2.1 分析方法原理

分析方法理论依据是峰高比法, 以兰州兰山的干燥空气为标准, 检测其一定进样量时的 ^4He , ^{21}Ne , ^{40}Ar , ^{84}Kr , ^{132}Xe 离子流峰强值, 除以进样量时的样压, 即求得该装置测定的 5 种代表性同位素的灵敏度。在此基础上分析天然气中稀有气体, 分析过程与空气标准样的分析过程相一致。根据相应组分的信号强度与空气标准样的比值, 结合进样量的多少, 计算得到天然气中 ^4He , ^{21}Ne , ^{40}Ar , ^{84}Kr , ^{132}Xe 的含量, 在该计算过程中, 使用了空气中稀有气体各组分和其各同位素组成的世界公认值。例如空气中氦的体积分数值为 5.24×10^{-6} , 同位素比值取 $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.40 \times 10^{-6}$ 。

收稿日期: 2010-05-10; 修订日期: 2011-04-08。

作者简介: 陶成(1978-), 男, 在读博士, 工程师, 从事同位素地球化学研究。E-mail: tc60@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(40673018, 40739902) 资助。

2.2 仪器试剂及工作条件

QMG422 四极质谱仪: 德国 Balzers 生产; SEM 1700; 电离方式 EI, 灯丝电流 2 mA; 测量速度 50 ms/amu.

自制前处理装置主要包括: 低温冷阱; 真空部件(机械泵、分子泵、离子泵); 活性气体去除部件(锆铝吸气泵、锆铝炉、钛炉); 阀门管路等。其同时配套球磨机和自制的真空球磨脱气罐, 用于沉积岩中束缚气体的真空破碎提取工作, 该种气体我们称之为沉积岩群体包裹体。该脱气罐采用无氧铜密封、罐体通过 SS-4H (swagelok) 密封阀与前处理装置连接。球磨脱气罐动态真空达到 1×10^{-4} Pa, 球磨破碎时本底空白小于 0.1 Pa, 对样品分析的影响可以忽略。

由于稀有气体含量很低, 个别组分的体积分数都在 10^{-8} 数量级, 因此在无法满足四级质谱仪检出限的情况下, 就必须进行富集。借鉴日本东京大学稀有气体组分冷冻富集、释放分离的实验研究, 我们在质谱仪前加装制冷压缩机, 其冷头自制的活性炭吸附阱提供 15 K 的低温环境, 如此可以使 He, Ne, Ar, Kr, Xe 全部富集于此, 然后逐渐升温, 使 He, Ne, Ar, Kr, Xe 逐个释放出来。利用该装置, 使用上海 BOC 公司提供的稀有气体混合气体进行稀有气体的低温富集、分离实验。

根据上面的实验结果(图 1), 我们可以在 40, 120, 220, 280, 350 K 分别释放稀有气体各组分进行分析。

2.3 样品处理和分析

天然气样品钢瓶通过减压器直接与进样口连接, 管路抽至真空 0.01 Pa 后, 直接送样进行分析^[3]。沉积岩样品进行如下处理: 1) 样品用稀盐酸浸泡处理, 随后用蒸馏水、氯仿依次清洗, 干燥后破碎筛选取 20~60 目的颗粒; 2) 依据样品岩性差异分别称取 2~10 g 置于真空球磨脱气罐中; 3) 接入真

空系统中, 抽至真空小于 0.01 Pa; 4) 采用 PM100 球磨机研磨脱气, 沉积岩包裹体中气体被提取出来; 5) 接入稀有气体纯化富集系统进行分析。

3 结果讨论

3.1 空气标准分析

空气标准样的测定是保证分析质量的关键。四极质谱仪工作最大允许压力 1.0×10^{-3} Pa, 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, 计算获得进样量需小于 800 Pa。通过薄膜压力计, 送 373 Pa 的标准空气样品进入前级真空, 开启隔离阀将样品气体平衡转移到高真空样品纯化段。关闭隔离阀, 锆铝炉在 350 °C 进化吸附活性气体(N₂, O₂ 等) 5 min, 稀有气体然后通过分段平衡转移法送入四极质谱仪测定。

