

天然气中稀有气体浓度 与同位素比值联测技术及应用

陶 成^{1,2}, 刘文汇², 杨华敏¹, 罗厚勇¹, 王 杰¹, 王 萍¹

(1. 中石化无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214162;

2. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 研制了天然气中稀有气体纯化富集的前处理装置, 并与稀有气体同位素质谱仪联用, 构建了气体样品中 He、Ne、Ar、Kr、Xe 浓度和同位素比值联测的分析系统, 通过 1 次进样可得到 5 种稀有气体组分浓度和同位素比值的共计 23 个数据。稀有气体纯化效果可达 99.9%, 质谱分析 He、Ne、Ar、Kr 浓度的相对标准偏差小于 10%, 同位素比值分析的标准偏差普遍小于 5%。将该方法用于分析塔里木盆地天然气样品, 得到了丰富的地质地球化学信息, 通过稀有气体分布特征进一步明确了塔河和雅克拉气田区域构造活动的差异, 以及二者气源岩特性的不同。

关键词: 天然气; 同位素; 浓度; 稀有气体

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2018)02-0201-08

doi: 10.7538/zpxb.2017.0039

Analysis of Concentration and Isotope Ratio of Noble Gases in Natural Gas

TAO Cheng^{1,2}, LIU Wen-hui², YANG Hua-min¹, LUO Hou-yong¹,
WANG Jie¹, WANG Ping¹

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi 214162;

2. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Beijing 100083)

Abstract: Natural gas contains a large amount of hydrocarbon gases but only trace amount of noble gases. To measure concentrations of noble gases in natural gas, the active gas components (CH₄, C₂⁺, CO₂, etc.) have to be previously removed. The device of noble gas analytical system was designed for the purification and enrichment of noble gases in natural gas, and their element and isotope ratio were analyzed by quadrupole mass spectrometry and isotopic mass spectrometry, respectively. Dynamic vacuum of this system was better than 1.0×10^{-6} Pa. The natural gas was firstly introduced to the analytical system and then exposed to a Zr-Al purifying furnace (held at 350 °C) for

收稿日期: 2017-03-03; 修回日期: 2017-06-13

基金项目: 国家自然科学基金重点基金(U1663202); 国家科技重大专项(No. 2016ZX05060) 资助

作者简介: 陶 成(1978—), 男(汉族), 河南汝南人, 高级工程师, 从事地球化学研究。E-mail: tc60@163.com

网络出版时间: 2018-02-11; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180210.1313.004.html>

20 min, during which the hydrocarbons, CO₂ and other active gases could be absorbed, aliquot of purified noble gases were transferred to the gas getters for the second purification (10 min), then ⁴He, ²²Ne, ⁴⁰Ar, ⁸⁴Kr, ¹³²Xe were measured by QMS. At last, separation of He+Ne, Ar and Kr+Xe were basically successful by temperature modulated cold finger, and then noble gases isotopic compositions could be measured. Because the noble gases concentration and isotopic ratio in air were well determined, the air could be employed as a standard sample to determine. The degree of purifying noble gases can reach to 99.9%. The relative standard deviation of He, Ne, Ar, Kr content measured by QMS is less than 10%, isotope ratio has a better accuracy generally less than 5%. Although noble gases are ubiquitous in natural gas, they are more accurate and sensitive than stable carbon isotopes for tracing hydrocarbon formation and evolution because of the chemical inertness and time-accumulating effect. However, isotope compositions of noble gases have only been previously used to study tectonic movements, the age of source rock, and terrestrial heat flow, concentration of noble gases, which is good at determining the geochronology of hydrocarbon accumulation, has not yet been published to our knowledge due to the restriction of analysis method. This analytical technique established for noble gases in natural gas could provide abundant geological and geochemical informations containing 23 data about concentration and isotope composition of He, Ne, Ar, Kr, Xe, which will be a powerful tool for studying the geochemistry of natural gas. Natural gas samples from six wells (T813-1H, T814-1H, T820(K), TP37, TP313H and YK17) of Tahe oil field and YAKELA gas field in Tarim Basin were collected and stored in stainless-steel cylinders. These samples were selected to measure concentration and isotope ratio of noble gases, and the results further clarified the regional tectonic activity differences between Tahe oil field and YAKELA gas field, and the differences on source rock characteristics.

