

天然气中Ar同位素对比测定及数据分析

王宗礼^{1,2}, 孙明良¹, 郑建京¹, 刘文汇¹, 徐永昌¹

(1. 中科院兰州地质研究所气体地球化学重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学西部环境教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 近年实验室研制了高精度、超高真空的净化系统与VG5400质谱计在线连接, 实现了天然气中He、Ar同位素的在线测量。在测量过程中为杜绝进样过程的氩同位素质量分馏效应, 本次工作采用了“分段静态平衡移样”法, 提高了天然气中氩同位素测量的精度。应国家重大基础研究“973”天然气项目的要求和安排, 对过去测量过氩同位素的一批钢瓶样(51个)进行了对比测量分析。研究表明, 过去测量过程中存在空气本底的污染和同位素分馏效应, 但两次测量结果有73%的数据在估算源岩年代公式的数据误差范围之内, 本实验室认为原测量数据能够满足源岩地质年代段的粗略估算要求。另外, 对比研究结果还表明, 过去认为同一样品⁴⁰Ar/³⁶Ar测量结果较高值是正确的一说法是不全面的。

关键词: 天然气; Ar同位素; 对比测量; 数据分析

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2005)02-81-05

Comparative Determination of Argon Isotopic Composition in Natural Gas and Data Analysis

WANG Zong-li^{1,2}, SUN Ming-liang¹, ZHENG Jian-jing¹, LIU Wen-hui¹, XU Yong-chang¹

(1. Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. National Laboratory of Western China's Environmental Systems, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The progress of oil-gas geochemistry has been accelerated by the development of determination on argon isotopic composition in recent years. The main difficulty with determination on argon isotopic composition in natural gas is the presence of atmospheric argon as a ubiquitous contaminant. This problem can be partially alleviated by the high vacuum purification and separation system designed in this work. On the request of “973” research project, some natural gas samples determined by ZHT 1301 and MAT 271 mass spectrometry ten years ago are measured. By comparison between the new data and old determinations, it is found that the old measurement was contaminated by the high background and the method of sample transferred with the isotopic fractionation and about 73% of the old data can be used to calculate the source rock age. During determination of argon isotope in this work, a method called “transferring sample under tranquil state by different intervals” is used for avoiding the isotopic fractionation during the moving of sample to analytical room.

Key words: natural gas; argon isotopes; comparative determination; data analysis

收稿日期: 2004-06-15; 修回日期: 2004-09-24

基金项目: 国家“973”计划资助项目(2001CB209100)

作者简介: 王宗礼(1975~), 男(汉族), 甘肃人, 硕士, 地球化学专业。E-mail: zkwang@lzu.edu.cn

近 30 年来,随着质谱技术的发展,稀有气体元素及其同位素组成研究得到了快速的发展,并获得大量的地球化学数据,取得了重要的研究成果。天然气中 Ar 同位素的检测与研究也获得较快的发展,其中最主要的是 ^{40}Ar 的年代积累效应,并依据 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位素比值估算天然气源岩的年代。这一结论是依据改造后的 ZHT 1301 型质谱计和 MAT 271 质谱计所获得的天然气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位素数据而得到的认识。

近几年本实验室通过大量实验事实发现,影响天然气中 Ar 同位素测量准确性的因素很多^[1],主要涉及到野外采样容器和方法^[2];仪器进样系统的本底、净化效果及进样操作方法等。其原因是,现代大气中,相对于其它稀有气体组分而言,Ar 的含量最高,为 92.093% ,而在天然气中,Ar 含量一般为 $(2 \sim 10) \times 10^{-5} \sim (2 \sim 10) \times 10^{-4}$,二者相差约 2~3 个量级,且它们的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值均高于空气中 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值(295.5)。所以,从野外采样到实验室检测的诸多环节中,样品气极有可能受到大气的污染^[2]。