4 d 内共测定兰州兰山空气标准 6 次, 结果列入表 1 中。由表 1 可知, ⁴⁰Ar 浓度分析的相对标准偏差为 2.46%, ⁴He 测定的浓度相对标准偏差为 3.8%, 具有良好的重现性。进样量虽然不同, 而分析结果却相对一致, 说明具有一定的线性范围, 极大地方便了分析工作。空气中 He, Ar 体积分数的国际公认值分别为 5.24×10^{-6} , 9.30×10^{-3} , 可见无论空气中浓度最高的稀有气体 Ar(接近 1%), 还是 10^{-6} 量级的 ⁴He, 测定结果均与国际公认值相吻合。

3.2 样品分析结果

沉积岩群体包裹体和天然气样品中稀有气体分析与空气标准操作流程保持一致, 分析结果见表 2, 3。其中由于空气中 ²¹Ne, ⁸⁴Kr, ¹³²Xe 含量非常低, 使用该装置测定其离子流灵敏度不稳定, 因此 ²¹Ne, ⁸⁴Kr, ¹³²Xe 所测数据仅作参考。但由于样品分析为同一流程, ²¹Ne, ⁸⁴Kr, ¹³²Xe 的分析结果应具有横向可比性。

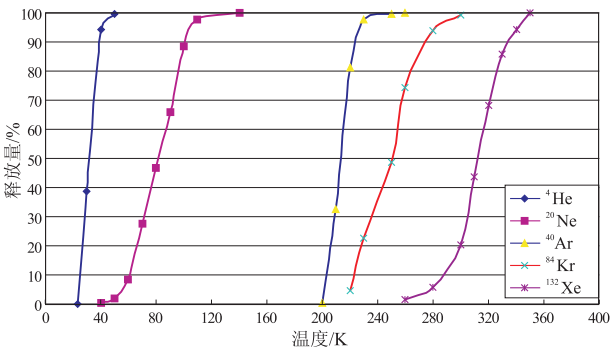


图 1 稀有气体低温富集分离实验结果

Fig. 1 Test results of rare gas desorption under low temperature

表 1 兰州兰山空气标样分析结果

Table 1 Analyses of standard air samples from Lanshan, Lanzhou

样品号	$\varphi(^4\text{He})$	$\varphi(^{40}\text{Ar})$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	进样量/Pa
AIR1	5.25×10^{-6}	9.32×10^{-3}	293	356
AIR2	5.21×10^{-6}	9.20×10^{-3}	293	416
AIR3	5.61×10^{-6}	8.88×10^{-3}	290	184
AIR4	5.23×10^{-6}	8.97×10^{-3}	291	296
AIR5	5.33×10^{-6}	8.78×10^{-3}	290	148
AIR6	4.99×10^{-6}	9.27×10^{-3}	294	623
平均值	5.27×10^{-6}	9.07×10^{-3}	292	
相对标准偏差/%	3.83	2.46	0.59	