Key words: natural gas; isotope; concentration; noble gases

天然气中普遍含有稀有气体成分(He、Ne、Ar、Kr、Xe), 它们的含量很低, 化学惰性使其几乎不受地质作用过程中复杂化学反应的影响, 而更多受控于放射性衰变等物理过程, 这导致年代累积和过程示踪效应突出, 可应用于天然气成因和成藏示踪^[1-3]、成藏年代学^[3-4]、区域构造活性指示以及 CO₂ 地质封存^[5-6]等研究。但长期以来, 国内实验室仅分析 He、Ar 同位素比值, 分析目标单一^[7], 有关 Ne、Kr、Xe 同位素比值的报道较少。国外采用超低温技术分离 He、Ne、Ar、Kr、Xe, 并测定其同位素比值^[8], 这进一步拓展了技术发展的思路。孙明良等^[9-10]建立了高真空低本底的天然气进样系统, 减少了空气对天然气样品的污染, 并应用液氮调温冷阱实现了 Ar 与 Kr+Xe 的粗分离和 Kr 与 Xe 同位素组成的

测定, 同时指出稀有气体同位素分析所面临的辅助设备不足等问题。

近年来, 多接收稀有气体同位素质谱仪的出现促进了稀有气体分析技术的发展。鉴于此, 本研究拟通过加装四极杆质谱计研制新一代天然气中稀有气体纯化富集的前处理装置, 并与多接收同位素质谱仪联用, 建立天然气中稀有气体浓度及同位素比值联测技术, 希望实现 1 次进样便可获得 He、Ne、Ar、Kr、Xe 的浓度值和同位素组成。

1 实验部分

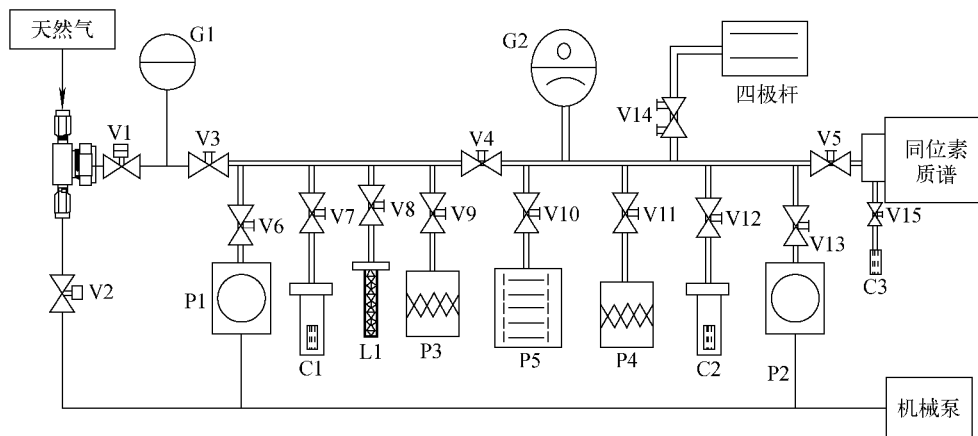
1.1 仪器与装置

Noblesse 稀有气体同位素质谱仪: NIER 离子源, 自动变焦离子透镜离子光学系统, 检测器由 1 个法拉第杯和 3 个电子倍增器-离子计

数器组成,北京 NU 仪器公司产品;QMG422 四极杆质谱仪;德国 Pfeiffer 公司产品。

目前,稀有气体同位素质谱仪的样品前处理系统多针对固体样品,对烃类等活性气体的净化能力有限,不能满足富烃天然气样品的分析要求。基于此,本研究针对天然气中稀有气体的分析,设计了稀有气体纯化富集的前处理装置,并与四极杆质谱、同位素质谱联用,示于图 1。通过分子泵-离子泵-吸气泵的优化组合使系统动态真空达到 10^{-8} Pa;锆基净化炉和吸气泵配合使用能够有效去除油气中的烃类、

