

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 新疆准噶尔与高加索库班盆地泥火山地质流体的地球化学特征及成因分析

张力<sup>1</sup>, 马向贤<sup>1\*</sup>, G. A. Chelnokov<sup>1,2</sup>, 邵媛媛<sup>1</sup>, 郭宇欣<sup>1</sup>, 李中平<sup>1</sup>,  
V. Yu. Lavrushin<sup>1,2</sup>, 郑国东<sup>1,3\*</sup>

1. 中国科学院西北生态环境资源研究院甘肃省石油资源勘探与评价重点实验室, 兰州 730000;

2. 俄罗斯科学院地质研究所热质传递实验室, 莫斯科 119017;

3. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074

泥火山是地球深部地质流体通过构造活动泄漏到地表的重要表现形式, 为研究深部地质过程提供了独特的信息窗口。新疆准噶尔盆地和高加索库班盆地发育的泥火山, 其水体和气体都表现出显著的地球化学差异性。这两个盆地的泥火山水体可分为三种水化学类型: Na-HCO<sub>3</sub> 型、Na-Cl-HCO<sub>3</sub> 型和 Na-Cl 型, 其中准噶尔盆地以 Na-Cl 和 Na-HCO<sub>3</sub> 型为主, 库班盆地以 Na-Cl 型最为常见。Cl/Br、Na/Br 和 B/Cl 的遗传系数分析发现, 准噶尔盆地泥火山水体处于较早的演化阶段, 与碳酸盐矿物达到了平衡, 而库班盆地水体趋于高变质水, 元素浓度仍受到硅酸盐矿物的影响。准噶尔盆地泥火山释放的气体主要为甲烷(CH<sub>4</sub>), 浓度范围为 75.4%~91.2%, 二氧化碳(CO<sub>2</sub>) 浓度较低, 介于 0.2%~12.4% 之间。相

比之下, 库班盆地的泥火山释放气体呈现甲烷与二氧化碳的混合特征, 部分泥火山的甲烷浓度低于 60%, 二氧化碳浓度可高达 40% 至 80%。流体氢同位素分馏(CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系)和碳同位素分馏(CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-DIC 体系)的分析表明, 准噶尔盆地和库班盆地泥火山释放甲烷除了典型的热成因甲烷外, 还存在次生微生物成因的甲烷。相较之下, 准噶尔盆地泥火山甲烷中次生微生物甲烷的比例明显高于库班盆地。这种差异可能与两个盆地的区域地质背景, 泥火山所处沉积环境、地热条件以及气体迁移速率等密切相关。

**关键词:** 泥火山; 地质流体; 地球化学特征; 同位素

基金项目: NSFC-RSF 联合研究项目(42261134534, 23-47-00035)

第一作者简介: 张力(1996-), 博士研究生; 研究方向: 气体地球化学。Email: zhangli194@mails.ucas.ac.cn

\*通信作者简介: 马向贤(1987-), 研究员。Email: maxxan@lzb.ac.cn

\*通信作者简介: 郑国东(1961-), 教授。Email: zhengguodong@cug.edu.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 亚洲季风边缘带蜗牛壳内高分辨率 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的天气尺度降水事件

张倩<sup>1,5</sup>, 董吉宝<sup>1</sup>, 王国桢<sup>1</sup>, 罗凡<sup>3</sup>, 贾雅娜<sup>2</sup>, 刘成程<sup>1,3</sup>, 宗秀兰<sup>1</sup>,  
李祥忠<sup>4</sup>, John Dodson<sup>1</sup>, 晏宏<sup>1,2\*</sup>

1. 中国科学院地球环境研究所, 西安 710061;

2. 西安交通大学, 西安 710049; 3. 西安地球环境创新研究院, 西安 710061;

4. 云南大学, 昆明 650500; 5. 中国科学院大学, 北京 100049

天气尺度降水事件对生态系统和人类生计具有重要影响, 如果能够重建地质历史时期不同气候背景下的天气尺度降水事件, 将大大提高我们对其机制的理解。利用二次离子质谱技术获得的超高分辨率蜗牛壳体  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ ) 记录有助于重建陆地天气尺度降水事件。然而, 由于二次离子质谱仪的可及性和昂贵性, 这种调查受到限制。在这项研究中, 我们利用 2021 年 6 月、9 月和 12 月在中国西北地区采集的陆生活体蜗牛 (*Cathaica fasciola*) 样本, 在显微镜下用牙钻以  $\sim 500\sim 800\mu\text{m}$  的空间分辨率手动连续采样, 并用气源质谱仪测定了  $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ 。结果显示, 不同蜗牛个体间的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$  记

录具有良好的重现性, 且利用高分辨率  $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$  序列重建的天气尺度降水频率与仪器观测记录基本一致。这表明在亚洲季风边缘区, 通过气源质谱测试得到的陆生蜗牛壳体高分辨率  $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$  序列能够重建天气尺度降水事件。此外, 我们发现蜗牛可能通过调整生长策略 (例如, 在有限的生长季节内降水发生时壳体快速生长) 来适应干旱和半干旱地区具有挑战性的环境。这一发现将有效地促进陆地古气候/古天气事件的重建。

**关键词:** 陆生蜗牛壳体; 氧同位素; 季风边缘区; 古天气

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42025304, 42377445); 国家重点研发计划 (2023YFF0804804)

第一作者简介: 张倩 (1999-), 博士研究生; 研究方向: 蜗牛地球化学。 Email: zhang\_qian@ieecas.cn

\*通信作者简介: 晏宏 (1986-), 研究员; 研究方向: 环境地球化学与古气候古天文学。 Email: yanhong@ieecas.cn

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 叁氧同位素揭示深部地幔广泛分布再循环沉积物

武广辉<sup>1\*</sup>, 李旭<sup>1</sup>, 陈立辉<sup>2</sup>, Takeshi Hanyu<sup>3</sup>, 曹晓斌<sup>1</sup>

1. 南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210023;

2. 西北大学 地质学系, 西安 710069;

3. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology Department of Solid Earth Geochemistry,  
Yokosuka, Japan 000000

同位素示踪体系(如 Sr-Nd-Pb-Hf 同位素)和微量元素配分模式等地球化学证据普遍支持地球深部地幔存在显著的不均一性, 主要由 DMM、EM1、EM2、HIMU 和 FOZO 五个端元组分构成。其中 EM1 和 EM2 的成因分别与俯冲再循环的海洋沉积物和陆源沉积物有关, 而 HIMU 和 FOZO 的物质来源由于放射性同位素特征的不确定性仍存在较大争议。本研究通过叁氧同位素( $\Delta^{17}\text{O}$ )对上述端元属性进行约束。实验选取代表不同地幔端元的洋岛玄武岩(OIB)样品, 在  $\text{CO}_2$  激光加热条件下与  $\text{BrF}_5$  反应生成  $\text{O}_2$  气体, 并利用同位素比值质谱仪(MAT 253 plus)获取高精

度的  $\delta^{17}\text{O}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值。EM1 和 EM2 型 OIB 的  $\Delta^{17}\text{O}$  值为  $-70 \times 10^{-6} \sim -49 \times 10^{-6}$ , 低于地幔平均值(约  $-50 \times 10^{-6}$ ), 表明其岩浆源区存在再循环沉积物的混入, 因此可以利用  $\Delta^{17}\text{O}$  有效示踪再循环沉积物。HIMU 和 FOZO 型 OIB 的  $\Delta^{17}\text{O}$  值为  $-73 \times 10^{-6} \sim -52 \times 10^{-6}$ , 表明其同样受到再循环沉积物的贡献。上述结果不仅揭示了再循环沉积物在地幔中的广泛分布, 还为 HIMU 与 FOZO 之间的成因联系提供了新证据。

**关键词:** 叁氧同位素; 洋岛玄武岩; 地幔端元; 俯冲沉积物

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 叠加剪切应力下烃源岩生烃演化地球化学响应的初步实验研究

梁明亮

中国地质科学院地质力学研究所 中国地质调查局油气地质力学重点实验室, 北京 100081

以接近地质实际的模拟实验条件, 开展烃源岩生烃模拟实验及其演化机制研究, 是构建现代油气有机成因理论的主要研究手段和重要基础科学问题之一。地质条件下烃源岩生烃过程是一个在应力场、渗流场、温度场、化学场等多场作用下, 固、气、液三相体系并存的多场多相演化过程。上地壳尺度, 剪切应力在任意岩石内部是无处不在的, 只是在剪切带、活动断裂带、造山带等构造应力通常较为强烈的区域引起的变形表现更加显著。机械力化学作用可以引起有机质化学结构的变化, 这一现象已经在一些地质研究及室内实验中被证实。但在烃源岩生烃模拟实验研究领域, 现有常规温压生烃模拟实验装置一般主要提供正应力等简单应力结构, 对实际地质条件下的复杂应力场结构考虑不够。本研究采用改进的含剪切应力的温压共控半封闭水热裂解生烃模拟实验装置, 研究了叠加剪切应力对 II 型烃源岩生烃演化过程的影响。在含剪切应力条件 (45° 和 30° 剪切角, 44.15~90.90 MPa) 和无剪切的正压条件下, 进行了两组对比实验, 静岩压力为 88.3~181.8 MPa, 温度范围为 250~500°C。实验结果显示,

剪切应力结构可以显著提高较低成熟演化阶段的液态烃产量, 也特别抑制了高成熟演化阶段气态烃的生成。同时, 对气态烃的 C 同位素分馏也产生了一定的影响, 造成剪切实验系列气体产物中的甲烷碳同位素变重, 而乙烷和丙烷碳同位素变化较小。这些变化可能与力化学作用对 C-H 键更容易产生作用将其破坏, 而有机物中的 C-C 键等更长链的结构更容易被保存下来有关。这些结果表明, 剪切应力作用改变了烃源岩有机质转化过程和烃类生成模式, 导致更高的石油产量和较低的气体潜力。在构造应力复杂地区, 忽视剪切应力的作用可能导致低估低熟油的潜力, 并高估高过成熟阶段的天然气潜力。本研究强调了将剪切应力因素纳入烃类生成演化模型的重要性, 提供了关于力化学过程影响有机质演化的新的见解。建议进一步开展不同干酪根类型烃源岩在考虑剪切应力条件下的生烃模拟实验, 以推进烃类有机成因理论的继续发展。

**关键词:** 剪切应力; 烃源岩; 生烃演化; 力化学; 油气

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 中元古代现代型海水 $\delta^{18}\text{O}$ : 来自燧石叁氧同位素的启示

戴博凯<sup>1</sup>, 马浩然<sup>3\*</sup>, 曹晓斌<sup>1</sup>, 李辰卿<sup>2</sup>

1. 南京大学, 南京 230000;

2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100000;

3. 北京大学 深圳研究院, 深圳 231303

古代海水的氧同位素组成是理解过去气候和构造演化的一个关键参数。尽管已采用多种方法重建海水氧同位素的演化历史, 但结论仍然难以捉摸。层状燧石由于其低孔隙率和抗成岩作用的特性, 非常适合保存古代海水的氧同位素, 但解释燧石的  $\delta^{18}\text{O}$  值仍然复杂。最近的研究表明, 燧石的三氧同位素组成( $\Delta^{17}\text{O}$ )可以为海水  $\delta^{18}\text{O}$  提供额外的约束条件。然而, 来自前寒武纪燧石的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\Delta^{17}\text{O}$  值通常偏离海水平衡线, 这被认为与这些燧石的多成因性质有关。在此, 我们提出这种偏离是由于携带不同同位素特征的含氧矿物(如碎屑硅酸盐、自生黏土矿物和重晶石)的共沉淀所

致。为了验证这一假设, 我们研究了来自华北地区中元古代杨庄组和雾迷山组的燧石样品。在这些样品中, 我们测量了矿物组成、元素浓度和三氧同位素。结果表明, 燧石的  $\delta^{18}\text{O}$  值与碎屑硅酸盐含量显著相关, 而共存的含氧矿物导致  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\Delta^{17}\text{O}$  偏离海水平衡线。最纯净、未受污染的燧石样品的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\Delta^{17}\text{O}$  值表明, 中元古代海水的  $\delta^{18}\text{O}$  与现代海水相似。这一发现支持了在地球中年时期, 造山活动平静、气候动态减弱以及初级生产力较低的观点。

**关键词:** 海水叁氧同位素; 中元古代; 燧石

第一作者简介: 戴博凯 (1996-), 博士研究生; 研究方向: 同位素地球化学。

\*通信作者简介: 马浩然 (1992-), 助理研究员; 研究方向: 同位素示踪高级氧化过程、叁氧同位素在地层中的应用。

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 云贵高原湖泊现代生物壳体碳酸盐碳氧同位素和团簇同位素 对古气候重建的意义

雷国良

福建师范大学 地理科学学院, 福州 350000

碳酸盐团簇同位素 ( $\Delta 47$ ) 已被广泛应用于各类碳酸盐材料研究, 包括珊瑚、有孔虫和腹足类等生物成因碳酸盐。然而, 这些碳酸盐的  $\Delta 47$  值是否受生物分馏作用影响仍存争议。本研究在云贵高原湖泊收集了 26 个萝卜螺属壳体(萝卜螺属 *Radix* sp, 14 个来自异龙湖, 12 个采自异龙湖附近池塘) 和 12 个孟氏螺属壳体(环螺属 *Anularya mansuyi*, 分别采自异龙湖与杞麓湖), 报道了两种现代湖泊生物壳体的稳定同位素 ( $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ ) 与团簇同位素 ( $\Delta 47$ ) 结果。研究结果显示, 两种湖泊壳体的碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) 均存在显著个体差异, 即使同一采集地点的样本也存在差异, 这表明水生壳体  $\delta^{13}\text{C}$  值主

要受不同自然环境水体的溶解无机碳控制。两种湖泊壳体的氧同位素 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) 与  $\Delta 47$  值在个体间无显著差异, 可能与两类所处水体的  $\delta^{18}\text{O}$  组成及温度环境相似有关。基于自然样本与实验室培养建立的校准方程, 本文获取了壳体的团簇温度 ( $\text{T}\Delta 47$ ), 该温度与湖泊监测的实际水体温度基本吻合。这说明碳酸盐不平衡效应与生物分馏作用对这两类物种的影响较小。因此, 这两类壳体在古温度重建中具有重要应用潜力。

**关键词:** 碳酸盐; 团簇同位素; 云贵高原; 古温度

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 天然气成因研究的多维度视角：碳氢氦同位素的耦合约束与成因判识