表 2 天然气中稀有气体浓度测定结果
Table 2 Content of rare gas in natural gas

井号	区域	$\varphi(^4\text{He})$	$\varphi(^{21}\text{Ne})$	$\varphi(^{40}\text{Ar})$	$\varphi(^{84}\text{Kr})$	$\varphi(^{132}\text{Xe})$
普光 7 井侧 1 井	四川盆地	7.27×10^{-5}	2.20×10^{-9}	1.83×10^{-5}	1.91×10^{-9}	2.70×10^{-10}
大湾 2 井	四川盆地	2.05×10^{-4}	3.37×10^{-9}	4.08×10^{-5}	2.81×10^{-9}	3.00×10^{-10}
阿克 1 井	塔里木盆地	2.03×10^{-3}	1.57×10^{-8}	5.97×10^{-4}	1.66×10^{-8}	1.09×10^{-9}
迪那 2 井	吐哈盆地	2.57×10^{-4}	2.20×10^{-9}	8.51×10^{-5}	4.77×10^{-9}	9.74×10^{-11}
温 8 井-35	吐哈盆地	1.84×10^{-4}	4.90×10^{-9}	2.98×10^{-5}	4.56×10^{-8}	5.40×10^{-10}
丘东 7 井	吐哈盆地	2.89×10^{-4}	4.59×10^{-9}	2.87×10^{-5}	6.98×10^{-9}	3.28×10^{-10}
克拉 205 井	塔里木盆地	6.51×10^{-5}	3.15×10^{-9}	2.52×10^{-5}	6.06×10^{-9}	1.11×10^{-9}
芳深 1 井	松辽盆地	6.82×10^{-4}	4.88×10^{-9}	1.84×10^{-4}	5.68×10^{-9}	5.34×10^{-10}
万 2 井	松辽盆地	8.80×10^{-5}	1.68×10^{-9}	3.48×10^{-5}	1.72×10^{-9}	3.77×10^{-10}

表 3 沉积岩群体包裹体中稀有气体分析
Table 3 Content of rare gas in grouped inclusions in sedimentary rocks

样品	来源	岩性	$\varphi(^4\text{He})$	$\varphi(^{21}\text{Ne})$	$\varphi(^{40}\text{Ar})$	$\varphi(^{84}\text{Kr})$	$\varphi(^{132}\text{Xe})$
NJ-06-10	四川露头	灰岩	1.69×10^{-5}	1.43×10^{-8}	1.60×10^{-4}	3.50×10^{-8}	8.46×10^{-10}
CK-06-11	四川露头	灰岩	2.58×10^{-5}	—	6.22×10^{-4}	1.25×10^{-7}	3.49×10^{-9}
KL-23	塔中 12 井	灰岩	2.23×10^{-4}	1.10×10^{-8}	5.73×10^{-4}	3.15×10^{-8}	1.28×10^{-9}
牛 101	吐哈	砂岩	9.16×10^{-6}	—	1.30×10^{-4}	2.43×10^{-8}	7.91×10^{-10}
TM33	塔里木露头	砂岩	5.64×10^{-7}	—	1.35×10^{-4}	9.68×10^{-9}	2.95×10^{-10}
邱东 30	吐哈	细砂岩	2.41×10^{-5}	—	1.66×10^{-3}	2.55×10^{-7}	7.89×10^{-9}
塔参 1	塔里木	灰色云岩	6.90×10^{-6}	—	1.44×10^{-4}	1.20×10^{-8}	5.38×10^{-10}
T16-2	太 16 井(黄骅)	砂岩	3.49×10^{-7}	1.18×10^{-9}	9.16×10^{-5}	7.72×10^{-9}	3.66×10^{-10}
S10-2	沈 10 井(黄骅)	砂岩	1.43×10^{-6}	—	2.84×10^{-4}	7.21×10^{-8}	1.70×10^{-9}
T12-2	太 12 井(黄骅)	灰岩	9.86×10^{-5}	2.29×10^{-8}	1.18×10^{-3}	3.17×10^{-7}	1.06×10^{-8}

天然气中氦的浓度有时高达 0.1% 以上,具有工业价值。氦、氩、氪、氙的浓度变化范围大且低于大气中的浓度,远远高于大气丰度的氦则表明天然气中大气来源的稀有气体可忽略不计^[4]。由表 2 可以看出中部稳定地区天然气中稀有气体含量相对较低,但无论是构造活动区还是稳定区,稀有气体丰度的分配模式都是一致的,因此可以认为天然气藏中稀有气体的这种分布模式主要受其物理性质的差异影响造成的。相对而言,仅凭稀有气体丰度指标很难用于幔源成分混入的判别。