CO_2 等活性气体组分,实现天然气中微、痕量稀有气体的高度纯化。工作流程如下:1) 通过微调阀 V1 和薄膜真空计控制进样量,打开阀门 V3,气体样品转移至高真空净化段;2) 依次开启锆基净化炉 L1 和吸气泵 P3,除去气体样品中烃类、 N_2 、 CO_2 等活性气体组分,稀有气体纯化富集于净化段中;3) 开启 V4 和吸气泵阀 V11,对待测稀有气体组分进行再次纯化,然后经双阀 V14 取样,送入四极杆质谱仪检测;4) 使用低温活性炭冷阱对稀有气体 He、Ne、Ar、Kr、Xe 组分进行粗分离,逐次分析同位素比值。



注:V1. 微调进样阀;V2. DN16 高真空角阀;V3~V13, V15. DN16 全金属超高真空角阀;V14. 全金属超高真空双阀;
G1. CDG 薄膜真空计;G2. 复合高真空计;C1~C3. 活性炭冷阱;P1~P2. 分子泵;
P3~P4. 吸气泵;P5. 离子泵;L1. 锆基净化炉

图 1 天然气中稀有气体质谱分析系统

Fig. 1 Mass spectrometry analysis system of noble gases in natural gas

1.2 稀有气体的纯化富集

天然气中主要含有大量的烃类、 H_2S 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 等活性气体,而稀有气体的体积分数一般小于 10^{-3} 数量级,其中 Kr、Xe 同位素含量更低,体积分数仅为 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ 。所以,对样品中稀有气体的净化、富集程度要求较高。

本研究所设计的前处理装置通过三级净化去除活性气体:1) 锆基净化炉 L1(填充锆铝合金粒,去气温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$,工作温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$)净化 $20\text{ min}^{[7]}$;2) 吸气泵 P3 二次净化 10 min ;3) 开启阀门 V4,样品气体扩散至 V4~V5 段,再次使用吸气泵 P4 纯化稀有气体。天然气中稀有气体纯化后的离子流图示于图 2。可见,样品中活性气体组分基本被去除,扣除系统本底,稀有气体的纯化效率达 99.9% ,实现了较

理想的纯化富集效果。

1.3 四极杆质谱检测稀有气体含量

以空气为对照品,天然气分析过程与空气保持一致,其稀有气体含量可依据峰高比计算得到。空气样品进样压力与 ^4He 、 ^{22}Ne 、 ^{40}Ar 、 ^{84}Kr 、 ^{132}Xe 质谱信号响应的关系示于图 3。可以看出,进样量与信号响应具有良好的线性关系,相关系数 R^2 普遍优于 0.99;直线的斜率可视为稀有气体 ^4He 、 ^{22}Ne 、 ^{40}Ar 、 ^{84}Kr 、 ^{132}Xe 的灵敏度 S_i 。若天然气进样压力为 $P(\text{Pa})$,稀有气体经纯化处理后,测定的离子流峰强值为 A_i , F_i 为空气 ^4He 、 ^{22}Ne 、 ^{40}Ar 、 ^{84}Kr 、 ^{132}Xe 的浓度(公认值),则天然气中稀有气体的浓度为:

$$C_i = A_i \times F_i / (S_i \times P) \quad (1)$$

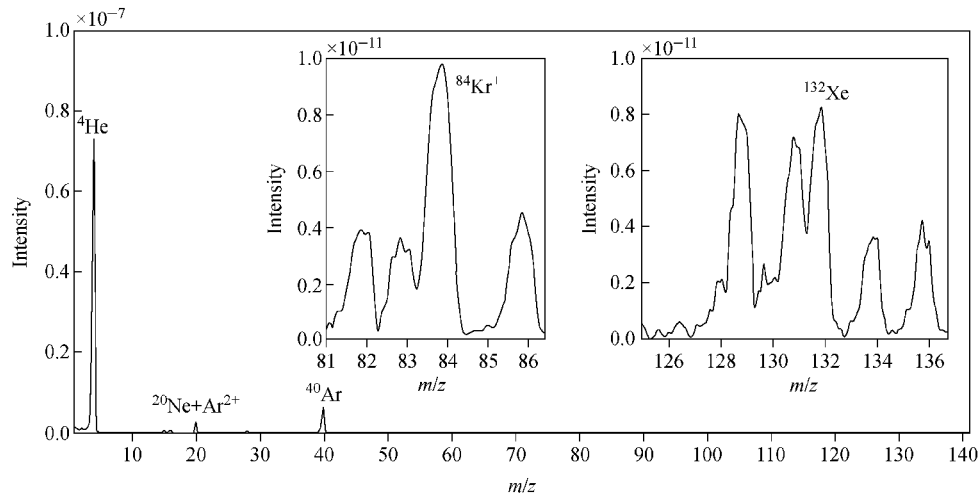
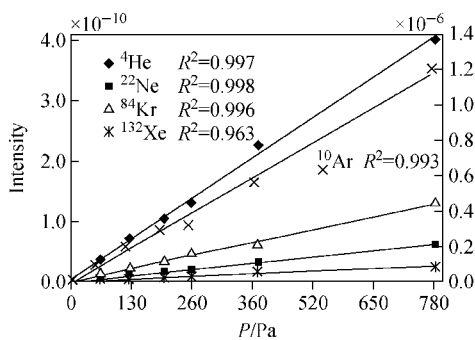


