

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

Br 同位素分馏的第一性原理研究

高才洪, 刘耘

中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

溴(Br)是自然界最常见的卤素元素之一, 主要以阴离子形式存在于自然界海水当中。由于 Br 与 Cl 具有相似的化学性质, 在常见的盐类矿物中, Br 常以微量元素形式替代盐中 Cl 的位置。近年来, 随着分析测试技术的发展, 有关 Br 同位素的研究越来越多。然而, 前人研究工作发现, 无论是卤水还是盐类矿物中, Br 同位素的变化范围几乎与 Cl 同位素的变化范围相当, 甚至有时候远远超过 Cl 同位素的变化范围(Eggenkamp et al., 2015; 2019a; 2019b)。这与同位素质量分馏理论是相悖的。因为 Br 同位素之间的质量差远远的小于 Cl 同位素之间的质量差, 一般而言, Br 同位素在同一自然样品中的变化范围应该远小于 Cl 同位素的变化范围。由于目前相关的理论计算研究缺失, 使得这一问题至今尚未得到解释。

基于此, 本工作利用第一性原理的理论计算方法计算了一系列含 Br 的气体、矿物及溶液体系之间的

Br 同位素分馏, 并结合前人已有的自然样品及实验研究工作, 得出以下结论:

(1) 矿物与溶液间 Br 同位素的分馏与矿物中 Br/Cl 比值相关, 比如岩盐(Halite, Br/Cl = 1/26)与溶液间的 Br 同位素分馏在常温下为 $+0.2‰ \pm 0.041‰$, 而岩盐(纯的 NaBr) 与溶液间的 Br 同位素分馏却几乎为零。此外, 溶液中不同的阳离子类型对同位素分馏有着微弱的影响;

(2) Br 同位素分馏与 Br 的氧化态密切相关。同一氧化态物质之间的 Br 同位素分馏有限, 比如常温下-1 价的含 Br 物质间的同位素分馏不超过 1‰。然而, 不同氧化态之间的 Br 同位素分馏, 常温下最大可达到 10‰;

(3) 结合前人工作, 我们发现简单盐类沉积过程不能解释自然盐类及卤水样品中 Br 同位素变化范围。造成自然样品中 Br 同位素变化范围偏大的原因可能与 Br 氧化/还原过程相关。

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

甲烷水合物的笼型结构及同位素分馏系数的量子力学计算

关梓轩¹, 卢海龙², 刘耘³

1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;

2. 北京大学海洋研究院, 北京 100871;

3. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

天然气水合物是一种笼型水合物 (clathrate hydrates), 其三种主要结构类型为: 由两种不同尺寸笼型结构组成的立方 sI 结构和 sII 结构, 以及六方的 sH 结构。描述和理解天然气水合物的物理、化学性质对于正确开采天然气水合物以及抑制其地质灾害至关重要。为了能够利用第一性原理从基础的量子力学原理出发, 计算天然气水合物的物理性质如二阶弹性常数、热容、压缩系数、热膨胀系数、声子谱、红外光谱、拉曼光谱, 以及利用物理性质进一步计算化学性质, 天然气水合物的基态结构是必要的。同时, 利用计算所得的甲烷水合物的最优结构参数和力参数, 可以估算相应的各元素各同位素的分馏系数, 这对解决甲烷水合物的地球化学基本问题将提供关键性的工具。

为了利用第一性原理 DFT 计算 sI 笼型水合物的基态结构, 首先根据立方 sI 结构建立 178 个原子(含 46 个水分子和 8 个甲烷分子)的超胞, 其中包含两个 12 个五边型面的小笼和六个 12 个五边形面 2 个六边形面的大笼。模拟从原子位置和晶格矢量的松弛开

始, 初始结构为 sI 笼型水合物的标准结构, 氢原子位置随机, 采用共轭梯度算法(conjugate gradient algorithm), 以 $1 \times 10^{-3} \text{ eV/\AA}$ 为原子力收敛标准, 以 0.001 Gpa 为应力收敛标准。以上述标准进行基于 DFT 密度泛函理论及范德瓦尔斯力修正的量子化学计算, 模拟甲烷水合物在基态、平衡态的结构。

模拟结果显示, sI 笼型水合物的标准结构并非局部势能最低点。为了验证计算结果, 确认是否因结构松弛途径的影响导致计算结果落入亚稳态势阱, 重新从 sI 笼型水合物的标准结构展开计算。首先基于 NVT 系综计算水合物中氢原子位置。之后根据计算结果松弛基矢。最后固定基矢, 只对原子位置进行松弛。模拟计算的结果显示, 第一次模拟得到的基态能量低于第二次模拟得到的基态能量。说明第一次模拟得到的结构相比第二次模拟更加稳定。之后继续以 DFT 理论计算力常数, 并根据同位素平衡分馏的 B-M 公式计算甲烷水合物的各元素各同位素在不同温度下的平衡分馏值。

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

地幔源氦同位素组成实验条件研究基础

李立武, 曹春辉, 李中平, 邢蓝田, 贺坚

中国科学院西北生态环境资源研究院, 油气资源研究重点实验室, 兰州 730000

宇宙、地球和人类起源问题, 是科学家长期不懈研究的基础科学问题, 在研究过程中产生的理论和技术, 服务于生产和生活的方方面面。具稳定同位素的稀有气体包括氦、氖、氩、氪和氙。由于稀有气体的化学惰性, 在地质作用过程中, 稀有气体的化学组成及其同位素组成的变化主要取决于诸如吸附、溶解、俘获、扩散及核反应等物理过程; 同稀有气体的宇宙丰度相比较, 各种天然物质中原始稀有气体的丰度极低, 物理包括核物理过程产生的各种效应十分突出, 因此在研究起源问题时, 稀有气体具有独特的优势。稀有气体同位素组成的分析涉及地球化学和宇宙化学的很多方面: 大气、水、天然气、地球岩石矿物、太阳风、陨石和月岩中的稀有气体, 等等。稀有气体同位素组成的研究成果已经广泛应用于能源和资源勘探开发实践中。除大气氦含量(5.24×10^{-6} V/V)较低外, 地质样品中, 氦和氩气含量一般较氖含量高得多, 通过对这些样品中氦和氩气的含量及其稳定同位素组成分析研究, 取得了很多成果, 这些成果已经并正在应用于石油天然气资源、氦气资源和固体矿产资源等勘探开发实践中。一般认为火山/温泉/地热气样品中的氦来源于空气, 所以这些样品中的氦含量用于校正氦同位素组成。天然气中的氦含量可以低到 1×10^{-10} , 岩矿样品中的氦含量也可以低到 10^{-9} mL

(STP/g), 地幔源岩矿样品的氦含量更低, 而空气中的氦高达 1.8×10^{-5} , 所以, 只有能够检测到极低的氦含量时, 才能突显原始成因或地幔源氦同位素的组成特征。因此, 为避免空气污染, 样品制备的要求非常严格。国外只有个别实验室能够制备并检测 10^{-10} 量级的氦含量及其同位素组成, 其成果往往具有引领作用。国内包括我实验室已发表的地质样品的氦同位素组成数据不确定度很大, 难以根据氦同位素组成来准确分析其来自地幔、地壳或大气的比例。另外, 在微量氦同位素组成样品的制备和仪器测试过程中, 发现存在同位素分馏现象, 而很少有研究涉及这种同位素分馏的机制。以往的样品制备方法, 氦和氩没有分离, 氦的存在造成氩无法分析或误差较大。样品制备过程中的空气污染和同位素分馏以及测试方法误差, 是制约地幔源氦同位素组成的关键因素。分析了大量温泉地热气体的氦同位素组成和改变实验条件下的空气氦同位素组成数据, 初步研究了质量歧视效应; 分析了前人已发表的具有地幔源氦同位素组成的样品的氦同位素组成, 研究了实验误差。初步认为, 由于地幔源样品氦含量很微, 其同位素组成分析实验条件要求苛刻, 原始或地幔源样品的取得很重要, 而处于超高真空系统内的岩矿样品中微量氦气的提取、纯化、分离和检测都是独特的需要深入研究的问题。

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

大水峡北晶质石墨矿地球化学特征及成因分析

宋宏^{1,2,3}, 汤庆艳^{1*}, 苏天宝¹, 张家和¹, 刘聪¹,
鲍坚¹, 许仕海¹, 李立武^{2,3}

1. 兰州大学地质科学与矿产资源学院, 甘肃省西部矿产资源重点实验室, 兰州 730000;
2. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 兰州 730000;
3. 中国科学院大学, 北京 100049

石墨是国防工业、核工业、航空航天等领域重要的战略性资源 (Qian et al., 2015; 蔡惠慧等, 2016; 张苏江等, 2018; Ai et al., 2020)。世界石墨资源丰富, 主要分布于亚洲、欧洲、大洋洲、北美洲以及拉丁美洲, 截至 2019 年, 全球已探明的天然石墨储量约为 3 亿吨, 其中中国储量约为 7300 万吨, 占全球的 1/4 (张建江等, 2021)。大水峡北石墨矿位于祁连山造山带和阿尔金大断裂北侧的敦煌地块, 是新近发现的大型晶质石墨矿床, 是河西走廊地区重要的石墨矿成矿带, 目前已发现有敖包山、大敖包、豺狼沟、大案盆沟、红柳沟、梧桐井、独山子等超大型、大型晶质石墨矿, 探获晶质石墨矿资源量达 1200 万吨以上 (张新虎等, 2007; 刘建宏等, 2016, 2021; 王东升等, 2017, 2020)。对该矿区的研究具有重要的理论和实际意义。该石墨矿床的研究目前处于基础地质方面, 对矿床成因研究缺乏有效的地球化学证据支撑。

基于此, 以大水峡北晶质石墨矿床基础地质资料为依据, 通过野外地质调查, 研究了石墨矿床地质特征, 运用主微量元素、稀土元素以及碳同位素等地球化学指标, 初步探讨了研究区石墨矿地球化学特征和成因。该矿体赋存于敦煌岩群的二云石英片岩中, 石墨主要呈条状或鳞片状产出, 矿物成分为石墨、石英、白云母、绢云母和黄铁矿等, 矿石结构主要为鳞