倪云燕<sup>\*</sup>, 张津川, 郑权, 邸铭翾, 陈建平

中国石油大学(北京), 北京 102249

天然气成因判识是油气地球化学领域的重要科学问题,直接关系到常规非常规油气资源的勘探方向和深层/超深层天然气的资源潜力评估。随着天然气成藏环境的复杂性增加,单一指标的判识方法存在局限性,而多同位素体系的综合研究为区分不同类型成因天然气提供了更为精确的约束。本研究基于中国多个典型盆地(松辽、渤海湾、四川、鄂尔多斯、塔里木等)及温泉热液系统的天然气样品,系统分析了碳( $\delta^{13}\text{C}$ )、氢( $\delta\text{D}$ )及氦( $^3\text{He}/^4\text{He}$ )同位素的分馏特征,探讨其在天然气成因研究中的应用价值。研究表明,无机成因天然气在碳氢同位素组成上呈现出显著的地球化学标识,包括较重的甲烷碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_1 > -25\text{‰}$ )、反序排列的碳同位素分布模式( $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$ )以及氦同位素富集特征( $\text{R}/\text{Ra} > 0.5$ ),指示其深源成因及幔源挥发分贡献。相比之下,有机成因天然气的碳、

氢同位素变化受烃源岩类型、热演化程度及成藏过程的影响,呈现正序排列( $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ ),并表现出随成熟度增加而逐渐变重的趋势,但在某些条件下发生部分甚至完全倒转。此外,氦同位素的分布模式与主控因素的研究也为天然气成因研究提供了新的判识依据和手段。本研究基于碳氢氦同位素的耦合特征,进一步优化了传统的天然气成因判识图版,并提出在高演化阶段及混合气系统中需引入多维度同位素判识方法,以提升判识精度和适用性,也推动了对深层/超深层天然气成因模式的再认识。研究成果为天然气地球化学前沿研究提供了新的视角,对全球天然气资源评价及勘探战略具有重要的理论和实践意义。

**关键词:** 天然气成因; 碳同位素; 氢同位素; 氦同位素; 地球化学判识

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 土壤中氦气取样及浓度测量方法研究

刘汉彬, 张建锋, 金贵善, 韩娟, 张佳, 石晓

核工业北京地质研究院 稳定及稀有气体同位素研究室, 北京 100029

传统壤中气氦气浓度测量采用土壤、打孔抽气、气体渗透及吸附等方式进行取样, 不可避免带来空气污染、稀释等影响; 由于土壤中氦气浓度较低, 通常不能满足气相色谱等分析方法检出限要求, 大型磁式质谱仪分析能够对土壤气氦气浓度进行分析, 但测试效率较低。鉴于此, 研发了土壤氦气野外取样装置和专门测量氦浓度的 He 浓度质谱仪。土壤氦气野外取样装置主要由柱状取样器、主动式抽气筒、单向气阀、直通及三通金属阀门、水过滤器、干燥器、密封水槽、气压表、塑料软管、液压钳、无氧紫铜管、电锤组成。柱状取样器能够一次性打入土壤, 阻止大气进入、防止污染所取气体样品。主动式抽气筒(正压集气装置)主要将塑料软管中空气排除, 将土壤中氦气气体抽取出来。单向气阀具有防止气体从高压向低压泄露的功能。直通及三通金属阀门具有连接不同的管路的功能。水过滤器在地下水位较高的地区防止水进入抽气筒。干燥器内装有干燥剂, 能够除去水分。密封水槽能防止大气反向进入抽气筒。气压表指示排除和抽取气体的压力大小。紫铜管密封土壤气体样品, 液压钳对紫铜管进行冷封。电锤作用是锤击柱状取样器, 使其达到取样深度。该装置具有密封性好、防止空气

污染、能够长期保存、便携的特点, 是氦气气体样品取样的有效设备。研制了 He 浓度质谱仪, 一种用于分析氦浓度分析的测试系统。该质谱仪主要由真空系统、纯化系统、四极杆检测系统、计算机控制系统组成。气体的纯化、检测自动化程度高, 工作条件稳定。它利用  $^3\text{He}$  同位素稀释剂来提高样品测试的准确性, 具有高灵敏度特征。在静态模式下, 系统可以保持超高真空环境, 在 20 min 的静态背景噪声下, 累积值仅为  $4.8 \times 10^{-13}$  A。通过同位素稀释剂校准的空气标准样品, 证实了该系统测量的可靠性, 样品的重现率达到 0.76%。该质谱仪检出限为 ppm 级, 满足低含量土壤气中氦气的测试要求。利用土壤氦气野外取样装置和 He 浓度质谱仪, 能快速、够准确测定土壤气体样品中 He 的浓度, 圈定出土壤中氦气异常分布, 满足砂岩型铀矿或氦气藏找矿勘查技术需求。该项技术已在应用于某盆地氦气藏勘查中, 取得了很好的应用效果。也在我国北方盆地砂岩型铀矿产地土壤气体地球化学测量试验中得到应用。该项技术可在砂岩型铀矿找矿、盆地氦气藏勘查、地震预测中得以应用。

**关键词:** 土壤; 氦气; 取样技术; 浓度测量

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 理论计算亚硫酸根被氧气氧化过程中叁氧同位素的动力学分馏

彭郁芊\*, 曹晓斌, 韩山雨

南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210023

由还原态硫的氧化风化形成的硫酸盐能够记录大气中氧气的同位素特征。因此, 其叁氧同位素组成 ( $\delta^{18}\text{O}$  和  $\Delta^{17}\text{O}$ ) 具有重建古大气  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  浓度以及总初级生产力的潜力。在亚硫酸根被氧气氧化过程中发生的叁氧同位素动力学分馏是定量解释硫酸盐  $\Delta^{17}\text{O}$  信号的关键, 特别是对于那些具有微小  $\Delta^{17}\text{O}$  负异常 (即大于  $-0.2\text{‰}$ ) 的硫酸盐样本。然而, 在相关文献中, 与此过程相关的  $^{18}\text{O}$  动力学同位素效应 (KIE) 尚不明确, 而  $^{17}\text{O}$  的 KIE 则极少被报道。本研究利用密度泛函理论并基于经典过渡态理论, 对亚硫酸根通过氧气氧化过程中的叁氧同位素动力学分馏进行了理论计算。反应物和过渡态的振动频率是在  $\omega\text{B97XD/6-311G+}$  (2df, 2p) 水平上计算得出的。结果显示, 在地表条件下, 氧气对应的  $^{18}\text{O}$  动力学分馏

系数约为  $-21\text{‰}$ , 这与实验值有显著差异。这种偏差可能是由不同实验条件 (如 pH、温度和盐度) 引起的反应可逆性变化所导致。如果氧气和中间体之间达到完全平衡, 则  $^{18}\text{O}$  分馏可达到  $5\text{‰}$ , 即表面上会观察到逆向 KIE。计算的动力学和平衡分馏的  $\theta$  值 ( $\equiv \ln^{17}\text{KIE}/\ln^{18}\text{KIE}$  或  $\equiv \ln^{17}\text{aeq}/\ln^{18}\text{aeq}$ ) 分别为  $0.5145$  和  $0.5179$ 。这意味着, 在氧气结合到硫酸盐中时, 根据具体情形,  $\text{O}_2$  的  $\Delta^{17}\text{O}$  值可能会减少  $0.346\text{‰}$  或增加  $0.036\text{‰}$ 。通过这些理论计算结果, 我们强调了在解释实验结果和地质记录时考虑反应可逆性的重要性。

**关键词:** 叁氧同位素; 密度泛函理论; 亚硫酸根氧化

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 量子级联激光光谱技术及应用

李劲松

安徽大学, 合肥 230601

激光吸收光谱作为一种现代高级的痕量气体检测技术, 具有高灵敏度、良好的选择性、快速响应和高时间分辨率、及非破坏性等特性, 已成为研究大气化学、地球化学、宇宙和天文学、生态学和环境化学等领域的重要工具, 并取得了一系列突破性和开创性的进展。近年来随着激光制造技术的快速发展, 量子级联激光器 (Quantum Cascade Laser: QCL) 作为一种新型半导体激光光源, 具有体积小、功耗低、功率高、可调谐范围宽, 而成为高灵敏度中红外激光光谱的理

想光源。本报告将围绕国际上量子级联激光光谱技术在大气痕量气体和同位素诊断方面的最新研究进展, 及该领域的关键技术问题, 介绍团队多年来与国内外合作单位在行星和地球大气痕量气体监测、同位素分析、呼吸气体诊断、地气交换过程研究和光谱仪器研发, 以及海洋勘探等方面的研究成果。

**关键词:** 量子级联激光光谱; 痕量气体和同位素分析

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 准噶尔盆地南缘中段油气地球化学特征及来源

李静, 高遥\*

新疆油田 勘探开发研究院, 乌鲁木齐 830000

准噶尔盆地南缘发育二叠系、三叠系、侏罗系、白垩系、古近系等五套烃源岩, 为准噶尔盆地烃源岩层系最多的地区。准确判识南缘不同构造单元油气来源成为认识南缘油气成藏规律、控制因素和油气资源潜力的关键。采用分子碳同位素与生物标志物定量分析等技术对不同构造单元及不同层位源岩、油气样品进行系统分析, 明确南缘中段主要存在四种类型原油, 第一类原油正构烷烃  $\delta^{13}\text{C}$  介于  $-26\text{‰}$ ~ $-30\text{‰}$  之间, 全油  $\delta^{13}\text{C}$  值通常小于  $-29\text{‰}$ , Pr/Ph 介于 1~2 之间, 为二叠系腐泥型源岩来源; 第二类原油正构烷烃  $\delta^{13}\text{C}$  介于  $-24\text{‰}$ ~ $-28\text{‰}$  之间, 全油  $\delta^{13}\text{C}$   $> -27.5\text{‰}$ , Pr/Ph  $> 2$ , 为侏罗系腐植型源岩来源; 第三类原油正构烷烃  $\delta^{13}\text{C}$  介于  $-26\text{‰}$ ~ $-34\text{‰}$  之间, 全油  $\delta^{13}\text{C}$   $< -28.5\text{‰}$ , Pr/Ph  $< 1$ , 为白垩系腐泥

型源岩来源; 第四类原油正构烷烃  $\delta^{13}\text{C}$  介于  $-23\text{‰}$ ~ $-29\text{‰}$  之间, 全油  $\delta^{13}\text{C}$   $> -28\text{‰}$ , Pr/Ph  $> 1.5$ , 为安集海河组腐泥型源岩来源。目前南缘中段已发现天然气  $\delta^{13}\text{C}_2$  普遍介于  $-26\text{‰}$ ~ $-21\text{‰}$  之间, 反应均存在腐殖型源岩贡献, 最近获得高产的天湾 1 井天然气  $\delta^{13}\text{C}_2$  介于  $-23.4\text{‰}$ ~ $-21.5\text{‰}$  之间, 同样表现为煤型气特点, 但其  $\delta^{13}\text{C}_3$  介于  $-28\text{‰}$ ~ $-25\text{‰}$  之间, 明显较轻且呈现倒转序列, 对其轻烃碳同位素进行分析, 苯、甲苯及环己烷、甲基环己烷碳同位素值均小于  $-24\text{‰}$ , 表现出腐泥型天然气特点, 揭示南缘中段天然气主要来源于侏罗系煤系烃源岩, 局部地区同样存在二叠系等腐泥型源岩贡献。

关键词: 准噶尔; 南缘中段; 油气; 地化特征

第一作者简介: 李静 (1990-), 高级工程师; 研究方向: 石油地质学。Email: lijing\_11@petrochina.com.cn

\*通信作者简介: 高遥 (1986-), 工程师; 研究方向: 石油地质学。Email: soroyal@126.com

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 轻烃硫酸盐热化学还原反应气体产物特征及其地质意义

郭慧娟<sup>1,2\*</sup>, 王云鹏<sup>1</sup>, 刘金钟<sup>1</sup>, 王强<sup>1</sup>, 彭平安<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

2. 中国地质调查局沈阳地质调查中心, 沈阳 110034

酸性气藏中的  $H_2S$  气体对生产设备、人及环境均产生危害,  $H_2S$  气量和分布的准确预测十分重要。碳酸盐岩储层中的硫酸盐热化学还原 (TSR) 反应是  $H_2S$  气体的重要来源之一。TSR 是指硫酸盐与有机质发生反应, 生成  $CO_2$ 、 $H_2S$  和含硫有机化合物等产物的一种氧化还原反应。小分子易挥发有机质的 TSR 反应热模拟实验开展较少, 对其气体产物组成和碳同位素了解较少, 这不利于气源判识和 TSR 反应程度判断。本次工作针对凝析油、正戊烷和烃类气体开展了  $360^\circ C$  条件下的恒温高压釜黄金管热模拟实验研究, 通过测定气体产物的组成和碳同位素及与前人工作的对比, 得到了以下认识: (1) 随着 TSR 反应程度的增大, 烃类气体的 TSR 反应生成气体的  $\ln(C_2/C_3)$  呈现先升高再降低的现象, 这一现象在受 TSR 反应影响的四川盆地飞仙关组和鄂尔多斯盆地马家沟组盐下碳酸盐岩天然气藏中也同样发现。前人研究通常认为随着  $C_1/C_2$  值的增大,  $C_2/C_3$  值的降低与初次裂解气的混合有关, 本研究表明 TSR 反应也是成因之一, 这为酸性气藏中的气源判识提供了新依据。(2) 可以根据气体干燥系数和烃类气体碳同位素与酸度 ( $H_2S/(H_2S+\sum C_n H_{2n+2})$ ) 之间的关系, 判断有机反应物为烃类气体还是液态烃。在干燥系数相似

的条件下, 与正戊烷和凝析油 TSR 反应产物相比, 烃类气体 TSR 反应生成气体的酸度增长速率更快; 酸度相似的条件, 烃类气体 TSR 反应生成气体的碳同位素增长更快。不同液态烃在 TSR 反应初期的  $\ln(C_2/C_3)$  值有差异, 与大分子有机物相比, 小分子有机物 TSR 反应初期的  $\ln(C_2/C_3)$  值更高。推测可以根据包裹体中  $\ln(C_2/C_3)$  值判断有机反应物, 该结论仍需后期热模拟实验和包裹体数据的支撑。(3) 在正戊烷的 TSR 反应初期, 裂解生成的烃类气体中  $\delta^{13}C_1$  值大于  $\delta^{13}C_2$  值。针对这一现象, 本研究提出一种新的机制: TSR 反应初期, 硫酸盐氧化正戊烷生成乙酸和丙酸, 然后乙酸和丙酸脱羧后形成甲烷和乙烷, 同时形成甲基和乙基, 相较于乙基, 甲基更容易被氧化形成  $CO_2$ , 这些过程导致正的  $\delta^{13}C_1-\delta^{13}C_2$  值。在  $H_2S$  含量较低的碳酸盐储层中, 也存在这一现象, 本研究为这一地质现象的解释提供了新思路。(4) 根据  $H_2S$  气体产量, 烃类气体 TSR 反应可以明显划分为两个阶段, 烃类气体 TSR 反应的动力学参数可能需要重新测定和计算。