图2 天然气中稀有气体纯化后的离子流图

Fig. 2 Ion current of purified natural gas sample

图3 空气样品进样压力与 ^4He 、 ^{22}Ne 、 ^{40}Ar 、 ^{84}Kr 、 ^{132}Xe 质谱信号响应的关系曲线Fig. 3 Relation curves of the signal of ^4He , ^{22}Ne , ^{40}Ar , ^{84}Kr , ^{132}Xe vs sampling amount

1.4 稀有气体各组分同位素组成测定

天然气去除活性气体后,获得稀有气体混合气体,在真空条件下分离 He、Ne、Ar、Kr、Xe 非常困难,即使采用 15 K 超低温活性炭吸附稀有气体各组分,阶段加热释放分离 He、Ne、Ar、Kr、Xe,也无法实现它们的完全分离^[8],且设备成本较高。本研究借鉴孙明良^[9]的液氮可调温冷阱粗分离稀有气体组分的方法,使用液氮和冰水混合物 2 种介质,粗分离出 He+Ne、Ar 与 Kr+Xe 三部分,进行同位素比值分析。由于质量歧视效应、检测器线性以及背景噪声的影响,稀有气体同位素质谱的进样量必须控制在一定范围内。根据四极杆质谱所得的组分浓度信息,采用 V1~V5 段管路内阀门组合和分子泵的操作控制,通过“分段静态平衡移样

法”进行增加或减少进样量操作^[10],以满足同位素质谱的分析要求。

1.4.1 He、Ne 同位素分析 虽然天然气中稀有气体 He 的浓度往往是最高的,但是 ^3He 的同位素丰度很低,甚至达到 10^{-9} 量级(V/V);在 He 与 Ne 的体积比大于 1 000 的 He+Ne 混合状态下,Ne 的进样量很低,加上 H_2^{18}O 、 Ar^{2+} 、 CO_2^{2+} 等干扰离子的影响,对 He、Ne 同位素比值分析时的进样量控制要求更高。在法拉第杯 ^4He 信号响应小于 50 V 的情况下,尽可能增加进样量则更有利于 He、Ne 同位素比值分析。将活性炭冷阱 C1 置于液氮中,开启冷阱阀 V7 冷冻 15 min,使混合组分中的 Ar、Kr、Xe 冷冻于冷阱中,而组分 He、Ne 留于管路中。将 He、Ne 通过进样阀 V5 送入同位素质谱仪中,首先分析 He 同位素比值,然后将离子源活性炭阱 C3 置于液氮中冷冻,进一步去除 CO_2^{2+} 、 Ar^{2+} ^[11],调用 Ne 的检测参数,分析 Ne 同位素比值。测试完毕后,将离子源活性炭阱于 350 °C 保持 20 min,抽走主机及管路内残余气体。

1.4.2 Ar、Kr、Xe 同位素分析 将活性炭阱 C2 置于冰水混合物中,加热 C1 至 110 °C 释放 Ar、Kr、Xe,使用吸气泵 P4 净化 5 min 后,打开 C2 冷阱阀 V12,冷冻 10 min 吸附 Kr+Xe,而 Ar 留于管路中,将 Ar 组分送入同位素质谱仪进行分析;检测完毕后,抽走残余气体。将活性炭阱 C2 加热至 90 °C,开启阀门 V12 释放待测

组分 Kr+Xe,使用吸气泵净化 5 min 后,将 Kr +Xe 组分送入同位素质谱仪中。由于 Kr 与 Xe 含量很低,未达到法拉第杯检出限,故所有同位素的测量均使用电子倍增器。Kr 含量高于 Xe,因此先测 Xe 同位素。