片粒状变晶结构, 构造主要为片状构造; 从岩石组合及分布规律分析, 认为原岩为深海相富含碳质的碳酸盐岩-碎屑岩沉积建造, 石墨主要来自片岩中, 碳酸盐岩地层也含石墨, 说明碳酸盐岩-碎屑岩沉积建造本身有利于碳的赋存和富集, 经区域深变质作用使碳质与其它矿物重结晶形成鳞片状晶质石墨。含石墨矿变质岩原岩恢复表明, 样品除了斜长角闪岩外, 全为副变质岩, 变质岩原岩以砂岩, 粉砂岩、泥质砂岩、黏土岩为主。大理岩原岩可能为硅质泥灰岩, 斜长角闪岩原岩可能为基性火山岩。

样品 V/Cr 比值为 8.00~11.14, U/Th 值 0.45~1.13, 综合指示缺氧的还原环境; 矿体围岩的 Ni/Co 比值为 1.44~17.61, 指示富氧的氧化环境。Eu 负异常明显, δEu 为 0.60~1.00; Ce 负异常不明显, δCe 为 0.79~1.00。变质沉积岩形成构造环境和水环境判别显示, 二云石英片岩和片麻岩的构造环境为活动大陆边缘, 斜长角闪岩和大理岩为岛弧环境, 古沉积环境为干燥气候带条件下富氧的海陆交互环境; 古水体介质主要为盐度较高的半咸水。石墨矿碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -22.3‰~-22.4‰之间, 平均为 -22.35‰, 围岩大理岩碳同位素值在 -2.4‰~-6.3‰之间, 表明成矿碳质来源主要为有机碳, 并混入部分无机碳。矿床成因类型为区域变质型石墨矿床。

基金项目: 第二次青藏高原综合科学考察研究 (2019QZKK0704)、国家自然科学基金项目 (41872073、41472070) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (lzujbky-2021-ct07) 联合资助

第一作者简介: 宋宏 (1992-), 博士研究生, 地球化学专业. E-mail: songh17@lzu.edu.cn

*通信作者: 汤庆艳 (1986-), 教授, 研究方向: 岩石圈演化与岩浆作用成矿. E-mail: tangqy@lzu.edu.cn

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

静电场轨道阱质谱仪：一种可能的颠覆性同位素测试技术

彭永波^{1,2}, 马浩然^{1,2}

1. 南京大学国际稳定同位素效应研究中心, 南京 210023;

2. 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023

自然丰度的同位素测试广泛应用于地球、行星、大气、海洋、环境、考古、生态、材料、生命、医药等领域。随着同位素理论和实验技术不断发展, 在传统同位素的基础上逐步发展出高维同位素的概念, 譬如团簇同位素 (clumped isotope)、分子内特定位置同位素 (site-specific isotope) 等。尽管同位素理论表明这些新兴的同位素指标对于研究物理、化学及生物反应过程和物质来源有着革命性的作用, 但是由于传统的扇形磁场质谱仪和红外激光光谱仪仅能测试一些简单小分子的气体, 比如 H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , N_2O , SO_2 , SF_6 等, 且质量分辨率不够高。再就是繁琐的实验室提取提纯过程不但需要大量样品, 还会改变其原始的同位素组成, 再就是在转化为气态小分子的过程中还会丢失高维同位素信号。静电场轨道阱质谱仪 (Orbitrap) 将会有可能革命性地解决这一系列的问题。它通过控制质量分析器纺锤体内部和外部的电压, 使离子围绕中心

旋转的同时产生垂直和水平方向的震荡, 离子震荡产生的感应电势的频率可以经过傅立叶变换成为质谱。利用静电场轨道阱质谱仪测试同位素组成首先由加州理工大学 John Eiler (2017) 的团队提出, 目前, 静电场轨道阱质谱仪已经能够同时直接测试液体样品甚至盐溶液中硝酸根的 $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{17}O$ (精度分别为 0.23‰, 0.4‰ 和 0.3‰), 用样量仅为 nmol。相较于传统同位素质谱仪, 静电场轨道阱质谱仪的质量分辨率可达 1 百万, 同时可以避免复杂的前处理流程, 减少 2 个数量级的用样量, 保留离子原本的高维同位素组成。另外, 其体积小重量轻的特点也为开发航天飞行探测和行星探测质谱仪提供了无可比拟的优势。利用静电场轨道阱质谱仪测试同位素组成面临最大的挑战是双路进样系统的稳定性和测试过程中信号的稳定性。我们正在开发磷酸根的氧同位素、硫酸根硫氧同位素、有机物特定位置同位素的测试。

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

埃迪卡拉纪陡山沱期古海洋中大的 DOC 碳库

储雪蕾^{1*}, 黄晶², 冯连君¹, 李金华¹

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;

2. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071

DOC 指水体中溶解的有机碳 (dissolved organic carbon), 可以理解为生物泵作用后能够在水体中被氧化转变为无机碳 (HCO_3^-) 的那部分“溶解”的有机组分的碳总称。现代海洋中 DOC 的研究已经成为“碳中和”研究的重要一环, 可以直接测量其通量并取样研究组分构成。

沉积地层的碳酸盐和有机碳的碳同位素记录是反演地质时期古海洋中 DOC 碳库规模的一种主要手段。Rothman *et al.* (2003) 在人们普遍采用的稳态碳循环模型基础上增加了一个溶解的有机碳库, 即除无机碳库 (溶解的 CO_2 或 HCO_3^-) 外还有有机碳库 (DOC), 建立起一个新的海洋碳循环模型。这个模型的特解是如果从无机碳为流入有机碳库的碳通量大大地大于有机碳库回流无机碳库的碳通量, 则会出现沉积记录中有机碳的碳同位素组成不随地层, 也即地质时间变化; 而同时期的碳酸盐岩碳同位素组成出现很大的摆动。这也就解释了新元古代 (1000~541 Ma) 海相碳酸盐岩的碳同位素组成为什么出现地质历史上最大的碳同位素漂移 (Rothman *et al.*, 2003)。

湖北宜昌九龙湾剖面有保存完整的埃迪卡拉纪陡山沱组地层, 凝灰岩夹层中锆石的 U-Pb 年龄限定其沉积在 635-551 Ma 期间。陡山沱组自下而上分为四个岩性段: I 段盖帽白云岩; II 和 IV 段黑色页岩为

主, 分别夹有白云质薄层碳酸盐岩或碳酸盐结核; III 段为白云岩或泥质白云岩。显然, 黑色页岩沉积占据大部分沉积时段。根据 Rothman 模型, 我们系统地研究 II、IV 两段黑色页岩层序的无机碳和有机碳的同位素变化。结果两段的无机碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) 对无机碳-有机碳同位素分馏 (ϵ) 在直角坐标图上都呈很好线性分布, 其斜率都接近 1, 但是截距相差大。这意味着陡山沱组这两段黑色页岩沉积时都满足, 转换为有机碳的通量大大地大于转回无机碳的通量, 即陡山沱期古海洋存在一个大大超过无机碳的 DOC 库; 同时可以肯定陡山沱期古海洋是缺氧的、还原性的。有意思的是根据直线的截距估计, II 段 DOC 库有机质主要来源于蓝藻等光合生物, 因为源区的有机碳同位素组成约为 -28‰; 而 IV 段的 DOC 库源与 II 段不同, 同位素组成低至 -44.1‰, 可能以厌氧的化能自养生物为主, 如硫酸盐还原菌等, 水体硫化了。

由于碳酸盐岩成因的复杂性 (例如白云岩化、成岩蚀变、自生碳酸盐等), 有人否定 Rothman 模型。但是, 我们认为生物碳泵的存在为海洋划分出一个独立的 DOC 库提供了理论依据。尽管一些负 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳酸盐岩可以用自生碳酸盐解释, 不过这也说明易矿化的有机物质存在, 从另一个层面说明海洋的 DOC 碳库存在。

基金项目: 国家自然科学基金重大项目课题 (41890843)

作者简介: 储雪蕾 (1946-), 研究员, 研究方向: 同位素地球化学和地球早期表生环境与生物的协同演化. E-mail: xlchu@mail.iggcas.ac.cn

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

含氮天然气藏中的氮-氦关系

赵栋^{1,2}, 王晓锋^{1,*}, 刘文汇^{1,3}, 李孝甫¹, 张珈毓¹

1. 西北大学地质学系, 大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069;

2. 西安石油大学实验室管理处(实验中心), 西安 710065;

3. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083

氦气作为稀有气体, 具有最低沸点、化学性质稳定等特殊性质, 在国防军工、低温科学等领域应用广泛, 是一种不可替代、关系高新技术产业发展和国家安全的重要稀缺战略资源, 享有“黄金气体”的美誉(Cai et al., 2012; Anderson, 2018)。

目前, 世界各国最具经济效益的氦气资源均来自烃类天然气藏, 但不同于常规气藏, 富氦气藏基本都有较高的氮浓度, 且氮氦含量存在显著的正相关趋势。如美国 Hugoton-Panhandle 气田具有非同寻常的氮、氦含量(He 平均含量 0.532%, N₂ 平均含量 16.76%)及明显的相关性(Ballentine et al., 2002b; Alton Brow, 2019); 俄罗斯东西伯利亚主要富氦气田(He>0.15%)氮含量介于 1.5%-25.3%之间(Yakutseni, 2014); 威远、资阳天然气组分中氮含量高的一定富氮, 贫氮的则一定贫氮(付晓文, 2004); 塔里木盆地富氮天然气也同样具有 N₂ 含量相对较高的特征(Liu, et al., 2012; 李谨等, 2013)。

就富氦气藏而言, 大气(古大气)、岩浆作用、

变质作用则可能是该类气藏中氮的主要来源。渭河盆地富氮地热水溶气(N₂/Ar 为 62~110)和台湾西北部新竹断层富氮土壤气($\delta^{15}\text{N}_2 = -0.3\text{‰}$, N₂/Ar=85.1)中 N₂ 均为大气(古大气)来源(Hong et al., 2010; Wang et al., 2021)。Tongish (1980) 注意到美国富氦气藏通常具有较高的氮含量, 认为除放射性成因氮之外, 古老的克拉通基底也可释放出 N₂。1988 年包茨提出氮含量高并与氦气共生是岩浆成因气的标志(车燕等, 2001)。变质作用释氮主要机理为粘土矿物吸收有机质氮化产生的氮气, 进而形成铵基粘土, 即 NH₃ 取代粘土矿物的 K⁺形成铵粘土矿物(NH₄⁺-伊利石), 而这种固定氮(NH₄⁺)的热稳定性很强, 当温度很高时(>1000℃)方可产生 N₂(Whelan et al., 1988; 李先奇等, 1997)。Jenden 等(1988)曾根据 ³He/⁴He 与 N₂/⁴He 及 $\delta^{15}\text{N}_2$ (‰) 与 N₂ 含量 (%) 建立了两套图版, 将富氮天然气划分为沉积成因(S型)、岩浆侵入成因(I型)以及沉积变质成因(M型)三种类型(表1), 并强调沉积变质成因氮, 氮含量与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 成正比。