**关键词:** 硫酸盐热化学还原反应; 气体; 碳同位素; 组成

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 甲烷同位素“倒挂”现象的形成机理及地化意义

吴嘉

中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

在高-过成熟地层的天然气气藏或者页岩气中, 会出现甲烷平均  $\delta^{13}\text{C}$  值重于对应干酪根或固体沥青平均  $\delta^{13}\text{C}$  值的“倒挂”现象。此异于正常生烃过程的碳同位素分馏行为被部分学者认为气-源对比的反证, 但仅能解释较为特殊的情况。此类甲烷形成机理不明, 制约了对深层和高-过成熟地层天然气生成的认识。本研究在 420~450 °C 条件下, 对高-过成熟 Alum Shale 干酪根进行可控加氢热模拟实验, 在沉积盆地氢逸度条件下重现了甲烷  $\delta^{13}\text{C}$  值的“倒挂”现象。揭示了该现象的反应位点为芳核上的短侧链烷基, 芳香碳不参与反应, 故占高-过成熟生甲烷母质 99%的

芳香碳与生成物甲烷之间没有关联, 不存在同位素分馏的解释前提。因此, 深部地层中甲烷  $\delta^{13}\text{C}$  值“倒挂”现象是在外源氢的参与下固体沉积有机质晚期生烃聚集形成的。该现象可作为一种外部氢源参与的有机-无机复合生烃判识标志, 表明该区域存在无机氢的化学迁移, 为研究沉积盆地氢的物质平衡和深层-超深层高-过成熟沉积有机质生烃的地球化学行为提供了新的证据和思路。

**关键词:** 甲烷同位素; 倒挂; 生成机理; 热模拟实验。

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 气体地球化学与地震监测预报——以思茅盆地温泉气为例

王希彬<sup>1,2,4</sup>, 李立武<sup>1\*</sup>, 周晓成<sup>3</sup>, 李中平<sup>1</sup>, 曹春辉<sup>1</sup>, 邢蓝田<sup>1</sup>

1. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 兰州 730000; 2. 陕西省地震局, 西安 710000;  
3. 中国地震局地震预测研究所, 北京 100043; 4. 中国科学院大学, 北京 100049

一、科学意义及研究背景: 地质流体作为地球内部活动的“动态窗口”, 其化学组分与同位素比值能够直接反映深部地质过程(如岩浆活动、断裂滑动及流体运移)。温泉作为岩石圈-大气圈流体交换的重要通道之一, 其气体组成( $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 等)及其同位素( $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta\text{D}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 等)可揭示流体来源、运移路径及与地震活动关联性。思茅盆地位于欧亚板块与印度板块结合部位, 三江褶皱带南部, 地构造活动强烈, 新生代火山和深大断裂发育, 温泉广布且地震频繁, 为深入研究深部流体活动与地震孕育发生的关系提供了天然试验场。通过解析温泉气体的地球化学响应, 可以为地震监测预报提供新的观测参数和理论依据。

二、开展工作及技术路线: 自 2022 年起, 研究团队对位于思茅盆地中央构造带上的三口温泉(厄里(EL)、清平(QP)、那柯里(NKL))进行连续采样和分析, 重点监测  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  及  $\text{CH}_4$  的浓度与  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ 、 $\delta\text{D}\text{-CH}_4$ 、 $\delta^{15}\text{N}\text{-N}_2$  等参数的时空变化。研究采用气相色谱、四级杆质谱和同位素质谱, 结合地震活动记录和地质背景, 探究气体异常与地震事件的关联性。分析结果显示, 三口温泉气体组分以  $\text{CO}_2$  (QP: 88.34%、EL: 36.05%、NK: 30.62%) 和  $\text{N}_2$  (QP: 9.73%、EL: 59.17%、NKL: 67.72%) 为主,  $\text{CH}_4$  含量低 (QP: 1.4%、EL: 3.5%、NKL: 0.44%), 正常情况下,  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  的分布范围为 QP:  $-8.5\text{‰}\sim-7.1\text{‰}$ 、EL:  $-12.4\text{‰}\sim-9.6\text{‰}$ 、NKL:  $-9.5\text{‰}\sim-8.6\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$  的分布范围为 QP:  $-23.6\text{‰}\sim-18.1\text{‰}$ 、EL:  $-12.7\text{‰}\sim-7.4\text{‰}$ 、NKL:  $-5.7\text{‰}\sim-1.7\text{‰}$ ,

$\delta\text{D}\text{-CH}_4$  的分布范围分别为 QP:  $-228\text{‰}\sim-186\text{‰}$ 、EL:  $-111\text{‰}\sim-57\text{‰}$ 、NKL:  $82\text{‰}\sim-185\text{‰}$ 、 $\delta^{15}\text{N}\text{-N}_2$  的分布范围为 QP:  $-2.6\text{‰}\sim-0.7\text{‰}$ 、EL:  $-0.4\text{‰}\sim-1.2\text{‰}$ 。时间序列分析表明, 温泉气体组分和同位素总体保持稳定。在 2022 年 11 月红河 5.4 级、2023 年普洱 4.3 级及老挝 3.9 级地震期间出现  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  浓度骤升/下降、碳氢同位素偏移等波动。

三、主要认识与科学发现: ①深部流体活动与气体成因。温泉气体以无机成因为主,  $\text{CO}_2$  来自深部碳酸岩热解或岩浆活动, 甲烷混合了有机源和无机源, 氮气则主要来自大气溶解, 气体同位素特征反映出流体来源和运移路径的复杂性。②气体对地震的差异化响应。温泉中甲烷、二氧化碳和氮气对地震的敏感性与气体种类及构造位置密切相关。在红河地震中, 清平温泉二氧化碳浓度上升且  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  变重, 厄里温泉甲烷浓度增加且碳、氢同位素同步变轻; 在普洱地震中, 清平二氧化碳浓度下降并伴随碳同位素持续变重, 清平温泉甲烷浓度激增,  $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$  和  $\delta\text{D}\text{-CH}_4$  出现先重后轻的剧烈波动, 那柯里温泉  $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$  持续偏重。不同断裂带对气体的调控存明显在差异。③多台多参数联合观测的价值。气体浓度与同位素的同步变化揭示了地震孕育过程中应力加载-释放的动态机制, 为地震前兆的识别提供了多维度依据, 多台多参数的联合监测能够更全面的支持地震预测的发展, 提高地震三要素的判断的准确性。

关键词: 温泉气; 地震; 思茅盆地

第一作者简介: 王希彬 (1988-), 博士研究生; 研究方向: 地震地球化学。Email: wangrswjx@163.com

\*通信作者简介: 李立武 (1967-), 研究员; 研究方向: 气体地球化学实验与研究。Email: llwu@lzb.ac.cn

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 塔西南山前地区新勘探层系天然气成因来源

肖宇<sup>1</sup>, 孟强<sup>1\*</sup>, 王翔<sup>2</sup>

1. 长江大学 资源与环境学院, 武汉 430100;
2. 中国石油塔里木油田公司, 库尔勒 841000

塔里木盆地西南山前地区油气资源潜力大, 但勘探程度较低, 近年来该区油气勘探取得多项突破, 然而受复杂地层构造与多套潜在烃源岩发育影响, 天然气成因研究仍存在争议。本研究基于前人研究成果及近期油气资源评价认识, 系统分析了阿克莫木、柯克亚气田及 FS-8、KS-6、QT-1 等新发现井/突破井的天然气烃源岩, 通过天然气组分与同位素特征判识其成因类型。在此基础上, 结合烃源岩地球化学特征明确不同天然气来源, 同时阐释天然气中部分无机气的成因。研究表明: 柯克亚气田天然气主要为源自二叠系

普司格组的煤型气; 阿克莫木气田与 QT-1 井天然气烷烃碳同位素呈现异常偏重特征, 可能为源自二叠系棋盘组的高过成熟煤型气, 并含有一定比例的幔源氢和无机 CO<sub>2</sub>; FS-8 井天然气属二叠系腐泥型烃源岩生成的油型气; 柯什地区 KS-6 井天然气则表现为以研究区侏罗系杨叶组烃源岩为主的油型气混合成因。

**关键词:** 塔里木盆地; 二叠系; 碳同位素; 成因类型; 气源对比

基金项目: 国家自然科学基金 (41903013); 校企合作项目 (041021090118); 长江大学油气地球化学与环境湖北省重点实验室 (hklpge - 202308)

第一作者简介: 肖宇 (2001-), 硕士研究生; 研究方向: 天然气地球化学。Email: yu\_xiao0331@163.com

\*通信作者简介: 孟强 (1989-), 副教授; 研究方向: 天然气地球化学、同位素地球化学。Email: mengqiang@yangtzeu.edu.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 利用氮气团簇同位素量化地表水体总活性氮移除

商艳凯<sup>1,2</sup>, 晏浩<sup>1,2\*</sup>, 仝凤台<sup>1,2</sup>, 鲍惠铭<sup>1,2</sup>

1. 南京大学 国际同位素效应研究中心, 南京 210023;

2. 南京大学 关键地球物质循环与成矿全国重点实验室, 南京 210023

为满足人类对粮食和能源的需求,人为活动使得全球活性氮(Nr)含量翻倍。Nr会通过地表径流和大气沉降进入地表水体,导致水体出现富营养化和缺氧等环境问题。微生物介导的反硝化和厌氧氨氧化过程能将这些Nr转化为惰性的N<sub>2</sub>(也称生物成因N<sub>2</sub>),可有效缓解上述环境问题。但由于大气中N<sub>2</sub>浓度极高及现有方法的不足,地表水体中生物成因N<sub>2</sub>的量化存在极大的不确定性。近年来,得益于高分辨率质谱的发展,一种新的指标“N<sub>2</sub>团簇同位素( $\Delta^{30}\text{N}$ )”被开发。该指标表现出可准确量化生物成因N<sub>2</sub>的潜力,已被成功应用到土壤生态系统中。为验证该指标在量化地表水体生物成因N<sub>2</sub>的有效性,我们选择贵州的两个富营养化的水库作为研究对象,建立了从溶解气体采集到N<sub>2</sub>纯化再到 $\Delta^{30}\text{N}$ 测试的一整套流程,并将该指标与其他量化生物成因N<sub>2</sub>的指标(氮氩比, N<sub>2</sub>/Ar)对比分析。研究发现,除了红枫水库的混合层样品, N<sub>2</sub>/Ar 计算出的生物成因 N<sub>2</sub> 的贡献 (Fbio-N<sub>2</sub>/Ar) 均大于  $\Delta^{30}\text{N}$  计算的生物成因 N<sub>2</sub> 的贡献 (Fbio- $\Delta^{30}\text{N}$ ) (0.7%~12.2%)。由于 N<sub>2</sub>/Ar 和  $\Delta^{30}\text{N}$  分别表征的是净生物成因 N<sub>2</sub> 的量和总生物成因 N<sub>2</sub> 的

量, Fbio-N<sub>2</sub>/Ar 应小于等于 Fbio- $\Delta^{30}\text{N}$ 。我们推测观察到的 Fbio-N<sub>2</sub>/Ar > Fbio- $\Delta^{30}\text{N}$  可能是入库河流相关的气泡注入或降温效应导致的; 由于水中溶解 N<sub>2</sub> 是生物成因 N<sub>2</sub> 和大气成因 N<sub>2</sub> 的混合。根据  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\Delta^{30}\text{N}$  相交图, 计算得到阿哈水库和红枫水库生物成因 N<sub>2</sub> 的  $\delta^{15}\text{N}$  值分别为  $10.7\text{‰} \pm 1.7\text{‰}$  和  $-14.6\text{‰} \pm 5.5\text{‰}$ 。阿哈水库生物成因 N<sub>2</sub> 的  $\delta^{15}\text{N}$  值接近硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$  值 (7.2~12.6‰), 分馏小且硝酸盐浓度下降为 0 mg/L, 说明反应接近完全。红枫水库生物成因 N<sub>2</sub> 的  $\delta^{15}\text{N}$  值比硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$  值 (6.7‰~11.2‰) 低 -23.6‰±6.9‰, 分馏大且硝酸盐浓度在整个水柱保持稳定, 表明反应不完全。两个水库截然不同的 N 同位素效应暗示着在采样期间, 阿哈水库正在移除水中的 Nr 进而缓解其富营养化程度, 而红枫水库的富营养化程度并不能得到缓解。综上所述, 本研究使用  $\Delta^{30}\text{N}$  量化了生物成因 N<sub>2</sub> 对溶解 N<sub>2</sub> 的贡献, 并使用生物成因 N<sub>2</sub> 的  $\delta^{15}\text{N}$  值判断了氮移除的反应进程。

**关键词:** 氮气; 团簇同位素; 氮移除; 水生生态系统

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42273032, 42150202)

第一作者简介: 商艳凯 (1997-), 博士研究生; 研究方向: 同位素地球化学。Email: shang@smail.nju.edu.cn

\*通信作者简介: 晏浩 (1988-), 准聘助理教授; 研究方向: 同位素地球化学。Email: yanhao@nju.edu.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 不同形态硫同位素组成测量方法研究

韩娟\*, 刘汉彬, 金贵善, 张建锋, 李军杰, 张佳, 石晓

核工业北京地质研究院 分析测试研究所, 北京 100029

硫在自然界中广泛分布, 具有不同的化学价态、存在形式和较宽的同位素变化范围。不同形态硫同位素的研究可以获取硫的循环信息, 相较于总硫的分析, 更加精确的分析不同形态硫同位素组成更具代表意义, 是判断沉积环境特征、反演成岩成矿过程的重要指标参数。本文设计了一套黄铁矿硫的多通道提取装置, 该装置包括保护气供给系统、样品反应系统和产物收集系统。保护气供给系统包括氮气钢瓶气、氮气减压阀和多个气体流量计; 样品反应系统包括六联带加热磁力搅拌器、平底三角锥形瓶、球形冷凝进样装置、夸克流量阀; 产物收集系统包括两级吸收装置。该装置可以用于依次提取酸可挥发性硫化物、酸可溶性硫酸根、黄铁矿硫、有机硫。提取流程采用四步连续化学处理法: 将样品装入平底三角瓶中, 加入 3 mol/L HCl 在 60℃加热 30 min 浸提硫化物, 转化硫化物为硫化氢, 通过吸收液固定硫化氢, 最后转化为

硫化银; 提取硫化物后取三角瓶中溶液离心, 取其上清液, 加入 BaCl<sub>2</sub> 溶液, 可以将酸可溶性硫酸根固定为硫酸钡沉淀; 取完上清液的沉淀重新加入装置的平底三角锥形瓶, 加入 CrCl<sub>2</sub> 溶液和浓盐酸, 加热 2 h, 转化黄铁矿硫为硫化氢, 通过吸收液固定硫化氢; 将铬还原法后的沉淀, 用去离子水洗至中性后, 采用艾什卡法将有机硫转化为硫酸钡。实验验证表明, 黄铁矿硫的加标回收率为 94%~100% ( $n=10$ , RSD=1.9%), 铬还原法提取产物的  $\delta^{34}\text{S}$  值与原始黄铁矿偏差 <0.2‰ (1 $\sigma$ ), 证实该方法在硫形态分离效率和同位素保真度方面具有显著优势。本装置为多形态硫同位素同步分析提供了可靠技术方案, 可显著提升对硫循环过程及地质记录的解译能力。