检测过程中将对照品(空气)与天然气交叉分析,保持分析流程的一致性,以空气的检测结果校正天然气稀有气体各组分同位素比值测量结果,尽可能消除质量歧视效应的影响^[7]。校正结果 $R_{\text{样}}$ 可用式(2)计算:

$$R_{\text{样}} = R_{\text{测}} \times R_{\text{air}} / R_{\text{air测}} \quad (2)$$

式中, $R_{\text{测}}$ 为样品的仪器测量值; $R_{\text{air测}}$ 为空气的仪器测量值; R_{air} 为空气中稀有气体各组分的推荐值。

2 结果与讨论

2.1 四极杆质谱检测稀有气体含量

采集无锡惠山顶的空气样品,在不同进样量下(200~500 Pa)分别对其进行稀有气体浓度和同位素比值联测分析,所得浓度和同位素比值列于表 1 和表 2。所测结果均与公认值^[14]相近。四极杆质谱所得稀有气体浓度数据的稳定性较同位素比值数据差,但⁴He、²²Ne、⁴⁰Ar、⁸⁴Kr 的相对标准偏差均小于 10%,能够满足地质学研究的要求。¹³²Xe 相对标准偏差超过 15%,依据本底空白的标准偏差,计算 Xe 检出限为 1.2×10^{-9} (V/V),空气中 ¹³²Xe 浓度 (V/V) 为 2.3×10^{-8} ,接近检出限,造成结果重现性较差。

表 1 空气中稀有气体浓度分析结果

Table 1 Concentration of noble gases measurement in air standard

项目 Item	浓度 Concentration				
	⁴ He	²² Ne	⁴⁰ Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe
均值(n=6)	5.3×10^{-6}	1.7×10^{-6}	9.6×10^{-3}	6.4×10^{-7}	2.4×10^{-8}
公认值	5.2×10^{-6}	1.7×10^{-6}	9.3×10^{-3}	6.5×10^{-7}	2.3×10^{-8}
RSD/%	4.3	6.0	9.3	5.9	16.1

表 2 空气中稀有气体同位素比值分析结果

Table 2 Isotope ratio of noble gases in air standard

比值 Ratio	均值 Average value (n=6)	公认值 Standard value	RSD/%	比值 Ratio	均值 Average value (n=6)	公认值 Standard value	RSD/%
³ He/ ⁴ He	1.39×10^{-6}	1.4	2.4	⁷⁸ Kr/ ⁸³ Kr	2.99×10^{-2}	3.02×10^{-2}	6.4
²¹ Ne/ ²² Ne	2.91×10^{-2}	2.9	2.4	¹²⁴ Xe/ ¹³⁰ Xe	2.12	2.18	10
²⁰ Ne/ ²² Ne	9.8	9.8	0.3	¹²⁶ Xe/ ¹³⁰ Xe	2.58	2.56	2
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	296	295	1.7	¹²⁸ Xe/ ¹³⁰ Xe	6.62	6.61	1.1
³⁸ Ar/ ³⁶ Ar	0.188	0.188	3.5	¹²⁹ Xe/ ¹³⁰ Xe	5.22	5.21	6.5
⁸⁶ Kr/ ⁸³ Kr	1.52	1.52	0.5	¹³¹ Xe/ ¹³⁰ Xe	6.55	6.5	6.2
⁸⁴ Kr/ ⁸³ Kr	4.96	4.97	0.7	¹³² Xe/ ¹³⁰ Xe	0.472	0.471	2.6
⁸² Kr/ ⁸³ Kr	0.997	1.004	2.2	¹³⁴ Xe/ ¹³⁰ Xe	2.17×10^{-2}	2.18×10^{-2}	4.2
⁸⁰ Kr/ ⁸³ Kr	0.196	0.197	4.1	¹³⁶ Xe/ ¹³⁰ Xe	2.37×10^{-2}	2.34×10^{-2}	4.2

分析表 2 数据,虽然 6 次检测进样量不同,但检测结果的相对标准偏差大部分小于 5%,表明线性关系良好。虽然分析过程中涉及低温吸附、高温解吸以及真空状态下的样品平衡转移等环节,但是并无明显的同位素分馏现象。现有的 3 个电子倍增器对于 Xe 的同位素分析还存在不足,Xe 含有 9 个同位素,即使优化电子倍增器的多接收组合,仍需要调用 4 组离子