将天然气中稀有气体丰度、沉积岩群体包裹体中稀有气体含量和空气进行对比(图 2)。图 2 中显示沉积岩包裹体中稀有气体各组分含量,基本处于天然气藏和空气二者特征值之间,虽然沉积岩包裹体的物质组成和稀有气体含量决定于当时地质体形成的流体环境,但是沉积岩中包裹体中⁴⁰Ar 的浓度大于⁴He,天然气中 He 的浓度高于 Ar,近一个数量级。2 种赋存状态的差异,主要是由于地壳各种含 U, Th 放射性金属元素的矿物,随时间衰变产生⁴He,其化学性质稳定,扩散性和渗透性强,通过核反冲扩散作用以及压裂损失等途径将脱

离宿主矿物束缚,完全进入气相所致。同时幔源 He 通过深大断裂、断层裂隙进入天然气藏更增加了 He 的含量。而 Ar 分子直径大,扩散渗透性不强,因此造成了天然气藏中⁴He 的相对富集。可见天然气藏中相对富集轻稀有气体,亏损重稀有气体;而沉积岩包裹体形成的过程对重稀有气体的优先捕获,并能保存下来是其富集重稀有气体的主要原因。

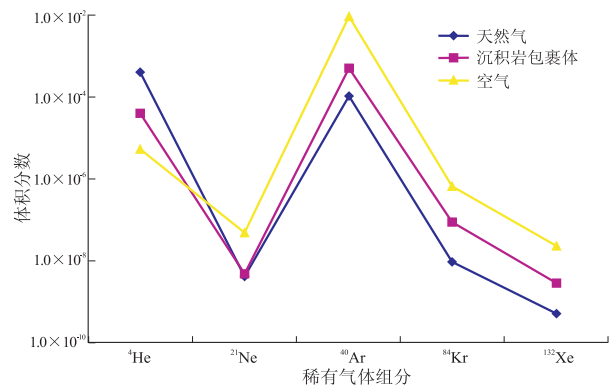


图 2 不同赋存状态稀有气体含量差异
Fig. 2 Differences of rare gas content under different existing conditions

4 结论

1)自制天然气中稀有气体纯化富集装置,与四极杆质谱仪联机使用,用于测定天然气和沉积岩石群体包裹体中稀有气体丰度。空气样品分析表明该方法具有较好的准确性和重复性。

2)应用该方法分析了典型含油气盆地中天然气和沉积岩群体包裹体中稀有气体组分,结果表明天然气中 He 的丰度与地质构造活动有一定关系,但稀有气体的分布模式主要受其物理性质差异的影响,仅凭稀有气体丰度指标很难用于幔源成分混入的判识。

(上接第 306 页)

由于研究刚起步,诸多认识尚待深化。相信随着研究工作的不断深入,必将能对老区勘探提供更多的有益参考。

参考文献:

[1] 王秉海,钱凯. 胜利油区地质研究与勘探实践[M]. 东营:石油大学出版社,1992:309-315.

[2] 李丕龙,庞雄奇. 隐蔽油气藏形成机理与勘探实践[M]. 北京:石油工业出版社,2004:12-16.

[3] 郭元岭. 油气勘探工作运行质量评价方法初探[J]. 中国石油勘探,2007,12(3):69-71.

[4] 郭元岭,宗国洪,赵乐强,等. 中国石油地质储量增长规律分析[J]. 中国石油勘探,2001,6(2):16-19.

[5] 李志明,余晓露,徐二社,等. 渤海湾盆地东营凹陷有效烃源

(上接第 309 页)

[4] 许红,蔡峰,王玉净,等. 西沙中新世生物礁演化与藻类的造礁作用[J]. 科学通报,1999,44(13):1435-1439.