上世纪末天然气攻关项目中,本实验室曾在 VG 5400 稀有气体质谱计上进行过天然气中 Ar 同位素的分析,取得了较为理想的效果^[3]。随着质谱技术的发展,特别是测量精度的提高,有必要对前人的工作进行深入研究,为对比和验证前期工作,使天然气中稀有气体 Ar 同位素组成的测定和应用更可靠有效,本工作拟从 10 多年前采集的,并已使用格尔克林析氫仪净化氫-质谱计 ZHT 1301 和 MAT 271 质谱计分析过其 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值的钢瓶天然气样中挑选出部分样品,用 VG 5400MS 重新对其 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值进行对比检测,以审核原有研究结论的正确性。

2 天然气进样系统的改造及样品净化

众所周知,天然气中的许多组分,尤其是可燃天然气的主要组分是烃类,受电子轰击后产生众多的离子碎片会造成对痕量级稀有气体同位素信号的严重干扰迭加。一般来说,Ar 同位素测量过程中常常会受到 HCl, H₂S, C₃H₄, C₃H₆O, C₆H₆, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ 等组分产生的离子碎片的影响。因此,天然气中稀有气体的净化效果也是保证实验精度的关键之一。在 VG 5400 全金属静态稀有气体质谱计原有设计的基础上,本实验室自行设计加装了锆铝炉、海绵钛炉、活性炭冷阱、扩

散泵机组,并且把管线上所使用的阀门均改用高真空、低漏率的阀门,此装置示于图 1。锆铝炉、海绵钛炉用于吸附天然气中的烃类及 N₂, O₂, H₂, CO₂ 等活性气体;活性炭冷阱用于 (He+Ne) 与 Ar 的粗分离,以提高稀有气体同位素测量的准确度;扩散泵机组能有效提高进样系统的真空度,减少系统本底对样品气的污染;使用高真空低漏率的阀门,有效减少了实验过程中空气渗漏对系统的污染干扰。

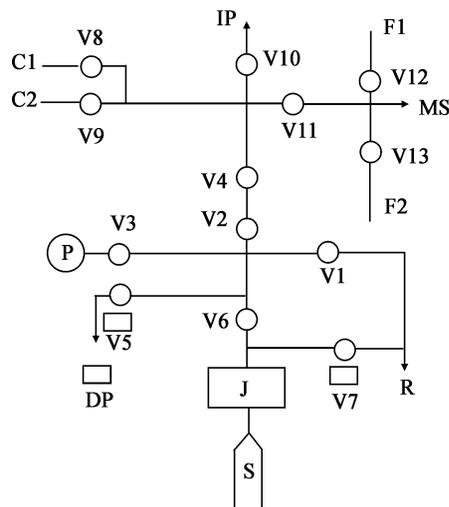


图 1 高真空进样净化系统示意图

Fig 1 Schematic diagram of high vacuum inlet system

V1~V6—高真空阀门(High vacuum valves);V7—低真空阀门(Lower vacuum valve);R—机械泵(Rotary pump);S—天然气钢瓶(Cylinder of natural gas);C—净化炉(Purification getter);V8~V13—全金属可烘烤超高真空阀(Metallic bellows valves);P—绝对压力表(Absolute pressure gauge);J—减压阀(Reducer);F—分离阱(Separation system);DP—扩散泵机组(Oil diffusion pump);IP—离子泵(Sputter ion pump);MS—VG 5400 全金属静态稀有气体质谱计(Mass spectrometer)

同一样品的比对测量结果表明列于表 1。应用改装后的进样和净化系统所检测的天然气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值明显优于原测值^[3]。

总体而言,改装后的系统与原有低真空进样系统相比,使进样系统的真空度提高了约 5 个量级。同时,高真空阀的漏气率比原有低真空阀门漏率降低 6 个量级,将空气 Ar 对天然气样品 Ar 的污染由原来的百分之几降低到万分之几,从而大大提高了天然气中 Ar 同位素检测的准确度,满足了天然气样品中 Ar 同位素高精度检测的要求。