聚焦参数进行多接收同位素测量。离子光学参数的差异以及分析周期增加所引起的质量歧视效应可能是造成个别 Xe 同位素比值数据重现性相对较差的原因。

2.2 样品对比

采集元坝气田 3 口井的天然气样品,与中国科学院兰州地质研究所 MM5400 稀有气体同位素分析机组进行 He、Ar 同位素的实验室间比

对,结果列于表3。元坝天然气中稀有气体 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值虽然都在 10^{-8} 量级,但2个实验室的数据非常吻合。需要指出的是,需控制 ^4He 信号响应在法拉第杯检测范围内($\leq 50\text{ V}$),低丰度同位素 ^3He 离子计数不小于 10 cps 。否则,背景噪声会造成 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值超过50%的误差。受空气中高浓度Ar的影响,Ar同位素比值的实验室间比对效果不理想,此次比对的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ / ^{36}Ar 双差小于8%,在行业认可范围内。这表

明,本研究建立的天然气中稀有气体浓度和同位素比值的联测方法具有较高的准确性。

2.3 实际样品分析

根据刘文汇等^[12]介绍的采样方法,采集了雅克拉气田、塔河及其外围托甫台天然气共6份样品,天然气中稀有气体浓度和同位素比值列于表4。天然气中He浓度在 $1\times 10^{-4}\sim 5\times 10^{-4}$ 范围内,远高于大气中浓度,而Ne、Ar、Kr、Xe浓度均低于大气中浓度。

表3 天然气稀有气体He、Ar检测结果的实验室间对比情况

Table 3 Inter-laboratory comparison of He and Ar isotopic ratio in natural gas

样品序号 No.	井深 Depth/m	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (无锡 Wuxi)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (兰州 Lanzhou)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (无锡 Wuxi)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (兰州 Lanzhou)
元坝3	4160	1.68×10^{-8}	1.66×10^{-8}	542	526
元陆7	3461	2.34×10^{-8}	2.50×10^{-8}	523	563
元陆5	4084	2.16×10^{-8}	2.16×10^{-8}	413	393

表4 实际天然气样品中He、Ne、Ar、Kr、Xe浓度和同位素比值

Table 4 Concentration and isotope ratio of He, Ne, Ar, Kr, Xe in some gas samples