表 1 富氮天然气成因类型及端元值

类型	S 型	I 型	M 型
³ He/ ⁴ He 与 N ₂ / ⁴ He 端元值	³ He/ ⁴ He=0.02 RA N ₂ / ⁴ He =350	³ He/ ⁴ He=3.0 RA N ₂ / ⁴ He=2000	³ He/ ⁴ He =1.0 RA N ₂ / ⁴ He> 16000
N ₂ (%) 与 $\delta^{15}\text{N}_2$ (‰) 端元值	N ₂ =1%; $\delta^{15}\text{N}_2=-8.2\text{‰}$	N ₂ =35%; $\delta^{15}\text{N}_2=-3.6\text{‰}$	N ₂ =95%; $\delta^{15}\text{N}_2=2.2\text{‰}$

虽然富氦气藏中 N₂-He 相关性已得到业界认可, 但制约二者比例关系的影响因素依然没有明确。山东省地震局对聊古 1 井的长期观测发现, 当应力变化时 He 产生和释放的速度明显高于 N₂, 造成 N₂/He 在震前异常增高(曲同磊等, 1993; 张昭栋等, 1997, 1998)。台湾新竹断层周缘 He 含量受断层体系影响, 且 N₂/He 大体与远离断层距离成正比, 过量 N₂ 可以作为 He 运移的载气(Hong et al., 2010)。岩石热脱附实验表明, 不同温度段释放 N₂ 含量差别较大, 东北地区花岗岩最大释放峰温在

600℃左右, 释放量为 1.64—6.23μL/g(张成君等, 2000)。而花岗岩中氦气封存温度在 27—250℃之间(张文, 2019), 换言之, 当地层温度超过 250℃时, 氦气便可完全从花岗岩中释放出来。高温岩石物理实验表明, 800℃时花岗岩孔隙度、渗透率分别较常温增长了 2.945 倍和 8×10⁴ 倍(徐小丽等, 2010; 邓申缘等, 2021), 可为氮、氦成藏提供良好的储集空间。此外, 水中氮溶解度最低值出现在 30℃, 而氮气的最低值约为 70℃, 当纯度为 99.95%的氦气混入 1%氮气时, 氦气的溶解度会显著提高

第一作者简介: 赵栋(1991-), 博士研究生, 研究方向: 稀有气体地球化学. E-mail: zhaodong6158@163.com

*通信作者简介: 王晓锋(1979-), 研究员, 研究方向: 气体地球化学. E-mail: wangxf@nwu.edu.cn

(R.Wiebe et al., 1935; Pray, 1952)。综合以上分析, 富氦气藏中 N_2/He 比例差异可能与气藏埋深、构造活动、气体溶解度等因素有关, 但其具体比例关系仍有待实验验证。

近年来, 随着氦资源关注度的提升, 与其相伴生, 且含量异常高的 N_2 也逐渐得到学者们的关注。但富

氦气藏中的 N_2 从何而来, 过量的 N_2 能否作为 He 运聚的载气, 制约二者比例关系的决定性因素究竟为何等等一系列科学问题仍未得到有效解决。作为战略性紧缺矿种, 目前我国氦气供应难以自足, 切实加强氦气成藏有关问题研究, 对保障氦资源供给安全有着重要的理论和现实意义。

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

丙烷位置特异性同位素测试技术进展

刘昌杰¹, 刘鹏^{1,2*}, 王晓锋³, Juske Horita¹

1. Department of Geosciences, Texas Tech University, Lubbock, TX, USA, 79409;

2. 西安科技大学非常规天然气研究中心, 西安 710054;

3. 西北大学地质学系, 西安 710069

丙烷位置特异性同位素指丙烷分子内的甲基和亚甲基的同位素值。传统的同位素地球化学的测量中, 由于整体的分子被完全转化, 分子内不同位置的同位素非随机分布的信号被忽略。近年来借助于丙烷裂解-同位素质谱联用技术, 丙烷酶催化反应-同位素质谱联用技术, 高分辨率同位素质谱仪和定量核磁共

振技术的突破, 丙烷位置特异性同位素测试得以实现。丙烷作为天然气中主要成分之一, 也是烷烃中拥有不同位置同位素组成特征的最小烷烃分子。丙烷的位置特异性同位素对研究丙烷的溯源, 形成条件和机制, 运移和存储, 化学/生物氧化等聚散过程有巨大的潜力。

基金项目: 美国能源部 (DE-SC0016271)

第一作者简介: 刘昌杰 (1987-), 博士后, 从事稳定同位素地球化学研究. E-mail: liucj1987@gmail.com

*通信作者简介: 刘鹏 (1990-), 副教授, 从事油气地球化学研究. E-mail: pengliu@xust.edu.cn

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

Stable nitrogen isotope composition of NO_x of biomass burning in China

Shi Yasheng¹, Tian Ping², Jin Zhanfang^{1*}, Hu Yuming²,
Zhang Yongqi¹, Li Feili¹

1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;

2. Zhejiang Zone-King Environmental Sci & Tech Co., Ltd, Hangzhou 310004, China

Abstract: Owing to the local characteristics of stable nitrogen isotopes in nitrogen oxides ($\delta^{15}\text{N-NO}_x$) emitted from biomass burning, the lack of data on $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ values associated with biomass burning in China limits the use of this parameter in identifying and quantifying the sources of atmospheric nitrate (NO_3^-) and NO_x . The results showed that the $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ values of open burning and rural cooking stoves in China ranged from -3.7‰ to 3.1‰ and -11.9‰ to 1.5‰ , respectively. The $\delta^{15}\text{N}$ values of nine biomass fuel sources ($\delta^{15}\text{N-biomass}$) ranged from 0.1‰ to 4.1‰ . Significant linear relationships between the $\delta^{15}\text{N-biomass}$ values and $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ values of open burning ($\delta^{15}\text{N-NO}_x = 1.1\delta^{15}\text{N-biomass} - 2.7$; $r^2 = 0.63$; $p < 0.05$) and rural cooking stoves ($\delta^{15}\text{N-NO}_x =$

$1.7\delta^{15}\text{N-biomass} - 9.8$; $r^2 = 0.72$; $p < 0.01$) suggested that the variations in $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ values from biomass burning were mainly controlled by the biomass fuel source. The isotopic fractionation of nitrogen during the biomass burning process might have led to the higher $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ values from open burning in comparison to rural cooking stoves. By combining the $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ values of biomass burning with biomass burning emission inventory data, a model for calculating the $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ values of biomass burning in different regions of China was established, and the estimated $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ value of biomass burning at the national scale was $-0.8\text{‰} \pm 1.2\text{‰}$. But the limited $\delta^{15}\text{N-biomass}$ values increase the uncertainty of model in national scale.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41673097, 41977150, 41373122)

第一作者简介: 施亚盛 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 区域氮循环研究. E-mail: 1111927008@zjut.edu.cn

*通信作者简介: 金赞芳 (1976-), 教授, 研究方向: 区域氮循环研究. E-mail: jinzanfang@zjut.edu.cn

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

HPLC-Q-TOF 精细分离技术功能开发

房嬛^{1*}, 裴宇^{1,2}, 陈永欣¹, 斯贵才¹, 雷天柱¹

1. 中国科学院西北生态环境资源研究院油气资源研究中心, 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100102

生物标志物在油源对比、成熟度判别、母质类型与生物输入、原油生物降解、以及探讨油气运移等方面的研究在油气勘探中有着重要的作用。目前该方面的测试研究主要借助气相色谱及气质联用技术; 缺失了小分子亲水性化合物和中大分子难以气化有机物化合物分子指纹信息, 液相色谱及液质联用技术可有效地补充完善这部分化合物的检测和分析研究。

然而由于目前液质分析技术缺少谱库, 给未知化合物的准确定性带来一定困难。对于 HPLC-Q-TOF 联用仪而言, 对复杂基质中各化合物的准确定性取决于两个因素, 一是有效分离; 二是获得单一化合物的准确的分子质量, 有效分离是准确定性的先决条件。有机地球化学样品成分复杂, 一块样品所含有机物通常多达几百、甚至上千种, 液相色谱柱理论塔板数较低(每米塔板数通常只有几千到几万)分离能力远不及毛细管柱气相色谱, 共流出现象严重, 使得定性分析受到极大的干扰。对复杂基地质地样品进一步精细分离, 有助于液质联用仪对极性小分子有机化合物和难以气化的中大分子有机化合物单一组分化合物进行定性及定量分析。

本项功能开发项目, 利用实验室的安捷伦高效液

相色谱-飞行时间质谱联用仪(仪器型号:1260/6530HPLC-Q-TOF)已有的四元泵、柱温箱、紫外检测器、电脑控制系统, 加装一个补充单元泵和馏分收集装置, 通过自主研发的集流控制装置, 改善液相流路容积, 在满足制备分离大流量体积的前提下, 不增加系统压力的负荷, 实现了仪器对复杂基质有机地球化学样品的分离收集, 从而对于样品的进一步精细分离分析提供了解决手段。

为了有效避免共流出, 有针对性地选取拟研究的化合物片段: 在进行前级分离之前, 确定拟截取的化合物片段或需要纯化的某个单一化合物; 根据浓度, 确定需要的样品量; 开始前级分离, 截取所需的化合物段; 检查截取的目标化合物段是否准确, 纯化的单一化合物纯度是否达标; 富集的样品进行 LC-Q-TOF 分析或其它相关分析; 数据分析并定性。

研制的双路变径集流转换阀, 减少了流路反复的变换切换, 只是简单地将两路液体集流后, 通过流路由 0.17mm 变径至 0.25mm, 使得系统压力稳定在正常范围之内。同时, 单元泵、四元泵、单元+四元泵之间可任意切换, 可根据样品的具体情况选择流动相模式, 可在液相分析及制备样品之间任意切换。仪器各项技术指标达到并超过了预期目标(表 1)。

表 1 各项技术指标预期完成情况

序号	指标内容	预期参数及指标	实际完成参数及指标
1	未知化合物建立谱库	39.85	48.73
2	单一组分富集量	0.22	2.2
3	水溶性小分子	实现高纯度单一化合物的准确定性、	结合定性软件和自建谱库,
4	难以气化的中大分子有机化合物	对完全分离的化合物配合标样进行准确定性;	可对常规分析中的目标化合物准确定性

