

文章编号: 0254-5357(2005)02-0135-03

岩石热脱气单体碳/氢同位素组成分析装置

李立武¹, 张铭杰², 杜丽¹, 胡沛青², 房玄¹

(1. 中国科学院地质地球物理研究所兰州油气资源研究中心, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学资源环境学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 研制了一套岩石热脱气装置, 并将它与稳定同位素质谱计连接, 实现了岩石吸附气或包裹体气的单体碳、氢同位素组成分析。该装置的加热温度可达1100℃。样品收集过程中碳同位素基本不发生分馏。碳同位素组成测量结果的标准偏差 $\leq 1.1\text{‰}$, 氢同位素组成测量结果的标准偏差 $\leq 9\text{‰}$ 。

关键词: 吸附气; 包裹体气; 碳同位素; 氢同位素; 装置

中图分类号: O6-339; O611.7; O659

文献标识码: A

岩石的脱气方法有机械破碎法、酸解法和热脱气法等^[1~4], 脱出的气体主要用于气体组分和同位素分析。稀有气体同位素分析有专用的净化系统^[5~7]。气体组分分析常用气相色谱和气体组分质谱。作者曾用分步加热法和真空电磁破碎法分析了岩石中的气体组分和碳同位素组成, 涉及到的岩石有沉积岩和火成岩及其矿物, 岩石样品中的气体有吸附气和包裹体气^[8~11]。烃源岩样品中的吸附气的分析可以直接用热解进样器, 将样品导入气相色谱-同位素质谱(GC-IRMS)进行分析, 由于某些样品中CO₂的含量过高, 受气相色谱进样量的限制, 不能装太多的样品, 从而影响了它的应用。目前热解进样器用于热解分析的最高温度多数在900℃以下。以往, 在分析岩石样品单体烃碳同位素组成时, 首先在高真空制样系统上收集样品, 然后转移到GC-IRMS上分析, 对其中的CO₂未作处理^[10, 11]。这种分析方法操作比较复杂, 在封管过程中样品容易挥发, 从而不利于获得重复性好的分析结果。本文报道作者研制的一套岩石样品热脱气装置, 并将它与DeltaPlusXP质谱计在线连接, 实现了岩石样品脱气单体烃碳和氢同位素组成的在线分析。

1 实验方法

岩石热脱气装置的组成如图1。

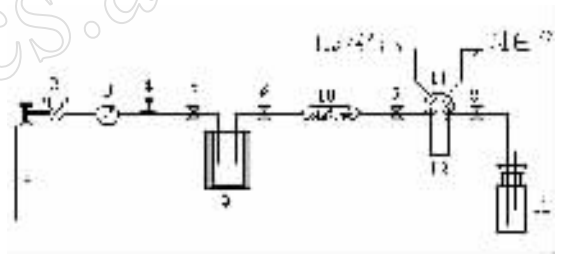


图1 岩石样品热脱气在线碳/氢同位素组成分析装置

Fig. 1 Schematic diagram of the heated extracting device for on-line carbon and hydrogen isotope analysis of gases released from rock samples

1—高纯氦; 2—减压阀; 3—流量阀; 4—气体进样口;
5~8—截止阀; 9—样品管/加热炉; 10—装有NaOH的吸收管;
11—六通阀; 12—样品环; 13—缓冲瓶。

根据加热的最高温度选择普通玻璃或石英作为样品管, 将岩石样(粒径小于3mm)装入样品管, 通氦气, 调节流量阀, 将样品管内的空气吹扫干净, 用液氮冷冻装有分子筛的样品环, 将岩样加热到所需温度, 加热释放的气体在氦气的带动下经过NaOH吸收管将其中的H₂O和大部分CO₂吸收, 被收集在装有分子筛的样品环中。收集完毕, 关闭

收稿日期: 2004-09-03; 修订日期: 2005-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40273009)

作者简介: 李立武(1967-), 男, 湖南宁乡人, 研究员级技术主管, 从事质谱分析和地球化学研究工作。

六通阀两边的截止阀(7和8),加热样品环,气体从分子筛中释放出来,通过六通阀将气体样品导入GC-IRMS进行碳/氢同位素组成分析。在装置中设置了一个气体进样口,以检验方法的可靠性。NaOH吸收管是可选的,当需要分析CO₂的同位素时,用空管代替。

2 结果与讨论

用此装置开展了烃源岩吸附气的单体碳同位素分析和幔源岩包裹体的单体碳同位素分析,表1列出部分分析结果。对不同类型样品,通过采用不同的加热温度,在较低温度下获得吸附气,在较高温度下获得包裹体气^[8]。由于最高温度可达到1100℃,也可以采用分步加热法。

表1 烃源岩吸附气和幔源岩包裹体气的单体碳同位素组成

Table 1 Carbon isotope compositions of single molecules from hydrocarbonic rocks and mantle rocks		碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$				
样品类型	加热温度	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
暗色泥岩	200℃	-16.0	-37.0	-37.9	-34.5	-26.9
沙岩	300℃	-20.8	-33.3	-26.7	-31.8	-33.2
玄武岩	600℃	-21.5	-29.4	-24.3	-30.1	-23.4
橄榄石	1100℃	-24.8	-29.1	-27.8	-30.3	-28.0

为了验证装置的可靠性,首先在气体进样口注入一定量的标准样品,分析其单体碳同位素组成。结果如表2。可以看到,经过此装置处理后,单体烃的碳同位素组成基本没有发生分馏。