项目 Item	塔河八区 Tahe section 8			塔河托甫台 Tahe tuptai		雅克拉 Yakela
	T813-1H	T814-1H	T820(K)	TP37	TP313H	YK17
井深/m	6804	6927	5025	4870	5705	5306
层位	奥陶系	奥陶系	石炭系	三叠系	奥陶系	白垩系
$^4\text{He}(\text{V/V})$	3.60×10^{-4}	3.23×10^{-4}	3.09×10^{-4}	4.80×10^{-4}	1.09×10^{-4}	5.91×10^{-4}
$^3\text{He}/^4\text{He}$	1.40×10^{-8}	1.32×10^{-8}	4.03×10^{-8}	4.77×10^{-8}	1.82×10^{-8}	1.70×10^{-7}
$^{22}\text{Ne}(\text{V/V})$	6.92×10^{-8}	3.10×10^{-8}	1.48×10^{-7}	2.42×10^{-7}	1.22×10^{-7}	1.70×10^{-7}
$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	4.43×10^{-2}	3.58×10^{-2}	3.37×10^{-2}	3.37×10^{-2}	2.96×10^{-2}	3.15×10^{-2}
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	9.59	9.30	9.700	9.80	9.49	9.84
$^{40}\text{Ar}(\text{V/V})$	3.86×10^{-5}	3.55×10^{-5}	7.69×10^{-5}	1.30×10^{-5}	1.11×10^{-5}	2.19×10^{-5}
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	661	646	493	499	363	$3.18\text{E}\times 10^3$
$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	2.07×10^{-1}	2.20×10^{-1}	1.89×10^{-1}	2.07×10^{-1}	2.05×10^{-1}	2.07×10^{-1}
$^{84}\text{Kr}(\text{V/V})$	6.67×10^{-9}	3.34×10^{-8}	2.20×10^{-8}	2.04×10^{-8}	1.26×10^{-8}	1.01×10^{-8}
$^{86}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}$	1.57	1.51	1.53	1.51	1.51	1.52
$^{84}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}$	5.24	4.95	5.18	5.01	4.96	4.95
$^{82}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}$	1.29	1.23	1.06	1.11	1.17	1.22
$^{80}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}$	2.88×10^{-1}	2.54×10^{-1}	2.36×10^{-1}	2.35×10^{-1}	2.3×10^{-1}	2.43×10^{-1}
$^{78}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}$	9.94×10^{-2}	3.24×10^{-2}	7.60×10^{-2}	4.00×10^{-2}	3.74×10^{-2}	4.00×10^{-2}
$^{132}\text{Xe}(\text{V/V})$	2.54×10^{-9}	8.86×10^{-9}	5.67×10^{-9}	1.69×10^{-9}	1.86×10^{-9}	1.24×10^{-9}
$^{124}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	3.20×10^{-2}	2.99×10^{-2}	3.26×10^{-2}	3.16×10^{-2}	2.83×10^{-2}	3.09×10^{-2}
$^{126}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	2.64×10^{-2}	2.45×10^{-2}	2.77×10^{-2}	2.67×10^{-2}	2.39×10^{-2}	2.82×10^{-2}
$^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	5.98×10^{-1}	5.83×10^{-1}	6.38×10^{-1}	6.11×10^{-1}	5.64×10^{-1}	5.34×10^{-1}
$^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	6.73	6.69	6.84	7.08	6.36	6.67
$^{131}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	7.86	7.26	8.00	7.86	6.62	7.15
$^{132}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	6.61	6.75	6.54	6.64	6.56	6.79
$^{134}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	2.47	2.59	2.56	2.51	2.56	2.23
$^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	3.26	2.99	3.38	3.26	2.78	3.08

塔河及其外围天然气样品的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值全部处于 10^{-8} 量级,为典型的壳源氦;雅克拉天然气中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值达到 1.7×10^{-7} ,该区域应存在构造断裂,使地幔挥发组分混入气藏。塔河 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值低于700,塔河外围托甫台明显小于主体区,显示外围圈闭条件较差,受地下水中Ar影响;雅克拉气田 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值达到 3.18×10^3 ,远大于塔河样品;表明二者气源岩存在差异,塔河油田天然气的气源岩可能以碳酸盐岩为主,缺乏产生 ^{40}Ar 的母体元素K,雅克拉气田以碎屑岩、烃源岩为主,其K含量为2.6%,远高于碳酸盐岩^[13]。Kr同位素比值基本与空气一致,主要来自沉积时水体中溶解的空气Kr。相对而言,Xe同位素组成可能蕴含着更多的地质化学信息,Xe原子质量大,不易迁移,加之特殊的核物理效应影响(^{129}Xe 来源于已灭绝核素 ^{129}I 的衰变,多产生于地球深部幔源物质; $^{131-136}\text{Xe}$ 多源自 ^{244}Pu 或 ^{238}U 自发裂变),其在天然气形成和气源示踪方面具有很大的研究潜力。塔里木盆地天然气不存在 ^{129}Xe 过剩的现象, $^{131}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ 、 $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ 同位素比值明显高于空气,进一步证实了塔里木盆地构造相对稳定,天然气中以放射性稀有气体为主。

3 结论

结合四极杆质谱与同位素质谱,构建了气体样品中He、Ne、Ar、Kr、Xe浓度和同位素比值联测的分析系统,1次进样就能够得到5种稀有气体组分浓度和同位素比值数据。实验结果表明,四极杆质谱分析He、Ne、Ar、Kr浓度的相对标准偏差小于10%,同位素比值的标准偏差相对较小,在0.3%~6.4%之间。稀有气体中Xe含量最低,浓度分析结果的标准偏差较大,需要考虑质谱仪灵敏度、分析过程的同位素分馏与干扰引入等因素来进一步完善分析技术。将该方法应用于塔里木盆地天然气样品的分析,得到了丰富的地质地球化学信息,据此进一步明确了塔河和雅克拉气田区域构造活动的差异以及二者气源岩特性的不同。

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:地球科学, 2007,37(7):908-915.