表 1 天然气中 Ar 同位素测量结果比较

Table 1 Comparison of Ar isotopic compositions from different methods

| 项目 | 榆 12 | 准 807 | 陕 9 | 陕 44 | 华 78-77 | 测试单位 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|-----------------|------------------|--------------------------------------|
| 储层 | O | P | P1s2 | O _{lm} | J _{1y9} | -- |
| $Q(Ar)/10^{-6}$ | 62.8 | 45.6 | 29.0 | 8 | 180 | -- |
| $^{38}Ar/^{36}Ar$ | 0.1889 | 0.1890 | -- | -- | -- | 日本东京大学 ^[4] |
| $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 910 | 930 | -- | -- | -- | |
| $^{38}Ar/^{36}Ar$ | 0.1993 | 0.1926 | 0.1987 | 0.2064 | 0.1899 | 中科院兰州地质所 |
| $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 1402 | 1425 | 1382 | 1115 | 372.6 | VG5400 机组 |
| $^{40}Ar/^{36}Ar$ | -- | -- | 1134 | 456 | 367 | 中科院兰州地质所 MAT271 机组 ^[5] |
| $\Delta(^{40}Ar/^{36}Ar)\%$ | -35 | -35 | -18 | -59 | -2 | -- |

2 结果对比及差异分析

本次工作中, 共挑出 10 年前采集的天然气

样品 51 个, 均为钢瓶气样。其中东部油气田样品 50 个, 西部塔里木样品 1 个, 分析结果列于表 2。

表 2 天然气 Ar 同位素对比测量数据表

Table 2 Data of the Ar isotopic comparative determination in natural gas

| 辽 河 | | 胜 利 | | 大 庆 | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 原 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 现 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 原 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 现 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 原 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 现 $^{40}Ar/^{36}Ar$ |
| 309 | 298 | 405 | 488 | 469 | 590 |
| 607 | 592 | 409 | 373 | 1063 | 1176 |
| 457 | 525 | 715 | 756 | 316 | 345 |
| 449 | 442 | 577 | 598 | 1036 | 856 |
| 313 | 374 | 992 | 349 | 757 | 657 |
| 563 | 501 | 443 | 396 | 699 | 633 |
| 459 | 414 | 395 | 377 | 1444 | 1005 |
| 356 | 349 | 1005 | 825 | 1282 | 1027 |
| 936 | 1370 | 396 | 358 | 335 | 343 |
| 387 | 483 | 361 | 331 | 448 | 529 |
| 344 | 326 | 422 | 385 | 664 | 402 |
| 323 | 317 | 500 | 599 | 445 | 412 |
| 406 | 490 | 412 | 387 | -- | -- |
| 427 | 392 | 500 | 339 | -- | -- |
| 百色 | | 358 | 372 | -- | -- |
| 原 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 现 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 1255 | 2287 | -- | -- |
| 2219 | 1499 | -- | -- | 苏北 | |
| 1005 | 825 | -- | -- | 原 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 现 $^{40}Ar/^{36}Ar$ |
| 大港 | | 塔里木 | | 518 | 297 |
| 原 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 现 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 原 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 现 $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 500 | 308 |
| 2066 | 1665 | 516 | 602 | 1805 | 1439 |
| 322 | 329.3 | -- | -- | 982 | 747 |

表 2 测试结果显示, 使用 VG540MS 和相应技术新测的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值与原测量值相比, 在总数 51 个样品中, 17% 的数据较接近, 37% 的高, 46% 的偏低。两组数据值差值范围较大的有 12 个, 其中胜利油区有 4 个样品, 大庆油区有 4 个样品, 苏北、大港、塔里木、百色各有 1 个样品, 辽河油气区 14 个样品两次测试结果的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的差值范围较小。

为找出部分对比数据差异较大的原因, 对保存良好的、气压在 1MPa 以上, 且与原采样时气压接近的 21 个气样进行了 Ar 组分的重新测量, $\varphi(\text{Ar}) - ^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的关系曲线示于图 2。当样品气的 Ar 含量较低时($\varphi < 1.0 \times 10^{-4}$), 新测值较原测值普遍高; 当样品中 $\varphi(\text{Ar})$ 在 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.35 \times 10^{-4}$, 新旧 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值重现性较好; 当样品中 $\varphi(\text{Ar})$ 高于 1.35×10^{-4} 时, 新测 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值多数偏低, 少数偏高。