**关键词:** 硫同位素; 铬还原法; 形态硫; 黄铁矿硫

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 矿物包裹体中气态烃碳同位素组成在线连续流分析方法

金贵善, 刘汉彬\*

核工业北京地质研究院 分析测试研究所, 北京 100029

矿物包裹体, 是矿物生长时一部分成矿流体被包裹在矿物的晶格缺陷或窝穴中, 至今尚在矿物中存在并与主矿物有着相界限的那一部分物质。因此, 它是成岩成矿作用流体的原始样品, 它反映了成矿流体的本质特征。矿物包裹体中烃类碳同位素的研究作为一种地球化学新手段, 已被广泛用来了解金属和非金属矿产的成矿流体的来源、性质、成矿的物理化学条件, 以及讨论矿床成因、指导找矿等问题, 并已取得显著的成效。

现有的气态烃碳同位素组成测试方法包括真空球磨法、压碎法、传统爆裂法、气相色谱-质谱联用法, 由于流体包裹体中气态烃的含量从几个 ppm 到数千 ppm, 上述测试方法对于气态烃浓度过低或者高浓度过高的样品测试具有一定的局限性, 另外气态烃的标准较少且不易保存以及标准进样问题没有很好的解决, 造成气态烃碳同位素组成的测试存在制样成本高、效率低、定值困难等缺点, 因此, 本文介绍一种新的实验技术能够解决上述难题并能精确测试矿物包裹体中气态烃碳同位素组成。研制一套在线压裂装置, 将 40~60 目的 1 g 左右样品装入压裂装置后, 连接于在

线提取系统, 采用高纯氦对压裂装置及管道进行吹扫 10 min 左右, 将压裂装置中的空气直接排空, 从而减少对质谱仪的损害。压裂之前需要对系统进行 5 min 的本底富集, 然后进样检测甲烷生成二氧化碳的峰型, 如果出现高于 50 mv 的二氧化碳峰, 则认为本底过高, 需要对管路进行检测并增加吹扫时间, 直至测试无二氧化碳峰, 才能对样品进行压裂富集。本底达到要求后, 利用液压装置对样品进行多次压裂, 一般压裂释放共三次重复操作。气体经过氢氧化钠去除二氧化碳, 富集 5 min 后释放甲烷等烃类样品进入 Poraplot Q 色谱柱中, 甲烷等先后离开色谱柱进入 940℃ 的氧化管依次氧化为二氧化碳, 二氧化碳被高纯氦气送入稳定同位素质谱仪, 分别测试各个气态烃类的碳同位素组成。采用在线压裂提取方法进行矿物包裹体中烃类气体的提取富集及碳同位素分析, 取得较好的效果, 同一个样品的多次重复测试结果的标准偏差在±0.30% 以内。另外, 该方法的制样效率大幅提高。

**关键词:** 矿物包裹体; 碳同位素; 压裂法; 在线富集

基金项目: 铀矿 Pb 同位素及铀系核素示踪技术研究 (物 YY2103-1)

第一作者简介: 金贵善 (1980-), 正高; 研究方向: 同位素地球化学。Email: 16626162@qq.com

\*通信作者简介: 刘汉彬 (1969-), 正高; 研究方向: 地球化学。Email: hanbinliu@sina.com

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 蜗牛壳体超高分辨率氧同位素示踪天气尺度降水事件频率

王国桢, 董吉宝\*, 晏宏\*

中国科学院地球环境研究所, 西安 710061

利用地质生物载体重建过去天气变化, 能够极大地延伸气象记录的时间跨度, 有望揭示现代器测资料中未能显现的天气特征。陆生蜗牛对环境变化高度敏感, 其壳体氧同位素组成 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ ) 能够记录发生在天-周尺度的降水事件甚至极端降水, 是研究过去天气尺度降水变化的重要材料。然而, 目前基于超高分辨率  $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$  追踪天气尺度降水变化的研究仍处于起步阶段, 尚缺乏有效的定量方法重建这些降水事件, 限制了对过去天气尺度降水变化的研究。为此, 本研究在我国黄土高原的洛川和灵武采集了现代条华蜗牛 (*Cathaica fasciola*) 样本, 并利用二次离子质谱 (SIMS), 对蜗牛壳体进行了高分辨率的氧同位

素分析, 获得了日分辨率的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$  记录。结合蜗牛体液水氧同位素组成 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{BF}}$ ) 的长期观测, 有效地从 SIMS  $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$  记录中提取天气尺度降水信息。研究结果显示, 使用  $\delta^{18}\text{O}_{\text{BF}}$  和 SIMS  $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$  记录的一阶导数重建的降水事件频率与器测资料高度一致, 检出率超过 85%。此外, 研究还发现黄土高原地区现代蜗牛生长季的降水天数与年降水量之间高度相关。因此, 过去天气尺度降水事件的频次可进一步用于重建历史时期的年均降水量及其年际变率信息。

**关键词:** 陆生蜗牛; 氧同位素; 天气尺度; 降水频率; 古天气

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (42025304)

第一作者简介: 王国桢, 博士研究生; 研究方向: 第四纪地质学。Email: wangguozhen@ieecas.cn

\*通信作者简介: 晏宏, 研究员; 研究方向: 第四纪地质学。Email: yanhong@ieecas.cn

\*通信作者简介: 董吉宝, 副研究员; 研究方向: 第四纪地质学。Email: djb@ieecas.cn

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## The Past and the Future of Energy Gases —Lessons Learned and Perspectives

Bernhard M. KROOSS\*, Yunyan NI, Jia WU, Yong MA

China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249

Although the phenomenon of „burning“ gas has been known for thousands of years in various locations worldwide, the commercial utilization of natural gas and its systematic exploration started only relatively recently.

An AI chatbot provides the following milestone data for natural gas production:

1920 s–1950 s: Development of pipeline infrastructure enabled long-distance transport, boosting production and consumption.

1970 s: The energy crisis prompted a shift towards natural gas as an alternative to oil, leading to increased exploration and production.

2000 s: Technological advancements, such as hydraulic fracturing and horizontal drilling, unlocked vast shale gas reserves, particularly in the United States, leading to a significant production surge.

2020 s: The global focus on energy transition and sustainability has influenced natural gas production dynamics, with some regions experiencing declines due to policy shifts and market conditions.

Scientific analysis of the chemical and isotopic composition of natural gases started in the 1960 s and subsequent work resulted in seminal milestone papers by Stahl and Carey(1975), Bernard et al.(1976), Chung

et al.(1988). The studies of Stahl and Schoell, started at the German Geological Survey(BGR), contributed significantly to an improved understanding of the origins and occurrences of natural gas. With the research work led by Prof. Jinxing Dai and his students, China has become one of the world leaders in natural gas geochemistry during the past decades.

The U.S. GEOLOGICAL SURVEY PROFESSIONAL PAPER 1570 “The Future of Energy Gases” edited by David G. Howell(1993) constitutes one of the most comprehensive overviews and analyses of all aspects of natural gas exploration and utilization. Interestingly it did not foresee the massive evolution of shale gas production starting in the early 2000 s.

Gas hydrates, once hailed as a huge potential resource for future natural gas supply have not achieved any economic relevance so far.

While hydrogen, both technically produced and “natural H<sub>2</sub>”, is widely proposed as a “clean” replacement for natural gas, it appears unlikely, for technical and energetic reasons, that it will meet these expectations. But predictions are difficult, especially about the future.

**Keywords:** energy gas; shale gas; gas hydrate; hydrogen; past and future

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 多接受高分辨质谱仪在高维度同位素中的应用

仝凤台<sup>\*</sup>, 晏浩, 谢豪, 曹晓斌, 彭永波, 鲍惠铭

南京大学, 南京 230026

叁氧、肆硫、团簇同位素等高维度同位素在解决行星、大气、地质等领域应用方面取得诸多两点成果。传统的气体同位素质谱仪(如 Mat 253 plus, Nu Perspective)存在测试体系单一、质量分辨率无法区分相近核质比杂质离子干扰等局限。据此, 赛默飞世尔科技有限公司推出了多接受高分辨质谱仪(Ultra HR IRMS), 该仪器法

拉第杯位置和放大器均可调, 质量分辨能力达 45000。借助该仪器和我们自主搭建的多重样品前处理系统, 我们建立了氮气、氢气、氧气、一氧化碳团簇同位素和叁氧、肆硫等高维度同位素分析方法。

**关键词:** 高分辨质谱仪; 高维度同位素

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 海陆过渡相页岩气富集机制：干酪根化学结构的视角

宋董军<sup>1\*</sup>, 邱振<sup>2</sup>

1. 兰州大学, 兰州 730000;

2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100049

海陆过渡相页岩气的勘探开发是中国页岩气事业发展的重要方向。本研究以不同演化程度的鄂尔多斯盆地山西组二段黑色页岩为例, 在分离干酪根的基础上, 详细剖析了不同演化阶段海陆过渡相页岩的干酪根结构, 通过对比全岩和干酪根的微孔隙分布特征, 揭示了干酪根化学结构对该类页岩气赋存的影响。研究发现, 山 2 段海陆过渡相页岩有机质富含杂原子和芳香环结构。随着热演化程度的增加, 杂原子释放引起芳香环结构明显改变, ~3.0% Rmc 后化学结构出现明显的缩聚; XRD 光谱中由芳香层堆叠产生的(002)峰的位置从 25.15°增加到 25.88°, 芳香层之间的间距(d002)从 0.3540 nm 减小到 0.3444 nm, 计算出的石墨化程度逐渐增加, 有机质的碳层排列从杂乱无章的形态逐渐定向化, 表明石墨化程度在不断提

高; 杂原子的释放导致芳香层的平均横向尺寸(La)和堆叠高度(Lc)减小, 在~3.0%~3.2% Rmc 时达到最小值。有机质与全岩样品具有相似微孔隙分布, 且孔隙孔径集中在 0.4~0.7 nm。有机质芳香化结构参数与微孔隙之间具有良好的相关关系, 证实这些微孔隙与有机质结构有关。通过综合分析认为, 由芳香层差异堆砌形成的微孔隙将有利于甲烷的吸附, 这为阐明海陆过渡相页岩气高吸附气比例、TOC 与微孔体积和含气性之间的正相关关系以及海陆过渡相页岩气开发过程产率衰减缓慢等现象的成因提供了科学依据。

**关键词:** 海陆过渡相页岩气; 甲烷赋存; 有机质孔隙; 芳香层堆叠; 石墨化

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 沥青质包裹烃碳同位素的稳定性：对四川盆地西北部 露头固体沥青来源的指示

方朋<sup>1</sup>, 吴嘉<sup>2\*</sup>, 沈斌<sup>1</sup>, 徐学敏<sup>1</sup>

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;  
2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

中国四川盆地西北部出露地表的下寒武统沥青脉被认为是前寒武系古油藏被破坏的产物, 追踪其油源是探索中-新元古界原生气资源的重要方法。但由于地表沥青蚀变严重, 同时其潜在烃源岩的热演化程度较高, 利用常规的有机地球化学参数进行油源对比是困难的。有机地质大分子沥青质结构吸附或包裹的小分子烃组分通常被认为不易受到次生蚀变的影响, 这些组分的碳同位素组成对于分析沉积有机质的来源具有潜在价值。本文选取来自中国四川盆地西北部矿山梁地区出露地表的低熟沥青脉为样品, 对其沥青质组分进行封闭体系的热模拟实验, 分离了产物沥青质基质中不同赋存态(游离, 吸附, 包裹)烃组分,

并探讨了其同位素组成的特征、成因及指示意义。结果表明, 表生的微生物氧化的作用造成了沥青中游离的饱和烃组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著高于芳烃组分和极性组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。游离和吸附组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 对热演化的响应敏感, 并随热演化而逐渐变小, 变小的原因是沥青质基质中的同位素偏重的“残余碳”的释放会随着沥青质裂解程度变大而被稀释。沥青质包裹组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值始终与原始包裹组分保持一致, 不受热演化的影响, 指示了沥青的来源是埃迪卡拉系陡山沱组烃源岩。

**关键词:** 沥青脉; 沥青质; 吸附包裹烃; 碳同位素; 油源对比

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费专项经费资助项目(CSJ-2024-05); 国家重点研发计划项目(2017YFC0603102)

第一作者简介: 方朋(1995-), 助研; 研究方向: 有机地球化学和能源地球化学。Email: fangpeng@mail.cgs.gov.cn

\*通信作者简介: 吴嘉(1984-), 副教授; 研究方向: 实验地球化学和油气地球化学。Email: jia.wu@cup.edu.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 断层泥中自生伊利石激光 K-Ar 定年方法研究

张佳<sup>\*</sup>, 刘汉彬, 李军杰, 金贵善, 张建锋, 韩娟, 石晓

核工业北京地质研究院, 北京 100029

地表脆性断裂精确定年一直是构造地质学研究中的难点问题。多数情况下, 脆性断层在活动时普遍发育断层泥, 其主要组成是伊利石、蒙脱石等粘土矿物以及围岩的碎粉和碎砾, 由于构造活动带来的水热蚀变作用极有利于自生伊利石的生长, 分选不同粒度自生伊利石进行 K-Ar 法定年可以直接确定构造发生的时间。以往样品中的氩气常用双真空加热炉加热释放, 从而测量放射成因  $^{40}\text{Ar}$  含量, 但此方式存在坦加热器易断裂、升温后降至  $200^\circ\text{C}$  (伊利石未熔融) 时间长、系统热本底高等问题。本次工作尝试利用  $\text{CO}_2$  红外激光熔融方式, 建立自生伊利石激光 K-Ar

定年方法, 确定样品完全熔融功率为 5 W, 熔融时间为 300 s, 测量相对标准偏差达到 0.5%, 整个实验过程实现了自动化控制, 降低人为操作带来的误差, 可有效缩短测量时间, 提高测试准确度。该方法已在相山铀矿田邹家山-石洞断裂带中得到应用, 4 个不同粒度伊利石 K-Ar 年龄范围为 123~344 Ma, 结合  $2M_1$  多型碎屑伊利石含量, 拟合得到最近一期断层活动时间为 118~120 Ma, 与矿田成矿期 120 Ma 基本一致。

关键词: 断层泥; 自生伊利石; 激光 K-Ar 法

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 氦同位素地球化学及其在地震研究中的应用

张茂亮<sup>1\*</sup>, 刘伟<sup>2</sup>, 张皓颖<sup>1</sup>, 郑国东<sup>3</sup>, 徐胜<sup>1</sup>

1. 天津大学 地球系统科学学院, 天津 300072;

2. 内蒙古工业大学 资源与环境工程学院, 呼和浩特 010051;

3. 中国地质大学(武汉) 环境学院, 武汉 430074

氦(He)是最轻的稀有气体元素,由<sup>3</sup>He和<sup>4</sup>He两种稳定同位素组成。<sup>3</sup>He主要来源于地球最初形成时吸积的太阳星云物质,主要赋存于地幔中;而<sup>4</sup>He主要由U-Th放射性衰变产生,在地壳中相对富集。地球自其形成并演化至今,深部和地表各圈层的氦同位素组成(通常以<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比值表示)差别极大,地幔<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比值可达大气值(记为1 Ra)的5~30倍以上,同时也是地壳值(0.02 Ra)的数百至上千倍。因此,温泉气体等流体样品的氦同位素组成能够有效地区分幔源流体与壳源流体的混合比例,进而为揭示深部物质组成、地球物理结构以及地球动力学过程提供重要的示踪指标。