LIU Wenhui, CHEN Mengjin, GUAN Ping, et al. Ternary geochemical-tracing system in natural gas accumulation[J]. Science China Earth Sciences, 2007, 37(7): 908-915(in Chinese).

[2] PRINZHOFER A, NETO E V D S, BATTANI A. Coupled use of carbon isotopes and noble gas isotopes in the potiguar basin (brazil): fluids migration and mantle influence[J]. Marine & Petroleum Geology, 2010, 27(6): 1 273-1 284.

[3] 徐永昌,刘文汇,沈平,等. 天然气地球化学的重要分支——稀有气体地球化学[J]. 天然气地球科学,2003,14(3):157-166.

XU Yongchang, LIU Wenhui, SHEN Ping, et al. An important branch of gas geochemistry—noble gas geochemistry[J]. Natural Gas Geoscience, 2003, 14(3): 157-166(in Chinese).

[4] 陶成,刘文汇,腾格尔,等. 天然气藏He的累积模式及定年应用初探[J]. 地质学报,2015,89(7):1 302-1 307.

TAO Cheng, LIU Wenhui, TENGGER, et al. Helium accumulation mode in natural gas reservoirs and its application in dating[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(7): 1 302-1 307(in Chinese).

[5] 郑建京,刘文汇,孙国强,等. 稳定、次稳定构造盆地天然气氦同位素特征及其构造学内涵[J]. 自然科学进展,2005,18(8):951-957.

ZHENG Jianjing, LIU Wenhui, SUN Guoqiang, et al. Helium isotopic compositions in natural gases from stable, substable basins and their tectonic suggestions[J]. Progress in Natural Science, 2005, 18(8): 951-957(in Chinese).

[6] GILFILLAN S M V, BALLENTINE C J, HOLLAND G, et al. The noble gas geochemistry of natural CO_2 , gas reservoirs from the colorado plateau and rocky mountain provinces, USA[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2008, 72(4): 1 174-1 198.

[7] 孙明良,徐永昌. 天然气中氦同位素的质谱分析[J]. 分析测试学报,1991,10(5):50-55.

SUN Mingliang, XU Yongchang. The mass spectrometric measurement of helium isotope in natural gas[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1991, 10(5): 50-55(in Chinese).

[8] PINTI D L, MARTY B. Separation of noble gas

- mixtures from petroleum and their isotopic analysis by mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 824(1): 109-117.
- [9] 孙明良. 天然气中稀有气体同位素的分析技术[J]. *沉积学报*, 2001, 19(2): 271-275.
SUN Mingliang. Measurement technology of noble gas isotopes in natural gases[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(2): 271-275 (in Chinese).
- [10] 王宗礼, 孙明良, 郑建京, 等. 天然气中 Ar 同位素对比测定及数据分析[J]. *质谱学报*, 2005, 26(2): 81-85.
WANG Zongli, SUN Mingliang, ZHENG Jianjing, et al. Comparative determination of argon isotopic composition in natural gas and data analysis[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2005, 26(2): 81-85 (in Chinese).
- [11] 叶先仁, 吴茂炳, 孙明良. 岩矿样品中稀有气体同位素组成的质谱分析[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(3): 174-178.
YE Xianren, WU Maobing, SUN Mingliang. Determination of the noble gas isotopic composition in rocks and minerals by mass spectrometry[J]. *Rock & Mineral Analysis*, 2001, 20(3): 174-178 (in Chinese).
- [12] 刘文汇, 刘全有, 徐永昌, 等. 天然气地球化学数据的获取及应用[J]. *天然气地球科学*, 2003, 14(1): 21-29.
LIU Wenhui, LIU Quanyou, XU Yongchang, et al. The gaining and applying of data in natural gas geochemistry study[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2003, 14(1): 21-29 (in Chinese).
- [13] 张殿伟, 刘文汇, 郑建京, 等. 塔中地区天然气氦、氩同位素地球化学特征[J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(6): 38-41.
ZHANG Dianwei, LIU Wenhui, ZHENG Jianjing, et al. Helium and argon isotopic compositions of natural gases in the Tazhong area, Tarim Basin[J]. *Petroleum Exploration & Development*, 2005, 32(6): 38-41 (in Chinese).
- [14] OZIMA M, PODOSEK F A. *Noble Gas Geochemistry*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1983.