*第一及通信作者简介: 房嬛, 高级工程师, 研究方向: 实验有机地球化学. E-mail: fangxuan@nieer.ac.cn

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

细菌反硝化法与化学转化法测试硝酸盐氮氧同位素的对比研究

尹希杰¹, 崔坤磊², 杨海丽¹, 李艳利²

1. 自然资源部第三海洋研究所 信息与测试保障中心, 福建厦门 361005;

2. 河南理工大学 环境工程系, 河南焦作 454000

本研究分别利用细菌反硝化和化学转化法同时测试海水、湖水、自来水三种常见自然水体中硝酸盐的氮氧同位素值。结果表明: (1) 细菌反硝化法和化学转化法的氮同位素校准曲线斜率分别为 0.959 和 0.418, 接近各自理论值 1 和 0.5; (2) 细菌反硝化法和化学转化法的氧同位素校准曲线斜率分别为 0.908 和 0.697, 与各自理论值 1 之间存在一定偏差; (3) 两种方法均能较为准确地测定三种类型样品 (海水、

湖水和自来水) 中硝酸盐的氮同位素组成, 其测试结果可以相互验证, 其偏差在 0.11 ~ 0.77 之间; 而两种方法测试获得氧同位素的偏差在 3.67 ~ 5.75 之间, 表明两种方法在转化过程中硝酸盐的氧同位素都产生了一定程度的同位素分馏。

利用 5 种硝酸盐标准物质分别利用细菌反硝化法和化学转化法进行分析测试, 其氮同位素测试结果见表 1。

表 1 细菌法和化学法测试硝酸盐标准物质氮同位素

标准样品编号	体积比	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-/\text{‰}$	细菌法		化学法	
			$\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}/\text{‰}$	STD/‰ (n=5)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}/\text{‰}$	STD/‰ (n=5)
USGS 34	0:4	-1.80	-1.80	0.23	-6.60	0.25
NO ₃ -ST1	1:3	43.65	42.01	0.11	14.19	0.18
NO ₃ -ST2	2:2	89.10	87.16	0.16	36.13	0.43
NO ₃ -ST3	3:1	134.55	128.24	0.37	58.38	0.32
USGS 32	4:0	180.00	173.10	0.28	80.69	0.39

细菌反硝化法实验所得到的氮同位素校准曲线的斜率为 0.9594, 化学转化法实验所得到的氮同位素校准曲线的斜率为 0.481。两种方法氮同位素校准曲线的斜率均接近各自理论值(1 和 0.5), 相关性系数均在 0.999 以上。

对于氧同位素, 两种方法氧同位素校准曲线的理论值均为 1。细菌反硝化法实验所得到的氧同位素校

准曲线的斜率为 0.9082, 化学转化法实验所得到的氮同位素校准曲线的斜率为 0.6974。细菌法所得到的氧同位素校准曲线与理论值更接近, 说明细菌法由实验流程引起的氧同位素分馏效应较小。化学法氧同位素校准曲线斜率与理论值相差较大, 由于还原产生的 NO₂⁻会与 H₂O 的氧进行交换导致。但两种方法的相关性系数均在 0.999 以上。

表 2 细菌法和化学法测试硝酸盐标准物质氧同位素

标准样品编号	体积比	$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-/\text{‰}$	细菌法		化学法	
			$\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}/\text{‰}$	STD/‰ (n=5)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}/\text{‰}$	STD/‰ (n=5)
USGS 34	0:4	-27.9	-24.32	0.11	-11.48	0.69
NO ₃ -ST1	1:3	-14.5	-12.18	0.36	-2.39	0.42
NO ₃ -ST2	2:2	-1.1	0.71	0.20	6.78	0.37
NO ₃ -ST3	3:1	12.3	11.29	0.67	16.91	0.46
USGS 32	4:0	25.7	24.80	0.39	25.60	0.87

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

高温氧化法和湿氧化法测定溶解有机碳 同位素对比研究

尹希杰, 粟蓉, 申凯文

自然资源部第三海洋研究所分析测试中心, 厦门 361000

DOC 含量及碳同位素是了解水体中 DOC 分布特征及其循环过程的重要手段。水体中 DOC 含量的空间分布和时间动态变化, 是水体环境保护的重要参考资料, $\delta^{13}\text{C}$ 值可以作为指示 DOC 来源及生物代谢活动的重要参数, 了解其演化规律及循环变化过程(刘恋,周鑫等, 2012)。

DOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测试方法有高温氧化法、湿氧化法和紫外光催化氧化法。高温氧化法, 氧化效率高, 预处理简单, 准确性不会随时间的变化而改变, 可连续进样分析, 但空白影响较大, 需使用专门的设备和耗材(Pierre Taillardat, 2018)。湿氧化法, 氧化效率取决于所选用的氧化剂, 在反应过程中会损失所有挥发性有机物质, 设备成本比较低, 空白相对来说可以控制, 但样品的预处理过程繁琐, 需要配置专用氧化剂。紫外光氧化法, 氧化效率高, 空白影响较小, 污染低, 样品预处理简单, 但是测试效率是根据紫外灯使用情况而定的, 随着时间的推移, 准确性会有所下降, 因此设备成本比较高(Osburn, 2007)。

本文根据组成 DOC 化合物氧化的难易程度, 选取 5 种化合物(咖啡因、葡萄糖、邻苯二甲酸、乙酸钾和腐殖酸), 利用两种方法(高温氧化法和湿氧化法)测试 DOC 标准溶液的碳转化率及 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 分析测试结果的平行性和准确性, 为今后准确测定水体中 DOC 含量及 $\delta^{13}\text{C}$ 值提供技术资料。

1.1 高温氧化法与湿氧化法测试 DOC 碳转化率的对比

如表 1 所示, 湿氧化法和高温氧化法测量五种化合物(咖啡因、葡萄糖、邻苯二甲酸、乙酸钾和腐殖酸) DOC 标准溶液碳转化率, 除腐殖酸外, 高温氧化法的碳转化率在 98.60%~106.20%之间, 标准偏差在 0.01%~0.04%之间; 湿氧化法碳转化率在 72.81%~91.13%之间, 标准偏差在 0.06%~0.17%之间。

表 1 高温氧化法和湿氧化法测试 DOC 标准溶液碳转化率 (n=6)

样品名称	高温氧化法		湿氧化法	
	碳转化率 (%)	SD	碳转化率 (%)	SD
咖啡因	98.60	0.01	87.03	0.17
葡萄糖	98.60	0.02	76.69	0.13
邻苯二甲酸	100.00	0.04	91.13	0.06
乙酸钾	106.20	0.01	72.81	0.12
腐殖酸	15.60	0.05	18.63	0.18

1.2 高温氧化法与湿氧化法测试 DOC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 对比

如表 4 所示, 对比湿氧化法和高温氧化法测量五种化合物标准溶液的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 高温氧化法所测得的咖啡因、葡萄糖、邻苯二甲酸、乙酸钾和腐殖酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为-33.79‰、-13.25‰、-28.55‰、-25.23‰、-27.40‰, 除腐殖酸外, 与参考值的差值范围在-0.82‰~0.11‰之间, 标准偏差在 0.01‰~0.03‰之内; 湿氧化法测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为-32.12‰、-15.91‰、-27.81‰、-24.64‰、-24.22‰, 除腐殖酸外, 与参考值的差值范围在-3.48‰~1.78‰之间, 标准偏差在 0.08‰~0.69‰之内。

表 4 高温氧化法和湿氧化法测试 DOC 标准溶液 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (n=6)

样品名称	高温氧化法		湿氧化法		参考值 (‰)
	$\delta^{13}\text{C}$ 值 (‰)	SD	$\delta^{13}\text{C}$ 值 (‰)	SD	
咖啡因	-33.79	0.03	-32.12	0.08	-33.90
葡萄糖	-13.25	0.03	-15.91	0.69	-12.43
邻苯二甲酸	-28.55	0.01	-27.81	0.26	-28.52
乙酸钾	-25.23	0.02	-24.64	0.30	-24.75
腐殖酸	-27.40	0.03	-24.22	1.62	-23.74

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

升级 EA-RIMS 硬件与软件优化硫同位素测试方法

尹希杰, 王永涛, 刘维维, 苏静

自然资源部第三海洋研究所分析测试中心, 福建 厦门 361000

摘要: 连续流模式的元素分析-同位素比值质谱联用仪 (EA-IRMS) 测试固体样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值需要外接高纯 SO_2 气体进行峰中心聚焦和硫同位素校准, 而 SO_2 作为一种粘质的酸性强腐蚀气体, 在管路中极易吸附对仪器产生损伤, 并且 SO_2 废气会污染实验室环境, 对人体健康产生极大危害。本文在 EA-IRMS 联用仪中增加 SO_2 气体捕集管, 利用其测定不同形态硫同位素标准物质: ①捕集样品氧化还原产生 SO_2 气体, 重复调用作为参考气使用, 无需外部引入高纯 SO_2 气体, 减小了其对仪器管路腐蚀和实验室环境危害; ②硫元素进样量为 $20\mu\text{g}$ 时, 硫酸钡、硫化银和有机硫同位素标准物质的 $\delta^{34}\text{S}$ 值满足 0.2% 的测试精度要求, 并且不同硫化物同位素标样的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以相互校准。

硫元素以多种价态和化合物形态广泛分布于大气圈, 水圈, 岩石圈和生物圈。精确测定不同形态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值对于探究硫循环过程, 以及分析人为活动产生的含硫污染物的来源、迁移转化过程等都具有重要意义。硫同位素组成的测量方法从最初的离线制备, 双路进样-同位素比值质谱法 (SO_2 法和 SF_6 法) 发展到在线连续流进样元素分析-同位素比值质谱联用测定法 (EA-IRMS), 其分析技术在保证数据精准的前提下向着方便、快捷和安全的方向发展。

EA-IRMS 为元素分析仪和同位素比值质谱联用

技术, 利用元素分析仪将含硫固体样品在高温条件下氧化生成 SO_3 气体, 并被还原铜还原为 SO_2 气体, 纯化、分离以后经元素分析仪和同位素质谱接口, 进入质谱仪测定。相比于双路进样模式, 在线联用模式具有操作方便、分析时间短、自动化程度高等优点。该方法得到迅速推广的同时其本身存在的一些问题也不断被发现和解决。对于分析气体 SO_2 中的氧同位素会干扰硫同位素值的测定结果问题: 储雪蕾等在离线制取 SO_2 气体时, 加入石英碎屑来均一硫酸盐中的氧同位素, 消除氧的干扰; 韩娟等发现精确控制硫同位素样品质量也可以减少氧的干扰从而获得更准确的测试结果。另外 SO_2 是粘质的强腐蚀性气体, 对仪器金属组件具有腐蚀和渗透作用, 并且还严重存在严重的记忆效应, 孟宪菁和 François Fourel 都报导了对色谱柱程序升温可有效的降低 SO_2 记忆效应的研究。