氦同位素地球化学方法已被广泛应用于地震研究中,其核心在于通过观测地震活动前后温泉气体等样品的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比值变化,探索地下深部流体运移与地震成因之间的潜在关系。然而,众多观测结果表明,

地震活动对气体<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比值变化的影响不尽相同,其所反映的不同深度或不同规模的物理-化学过程与动力学机制差异显著,为利用氦同位素指标解译地震前兆信号带来了较大的不确定性。本研究将聚焦氦同位素地球化学及其在地震研究中的应用这一重要研究主题,在综述前人研究进展与认识的基础上,以青藏高原东部玉树-甘孜-鲜水河-安宁河断裂带、龙门山断裂带以及腾冲-普洱火山区等为代表性研究区,探讨构造与火山活跃区深部流体与地震活动成因之间的潜在关系,进而明确目前存在的主要问题与可能的研究策略。最后强调,随着分析技术的不断进步和理论模型的逐渐完善,氦同位素地球化学方法有望在地震预测和防灾减灾工作中发挥更大的作用。

**关键词:** 氦同位素; 活动断裂带; 第四纪火山区; 深部流体通量; 地震

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 浅层地下水溶解稀有气体对深部热信号的响应

王帅\*

中国地质大学(武汉), 武汉 430078

稀有气体(He、Ne、Ar、Kr 和 Xe)的高度挥发性、化学惰性以及端元的显著性使其成为深层地热勘探的有利工具。新生代火山区地壳内普遍有未冷却的岩浆房,一般具有深层高温地热资源。因此,研究典型新生代火山区地下水中的稀有气体地球化学行为,可以完善该类型区域的地热地球化学勘探体系。本研究以松辽盆地北部的典型新生代火山区--五大连池火山区为研究区,通过水文地质调查、样品采集,结合水化学和

同位素数据查明了区域浅层地下水的补给来源和演化机制。通过对地下水中溶解稀有气体进行源(大气、地壳、地幔等)及地质过程(补给平衡、扩散、沸腾等)的判别与区分,对提取出的深部热信号进行解读,提升了对火山区深部岩浆状态和热状态的认识。

**关键词:** 稀有气体; 岩浆脱气; 沸腾; 同位素分馏; 浅层地下水

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 高精度硫酸根全氧的叁氧同位素测量

魏榆, 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

硫酸根微小氧十七异常 ( $\Delta^{17}\text{O}_{\text{excess}}$ ) 在示踪硫循环上具有很大的潜力。但是当前硫酸根叁氧同位素测量存在着转化不完全和氧同位素分馏的问题, 导致测量结果无法校正到 VSMOW-SLAP 体系中从而无法与水、硅酸盐和碳酸盐等其它含氧物质进行对比, 并且不同实验室之间的测量结果也无法直接对比。本研究提出了一种硫酸根全氧的叁氧同位素测量方法, 即通过石墨还原法实现硫酸根中的氧完全转化进入  $\text{CO}_2$ , 再通过高温下 Pt 催化  $\text{CO}_2\text{-O}_2$  氧同位素交换的方法测量  $\text{CO}_2$  的叁氧同位素组成。该方法  $\text{CO}_2$  的产率达到了  $100\% \pm 2\%$ ,  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{excess}}$  精度达到了 9 per meg, 并且可同时测量  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{excess}}$

和  $\delta^{18}\text{O}$ 。此外, 该方法对 1 mg  $\text{BaSO}_4$  或者更低的样品量实现  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{excess}}$  测量, 此时精度仍可维持在 20 per meg。通过对  $\text{CO}_2$  的产率进行控制实验, 我们发现  $\text{CO}_2$  产率低会导致  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{excess}}$  值偏高和  $\delta^{18}\text{O}$  值偏低。通过与氟化法对比我们发现, 尽管氟化过程发生在高温下, 但其  $\theta$  值并非高温平衡分馏值 (0.5305), 而是介于 0.515~0.530 之间, 从而导致测得的氧气的  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{excess}}$  值相对硫酸根的值高 20 ~ 200 per meg。

**关键词:** 硫酸根; 叁氧同位素; 质量依赖氧同位素分馏

基金项目: 国家自然科学基金 (42273032, W2441015, 42150202); 中央高校基本科研业务费专项资金 (0206/14380918, 0206/14380185, 0206/14380150, 0206/14380174) 南京大学启动经费

第一作者简介: 魏榆, 男, 博士研究生; 研究方向: 同位素地球化学。Email: weiyu@smail.nju.edu.cn

\*通信作者简介: 晏浩, 准聘助理教授; 研究方向: 同位素地球化学。Email: yanhao@nju.edu.cn

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 深层原油痕量甾烷类生物标志物同位素分析方法

马荣, 邵媛媛, 吴应琴\*

中国科学院西北生态环境资源研究院, 兰州 730000

随着油气勘探向深部推进, 热演化程度逐渐升高, 原油烃源岩中的生物标志化合物由于热改造, 含量逐渐降低, 有些甚至低于检测线, 这给生物标志化合物定量及同位素的精准分析带来了一定的困难。针对此问题, 本文采用沉淀聚合法, 以胆固醇、去氧胆酸、 $\beta$ -谷固醇为虚拟模板, 丙烯酸) 为功能单体, 偶氮二异丁腈为引发剂, 乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 制备甾烷类分子印迹聚合物 (MIPs) 和空白分子印迹聚合物 (NIP)。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光谱 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和比表面积 (BET) 表征聚合物形貌和结构, 并考察其对甾烷类物质的吸附性能。分析结果表明, 甾烷类分子印迹聚合物尺寸均一、分散性好, 是表面密布孔穴的球形纳米颗粒。吸附性能研究结果表明, MIPs 对 5  $\alpha$ -胆甾烷的吸附能力明显强于 NIP, 且三

种 MIPs 相比, 去氧胆酸、 $\beta$ -谷固醇分子印迹聚合物对 5  $\alpha$ -胆甾烷的吸附强于胆固醇分子印迹聚合物。通过吸附动力学研究发现, MIPs 对 5  $\alpha$ -胆甾烷的吸附过程符合准二级动力学模型, 主要受化学吸附控制; MIPs 和 NIP 的等温吸附符合 Langmuir 等温吸附模型和 Scatchard 模型, 表明 MIPs 对 5  $\alpha$ -胆甾烷具有特异选择性吸附能力, 且吸附过程属于单分子层吸附, 最大吸附量为 0.735 mg/g。表明胆固醇、去氧胆酸、 $\beta$ -谷固醇三种虚拟分子印迹聚合物均对 5  $\alpha$ -胆甾烷具有较高的分子识别能力及选择性, 完全可以用于深层原油及烃源岩中微量甾烷类生标化合物的富集, 并应用于其定量及同位素的准确分析。

**关键词:** 甾烷类化合物; 分子印迹聚合物; 吸附性能; 模板分子; 功能单体

第一作者简介: 马荣 (1997-), 硕士研究生; 研究方向: 有机物地球化学。Email: 1712080500@qq.com

\*通信作者简介: 吴应琴 (1971-), 教授; 研究方向: 有机地球化学。Email: wuyingqin@163.com

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 从大气观测到地表排放：氧化亚氮同位素技术应用

余龙飞<sup>\*</sup>, 张蓓, 黄媛媛, 牛泽同, 邹楠

清华大学深圳国际研究生院 环境与生态研究院, 深圳 518055

氧化亚氮是一种重要的温室气体, 其全球增温潜势相当于二氧化碳的 265 倍。随着氮肥的大量施用, 农田土壤中氧化亚氮排放日益显著, 驱动大气背景下氧化亚氮浓度的不断增长, 从而影响全球气候变化趋势。然而, 土壤和水中氧化亚氮的排放过程复杂, 并且涵盖许多生物和化学过程, 给氧化亚氮排放机制的研究以及减排措施的制定带来困难; 比如, 反硝化过程中产生的氧化亚氮可能在排放之前被还原为氮气, 因此反硝化过程速率和氧化亚氮还原比例共同决定其排放通量。同时, 不同生态系统中氧化亚氮的反应底物来源复杂, 给区域乃至全球尺度下氧化亚氮排放源的追溯带来较大的不确定性。近年来, 稳定同位素技术的不断发展进一步推动了氧化亚氮的研究工作, 逐渐成为氮素生物地球化学领域的研究热

点。其中, 氧化亚氮同位素自然丰度手段较同位素示踪方法更有拓展性和广泛适用性, 能够从微观过程、区域定量和全球模拟的不同维度上探究氧化亚氮的排放来源和趋势。基于近年来氧化亚氮同位素观测、分析和应用领域研究进展, 我们将从以下三个方面探讨不同尺度下氧化亚氮同位素应用研究的发展趋势: 1) 氧化亚氮自然丰度的分析技术和进展; 2) 大气背景中氧化亚氮的来源追溯和趋势模拟; 3) 地表氧化亚氮排放过程的研究和思考。未来氧化亚氮同位素自然丰度方法将有巨大的应用前景, 随着国内外科科学家的共同努力和不断应用, 将为全球氧化亚氮排放清单编制提供重要理论证据。

**关键词:** 氮同位素; 氧化亚氮; 温室气体

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 基于介形类载体的柴达木盆地中中新世古水文重建

宋博文<sup>1,2\*</sup>, 张克信<sup>1,2</sup>, 季军良<sup>2</sup>, 杨一博<sup>3</sup>, 李祥忠<sup>4</sup>, 徐亚东<sup>2</sup>

1. 中国地质大学(武汉)自然资源调查研究院, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)地质微生物与环境全国重点实验室, 武汉 430074;

3. 中国科学院青藏高原研究所 青藏高原地球系统与资源环境全国重点实验室, 北京 100101;

4. 云南大学 地球系统科学研究中心, 昆明 650500

柴达木盆地位于青藏高原东北部, 新生代以来随着高原北部强烈隆升, 盆地发生了剧烈地相对沉降, 巨厚的沉积物记录了亚洲内陆干旱化的演化过程和青藏高原东北部的构造活动历史, 是揭示构造、气候相互作用的典型区域, 是建立青藏高原北部区域性高精度古环境和古气候记录的理想地区。湖相介形类作为重建湖泊古水文变迁历史的关键载体, 在地质历史时期古气候和古地理重建研究中扮演着重要角色, 介形类壳体的地球化学成分与其宿生水体的环境参数之间的关系更是近年来古环境重建, 特别是非海相古环境重建研究中由定性向定量发展的一个重要手段。保存在柴达木盆地大红沟剖面中中新世湖相沉积中的介形类为我们开展柴达木盆地中中新世古气候和古地理重建研究提供了宝贵载体, 取得了以下主要认识: 1) 介形类群落演替显示柴达木古湖在 13.3 Ma

之后, 由先前的喜淡水介形类占优势转变为以喜咸水介形类占绝对优势, 同时介形类群落的分异度显著降低; 2) 介形类壳体碳氧稳定同位素值 ( $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ ) 在 13.3 Ma 之后均表现为强烈的正偏, 指示柴达木古湖蒸发作用显著增强, 湖泊封闭性增加, 干旱化明显加剧; 3) 基于介形类壳体锶同位素 (Sr) 和微量元素地球化学分析, 重建了柴达木古湖中中新世时期古湖泊的古水化学特征, 显示柴达木古湖中中新世湖水的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值显著低于柴达木盆地现代湖水和河流沉积物的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值; 4) 基于特征介形类壳体, 利用碳酸盐岩团簇同位素古温度 ( $\text{TA}_{47}$ ) 重建方法, 重建了柴达木古湖中中新世夏季近表层湖水的温度。

**关键词:** 介形类; 柴达木盆地; 中中新世; 古水文; 古地理

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## C<sub>7</sub> 轻烃演化过程中的氢同位素分馏效应及其油气地球化学意义

程斌<sup>1</sup>, 邓晗宇<sup>2</sup>, 韦志伟<sup>3</sup>, 廖泽文<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所 深地过程与战略矿产资源全国重点实验室, 广州 510640;

2. 中国地质调查局 武汉地质调查中心, 武汉 430205;

3. 中国有色桂林矿产地质研究院, 桂林 541004

正庚烷(nC<sub>7</sub>)、甲苯(Tol)和甲基环己烷(MCH)是凝析油气藏以及天然气藏中重要的烃类组分,其组成及其稳定氢同位素分布特征对烃类的母质来源、沉积环境以及次生改造等方面具有重要的指示意义。正丁基环己烷的热模拟实验结果显示,烃类环化和芳构化形成甲基环己烷、甲苯的过程中涉及到 C-H 键的断裂,导致反应产物中甲苯富集 2H 而甲基环己烷亏损 2H,但这种富集与亏损程度随热成熟度的增大而逐渐降低。来自塔里木盆地不同地区轻质/凝析油样品中 C<sub>7</sub> 轻烃的氢同位素分析结果显示,海相、湖相和煤系轻质/凝析油中  $\delta 2\text{HMCH}-\delta 2\text{HTol}-\delta 2\text{HnC}_7$  分别

呈现深“V”型、浅“V”型和倒“V”型的分布特征,利用  $\Delta\delta 2\text{HnC}_7\text{-Tol} - \Delta\delta 2\text{HTol-MCH}$  关系图版可以较好地判识轻质/凝析油的母源沉积相特征。塔中地区晚期天然气的气侵作用导致不同构造带上轻质/凝析油中甲基环己烷和甲苯相对富集 2H,库车克拉苏构造带东部地区的气体泄露导致轻质/凝析油中 Tol/MCH 比值的显著增大而对氢同位素的分布影响有限,利用  $\Delta\delta 2\text{HTol-MCH}-\text{Tol/MCH}$  关系图版有助于判识轻质/凝析油藏的气体泄露现象。

**关键词:** 轻烃; 氢同位素; 油气地球化学

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## TOC 分析仪与稳定同位素质谱仪联用测定低溶解性有机碳含量水体碳同位素组成

张东, 孙瀚林, 陈琳莹, 韩伽骏, 宫尚桂, 冯东, 陈多福\*

上海海洋大学 海洋科学与生态环境学院, 上海 201306

全球河流输入到海洋的溶解性有机碳 (DOC) 通量为 0.24 Pg·C/y, 海洋 DOC 库为 662 Pg·C。虽然陆地输出 DOC 通量远低于海洋 DOC 库, 但陆地输入 DOC 对于维持海洋初级生产力, 支持海洋生物多样性具有重要作用。 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 组成是研究这一过程的重要手段, 但目前对于低 DOC 浓度水体样品  $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 测试存在一定困难, 表现在: DOC 浓度低于 5 mg·C/L 水体样品, 高温燃烧 TOC 分析仪难以准确量化空白的影响, 影响其  $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 测定。为解决低 DOC 浓度水体样品  $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 测试存在的问题, 选择湿氧化 TOC 分析仪(OI Analyzer Aurora 1030W, DOC 浓度检测限可以到 10 $\mu\text{g}$ ·C/L), 产生的  $\text{CO}_2$  气体, 通过 Gasbench II 多用途气体制取装置与稳定同位素质谱仪 (Delta V Advantage) 联用, 建立稳定可靠的低 DOC 浓度水体样品  $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 测试方法。结