[5] 邱燕,王英民. 南海第三纪生物礁分布与古构造和古环境[J]. 海洋地质和第四纪,2001,21(1):65-73.

[6] 陈平,陆永潮,许红. 南沙海域第三纪生物礁层序构成和演化[J]. 地质科学,2003,38(4):514-518.

[7] 龚再升. 生物礁是南海北部深水重要勘探领域[J]. 中国海上油气,2009,21(5):289-295.

[8] 魏喜,邓晋福,谢文彦,等. 南海盆地演化对生物礁的控制及礁油气藏潜力分析[J]. 地学前缘,2005,12(3):245-252.

[9] 刘春兰,冯正祥. 宝岛 23-1 构造生物礁地质评价[J]. 中国海上油气,2001,15(3):171-175.

[10] Sattler U, Zampetti V, Schlager W, et al. Late Leaching under deep burial conditions: a case study from the Miocene Zhujiang Carbonate Reservoir, South China Sea[J]. Marine and Petroleum Geology, 2004,21(8):977-992.

[11] Erlich R N, Barrett S F, Guo Baiju. Seismic and geological

参考文献:

[1] Joseph R G, Stephen E K. Factors affecting gas analysis of inclusion fluid by quadrupole mass spectrometry [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(19): 3977-3986.

[2] 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.

[3] 陶成,孙明良,刘文汇,等. 天然气中⁴He 丰度分析及应用[J]. 石油实验地质,2009,31(5):528-531.

[4] 徐胜. 中国天然气中稀有气体丰度和同位素组成[J]. 矿物岩石地球化学通报,1997,16(2):71-74.

(编辑 黄娟)

岩矿物组成特征及其意义[J]. 石油实验地质,2010,32(3): 270-275.

[6] 胡晓庆,金强,王秀红,等. 济阳拗陷民丰地区天然气成因[J]. 石油与天然气地质,2009,30(1):85-89.

[7] 李文涛. 民丰洼陷深层天然气地球化学成因[J]. 油气地质与采收率,2009,16(2):36-38.

[8] 朱桂林. 渤海湾盆地东营凹陷第三纪同沉积构造控砂控油作用[J]. 石油实验地质,2007,29(6):545-549.

[9] 程慧,常迎梅,经雅丽. 渤海湾盆地东营凹陷地层油气藏成藏阶段分析[J]. 石油实验地质,2009,31(2):54-57.

[10] 孙耀华,王华,陆永潮,等. 泌阳凹陷复杂圈闭地震地质综合研究方法[J]. 石油与天然气地质,2009,30(3):370-378.

[11] 张宇. 渤海湾盆地东营凹陷古近系岩性圈闭分布规律[J]. 石油实验地质,2009,31(6):583-587.

(编辑 叶德燎)

characteristics of drowning events on carbonate platforms[J]. AAPG Bulletin,1990,74:1523-1537.

[12] 吴时国,袁圣强,董冬冬,等. 南海北部深水区内中新世生物礁发育特征[J]. 海洋与湖沼,2009,40(2):117-121.

[13] 郝芳,李思田,龚再升,等. 莺歌海盆地底辟发育机制与流体幕式充注[J]. 中国科学 D 辑,2001,31(6):471-476.

[14] 何家雄,夏斌,刘宝明,等. 莺歌海盆地泥底辟热流体上侵活动与天然气及 CO₂ 运聚规律剖析[J]. 石油实验地质,2004,26(4):349-358.

[15] 王家豪,庞雄,王存武,等. 珠江口盆地白云凹陷中央底辟带的发现及识别[J]. 地球科学——中国地质大学学报,2006,31(2):209-213.

[16] 孙昶旭,崔永刚,罗文生,等. 东营凹陷东营三角洲与中央隆起带盐-泥构造形成的关系及其对隐蔽油气藏勘探的意义[J]. 石油地球物理勘探,2006,41(4):462-467.

(编辑 徐文明)