本研究在元素分析仪中增加了 SO_2 气体捕集管, 捕集固体样品氧化还原产生的 SO_2 , 用于峰中心的调谐和硫同位素值的校准, 有效降低了 SO_2 参考气对金属管路腐蚀和实验室环境污染。同时利用改进后的 EA-IRMS 系统对不同形态硫同位素标准物质 (硫化银, 硫酸钡和有机硫) 的测试精度和最佳测试条件进行初步探讨, 确定不同含硫物质的最佳进样量, 为改装后 EA-IRMS 测定固体样品硫同位素提供数据支撑。

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

有机硫循环导致了成冰纪超重黄铁矿的形成

郎咸国^{1*}, 沈冰²

1. 成都理工大学沉积地质研究院, 成都 610059;
2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

正常的沉积型黄铁矿与微生物硫酸盐还原反应 (MSR) 有关, 是在同生期或者早成岩期形成的, 其同位素值显著低于海水值。在 MSR 过程中, 硫同位素发生显著的分馏, 微生物优先消耗海水中的 ^{32}S , 导致产生的黄铁矿具有较低的硫同位素值。然而, 地质历史时期, 特别是重大转折期, 广泛发育有非正常沉积型黄铁矿—“超重黄铁矿”, 这些黄铁矿的硫同位素值大于同期海水值, 比如距今 6.6~6.5 亿年前的成冰纪雪球地球间冰期, 在全球范围内广泛发育有“超重黄铁矿”沉积。虽然关于“超重黄铁矿”的成因模式有很多假说, 比如, 海洋分层、热硫酸盐还原反应、高沉积速率、低硫酸根浓度等, 但是这些模型均无法解释成冰纪间冰期的特殊黄铁矿记录。全球性的“超重黄铁矿”分布是古海洋硫循环发生异常的表现, 是深时海洋环境产生变化的特殊沉积记录。因此正确理解成冰纪全球范围分布和长时间尺度发育的“超重黄铁矿”的形成过程, 对于认识元古代极端冰室气候事件及其古海洋和古环境响应十分关键。

为了解决上述科学问题, 本文对华南雪球地球间冰期地层 (成冰纪大塘坡组) 及其赋存的“超重黄铁

矿”开展了详细的沉积岩石学、矿物形态学和硫同位素地球化学分析, 结合全球同期的硫同位素数据统计, 发现: ①“超重黄铁矿”主要由自形晶黄铁矿和草莓状黄铁矿组成; ②全球“超重黄铁矿”主要分布在缺氧硫化环境, 为准同生-早成岩阶段产物; ③缺氧硫化水体存在垂向的同位素梯度。基于上述沉积学证据和统计数据, 本文提出了一个全新的海洋硫循环模型, 包含有机硫-硫化物-硫酸盐三个端元。该模型认为在缺氧硫化水体环境内, 溶解有机碳在微生物的作用下可以和硫化氢发生反应, 产生大量的可挥发性有机硫化物。由于这些有机硫化物具有很低的硫同位素值, 大量的释放到大气会造成海水产生垂向上同位素的梯度, 硫化海水的底部具有更高的硫同位素值, 从而引起超重黄铁矿的形成。由于元古代海洋呈现显著的缺氧分层现象, 在陆架区普遍存在硫化的海水。在新的模型框架下, 元古代缺氧海洋必然存在大量的有机硫化物的产生和释放。挥发性的有机硫化物会在大气中以气溶胶的形成存在和运移, 可对全球气候变化产生重要的影响。因此, 新的海洋硫循环模型, 还为深入理解元古代气候变化具有重要的科学意义。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41802024)

第一及通信作者简介: 郎咸国 (1986-), 研究员, 研究方向: 沉积地球化学. E-mail: langxianguo19@cdut.edu.cn

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

草海水体颗粒有机质来源示踪

吴嘉曦^{1,2}, 余伟^{2,3}, 殷超², 何芸^{2,4}, 李清光¹, 杨海全^{2*}

1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025;

2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

3. 贵州师范大学 地理与环境科学学院, 贵阳 550025;

4. 贵州民族大学 生态环境工程学院, 贵阳 550025

科学辨识颗粒有机质 (POM) 来源是湖泊碳循环研究的关键 (Xu et al. 2019, Huang et al. 2020), 但目前对高原草型湖泊 POM 来源定量示踪的研究鲜有报道。本研究分析了草海不同水文期水体 POM 含量与碳氮同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$) 空间分布特征, 利用 SIAR 同位素混合模型定量示踪草海水体 POM 来源贡献。结果表明: (1) 草海水体 POM 整体呈现东高西低的空间分布特征, 水体的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈现湖心 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正、 $\delta^{15}\text{N}$ 偏负的特征。草海东部近岸湖区水体 POM 受威宁县城的污水排放影响较大, 湖心区

水体 POM 受陆源输入影响有限, 主要来源于沉积物重悬浮和沉水植物碎屑。(2) 草海水体 POM 来源时空差异较大, 沉积物再悬浮是草海水体 POM 的主要来源 (近岸湖区占 33%、湖心区 57%), 其次是水生植物, 藻类和陆源贡献相对较小, C3 植物的贡献大于 C4 植物。(3) 草海表层沉积物 POM 主要来源为沉水植物 (近岸湖区 34%、远岸湖区 48%), 其次是陆源输入。本研究加深了对高原草型湖泊碳循环的认识, 为草海流域水环境修复与内源污染治理提供了数据支撑。

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

基于气相色谱-中红外光谱分析有机污染物单体碳同位素比值

金彪^{1,2*}, 张霁云^{1,2}, 朱地³

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640;

2. 中国科学院大学, 北京, 10049;

3. 齐鲁工业大学 (山东省科学院) 能源研究所, 济南, 250014

单体同位素分析技术 (CSIA) 可以提取分子中特定元素稳定同位素指纹信息, 通过观测分子同位素信号的特征和演化规律示踪环境中有机污染物的来源和过程。目前, 碳是 CSIA 技术应用中最常分析的元素, 联用气相色谱 (GC) 与同位素比值质谱 (IRMS) 的技术是测定碳同位素组成的主流技术。

近年来, 同位素光谱技术的发展为 $\delta^{13}\text{C}$ -CSIA 分析提供了新工具, 也成为 CSIA 研究领域的新趋势。但是, 同位素光谱方法多局限于二氧化碳、甲烷、乙烷等小分子。适用于有机污染物的光谱 CSIA 技术仍待开发和验证, 主要技术难点是衔接混合样品的高效色谱分离和光谱同位素分析。这项工作聚焦气相色谱

-中红外同位素光谱技术, 以典型地下水有机污染物, 苯系物 (苯、甲苯、乙苯) 为目标化合物, 通过设计气路、氧化方法、光谱检测等, 建立了有机混合物样品的色谱分离和单体碳同位素光谱分析方法。样品分析采用固相微萃取和预热顶空两种进样方式, 实现了微克每升浓度级别水溶液样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 分析。通过与传统 GC-IRMS 分析结果对比, 该方法对于各目标单体的分析误差均在 0.5% 以内, 满足现场碳同位素检测需求。我们应用这个方法观测到了页岩气水平钻井过程钻井液中三甲基苯的稳定碳同位素分馏。该方法稳定性强、精度高、并以氮气为载气降低了污染物 C-CSIA 的分析成本, 更利于污染场地现场布控和现场测试。

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 41903065)

第一作者简介: 张霁云 (1995), 男, 博士研究生, 研究方向: 环境地球化学

*通信作者简介: 金彪, 研究员, 中国科学院广州地球化学研究所, E-mail: jinbiao@gig.ac.cn

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

铬裂解技术在天然气氢同位素分析中的应用

邢蓝田, 李中平*, 刘艳, 李立武

中国科学院西北生态环境资源研究院油气资源研究中心, 兰州 730000

天然气主要由非烃类和低分子量烃类组成。由于氢具有最大的稳定同位素变化范围, 可以更加灵敏地反映地球化学环境的变化, 因此在天然气成因类型、母质来源、成熟度以及生物降解、运移分馏等研究方面, 烃类气体的氢同位素组成发挥着非常重要的作用 (倪云燕等, 2019; 刘全有等, 2015)。目前, 天然气氢同位素组成分析主要借助于传统的气相色谱-高温裂解-同位素比值质谱 (GC-HTC-IRMS) 技术, 测试过程中影响氢同位素测试精度的因素较多, 主要包括流速、分流比、裂解温度 (李立武等, 2004)、 H_3^+ 因子校正 (陶成等, 2008)、涂炭方法 (张文龙等, 2018; Y. Cao et al., 2012) 等, 其中, 以裂解温度和涂炭方法对氢同位素测试精度的影响最为显著, 并且, 测试精度常受到上述多重因素的制约, 只有对测试方法和参数匹配至最优条件下才能获得高精度的测试结果。

本研究针对天然气氢同位素常规测试过程中的裂解方法这一关键影响因素, 开展了针对性的研究。以消耗烃类化合物中的“C”从而释放出“H”为切入点, 通过试验筛选, 从大量稀贵金属中优选出具有理想反应效果的铬金属 (Cr), 将其应用于天然气氢同位素分析中, 并研发了气相色谱/铬裂解-同位素比值质谱 (GC-Cr/HTC-IRMS) 技术, 通过铬裂解作用使得甲烷、乙烷等烃类化合物依次与铬相互作用并释放出 H_2 后测定其氢同位素组成, 该作用过程极大地提高了转化效率, 避免了测试过程中的氢同位素分馏。