果表明: ① 磷酸是仪器背景 DOC 的主要来源, 纯水以及过硫酸钠氧化剂对于背景 DOC 贡献不大; ② 进样体积为 6 ml 时, 可以准确获取 DOC 含量不低于 3 $\mu\text{g}$  的水体样品  $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 组成, 精度优于 0.2%; ③ 通过降低定量环体积, 可以提高仪器空白  $\text{CO}_2$  同位素信号强度以及测试精度。研究表明, 湿氧化 TOC 分析仪可以检测低浓度 DOC 水体样品, 将产生的  $\text{CO}_2$  气体, 导入稳定同位素质谱仪, 可以实现低浓度 DOC 水体样品的  $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 值测定。该联用技术可以实现低 DOC 浓度的海水、孔隙水、大气降水以及河水样品  $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 测定, 为借助  $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 技术研究海洋碳循环以及流域碳循环提供可靠支撑。

**关键词:** 溶解性有机碳; 碳同位素; 湿氧化 TOC 分析仪; 稳定同位素质谱仪; 联用技术

基金项目: 上海市自然科学面上项目 (24ZR1428900); 国家自然科学基金项目 (42073009)

第一作者简介: 张东 (1978-), 教授; 研究方向: 环境地球化学。Email: d-zhang@shou.edu.cn

\*通信作者简介: 陈多福 (1962-), 教授; 研究方向: 海洋地质与海洋化学。Email: dfchen@shou.edu.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 准噶尔盆地中拐地区油气藏成因及成藏过程

韩杨, 吴涛, 白雨, 何文军\*, 蒋文龙, 高增浩

新疆油田勘探开发研究院, 新疆克拉玛依市 834000

准噶尔盆地中拐凸起向盆内延伸倾末端发育三大鼻凸构造带, 其周缘地区发现了多个油气藏, 其中, 南鼻凸带佳木河组天然气气藏勘探开发效果好。整体来看, 中拐凸起存在正常黑油、凝析油气、干气共存、油气呈现复杂分布的现象, 黑油、凝析油和天然气之间的关系、成因以及油气充注成藏过程尚不清晰。本文以中佳地区油气藏为解剖实例, 通过对油气藏原油、凝析油和天然气同位素、生物标志化合物等地球化学特征的深入分析研究, 结合油气藏构造背景、源储背景与试油成果, 探讨中拐地区油气成因、油气藏充注成藏过程及地质地球化学控制因素。结果表明, 中拐凸起具有双源供烃背景, 原油均具有较高  $\beta$ -胡萝卜素含量, 为典型 P1f 来源特征, 而上部天然气干

燥系数普遍大于 0.95、碳同位素均重于-25‰, 为典型的 P1j 来源; 中拐凸起的下倾方向风城组烃源岩埋深超过 6000 m,  $R_o$  多高于 1.3%, 晚白垩世进入规模生气门限, 具备凝析油-天然气近源成藏优势; 历史上, 中拐凸起经历三个成藏期: ①早侏罗世, 风城组成熟油在古凸构造高部位成藏; ②早白垩世, 佳木河组干气与早期油藏混合气洗, 在两翼鼻凸区油气并存; ③晚白垩世, 深部风城组凝析油气在鼻凸带近源持续充注, 形成高成熟凝析油气藏。该结果为中拐凸起及其周缘地区晚古生界油气勘探部署提供指导。

**关键词:** 油气成因; 地球化学; 成藏过程; 中拐凸起; 准噶尔盆地

基金项目: 中石油股份公司科技专项—中石油“十四五”油气资源评价 (2023YQX201)

第一作者简介: 韩杨 (1994-), 男, 硕士研究生; 研究方向: 油气资源评价和油气成藏。Email: hanyang123@petrochina.com.cn

\*通信作者简介: 何文军 (1988-), 男, 博士研究生; 研究方向: 油气资源评价和油气勘探。Email: fchwj@petrochina.com.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 吸附作用导致过成熟煤型气呈负碳同位素序列 ——以鄂尔多斯盆地庆阳气田为例

孟强\*, 吴晓明, 肖宇, 刘鹞宇, 窦鲁星, 文志刚

长江大学 资源与环境学院, 武汉 430199

烷烃碳同位素序列是鉴别有机成因气和无机成因气的首要标志, 负碳同位素序列 (即  $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$ ) 是无机成因气的典型特征。鄂尔多斯盆地西南部的庆阳气田部分气样呈负碳同位素序列, 但其不具备发育无机成因气的地质条件, 对该现象目前尚无合理解释。本研究立足地质背景, 通过天然气地球化学特征、高阶煤的吸附/解吸实验等综合研究了庆阳气田天然气烷烃碳同位素序列异常的原因。研究表明: (1) 庆阳气田天然气为来自石炭-二叠系的过成熟煤成气, 其负碳同位素序列主要与煤岩对气体的吸附作用有关, 过成熟阶段时, 重烃气体 ( $\text{C}^{2+}$ ) 含量非常低, 而煤岩对重烃气体 ( $\text{C}^{2+}$ ) 的吸附性强于甲烷, 具有轻碳同位素的乙烷等重烃气体 ( $\text{C}^{2+}$ )

会优先解吸, 使得其具有较轻的碳同位素组成; 甲烷因含量高, 吸附对其同位素组成影响较小。(2) 过成熟煤型气地球化学特征异常导致以碳同位素序列反序判定无机成因气指标失效, 也使以  $\delta^{13}\text{C}_2 = -28\%$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3 = -25\%$  为界划分油型气、煤型气的指标失效; 同时, 使前人提出的  $\delta^{13}\text{C}_2\text{-Ro}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3\text{-Ro}$  经验公式不适用于过成熟天然气; 再次, 前人提出的  $\delta^{13}\text{C}_2\text{-}\delta^2\text{H}_1$  图版判断母质类型时偏离煤型气范围, 图版失效。(3) 甲烷碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}_1$ ) 和气体干燥系数 ( $\text{C}_1/\text{C}_{1-5}$ ) 是指示源岩成熟度的可靠指标。

**关键词:** 吸附作用; 有机成因天然气; 煤成气; 负碳同位素序列; 庆阳气田

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 塔里木盆地北部油藏伴生气富氦机制与来源

陶小晚

中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

塔里木盆地塔北中西部原油伴生气中氦气含量高。英买 2 奥陶系油藏、英买 46 井区白垩系油藏、英买 32 寒武系-志留系潜山油藏、顺北 5 走滑断裂带北段奥陶系油藏原油伴生气中氦气含量分别为 0.116%~0.146%、0.100%~0.218%、0.126%~0.325%、0.074%~0.151%。塔北中西部主要发育三类有效氦源岩: 一是早寒武世玉尔吐斯组富 U 黑色泥页岩-硅质岩, 大面积广覆式分布, 厚度 30~160 m, U 和 Th 平均含量分别为  $77.54 \times 10^{-6}$  和  $4.99 \times 10^{-6}$ ; 二是早二叠世酸性火成岩, 以马纳火成岩体为代表, U 和 Th 平均含量分别为  $3.43 \times 10^{-6}$  和  $16.13 \times 10^{-6}$ ; 三是古元古代哥伦比亚超大陆基底和新元古代阿克苏群蓝片岩共同组成的前寒武纪变质基底, 前者 U 和 Th 含量分别为  $0.46 \times 10^{-6}$ ~ $1.10 \times 10^{-6}$  和  $0.88 \times 10^{-6}$ ~ $1.35 \times 10^{-6}$ , 后者 U 和 Th 含量分别为  $1.90 \times 10^{-6}$ ~ $2.90 \times 10^{-6}$  和  $9.31 \times$

$10^{-6}$ ~ $16.05 \times 10^{-6}$ 。综合地质研究表明, 英买 2 奥陶系油藏与顺北 5 走滑断裂带北段奥陶系油藏原油伴生气中氦气主要源自早寒武世玉尔吐斯组黑色页岩, 前寒武纪基底产生的氦气存在一定贡献; 英买 46 井区白垩系油藏中氦气来源于早二叠世马纳火成岩体; 英买 32 寒武系-志留系潜山油藏中氦气来源于前寒武纪基底与玉尔吐斯组黑色页岩的共同贡献。紧邻前寒武纪基底、发育深大断裂且存在断裂晚期活动的油气藏, 早寒武世玉尔吐斯组黑色页岩早期生油阶段形成的低气油比油藏, 早二叠世规模酸性岩体之上的油藏是塔里木盆地北部未来寻找富氦油气藏的三种主要类型。

**关键词:** 氦气; 氦源岩; 玉尔吐斯组黑色页岩; 早二叠世花岗岩; 前寒武纪基底

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 青藏高原常见淡水螺类壳体地球化学及其环境意义

陈锋

山西财经大学 资源环境学院, 太原 030006

腹足类淡水软体动物萝卜螺、旋螺的壳体化石广泛存在于青藏高原湿地、湖泊沉积物及河湖相沉积地层中。这些生物碳酸盐文石壳体是一种具有潜在价值的环境变化信息记录载体,但是它们的生境及其壳体地球化学指标(如 Sr/Ca、Mg/Ca、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ )的环境指示意义尚未明确。课题组调查了青藏高原河流、湿地和湖泊中现生萝卜螺及其常见种和旋螺优势种(凸旋螺),以及纳木错等全新世湖相沉积物中的萝卜螺和凸旋螺壳体化石,测试了现代和化石壳体的 Sr/Ca、Mg/Ca、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值。结果表明,青藏高原常见淡水螺类宿生水体的水化学组成和电导率显著影响了其存活率和丰度。其环境耐受程度排序为:碳酸盐型>硫酸盐型>氯化物型。同时,建立了现代萝卜螺及其常见种和凸旋螺壳体与其宿生水体之间的

地球化学关系,并据此建立了萝卜螺—水化学转换函数和旋螺—水化学转换函数。为了评估它们重建古环境的潜力,进一步将这些转换函数应用于纳木错等全新世湖泊沉积物剖面中,研究揭示萝卜螺及其常见种和凸旋螺的 Sr/Ca 值是重建古水体 Sr/Ca 值和古电导率的可靠指标,其 Mg/Ca 值则不能用于环境重建。另外,萝卜螺及其常见种和凸旋螺的  $\delta^{18}\text{O}$  能够反映其宿生水体的  $\delta^{18}\text{O}$ ,其  $\delta^{13}\text{C}$  主要反映了其宿生水体的  $\delta^{13}\text{CDIC}$ 。总之,萝卜螺和旋螺是极有潜力的和高分辨率的环境信息记录载体,具有重要的科学研究价值和广泛的应用前景。

**关键词:** 青藏高原; 湖泊; 腹足类动物; 碳酸盐壳体地球化学; 环境变化

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 利用 ESI-Orbitrap-MS 技术开发纳摩尔级甲磺酸的 叁氧同位素测试方法

洪一航, SHOHEI HATTORI\*

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

二甲基硫 (DMS,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) 被氧化为硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 和甲磺酸 (MSA,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ) 是大气硫循环的关键过程, 尤其在偏远海洋地区。叁氧同位素组成 ( $\Delta^{17}\text{O}$ ) ——即对质量依赖线性关系  $\delta^{17}\text{O} \approx 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$  的偏离 (定义为  $\Delta^{17}\text{O} \approx \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ ) ——是追溯大气中含氧物种形成机制的重要工具。然而, 传统同位素比值质谱法 (IRMS) 由于需要微摩尔量级的样品量且分析步骤复杂, 尚未被用于测量自然样品中 MSA 的同位素组成。本研究基于电喷雾-静电场轨道阱质谱 (ESI-Orbitrap-MS), 开发了一种测定甲磺酸  $\Delta^{17}\text{O}$  的新方法。考虑直接对  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  离子进行  $\Delta^{17}\text{O}$  测定时, 需采用较高的质量分辨率以区别  $^{13}\text{C}$  和  $^{17}\text{O}$  同位素体, 使得相较

低分辨率设置, 通常会增加测试结果的不确定性。因此, 本研究通过碎片化方法分离  $-\text{CH}_3$  基团, 对 MSA 衍生的  $\text{SO}_3^-$  离子碎片进行同位素测试, 从而消除了  $^{13}\text{C}$  峰对  $^{17}\text{O}$  峰的干扰, 使得  $\Delta^{17}\text{O}$  测试可以在较低分辨率下开展。采用三点校准法将本研究的 ESI-Orbitrap-MS 与传统 IRMS 测试结果进行对比, 结果显示  $\Delta^{17}\text{O}$  值的回归标准偏差小于 1%。总体而言, 该新分析方法较以往手段更为直接且灵敏, 为追溯大气 DMS 氧化化学过程提供了更多天然大气及冰芯样品的分析可行性。

**关键词:** ESI-Orbitrap-MS; 叁氧同位素; 碎片化方法; 甲磺酸;

基金项目: 国家自然科学基金项目 (W2441015, 42494851, 42473011)

第一作者简介: 洪一航 (1999-), 博士研究生; 研究方向: 同位素地球化学。Email: yihang.hong@smail.nju.edu.cn

\*通信作者简介: SHOHEI HATTORI (1984-), 教授; 研究方向: 大气、冰芯和生物地球化学。Email: hattori@nju.edu.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 利用 13.6 亿年的未蚀变灰岩的团簇同位素确定 中元古界海水的氧同位素

李平平<sup>1\*</sup>, 郝芳<sup>2</sup>, 贺世杰<sup>1</sup>, 柴浩博<sup>1</sup>, 焦勇飞<sup>1</sup>, 高雅宣<sup>1</sup>, 邹华耀<sup>1</sup>

1. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249;

2. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580

显生宙以来的海水的氧同位素组成得到了广泛的研究, 但是前寒武的海水氧同位素研究相对较少。至于前寒武的海水的氧同位素是否比显生宙的海水氧同位素显著偏负尚有争议。本次基于中国华北克拉通中元代古下马岭组灰岩样品的团簇同位素, 确定了中元代的海水温度和氧同位素。本次采集的灰岩结核和叠层石灰岩的方解石为极细粒级别(晶粒大小分别为 25  $\mu\text{m}$  和 15  $\mu\text{m}$ ), 无阴极发光, 没有发生显著的蚀变作用; 双团簇同位素( $\Delta_{47}$  和  $\Delta_{48}$ )的关系表明灰岩样品达到了团簇同位素的平衡; 经同层系页岩的等效镜质体反射率(0.5%)约束的灰岩样品的最大埋藏温度在 80~90°C 范围, 表明灰岩没有发生固态重置作用。经下马岭组灰岩样品的团簇同位素温度