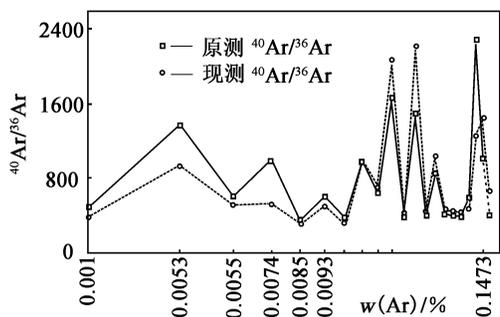


图 2 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} - \varphi(\text{Ar})$ 的关系

Fig 2 Relative between $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ and $\varphi(\text{Ar})$

传统观点认为, 对同一样品, 在比对测量结果时, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值最高的就是正确的。但本实验室经过反复实验, 新测值的结果重复性又非常好。经分析, ZHT 1301 原分析人员采用的操作流程为: 净化后的样品 Ar 进入改装后的 ZHT 130MS 质谱计分析室时是通过一针形阀控制进样量, 如果进样量大, 则用泵抽, 直至样压

信号在量程范围内时即关阀进行测量。这样的进样装置和方法是否将引起 Ar 同位素的分馏? 我们用空气 Ar 标准样进行了模拟实验。

第一步, 采用单阀进样。进空气标准样, 经净化分离后, 在仪器装置示意图 3, V_3 流量很小, 让 Ar 缓缓地流入 MS, 当认为进入量满足仪器的最佳测量范围时即关闭 V_3 。实际测量结果为 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 280$, 低于国际公认值 295.5。

第二步, 加大 Ar 流量, 关闭 V_3 后, 再将 V_4 流量减小, 让 Ar 缓慢地被泵抽掉一部分, 然后关闭 V_4 , 此时测得的 Ar 同位素 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 312$, 比国际公认值高。

第三步, 采用“分段静态平衡移样法”。该法是指在两个容器 1 和 2 之间, 加装至少两个阀门 V_5 和 V_6 , 如图 4 所示。欲将样品从 1 转移到 2 时, 先关闭 V_6 , 开 V_5 , 允许容器中的样品扩散至 V_6 左侧管线, 为防止发生同位素分馏, 平衡几分钟达静态后, 再关闭 V_5 , 开 V_6 , 将 V_5 与 V_6 阀之间管线内的样品转移至容器 2 中, 这同样需要留有足够的静态平衡时间后再关 V_6 。如果容器 2 中的进样量不足, 再重复上述步骤, 由 1 给 2 进二次或三次样, 直到满足需要为止。如果一次进入容器 2 中的样量太多, 则需将容器 2 中的样移走一部分, 这就需要在容器 2 右侧也安装 2 个阀门, 同样要采用分段静态平衡法抽样。采用这一方法测得 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 296$, 其在误差范围内最接近国际公认值。

该模拟实验结果说明, 改装后的 ZHT 1301 质谱计其设计的进样方法存在着 Ar 同位素的分馏。这是因为, 单阀进样或抽样过程中, 由于 $^{36}\text{Ar}^+$ 优先于 $^{40}\text{Ar}^+$ 进入或泄出分析室而发生质量分馏, 分馏的程度与阀门开的程度和移样时间长短相关。在实验中发现, 阀门的开度小, 开启的时间长, 分馏就越明显, 从而造成 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值偏高或偏低, 如同上述第一、二步操作。

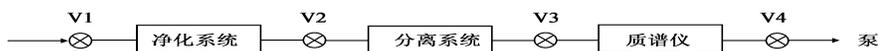


图 3 仪器装置示意图

Fig 3 Sample transferred procedure

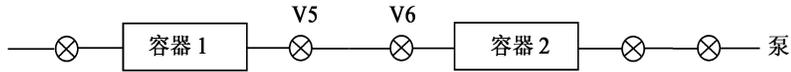


图 4 仪器装置示意图

Fig 4 Sample transferred procedure

改装后的 ZHT1301 质谱计, 需要采用相对较大进样量分析天然气 Ar 同位素。在样品 Ar 含量未知的情况下, 各天然气样进样量相同, 但净化后的 Ar 量却不同, 当样品的 Ar 高时, 净化后的 Ar 量就多, 按其设计的方法进样, 就往往造成进入分析室的 Ar 量过多, 再用泵一抽, 就发生 Ar 同位素的分馏, 这正是 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 原测值偏高的主要原因。