作为对比, 分别利用传统方法的 GC-HTC-IRMS 技术和新方法的 GC-Cr/HTC-IRMS 技术开展了标准物质 GBW04478 (NG1)、GBW04479 (NG2)、GBW04480 (NG3) 中甲烷的氢同位素组成和不同裂解温度时高纯甲烷 (99.9%) 的转化率测定。依据对比结果, 利用 GC-HTC-IRMS 技术测定氢同位素时, 仅在 1350°C~1450°C 温度区间可获得较为准确的氢同位素组成数据, 测试精度均优于 10‰, 对应的高纯甲烷转化率 ($CH_4 \rightarrow H_2$) 变化范围介于 95.82%~99.95%; 而利用 GC-Cr/HTC-IRMS 技术测定氢同位素时, 在 1200°C~1450°C 温度区间内, 均可获得准确的氢同位素组成数据, 测试精度优于 5‰, 对应的甲烷转化率 ($CH_4 \rightarrow H_2$) 变化范围介于 99.86%~100%。显然, 通过两种方法的对比可以发现, 铬裂解方法不仅提高了烃类气体的裂解转化效率, 也大幅降低了烃类化合物高温裂解所需的工作温度, 其裂解温度可从传统方法的 1450°C 降至 1250°C, 降幅可达 200°C。该项测试技术的革新为天然气氢同位素的分析带来了便捷, 在获得更加稳定、准确的氢同位素数据的同时, 也省去了传统方法中涂炭环节, 而且, 更低的运行温度一定程度上既能降低裂解炉的维护保养成本, 也能延长裂解炉的使用寿命。

鉴于铬裂解技术方法的上述优势和便捷性, 该方法也可应用于饱和烃、芳烃馏分的单分子氢同位素测定, 亦可用于常规方法难以实现的化合物氢同位素组成测试过程, 如天然气中硫化氢 (H_2S) 等。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41703013; 41973066)

第一作者简介: 邢蓝田 (1985-), 高级工程师, 研究方向: 气体地球化学和实验地球化学. E-mail: lantxing@163.com

*通信作者简介: 李中平 (1977-), 研究员, 研究方向: 气体地球化学和实验地球化学. E-mail: lizhongping@lzb.ac.cn

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

有机质含水热模拟产物中多环芳烃氢同位素组成特征

段毅¹, 吴应忠², 马兰花³

1. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃省油气资源研究重点实验室, 甘肃兰州 730000;

2. 陕西省矿产地质调查中心 陕西西安 710068;

3. 国家地震局兰州地震研究所, 兰州, 730000)

目前成岩水介质对沉积芳烃化合物氢同位素的影响了解甚少。通过有机质加水模拟实验, 研究了不同成岩水介质热解多环芳烃氢同位素组成的差异性, 发现水介质对模拟实验生成的多环芳烃氢同位素组成具有显著的影响, 表现为具有高 δD 值的盐湖咸水介质参与下热解的多环芳烃具有重的氢同位素组成, 具有低 δD 值的沼泽淡水介质参与下热解的多环芳烃具有轻的氢同位素组成, 提出了沉积多环芳烃氢同位素组成可以反映成岩水介质的性质。随着模拟温度升高, 有水热模拟生成的多环芳烃平均 δD 值具有增大

的趋势, 反映了在成岩水介质作用下, 沉积多环芳烃 δD 值与有机质热成熟度密切相关。随着多环芳烃的碳数和环数的增加, 多环芳烃 δD 值具有变小的趋势。对比研究了有水热模拟实验中多环芳烃与甲烷气体和正构烷烃氢同位素热动力学分馏作用, 结果表明多环芳烃相对富集重同位素。研究结果为沉积多环芳烃氢同位素在判识沉积环境和有机质成熟度方面提供了科学依据。

致谢: 感谢国家自然科学基金 (Nos., 41972110 and 41772108) 资助。

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

矿物岩石中微量气体包裹体同位素分析技术研究

李中平, 邢蓝田, 刘艳, 郑国东, 李立武

中国科学院西北生态环境资源研究院油气资源研究中心, 兰州 730000

流体包裹体地球同位素技术可以为理解地质流体来源提供重要信息, 特别是在研究成矿环境和变质作用成因方面可作为一种可靠的证据。尽管在矿物岩石中, 大多数可以被肉眼或显微镜观察到的流体包裹体大小一般只有几个微米, 然而大量低于微米级别的包裹体是无法通过常规仪器观测(Walderhaug 1994)。由于地质样品的成分复杂、含量变化大且均质性差, 因此为了进行精确的气体包裹体同位素分析, 需要在严格的实验条件下, 需要采用特殊的分离技术, 从矿物或岩石中提取痕量气体。在气体包裹体提取制备各个环节中, 必须具备良好的实验条件、选择合适的分离方法, 并严格控制流程中的污染, 这是进行气体包裹体同位素分析的前提, 严格的实验条件才能获得可靠和准确的数据。

目前广泛使用的气体包裹体地球化学分析技术是高温热爆裂法。该方法通过升温使包裹体内气压逐渐升高, 当内压超过矿物抗压强度时, 包裹体破裂气体溢出。然而, 在相同地质条件下, 矿物包裹体大小不同, 特别是在地壳深部或上地幔中生成的深源岩石中, 微小包裹体丰富, 高温热爆裂法难以使其破裂释放。国外研究者发现, 石英中较大的包裹体(例如大于 35 μm)通常在内压约为 850 个大气压时发生爆裂,

而较小的包裹体(12 μm)可承受更高的内压(1200 大气压), 即使在温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 橄榄石晶体中的微小包裹体可承受 5000-7000 个大气压的内压(Naumov et al. 2018)。此外, 高温热爆裂法无法避免微小矿物中的杂质基质或包裹体液相成分中有机质的高温分解, 可能引起污染。有机物的存在可能导致温度较高导致分解和产生非原生气体的干扰(Volk et al. 2019)。此外, 高温状态下的加热可能会导致气体与周围液体或围岩矿物发生同位素交换, 这也极大限制了高温热爆裂法在气体同位素组成分析中的应用。

本研究针对岩矿样品中微量气体包裹体提取方面的现存问题, 开展了初步研究。通过高能真空球磨法并用于岩石矿物的破碎过程, 并在不同的实验条件下研究微量气体或挥发物质的释放特性。通过结合气相色谱-同位素比质谱技术(GC-IRMS), 可快速实现气体包裹体(如: CH_4 , C_2H_6 , CO_2 等)的同位素分析。初步实验结果表明, 该技术可以有效地释放岩石矿物中的微量气体。该方法的创新之处在于, 处理速度较快, 样品用量少(1-10g), 且释放后的气体可以快速转移到 GC-IRMS 系统进行同位素组成分析。通过预研究实验, 发现该方法具有样品用量少、灵敏度高、无污染、操作简单等优点。

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

稀有气体在识别壳源氦气精细来源中的应用

刘凯旋^{1, 2}, 陈践发^{1, 2*}

1. 油气资源与探测国家重点实验室(中国石油大学(北京)), 北京, 102249;

2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京, 102249

氦气在高科技领域用途广泛,是不可替代的关键性战略资源,长期以来我国氦气资源严重依赖进口。当前从天然气中提取氦气是唯一的工业化制氦手段。天然气中的氦气主要有大气源、壳源和幔源三种,工业可开采的氦气资源主要来自于地壳中铀和钍的放射性衰变。铀和钍元素在组成地壳的三大类岩石(沉积岩、岩浆岩和变质岩)中均有分布,特别是在天然气藏所处的沉积盆地中,如何准确判识天然气藏中的壳源氦气到底是来自盆地基底岩石(主要是岩浆岩和变质岩)还是基底上覆沉积岩成为制约氦气资源评价和氦气成藏过程刻画的瓶颈。

自然界中稀有气体的成因普遍都与核过程有关,叠加稀有气体因外层电子处于饱和状态所具有的化学惰性,使得地质体在地质历程中微量/痕量的变化可以被保存,其地质与地球化学内涵可通过稀有气体丰度和同位素的变化来揭示,因此常作为研究地质体形成和演化特征的良好示踪剂。以往稀有气体在石油地质系统中主要是用来示踪天然气在盆地范围内的运移,构成鉴别烃类生成、运移以及与其它地质流体相互反应的有效技

术,最常用的指标为 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 、 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 。但上述指标仅限于划分大气来源、壳源和幔源氦气,对于理解氦气在地壳中的迁移和聚集过程意义不大。天然气藏中稀有气体的引入主要通过和地层水的交换。地层水中不仅溶解有各种核反应成因的稀有气体(如 ^4He 、 ^{40}Ar 和 ^{21}Ne 等),也含有空气来源的稀有气体(如 ^{20}Ne 、 ^{36}Ar 、 ^{84}Kr 和 ^{132}Xe)。相比于地壳核成因或幔源稀有气体,空气来源稀有气体没有显著的地下来源。地层水中溶解的空气来源稀有气体一般来自地下水补给或者深埋的饱含空气的孔隙流体。统计结果表明,不同类型岩石中空气来源稀有气体丰度存在较大差异,其中富有机质沉积岩相比于岩浆岩和变质岩异常富集 ^{84}Kr 和 ^{132}Xe ,两者 $^{132}\text{Xe}/^{36}\text{Ar}$ 比值最高相差近 6 个数量级,而 $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ 比值同样差别较大。同时天然气藏中 ^4He 与 ^{20}Ne 、 ^{36}Ar 、 ^{84}Kr 和 ^{132}Xe 丰度的正相关性表明氦气与空气来源稀有气体可能具有相似的迁移和聚集过程。这种不同类型岩石中空气来源稀有气体丰度的巨大差别为天然气藏中壳源氦气精细来源的判识提供了良好的应用前景。

基金项目: 国家重点研发计划项目“富氦天然气成藏机制及氦资源分布预测技术”(2021YFA0719000)

第一作者简介: 刘凯旋(1994-),在读博士研究生,研究方向:天然气地质学与同位素地球化学. E-mail: 1158763393@qq.com

*通信作者简介: 陈践发(1961-),教授,研究方向:天然气地质学与同位素地球化学. E-mail: jfchen@cup.edu.cn

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

四川盆地东北部天然气可挥发性有机硫组分特征

梅文华¹, 蔡春芳^{1*}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所 新生代地质与环境院重点实验室, 北京 100029

四川盆地东北部地区经历了多个构造运动期次, 油气成藏条件复杂, 热演化成熟度较高, 研究区存在大规模的天然气藏, 且经历了后期严重的 TSR 改造作用, 天然气成因及来源认识不清。可挥发性有机硫组分广泛分布于天然气、凝析油以及原油之中, 伴生有 H₂S 和 CO₂ 气体, 记录了烃类从产生、排除、运移以及多种地质作用, 因此可挥发性有机硫组分含量及 ³⁴S 同位素值可以反应天然气改造过程中的有效指标。本次研究首次对四川盆地东北部地区天然气可挥发性有机硫组分开展系统性研究, 结合天然气组分和稳定碳同位素数据分析研究区 TSR 改造机制。长兴组至飞仙关组天然气可挥发性有机硫组分含量在 1.7-135.8ppm, 硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值 10.6‰-29.3‰。天然气可挥发性有机硫同位素与 H₂S 硫同位素分馏值发现, 硫醇类化合物分馏波动在 4‰以内, 硫化物分馏波动大于 10‰, 硫醇类化合物和伴生 H₂S 达到同位素化学平衡, 硫化物未达到同位素化学平衡, 可能跟化合物形成机制有关。