对吐哈盆地某煤岩样品的吸附气进行了单体碳、氢同位素组成分析,结果如表3。表3说明岩样分析结果的重复性可以满足要求。

在分析包裹体的单体碳同位素组成时,结果重复性较差,可能说明包裹体气体同位素的不均一性。

在利用热解法分析含碳酸盐岩石中的包裹体气时,此装置通过NaOH吸收管除去CO₂和H₂O,从而可获得其中烃类单分子的碳同位素组成。不足之处是无法分析含碳酸盐岩石中的CO₂,因为热脱气法在使碳酸盐岩包裹体爆裂的同时,也使得碳酸盐发生分解,因此,含碳酸盐岩石中的CO₂必须用其它方法分析,如机械破碎法。

表2 参考气经岩石样品热脱气分析装置处理后的多次分析结果

Table 2 Repeated analyses of the reference gas by the device mentioned above			
样号	碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$		
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
1	-33.4	-32.6	-26.6
2	-32.6	-32.0	-23.4
3	-34.6	-33.1	-25.5
4	-33.6	-32.5	-25.1
5	-32.5	-32.8	-28.0
6	-33.4	-32.2	-25.0
7	-32.9	-33.0	-26.3
8	-33.0	-32.9	-26.1
9	-32.6	-33.1	-26.0
10	-32.5	-33.2	-25.7
11	-34.0	-33.3	-26.3
12	-33.2	-32.9	-25.9
平均值	-33.2	-32.8	-25.8
标准偏差	0.6	0.4	1.1
参考值 ^①	-33.8	-32.7	-25.6

① 为标准样品(参考气)的参考值。

表3 煤岩脱气单体碳氢同位素组成分析重复性

Table 3 Repeatability of carbon and hydrogen isotope compositions of single molecules in coal								
序号	碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$				氢同位素 $\delta\text{D}_{\text{Vsmow}}/\text{‰}$			
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
1	-28.1	-23.2	-25.5	-25.3	-321	-164	-272	-161
2	-29.0	-24.9	-26.1	-24.0	-316	-163	-263	-170
3	-29.4	-24.4	-26.2	-25.2	-324	-159	-279	-175
4	-28.9	-25.4	-26.1	-25.0	-322	-166	-265	-182
5	-28.9	-25.2	-26.3	-25.2	—	—	—	—
平均值	-28.9	-24.6	-26.0	-24.9	-321	-163	-270	-172
标准偏差	0.5	0.9	0.3	0.5	3	3	7	9

3 结论

研制了一套单体碳/氢同位素制备装置。该装置与稳定同位素质谱计在线连接,通过加热分析岩石吸附气和包裹体气的碳/氢同位素组成。加热的最高温度可达1100℃。不足之处是无法分析含碳酸盐岩石中包裹体的CO₂。

4 参考文献

- [1] Ryuji Okazaki, Tomoki Nakamura, Nobuo Takaoka, et al. Noble Gases in Ureilites Released by Crushing[J]. *Meteoritics & planetary science*. 2003, 38(5):767—781.
- [2] 张居和,方伟,闫燕. 高碳酸盐土壤酸解烃气分析条件及影响因素研究[J]. 大庆石油地质与开发. 1998, 17(3):10—11.
- [3] Roland Gaschnitz, Bernhard M Krooss, Peter Gerling. On-line Pyrolysis-GC-IRMS: Isotope Fractionation of Thermally Generated Gases from Coals[J]. *Fuel*. 2001, 80(15):2139—2153.
- [4] 廖永胜,王学军,李钜源,等. 真空脱气和高温模拟二氧化碳气的碳同位素测定与意义[J]. 质谱学报. 1999, 20(3—4):119—120.
- [5] 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.
- [6] 孙明良,叶先仁. 固体样品中 He、Ar 同位素的质谱测定[J]. 沉积学报. 1997, 15(1):48—53.
- [7] Takahito Osawa, Keisuke Nagao, Tomoki Nakamura, et al. Noble Gas Measurement in Individual Micrometeorites Using Laser Gas-extraction System[J]. *Antarct Meteorite Res*. 2000, 13(1):322—341.
- [8] 刘刚,王先彬,李立武. 张家口大麻坪碱性玄武岩内地幔岩包裹体气体成分的初步研究[J]. 科学通报. 1996, 41(19):1775—1777.
- [9] 李立武,刘刚,王先彬. 幔源岩流体包裹体气态物质组成质谱分析[J]. 质谱学报. 1998, 19(3):25—27.
- [10] 周世新,王先彬,孟自芳,等. 塔里木盆地深层碳酸盐岩中气体包裹体组成及其碳同位素特征[J]. 中国科学 D 辑. 2003, 33(7):665—672.
- [11] 杨荣生,张铭杰,张同伟,等. 川西南碳酸盐岩储层流体包裹体气体地球化学研究[J]. 沉积学报. 2003, 21(3):522—527.

A Heated Extracting Device for Analyzing Carbon and Hydrogen Isotopes in Rock

LI Li-wu¹, ZHANG Ming-jie², DU Li¹, HU Pei-qing², FANG Xuan¹

(1. Lanzhou Research Center, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Lanzhou Gansu 730000, China; 2. School of Earth & Environment Sciences, Lanzhou University, Lanzhou Gansu 730000, China)

Abstract: To analyze carbon and hydrogen isotopes of hydrocarbons in rock, we have developed a device, which extracts hydrocarbons in rock by heating. It is on-line connected with a stable isotope ratio mass spectrometer. It can be used to analyze carbon and hydrogen isotopes of absorbed gases and inclusion gases in rock. The temperature can reach 1100 °C. The standard deviation of isotope composition is less than 1.1‰ for carbon and 9‰ for hydrogen.

Key words: absorbed gases; inclusion gases; carbon isotope; hydrogen isotope; device