而当样品 Ar 含量低时, 净化后的 Ar 量少, 全进入 ZHT1301 分析室, 只要改变测量倍数挡就可直接测量其 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, 不存在分馏问题。但 Ar 含量太低, 在进样管线中会存在空气本底 Ar 的污染, 又造成 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值偏低。

本工作采用“分段静态平衡移样法”对可燃天然气样品进行了复测, 不存在同位素分馏问题。另外使用的高真空进样系统, 使进样系统真空度提高了 5 个量级, 空气本底的影响仅在主机测量的有效误差范围之内。

由原始数据^[6]计算得知, 估算源岩年代公式的数据误差范围大约为 $\Delta\% < 20\%$ 。图 5 为复测天然气样品原 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 与现 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 分析结果的相对差值分析图, 纵坐标的 0 点水平线表示两次比对数据的相对差值为 0; 上下 $\pm 20\%$ 的水平线表示以新测值为基准, 原测值相对于新测值的相对差值为 $\pm 20\%$ 。以此为基准, 原测数据有 73% 在估算源岩年代公式的数据误差范围之内, 本实验室研究认为, 依据原测量数据所总结的有关 Ar 同位素的一些地球化学规律仍然成立, 是正确和科学的认识。

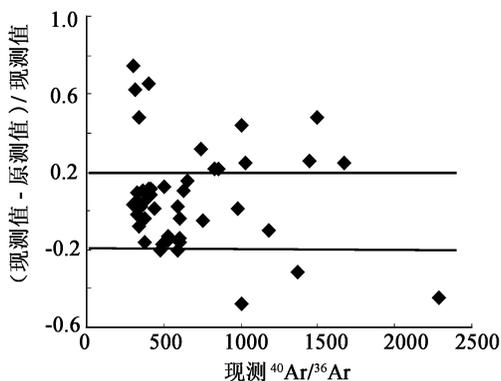


图 5 不同仪器测试分析结果的相对差值分析

Fig 5 Relatively different analysis for data obtained from mass spectrometry

3 结 论

总的来说, 天然气 Ar 同位素分析测试技术, 本实验室建立了高真空、低漏率、低本底的天然气进样系统后, 成功地解决了实验室分析过程中空气 Ar 对天然气样品 Ar 的污染, 同时采用“分段静态平衡移样法”, 有效地避免了在进样过程中的同位素分馏现象, 为今后准确测量奠定了基础, 从而达到了精确分析天然气中 Ar 同位素的目的。

从两次分析结果看, 虽然本次检测的样品由于放置了多年, 可能会对分析结果产生一定的影响, 但两组数据的 73% 均在有效的误差范围之内, 能满足用 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值估算源岩年代经验公式的要求。本实验室认为, 从总体数据分析, 依据原始测量数据所总结的有关 Ar 同位素的一些地球化学规律仍然成立。改造后的 VG5400 全金属静态稀有气体质谱计能够准确检测出样品 Ar 含量仅有几个、几十个 $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$ 量级的 Ar 同位素组成, 这必将推动 Ar 同位素地球化学应用研究的深入发展。

参考文献

- [1] 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
- [2] 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
- [3] 孙明良 天然气中 Ar 同位素测量的新技术[J] 石油实验地质, 2001, 23(4): 452~ 456
- [4] 徐 胜, 徐永昌, 沈 平, 等 中国中西部盆地若干天然气藏中稀有气候同位素组成[J] 科学通报, 1996, 41(12): 1 115~ 1 118
- [5] 张同伟 《中国大中型气田勘探开发研究》成果报告[R]. 96-110-01-06-04. 1998: 45
- [6] 沈 平, 徐永昌, 刘文汇, 等 天然气研究中的稀有气体地球化学应用模式[J] 沉积学报, 1995, 13(2): 48~ 57