通过天然气可挥发性有机硫化物硫同位素值同

储层中硫酸盐硫同位素 ³⁴S 值 15.2‰-27.53‰, 都显示了 TSR 来源。天然气可挥发性有机硫化物组分含量较高的样品, 均发生倒转现象 ($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$), 导致这种现象的原因可能是高温储层沥青裂解释放大量的甲烷气而乙烷较少产生, 甲烷较为富集 $\delta^{13}\text{C}$ 碳同位素。样品中检测到了硫醇、硫化物和噻吩类化合物, Ilya Kutuzov, et al.2021 实验证实了, 气相中烃类难以合成噻吩类化合物, 可能形成于液相或干酪根裂解产生, 由此认为天然气来源为原油裂解气或干酪根裂解气。天然气乙烷碳同位素, 对比烃源岩碳同位素对比, 认为长兴组-飞仙关组天然气来源于二叠系龙潭组。研究表明: (1) 研究区长兴-飞仙关组天然气主要来源于二叠系龙潭组烃源岩, 由干酪根或原油裂解产生; (2) 硫醇类化合物和 H₂S 达到同位素化学平衡, 硫化物未达到同位素化学平衡状态, 和它们的形成机制密切相关; (3) 研究区发生了 TSR 作用, 天然气碳同位素发生了明显的倒转 ($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$), 主要由于储层沥青裂解所导致。

基金项目: 挥发性有机含硫化合物单体硫同位素组成反映天然气成因和次生变化

第一作者简介: 梅文华 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 油气地质动力学. E-mail: swpumwh@outlook.com

*通信作者简介: 蔡春芳 (1966-), 研究员, 研究方向: 有机硫同位素地球化学. E-mail: xianhaiyang@gig.ac.cn

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

氮气团簇同位素分析方法的开发及潜在应用

仝凤台, 晏浩*, 彭永波, 鲍惠铭

国际同位素效应研究中心, 地球化学与工程学院, 南京大学, 南京, 210033

团簇同位素是稳定同位素地球化学的前沿领域和重要分支, 在测温 and 溯源等方面表现出独特优势。目前, 绝大部分有关团簇同位素的研究集中在 CO_2 和 CH_4 这两种气体上。尽管 N_2 的团簇同位素技术在示踪土壤氮循环、地幔氮同位素组成及演化方面显示出巨大潜力, 然而国际上仅有一个实验室 (UCLA) 具备分析 N_2 团簇同位素组成的能力 (我们把体系中 $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ 分子的丰度偏离随机丰度的程度定义为氮气团簇同位

素组成, 即 $\Delta_{30} (\text{‰}) \equiv ({}^{30}\text{R}_{\text{sample}}/{}^{30}\text{R}_{\text{random}} - 1) * 1000$)。这主要是由于 $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ 超低的自然丰度 ($^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ 比 $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ 高五个数量级) 且分析测试过程中杂质干扰无法解决 (受限于仪器分辨率)。我们基于超高分辨气体同位素质谱仪 (MAT 253 Ultra) 成功开发了适用于不同样品量氮气团簇同位素分析方法, 分析精度达 0.3‰。搭建氮气分离提纯装置, 可实现气态、溶解态等类型的氮气分离提纯测试。

第一作者简介: 仝凤台 (1992-), 工程师, 研究方向: 同位素方法开发, 团簇同位素. E-mail: tongfengtai@nju.edu.cn

*通信作者简介: 晏浩 (1988-), 研究员, 研究方向: 叁氧同位素, 团簇同位素. E-mail:

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

气体在双路系统毛细管中扩散的同位素分馏

晏浩*, 彭永波, 鲍惠铭

南京大学地球科学与工程学院国际同位素效应研究中心, 南京 210023

双路进样模式是气体同位素组成（尤其是高维度同位素组成）高精度测试的首选。它严格地遵循了样品-标样交叉校正法（Standard-sample bracketing, SSB），让样品气和参考气在几乎相同的仪器状态下进行同位素组成的比对，进而实现同位素组成的精确测量。然而，学界对气体在双路进样过程中是否会发生同位素分馏仍然存在争论，对可能产生的同位素分馏的潜在影响缺乏定量评估。为此，我们利用气体同位素质谱仪双路进样系统开展了 O₂ 和 CO₂ 的毛细管扩散实验。通过连续测定剩余气体的压力和同位素组成，我们发现较轻的同位素气体更容易通过毛细管扩散出去，导致剩余气体变重。并且，扩散过程的同位素分馏与气体压力

有关，压力越小，分馏越大。我们首次建立了数学模型，描述了压力变化下气体同位素的瑞利分馏效应，定量解释了实验数据。该工作带来以下三点新的认识：①气体通过毛细管流入质谱仪，并不是以粘滞流（viscous flow）的形式，而是以过渡流（transitional flow）的形式。前者不会发生同位素分馏，而后者会。②同位素质谱仪风箱（bellow）中剩余气体的同位素组成会随着测试往正偏移，偏移的程度受测试压力和剩余气体比例控制。以 O₂ 为例，当测试压力为 20 mbar，剩余气体比例为 50%时，剩余气体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值比原始值偏重 0.3%。③当气体压力足够高时（ $P > 100\text{mbar}$ ），气体转移不会产生同位素分馏。

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

鄂尔多斯盆地大牛地气田氦气地球化学特征及成因

吴小奇¹, 刘全有^{2*}, 王萍¹, 倪春华¹, 贾会冲³, 朱东亚⁴, 孟庆强⁴

1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 无锡 214126;

2. 北京大学能源研究院, 北京 100871;

3. 中国石化华北油气分公司勘探开发研究院, 郑州 450006;

3. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 102206

氦是一种具有战略价值的稀有气体, 独特的物理化学性质使得其在高科技领域发挥着不可替代的作用(徐永昌等, 1998; Anderson, 2018)。科学技术的发展使得氦气的应用领域越来越广, 全世界对氦气的需求量以每年 4%~6% 的速率增加, 氦气长期处于供不应求的状态。根据 USGS 的调查报告, 全球目前已发现的氦气资源主要集中在美国、卡塔尔、阿尔及利亚和俄罗斯, 这些国家氦气资源量占全球总资源量的 90% 以上(Anderson, 2018)。中国的氦气资源较为稀缺, 资源量和储量情况有待进一步评价, 供应基本依赖进口, 氦气研究和勘探程度偏低。

从含氦天然气中提取氦是工业制氦的唯一途径, 天然气藏中的氦主要为壳源和幔源(Xu et al., 1995; 陶小晚等, 2019; 陈践发等, 2021; 王晓锋等, 2022; Wang et al., 2023)。鄂尔多斯盆地是中国重要的含油气盆地之一, 其中苏里格、东胜等大气田发现了 He 含量大于 0.05% 的相对富氦天然气, 其具有潜在氦商业价值(Dai et al., 2017; Peng et al., 2022)。大牛地气田是鄂尔多斯盆地北部的大气田, 天然气探明储量超 4000 亿方, 年产量超 30 亿方。以往对大牛地气田天然气地球化学特征的研究主要聚焦于组分和碳氢同位素(Liu et al., 2015; Wu et al., 2017), 缺乏对氦的相关探讨, 氦资源前景尚不明确。因此, 有必要对大牛地气田不同层位天然气中氦的含量和同位素组成进行分析, 探讨氦的丰度、成因及与 Ne、Ar 同位素和 CH₄、CO₂ 的相关性, 为揭示天然气中氦的富集机理和资源潜力提供科学依据。

研究表明, 大牛地气田上古生界天然气中氦的含量介于 0.0271%~0.1273% 之间, 平均值为 0.0425%。³He/⁴He 比值(R)介于 0.9128×10⁻⁸~10.115×10⁻⁸, R/Ra 比值介于 0.007~0.072。⁴He/²⁰Ne 比值

(848~17000) 明显高于大气值, ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值介于 368.7~2328.2。CH₄/³He 比值介于 23.4×10⁹~261.9×10⁹, CO₂/³He 比值介于 0.081×10⁹~3.941×10⁹。

大牛地气田下古生界天然气中氦的含量介于 0.018%~0.070% 之间, 平均值为 0.028%。³He/⁴He 比值(R)介于 2.87×10⁻⁸~8.72×10⁻⁸, R/Ra 比值介于 0.020~0.062, 均小于 0.1。⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值介于 505~2184。CH₄/³He 比值介于 13.6×10⁹~137.1×10⁹, CO₂/³He 比值介于 1.26×10⁹~17.61×10⁹。

大牛地气田为特大型含氦天然气田, 其探明天然气储量中 He 的总量为 1.93×10⁸ m³。天然气中的氦为典型壳源成因, 来自岩石矿物中的铀、钍发生放射性衰变, 没有明显大气来源或幔源组分的加入。大牛地气田天然气与中国典型克拉通盆地天然气一致, 氦表现出典型壳源天然气特征, 与裂谷盆地天然气(如松辽、渤海湾、苏北)表现出显著幔源氦的贡献明显不同。

参考文献

- [1] 徐永昌等. 北京: 科学出版社, 1998, 1-231.
- [2] Anderson S T. *Natural Resources Research*, 2018, 27(4): 455-477.
- [3] 陶小晚等. *地球科学*, 2019, 44(3): 1024-1041.
- [4] 陈践发等. *天然气地球科学*, 2021, 32(10): 1436-1449.
- [5] 王晓锋等. *中国科学: 地球科学*, 2022, 52(12): 2441-2453.
- [6] Wang Xiaofeng et al. *Marine and Petroleum Geology*, 2023, 150: 106155.
- [7] Xu Sheng et al. *Applied Geochemistry*, 1995, 10(6): 643-656.
- [8] Peng Weilong et al. *Science China Earth Sciences*, 2022, 65(5): 874-881.
- [9] Dai Jinxing et al. *Chemical Geology*, 2017, 469: 192-213.