( $T-\Delta_{47}$ ) 确定矿物的初始形成温度或海水温度为 23.3 $\pm$ 1.3°C~ 28.4 $\pm$ 1.8°C (平均 26.9 $\pm$ 0.4°C), 与前人建立的温度演化模型吻合。结合传统氧同位素温度计, 获得中元代的海水氧同位素为-6.3‰ $\pm$ 0.2‰ (SMOW), 这与人利用地球化学模拟、海相的铁氧化物等得出的海水氧同位素组成相似。我们的研究证实了元古代的海水比显生宙以来的海水氧同位素为显著偏负的特点, 为乏味的中元古代地球气候环境和海水组成提供了新的约束。

**关键词:** 海水的氧同位素组成; 灰岩; 团簇同位素; 中元古界; 下马岭组

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 磷酸酸解碳酸钙过程中叁氧同位素的动力学分馏效应

刘飞翔, 曹晓斌\*

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

碳酸盐岩中的叁氧同位素组成 ( $\Delta^{17}\text{O}$ ) 是重建古环境的地球化学指标之一, 在对湿度、温度、水文循环和成岩历史等的重建过程中发挥重要作用。高精度  $\Delta^{17}\text{O}$  测量对于进行这些应用至关重要, 通过磷酸酸解碳酸盐提取二氧化碳再进行  $\Delta^{17}\text{O}$  测量是一种常见的做法。然而, 由于该过程有 1/3 的氧原子留在酸解产生的水中, 相应过程的动力学同位素分馏系数, 即  $^{18}\alpha$  和  $\theta$  ( $\equiv \ln^{17}\alpha/\ln^{18}\alpha$ ), 对于准确地将测量到的  $\Delta^{17}\text{O}$  转换为相关碳酸盐样品的  $\Delta^{17}\text{O}$  结果至关重要。值得注意的是, 尽管理论预测和实验观测的  $^{18}\alpha$  值一致, 理论预测的  $\theta$  (0.528) 与实验观测到的  $\theta$  (0.523) 之间存在显著差异。我们认为这种差异源于理论计算中没有充分考虑过量磷酸分子包围碳酸分子所引起的溶剂化效应, 并采用量子力学计算来验证这一假设。

计算过程中, 我们使用多达 12 个磷酸分子和 1 个碳酸分子组成的分子簇模型来模拟碳酸分解过程中被磷酸分子包围的反应环境。结果表明, 当分子簇中含有 12 个磷酸分子时, 该分子簇可以充分模拟由磷酸引起的溶剂化效应。在碳酸分解的反应路径上, 我们确定了两个过渡态和一个中间态, 这与之前提出的磷酸环境下的碳酸分解反应机制不同。这种反应机制的差异对于确定实际的动力学同位素分馏值至关重要。我们的最终计算结果显示, 在 25°C 下,  $^{18}\alpha$  和  $\theta$  的计算值分别为  $0.9890 \pm 0.0008$  (2SE) 和  $0.5233 \pm 0.0008$  (2SE), 与实验结果一致。

**关键词:** 碳酸盐; 叁氧同位素; 动力学分馏; 理论计算

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42173002)

第一作者简介: 刘飞翔 (1996-), 博士研究生; 研究方向: 计算地球化学。Email: liufeixiang@smail.nju.edu.cn

\*通信作者简介: 曹晓斌 (1985-), 教授; 研究方向: 同位素地球化学。Email: xiaobincao@nju.edu.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 准噶尔盆地西部坳陷和丰地区天然气来源及混合比例探究

项威, 蒋文龙\*

新疆油田 勘探开发研究院, 新疆维吾尔自治区克拉玛依市 834000

准噶尔盆地西部坳陷地区发育有玛湖凹陷以及盆 1 井西凹陷等富烃凹陷, 围绕在富烃凹陷周缘的鼻凸构造带展现出巨大的勘探潜力。本次研究区域和丰地区位于达巴松凸起, 是准噶尔盆地天然气勘探的重要领域。天然气碳同位素分析结果表明石炭系天然气为干气, 同位素重, 指示天然气为高-过成熟石炭系来源, 而三叠系气藏所采集的天然气为混源气, 成熟度较高, 偏干气, 乙烷、丙烷同位素偏轻, 具有二叠系来源特征, 存在同位素倒转, 表明为混源气, 部分甲烷同位素偏重, 可能存在石炭系混源, 且不同井天然气石炭系混源比例存在差

异。此外, 该区三叠系气藏中所采集的天然气乙烷与丙烷碳同位素值之间具良好线性关系, 表明其成藏过程中两类源岩供烃稳定。为更好衡量二叠系与石炭系源岩生烃量的差异性, 采用典型石炭系与二叠系烷烃碳同位素值作为端元值, 依据三叠系混源天然气烷烃碳同位素值结果, 利用最小二乘法计算不同来源天然气的混合比例, 以期为日后和丰地区天然气勘探提供理论依据。

**关键词:** 西部坳陷; 天然气比例; 混源气; 碳同位素

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司重大科技专项“中石油‘十四五’油气资源评价”(2023YQX201)

第一作者简介: 项威(1998-), 助理工程师; 研究方向: 油气地球化学。Email: 2568243323@qq.com

\*通信作者简介: 蒋文龙(1987-), 高级工程师; 研究方向: 油气地球化学。Email: jwl@petrochina.com.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 渝东南复杂构造区常压页岩气地球化学特征研究

吴陈君

长江大学 资源与环境学院, 武汉 430100

气体地球化学特征是研究复杂构造区页岩气逸散-保存的有效指示参数。本研究通过渝东南复杂构造区不同压力体系下页岩气烷烃气体、稀有气体组成及同位素特征的测试分析, 查明研究区烃类气组分和 C、H 同位素随构造条件变化规律, 揭示稀有气体特征随构造条件、压力系数的动态变化规律, 揭示气体地球化学特征对常压页岩气逸散-保存的指示意义。有以下几点进展: 1) 查明了研究区生产井气体组分、碳同位素、氢同位素特征, 揭示了盆内背斜-斜坡构造区与盆外向斜区气体地球化学特征差异及控制因素, 盆内背斜-斜坡构造区页岩气碳同位素分布差异大, 受埋深和生产阶段的双

重控制, 盆外向斜区由于受构造逸散, 整体偏重; 2) 稀有气体地球化学研究揭示了龙马溪组页岩气稀有气体为典型壳源成因, 盆外构造区氦含量较高但总量有限, 受构造抬升作用影响导致烃类气逸散程度更高, 持续生成的氦和氩受烃类气的稀释程度更低, 因此相对含量更高; 3) 完善了气体地球化学特征对区域上页岩气逸散-保存的指标体系, 建立了复杂构造区盆内-盆外页岩气富集条件的气体地球化学评价方法。

**关键词:** 富集规律; 常压页岩气; 气体地球化学特征; 渝东南地区

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 陆生蜗牛：陆地季节-天气尺度气候变化的记录者

董吉宝\*, 晏宏, 宗秀兰, 王国桢, 刘成程

中国科学院地球环境研究所, 西安 710061

陆生蜗牛分布广泛, 对气候变化敏感, 尤其是对降水和温度。前人研究认为, 蜗牛壳的氧同位素( $\delta^{18}\text{O}_s$ )主要记录了蜗牛体液水的信息, 而蜗牛体液水  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{bw}}$ ) 最终来源于降水的  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}_p$ )。为验证这一推论, 我们对 2021 年整个生长季蜗牛体液水  $\delta^{18}\text{O}_{\text{bw}}$  开展了高分辨率(每两天采集一个样本)的研究, 并且对此期间采集的非成年蜗牛壳进行了壳内(毫米尺度)  $\delta^{18}\text{O}_s$  分析。结果显示,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{bw}}$  的变化良好地记录了实测  $\delta^{18}\text{O}_p$  的变化, 而且, 在季节时间尺度上高分辨率蜗牛壳体  $\delta^{18}\text{O}_s$  也与根据  $\delta^{18}\text{O}_p$  和温度理论计算的  $\delta^{18}\text{O}_s$  表现出一致的变化。这表明  $\delta^{18}\text{O}_p$  主导了季节尺

度蜗牛体液水  $\delta^{18}\text{O}_{\text{bw}}$  和壳体  $\delta^{18}\text{O}_s$  的变化。此外, 我们还利用二次离子质谱仪(SIMS)进一步开展了超高分辨率(微尺度)的壳内  $\delta^{18}\text{O}_s$  研究。结果表明,  $\delta^{18}\text{O}_s$  可以示踪天-周尺度  $\delta^{18}\text{O}_p$  的波动。值得注意的是, 壳内  $\delta^{18}\text{O}_s$  甚至记录下了 2021 年郑州“千年一遇”的超大暴雨事件。总得来说, 本研究证实了  $\delta^{18}\text{O}_s$  可以作为季节-天气尺度气候变化的代用指标, 有望用于揭示不同气候背景下陆地古天气变化。

**关键词:** 陆生蜗牛; 季节-天气尺度; 古天气; 高分辨气候变化; 壳内氧同位素

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 碳同位素在玄武岩碳封存研究中的应用现状及问题讨论

胥旺<sup>1</sup>, 王晓光<sup>1</sup>, 郑国东<sup>2,3\*</sup>, 马向贤<sup>3</sup>, 李中平<sup>3</sup>

1. 天府永兴实验室 碳汇与地质固碳研究部, 成都 610299;

2. 中国地质大学(武汉), 武汉 430074;

3. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 兰州 730000

CO<sub>2</sub> 地质封存是目前国际公认的重要“碳中和”途径之一。其中, 玄武岩碳矿化技术具有安全性高、稳定性好和封存量大的优点, 是一种极具应用潜力的地质封存技术。该技术的关键是将 CO<sub>2</sub> 快速转化成稳定的碳酸盐矿物。因此, 认识 CO<sub>2</sub> 注入后的矿物转化效果和封存状况至关重要。碳同位素作为示踪地球化学过程的常用手段, 目前已被有效应用于玄武岩碳矿化过程和气体泄漏监测。本文通过总结碳同位素在玄武岩碳封存中的应用现状, 分析了其在示踪 CO<sub>2</sub> 迁移、转化及封存效果方面的优势与局限性, 并探讨了现存技术难题及未来改进方向。在玄武岩碳矿化方面, 可以分别基于气体和矿物中碳同位素组成( $\delta^{13}\text{C}$ )特征, 识别流体和岩石是否发生了化学反应。在美国 Wallula 玄武岩碳封存示范项目中, 注入层采集的流体样品中  $\delta^{13}\text{C}$  发生偏移, 指示发生了流体-岩石反应。此外, 取芯样品中生成的结核(铁白云石)  $\delta^{13}\text{C}$  值与玄武岩中原位碳酸盐有显著区别, 而与新注入 CO<sub>2</sub> 的  $\delta^{13}\text{C}$  值相近, 证明注入 CO<sub>2</sub> 发生了碳酸盐化反应。然而, CO<sub>2</sub> 气体注入含水的玄武岩地层后, 碳同位素的变化特征受到多种因素的影响。这些因素包括 CO<sub>2</sub> 与玄武岩的反应、在玄武岩中的溶解与扩散、以及可能存在的生物或化学过程等。因此, 在评估 CO<sub>2</sub> 地

质封存项目的碳同位素变化特征时, 需要综合考虑这些因素的作用。在气体泄漏检查方面, 可以采用放射性同位素 <sup>14</sup>C 示踪注入 CO<sub>2</sub> 的动向和演化。由于深层地下水的天然碳同位素不含 <sup>14</sup>C, 且 <sup>14</sup>C 是一种反应性示踪剂, 因此其与地下水中碳的比例会因碳酸盐矿物的溶解和沉淀而变化, 可以通过质谱法测量储层流体和岩石样品的同位素组成来监测和验证。同时, 使用非反应性和反应性示踪剂的多示踪剂方法, 通过检查不同示踪剂之间的比例变化来分离物理和地球化学过程。混合分数将由保守的示踪剂定义, 而碳酸盐溶解或沉淀反应将由地下水和沉淀碳酸盐中测量的 <sup>14</sup>C/C 值表征。在冰岛 Carbfix 玄武岩碳封存示范项目中, 基于以上方法, 计算出超过 95% 的 CO<sub>2</sub> 在不到两年时间内被完全矿化。碳同位素示踪技术的精准度直接影响封存评估的可靠性, 当前面临采样代表性不足、同位素分馏机制复杂等挑战。未来需优化采样策略, 深化分馏机理研究, 并结合多手段同位素监测, 以提升封存效果评估的全面性和准确性, 从而推动玄武岩碳封存技术的广泛应用, 为实现碳中和目标提供有力支持。

**关键词:** 碳同位素; 玄武岩; 碳矿化; 同位素分馏; 示踪剂

基金项目: 四川省自然科学基金青年基金项目(2024NSFSC0797); 天府永兴实验室有组织科研项目资助(2023CXXM25)

第一作者简介: 胥旺(1990-), 助理研究员; 研究方向: 元素地球化学。Email: 1571637453@qq.com

\*通信作者简介: 郑国东(1961-), 研究员; 研究方向: 气体地球化。Email: gdzhhj@mail.iccas.ac.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 瑞金-寻乌断裂带温泉地球化学特征及与地震活动性关系

鲍志诚<sup>1,2</sup>, 郑国东<sup>1\*</sup>, 欧晓斌<sup>2</sup>, 欧阳澍培<sup>2</sup>

1. 中国地质大学(武汉)地下水与健康教育部重点实验室, 武汉 430074;

2. 江西省地震局 江西地震台, 南昌 330026

活动断裂带或者断层既是地下流体逸出的通道, 也是地震孕育和发生的主要场所。在地震孕育和活动过程中, 由于应力应变作用的改变, 导致地壳浅表层地下水和气体以及土壤等介质中的化学元素和同位素发生复杂的时间与空间变化, 即地震流体地球化学异常。近年来, 有记载的地球化学异常数量也在快速增加, 流体地球化学异常与地震活动在时空上的关联性进一步被证实, 从而成为地震预测研究的重要发展新方向, 并得到全世界地震工作者的普遍重视。邵武-河源断裂带的中段寻乌-瑞金断裂属于东南沿海地震带其区域地热背景值偏高且地热活动强烈、地震活动水平也较高。为了探索该断裂带的温泉地球化学特征及其对地震活动性的指示作用, 2020年12月~2022年6月间的野外考察中采集了11个温泉逸出气体样品和地下水样品, 对其化学组分、气体组分、稳定同位素和氦、氡与碳同位素的测试分析结果显示: (1) 寻乌-瑞金断裂带内温泉水主要有四大类型, 包括 Ca-Na-HCO<sub>3</sub>、

Na-HCO<sub>3</sub>、Ca-HCO<sub>3</sub> 和 Na-Cl 型; 除河角温泉达到部分平衡外, 其他温泉地热水的水-岩反应均未达到平衡, 这些温泉地热水的来源主要是大气降水。(2) 聚类分析和主成分分析结果显示, 烧湖里、楂山里、河角和九寨温泉具有相似的地球化学成因过程, 武阳和吊神排温泉则属于另外类似的地球化学成因过程。(3) 断裂带内的温泉气体主要来自于地壳, 幔源氦有从北向南呈现增加的趋势。除河角、龙门温泉以 CO<sub>2</sub> 为主要组分外, 其他温泉都以 N<sub>2</sub> 为主要组分, 其  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值分别是 -6.9‰ 和 -5.8‰ (vs. PDB), 应该为幔源无机成因。N<sub>2</sub> 型温泉气主要来源于大气, 并有壳源气体的贡献。(4) 寻乌-瑞金断裂带与区域地震活动性的对比分析结果表明, 寻乌-瑞金断裂带内深部流体上涌相对强烈的区域, 其深部流体对区域地震活动性具有重要的指示意义。