基金项目: 国家自然科学基金项目(42172149, 42141021, U2244209)

第一作者简介: 吴小奇(1982-), 高级工程师, 研究方向: 油气成藏地球化学. E-mail: xqwu@163.com

*通信作者简介: 刘全有(1975-), 教授, 研究方向: 油气地质与地球化学. E-mail: liuqy@pku.edu.cn

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

黔东地区埃迪卡拉系陡山沱组碳氮硫同位素 地球化学特征及古海洋意义

陶仁婕, 赵坤, 祝圣贤, 李庚沉, 郎咸国

成都理工大学沉积地质研究院, 四川成都, 610059

埃迪卡拉纪是地球系统演化的重要转折期, 在此期间地表多个圈层发生显著变化, 比如真核多细胞藻类的辐射、海洋化学结构的重组以及大气氧含量的增加。前人研究认为雪球地球结束后紧接着发生了深部海洋的氧化, 导致陡山沱组二段黄铁矿的硫同位素值负偏和氧化还原敏感元素富集。然而, 随着黄铁矿硫同位素研究的深入, 逐渐认识到其硫同位素不仅受到氧化还原条件的控制, 还受区域沉积因素影响, 比如沉积速率等。因此, 基于黄铁矿的硫同位素示踪埃迪卡拉纪早期的深部海洋氧化, 须对黄铁矿硫同位素的区域控制因素进行深入研究。基于此, 我们对贵州东部江口县的岑瓢口剖面陡山沱组(斜坡相)进行了高精度的黄铁矿形态学及硫同位素分析, 并结合有机碳同位素及氮同位素分析, 综合研究埃迪卡拉纪早期斜坡环境海洋氧化还原状态。黄铁矿形态学分析显示, 岑瓢口剖面陡山沱组黄铁矿包括自型-半自型晶和草莓状黄铁矿两种, 其中可见草莓状黄铁矿纹层。自陡山沱底部至上部, 草莓状黄铁矿含量逐渐减少, 且粒径逐渐增大(由底部的 5-7 μm 到上部的 10-11 μm), 自型-半自型黄铁矿逐渐增多(占比由底部的 12.6% 升高至上部的 73%)。黄铁矿硫同位素 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ 值则呈

现较大的变化范围: 由 3.8‰ 至 37.3‰, 在陡山沱组中下部以频繁震荡的高值为主要特征, 在上部则出现降低趋势。黄铁矿的含量则在底部最高, 中上部含量降低。有机碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值在下部稳定, 向上部逐渐变重, 与黄铁矿硫同位素变化趋势呈现一定的反相关性。氮同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 值为-2.7‰至+2.2‰。上述数据显著不同于斜坡相贵州五河剖面, 在陡山沱组底部并不存在显著的黄铁矿硫同位素负偏现象, 相反相对高值可能代表了黔东地区斜坡环境仍然存在普遍缺氧现象。陡山沱组上部呈现黄铁矿硫同位素降低, 可能是岩相变化产生的沉积速率降低导致的, 并非氧化还原的变化导致的。在低的沉积速率情况下, 孔隙水内的微生物硫酸盐还原反应更容易形成低硫同位素的黄铁矿。同时, 低沉积速率也有利于有机质的降解, 从而导致了有机碳同位素与黄铁矿硫同位素呈现一定的反相关。氮同位素的证据也支持了这种解释。陡山沱组整体较低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 特别是顶部黄铁矿硫同位素较低时, 伴随氮同位素降低至-2.7‰, 可能代表了固氮作用的加强。综上, 黔东地区斜坡相陡山沱组以缺氧环境为主, 并不存在深部海洋的氧化。该研究表明陡山沱期深部海洋的脉冲式氧化可能是区域性, 而非全球性事件。

第一作者简介: 陶仁婕(1999-), 硕士研究生, 研究方向: 沉积地球化学. E-mail: 1196026949@qq.com

*通信作者简介: 郎咸国(1986-), 研究员, 研究方向: 沉积地球化学. E-mail: langxianguo19@cdu.edu.cn

· 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 ·

桂北地区寒武系苗岭统和芙蓉统之交的氮同位素研究

童霞, 叶凯云, 朗咸国,

成都理工大学, 成都 610059;

寒武纪苗岭世与芙蓉世之交的碳同位素正漂移事件: SPICE (The Steptoean Positive Carbon Isotope Excursion Event) 是一次全球性的碳循环扰动事件。在该时期全球碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$) 发生显著正偏。全球缺氧和有机碳埋藏量的增加被认为是此次碳循环异常的重要原因, 并且可能导致了生物灭绝。氮循环与全球碳循环紧密相关, 研究该时期的氮同位素组成 ($\delta^{15}\text{N}$) 对于认识该时期的海洋环境至关重要。为了探明该时期的氮的生物地球化学环境特征, 我们对广西三江地区寒武系清溪组上部开展了详细的沉积岩石学和地球化学研究。结果显示, 清溪组上部沉积于受风暴作用影响的潮下带环境, 并且清溪组中存在显著的碳酸盐岩碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 和有机碳

同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 正偏移, 幅度分别约为 3.0‰ 和 5‰。结合区域地层对比, 这些碳同位素波动记录可能是 SPICE 事件在华南深水环境的碳同位素记录与响应。结合 Ce/Ce^* 值, 我们认为桂北地区在该时期处于持续的缺氧的状态。清溪组上部 $\delta^{15}\text{N}$ 值分析结果显示, 该时期存在一次明显正偏, 底部约为 -1.2‰, 在中部逐渐升高至最大值 +3.5‰; 随后在顶部逐渐降至 +1‰。 $\delta^{15}\text{N}$ 正偏表明 SPICE 过程中的氮循环与碳循环呈现耦合变化, 代表了海洋缺氧时的反硝化作用加强, 并且造成了海洋氮库的减小, 顶部 $\delta^{15}\text{N}$ 降低则代表了 SPICE 事件后期生物固氮作用的加强。本研究首次报道了桂北地区 SPICE 事件的氮同位素记录, 对于理解该地区的生物地球化学背景具有重要的意义。

第一作者简介: 童霞 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 沉积地球化学. E-mail: 690286992@qq.com

*通信作者简介: 朗咸国 (1986-), 研究员, 研究方向: 沉积地球化学. E-mail: langxianguo19@cdut.edu.cn

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

氦气在多孔介质中扩散运移的分子动力学数值模拟

关平, 宋丹丹

北京大学地球与空间科学学院

通过分子动力学模拟的方法, 进行氦气在不同条件、不同孔径的石英纳米孔隙中的流动模拟。分别改变孔径 (1-20nm) 以及系统的压强 (5-50MPa)、温度 (25-200°C), 进行了四十余组模拟分析, 以讨论外界条件对氦气赋存状态及自扩散速度的影响。选择 α -石英作为地层矿物的代表, 以 (001) 面作为孔隙壁面, 建立了层状孔隙模型。由于地层孔隙中一般含水, 因此对石英表面进行羟基化, 以还原壁面真实结构。在 xy 方向采用周期性边界条件, z 方向边界固定。采用经典 L-J 势函数描述原子分子间的范德华力, 使用库仑势描述粒子间的静电相互作用。其中石英使用 CLAYFF 力场进行描述和优化, 氦气及其他气体采用前人开发的全原子力场。长程静电作用使用 PPPM 方法求解。模拟中石英矿物结构保持固定, 气体分子均采用刚性全原子模型, 键长、键角均保持不变。实际模拟使用 LAMMPS 软件, 在北京大学未名一号高性能计算平台进行。使用共轭梯度法对体系进行能量最小化, 采用 NVT 系综, 使用 Nose-Hoover 方法对体系进行控温。为了控制孔径大小及压强, 在建立孔隙模型后使用巨正则蒙特卡洛 (GCMC) 方法插入气体粒子, 模拟 1ns 以粒子数达到稳定。利用

GCMC 最后得到的结构进行 3ns 的平衡分子动力学弛豫, 并在随后的 2ns 进行采样。取得了如下几点认识: 1. 其他条件不变时, 若氦气从非常小的孔喉进入中孔及大孔, 则气体流速明显变快; 而当氦气在较大的孔隙中流动时, 流速变化不明显。2. 随着压强增大氦气扩散明显变慢。由于压强增大, 气体密度增加, 气体分子间的碰撞频率加快, 气体分子平均自由程减小, 阻碍了气体的扩散。3. 温度越高, 气体分子热运动越快, 扩散系数越大。

进行了载体气与氦气共同流动的模拟。改变载体气种类 (CH_4 、 N_2 、 CO_2) 及其与氦气比例 (体积比 1:1、3:1) 及气体总压强 (10MPa、30MPa), 进行了十几组数值模拟实验。结果表明, 外压恒定时, 载体气的存在使氦气的扩散系数减小。三种载气分子直径均比氦气分子大, 且分子间相互作用较强, 因此与氦气发生碰撞频率较高, 阻碍了氦气分子的运动。氦气在三种载气中的扩散系数为 $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ 。因此氦气在氮气中扩散最慢, 二者的扩散运移速度差最小。这导致自然界中氦气与氮气含量之间呈现出较好的正相关性, N_2 含量较高的样品中也可见较高含量的氦气。

• 专题 24: 气体同位素地球化学示踪技术及应用新进展 •

古元古代雪球地球期地球表层氧化程度

罗根明*, 焦超群, 仇鑫程

中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074

古元古代早期是宜居地球演化的一个关键转折期: 地球大气首次从(几乎)无氧状态转换成永久性的含氧状态(大氧化事件, GOE), 并伴随着地球气候的重大变化, 出现了地质历史上第一次确切的雪球地球冰期事件。这些事件为真核生物的起源铺平了道路。然而, 目前对于大氧化事件和雪球地球冰期气候事件之间的时间序列还存在不同的认识, 进而导致对这两者之间因果关系的认识存在截然不同的两种观点。引起这些不一致的认识的主要原因是不同地区、不同剖面之间对比的困难, 缺乏直接的冰期气候期地球表层氧化程度的记录。报告以南非 Griqualand West

盆地中 Makganyene 冰碛岩(古地磁资料表明这套冰碛岩代表了确切的雪球地球冰期事件)及上覆地层为研究对象, 利用 NANO-SIMS 对这些样品中发现的不同类型的黄铁矿开展了深入的三硫同位素(^{32}S , ^{33}S 和 ^{34}S)分析, 并利用电子探针对所分析黄铁矿的微量元素组成进行分析, 建立了不同黄铁矿的成因。初步的资料表明雪球地球冰期发生时, 地球表面仍是缺氧环境, 大气 $p\text{O}_2 < 10^{-5}$ PAL (现代大气氧含量水平)。雪球地球结束之后, 地表的氧化程度有显著升高, 可能与雪球地球结束之后强的化学风化作用有关, 后者导致海洋初级生产力升高。

*通信作者简介: gmluo@cug.edu.cn