**关键词:** 寻乌-瑞金断裂; 温泉; 同位素; 地球化学特征; 地震活动性

基金项目: 开放基金项目 (SDGD202215)

第一作者简介: 鲍志诚 (1985-), 副研究员; 研究方向: 流体地球化学。Email: flag.bao@cug.edu.cn

\*通信作者简介: 郑国东 (1961-), 研究员; 研究方向: 气体地球化学。Email: gdzhhbj@mail.iggcas.ac.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 微量月壤样品分段加热脱气气体化学组成分析

李立武\*, 王先彬, 赵莉, 曹春辉, 范桥辉, 李中平

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

月壤中的气体主要源于月球内部、太阳风、太阳高能粒子、宇宙射线、核反应、地球风或拾取粒子等等。对比研究月壤和地球外层大气中氮、氧、氩、碳和氢等气体元素及其同位素的比例, 月球表面稀薄大气化学组成, 对于探索太阳-地球-月球气体元素来源及其耦合关系具有重要意义。采用高真空分段加热脱气, 离子阱质谱和氦离子化检测气相色谱联合分析方法, 对毫克细粒岩石样品实施了分段加热脱气和脱出气体的化学组成分析。加热温度从 150~950℃。获得了各温度段 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Ar、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等气体的含量数据。总的脱出气体量由多到少排列顺序为: CO > H<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > N<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>O > O<sub>2</sub> > Ar。CO 和 H<sub>2</sub> 的释气高峰在 750℃, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的释气高峰在 550℃。总的脱出气体中还原性成分 CO + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> 含量为 1.63 mL STP/g, 氧化性成分 CO<sub>2</sub> 含量为 0.33 mL STP/g, H<sub>2</sub>O 含量为 0.053 mL STP/g。研究表明, 加热释放的气体以还原性成分为主, 挥发性元素以 C 和 H 为主, 分段加热气体释放模式类似于还原性地幔源橄榄石的释气模式。通过加热真空石英容器中细粒岩石样品到 950℃可收集的水量与新闻报道数据 (51 kg/t) 接近。分段加热脱气获得的气体化学组成数据, 不等于原位气体化学组成数据, 还涉及化学反应等诸多因素。分段加热水在高温或高真空状态下表现为气相, 可以用质谱观测, 是原位水还是太阳风氢与

矿物氧反应产生水则需研究。月壤加热脱气获得的水和氧气等气体组分的数据可以为未来月球基地建设提供参考。但是, 地表有~105 Pa 大气压, 而月球表面处于超高真空状态, 气压~10<sup>-9</sup> Pa, 在地表对月壤加热脱气获得的数据能否在月表再现还需要验证。高温下石英通常不与月壤脱出的气体发生化学反应, 所以采用石英作为样品管材料, 但高温下石英具有较高的渗透率, 加热过程中气体可能在样品管内外之间渗透, 渗透量与加热温度、加热时间、样品管厚度、样品管表面积和内外气体分压等有关。尽管开展了空白样品测试, 在数据处理过程中按相应温度从样品脱出气体中减去了空白, 但仍然存在疑虑。加热样品脱出的气体改变了样品管内气体分压, 从而改变了渗透量, 不同气体分子之间、气体与月壤之间、气体与样品管之间甚至月壤与样品管之间可能存在化学反应。上述问题需要通过模拟实验和计算来解析, 如: ①采用双真空样品管, 模拟月表真空环境开展样品加热脱气气体化学组成分析, ②建立气体通过样品管的渗透/扩散计算方法, ③研究气体在高温稀薄状态下的化学反应。设气体浓度不随角度变化, 推导气体在样品管内外交换和样品加热脱气的扩散方程可分别表示为, 和扩散系数 D 与气体种类和温度有关。

**关键词:** 月壤; 分段加热; 原位气体; 水; 太阳风

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 地幔矿物气体包裹体同位素分析技术研究

李中平

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

地幔矿物气体包裹体同位素分析技术的研究具有重要的科学意义和广泛的应用前景。通过对地幔矿物中气体包裹体的同位素组成进行精确分析,可以揭示地球内部物质循环、流体迁移路径以及地质历史时期的物理化学条件。这种技术为理解地幔动力学、板块构造运动及其对资源形成的控制作用提供了直接证据。此外,气体包裹体中的稀有气体同位素特征(如氦、氩等)能够指示深部流体来源及演化过程,帮助科学家识别不同深度来源的流体混合情况,这对于研究火山活动、地震预测及能源资源勘探至关重要。该技术还能用于探究古气候变迁与环境演变,通过分析不同时期地幔矿物中保存的气体成分变化,提供地球系统长期变化的重要线索。因此,发展高效、准确的地幔矿物气体包裹体同位素分析技术不仅推动了地球科学基础理论的发展,也为解决实际问题提供了强有力的技术支持。高温热爆裂法作为传统流体包裹体分析的手段。该技术通过加压加热促使包裹体爆裂释放气体,但实际应用中面临三方面显著限制:①包裹体尺寸与抗压强度关系:在深源岩石中,小尺寸包裹体占比高达 70%,实验数据显示石英中 35 $\mu\text{m}$  包裹体爆裂压力为 850 atm。微小尺寸气体包裹体抗压强度可达 1200 atm,例如:橄榄石微包裹体更能在 1200 $^{\circ}\text{C}$

下承受 5000~7000 atm 高压。这种尺寸效应直接导致小包裹体难以通过常规热爆裂法有效释放气体;②包裹体含有机质,热分解过程会产生  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  等次生气体。实验表明,当温度超过 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,有机质裂解产物可使气体组分偏差达 40%,严重干扰原生气体组成分析;③高温环境下,同位素与围岩发生交换反应的速率提升数倍,特别是在含铁镁质矿物的体系中,同位素分馏明显,这对精准重建原始同位素组成构成根本性挑战。本研究提出的微腔体高能振动球磨-差异溶解联用技术为深源矿物气体包裹体分析提供了新思路,解决样品中微量气体包裹体提取面临的挑战,并研究不同实验条件下微量气体或挥发性物质的释放特性。结合气相色谱-同位素比质谱技术(GC-IRMS),实现了对气体包裹体(如  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  等)的快速同位素分析。初步结果表明,这种方法能够有效释放岩石矿物中的微量气体。该技术的优势在于处理速度快、所需样品量少(1~10 g)。预研究显示,此方法具有样品用量少、灵敏度高、无污染等优点。

**关键词:** 气体包裹体; 气体地球化学; 气体同位素; 地幔矿物

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 鄂尔多斯盆地上古生界灰岩层系天然气地球化学特征及其来源

张雯<sup>1</sup>, 刘文汇<sup>1\*</sup>, 王晓锋<sup>1</sup>, 罗厚勇<sup>2</sup>, 刘鹏<sup>3</sup>, 张东东<sup>1</sup>, 张倩<sup>2</sup>

1. 西北大学 地质学系, 西安 710069;
2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 西安 710021;
3. 西安科技大学 安全科学与工程, 西安 710054

近年来, 鄂尔多斯盆地二叠系太原组灰岩中天然气备受关注, 也成为天然气勘探的重要领域。但对于太原组灰岩层中天然气的成因及分布, 特别是这套含一定有机质的灰岩的生烃能力, 能否成为有效气源岩的研究相对薄弱。本文通过对上古生界太原组灰岩天然气的组分和碳同位素分析, 首次获得天然气丙烷特位同位素结果, 与相应层系煤型气及下古生界碳酸盐岩层系油型气进行对比。发现上古生界太原组灰岩天然气明显区别于下古生界盐下层系“自生自储”型油型气, 意味着两者无明显成因来源的相关性, 结果不支持下古生界碳酸盐岩层系规模聚集的天然气源自上古生界灰岩烃源的可能性。上古生界太原组灰岩天然气与上古生界典型煤型气高度一致。除常规天然

气地球化学特征一致外, 丙烷特位同位素  $\Delta_{C-T}$  值分布范围小, 且大于 0, 明显显示出源于 III 型干酪根, 丙烷主要通过  $n-C_3H_7$  自由基途径生成的特征。作为对比研究, 对太原组灰岩展开总有机碳测定、干酪根碳同位素及有机显微组分等烃源岩地球化学分析, 结合天然气地球化学分析, 认为太原组灰岩有机质丰度偏低, 有机质类型较好, 干酪根类型主要为 II-III 型, 处于成熟末期-高成熟演化阶段, 虽具备一定的生烃潜力, 但与石炭-二叠煤系烃源岩生烃能力相差较远, 目前未见规模生烃, 更不足以为下古生界供烃。

**关键词:** 太原组; 天然气; 丙烷特定位置同位素; 地球化学; 鄂尔多斯盆地

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (41930426, U1663201); 国家自然科学基金面上项目 (41972134, 42172173); 中国石油长庆油田分公司重大科技专项 (ZDZX2021-03)

第一作者简介: 张雯 (1999-), 博士研究生; 研究方向: 石油与天然气地球化学。Email: wenwenMMA@163.com

\*通信作者简介: 刘文汇 (1957-), 特聘教授; 研究方向: 天然气地质学及油气地球化学。Email: whliu@nwu.edu.cn

• 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 •

## 挥发过程中轻烃氢同位素逆向分馏的主控因素 及油气成因指示意义

刘文娜, 贾望鲁\*

中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510000

有机化合物挥发过程中的同位素分馏是稳定同位素研究领域的关键问题之一, 轻烃的氢同位素是近年来原油成因研究的热点。我们开展了单个化合物、烷烃混合物和轻质油三种体系的挥发实验, 结合 C 同位素分析了 H 同位素分馏机制及其影响因素, 并为原油成因的研究提供参考。研究表明, 轻烃 H 同位素变化表现为“逆向分馏”的特征, 这与 C 同位素的分馏方向相反; 同位素的分馏程度受挥发体系、化合物分子量及其结构的影响: 1) H、C 同位素分馏程度大小依次为轻质油>烷烃混合物>单个化合物体系, 这种差异与挥发基质的不饱和度有关。2) 对于结构相似的轻烃, 由于样品池的缓冲作用, H 同位素分馏程度随分子量的增加而增加, 而 C 同位素呈现

的规律相反。3) 对于相同碳数的轻烃, 甲基环己烷具有比其它 C<sub>7</sub> 化合物表现出更慢的挥发速率, H 同位素分馏程度差异不明显。H 同位素独特的分馏特征使其在地质应用中独具优越性: 结合同一化合物的 H 和 C 同位素组成与常用的轻烃参数能够区分原油的蒸发过程, 热成熟和生物降解作用; C<sub>7</sub> 轻烃之间 H 同位素组成的差值 ( $\Delta\delta D_{nC_7-Tol}$  和  $\Delta\delta D_{Tol-MCH}$ ) 可能受到挥发的影响, 但挥发引起的变化幅度远小于来源差异引起的变化。因此, H、C 同位素联合应用在油源定性方面具有很大的潜力。

**关键词:** 轻烃; 氢同位素; 逆向分馏; 碳同位素; 正向分馏

基金项目: 国家自然科学基金 (42125304, 42173057)

第一作者简介: 刘文娜 (1999-), 博士研究生; 研究方向: 油气地球化学。Email: 1796775708@qq.com

\*通信作者简介: 贾望鲁 (1976-), 研究员; 研究方向: 有机与油气地球化学。Email: wljia@gig.ac.cn

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 页岩气和煤层气中氦资源潜力及富集机制

马勇

中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102200

工业氦提取主要依赖含氦/富氦天然气藏, 评价大规模非常规储层中氦含量及壳源主导成因机制, 对拓展战略资源供给具有重要意义。基于全球 450 个含氦页岩气和煤层气样品地球化学特征分析表明, 页岩气中氦含量为  $6 \times 10^{-8}$ ~0.0114 (平均为 0.057%), 煤层气中氦含量为  $5 \times 10^{-7}$ ~0.0228 (平均值 0.115%), 超过 24% 的非常规天然气样品中的氦含量达到 0.05%。氦同位素组成  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值 (0.002~0.930, 平均值 0.071) 证实壳源放射性衰变为主要氦源。U、Th 含量及放射性衰变模拟计算表明, 富氦页岩气中  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比值与同期源岩累积值高度吻合, 且富氦区普遍缺乏深部幔源流体通道, 表明页岩气中的氦主要来自页岩源内富 U、Th 矿物放射性衰变, 氦气强吸

附能力和页岩气藏中低氦浓度共同构成氦气高效保存的关键机制。煤层气氦含量显著高于源内生成潜力 ( $<120 \times 10^{-6}$ ), 主要依赖基底岩石的放射性衰变补给。生氦潜力、储层渗透性和水动力作用是导致页岩气和煤层气中氦气富集机制差异的主要原因。U 含量在  $10 \times 10^{-6}$  以上且具有一定含气量 ( $>1 \text{ m}^3/\text{t}$ ) 的石炭纪之前古老页岩, 以及成藏年代较新且基底具备充足壳、幔源氦供给的煤层是富氦非常规天然气富集的有利区带。中国中—上扬子地区寒武系页岩和鄂尔多斯盆地石炭系—二叠系煤层是富氦资源潜力区。

关键词: 氦气; 页岩气; 煤层气; 富氦非常规天然气; 富集成藏机制

· 专题 25: 气体同位素地球化学示踪技术——从微观到宏观的地球化学探索 ·

## 地震流体地球化学研究进展

李莹\*, 陈志, 周晓成, 胡乐, Zhaofei Liu, 路畅, 杜建国

中国地震局地震预测研究所, 北京 100036

地震预测是仍未解决的世界性难题. 流体地球化学是地震预测的潜在手段之一, 近年来得到了较为广泛的认可与运用. 地震的孕育和发生过程始终伴随着地下物质运移、能量传输和条件改变, 从而导致流体中元素和同位素的迁移与演化, 进而形成地表可观测到的流体地球化学异常. 活动断裂带是地震多发区, 同时也是深部流体运移和释放的有利通道. 活动断裂带流体的地球化学特征对地壳应力、温压条件和渗透率的变化极其敏感, 可以作为指示构造或地震活动的良好指标. 流体地球化学与断裂活动的密切关系使得流体地球化学

不仅在地震预报中发挥着重要作用, 也是解释地震过程中物质来源、能量交换和条件变化的有效手段. 此外, 新的地球化学分析技术的迅速发展, 使其在研究地震前兆机理和地震物理过程中发挥越来越重要的作用. 本文在综述近年来流体地球化学在地震预测领域研究进展的基础上, 结合自身团队的研究结果和认识, 提出未来地震地球化学研究的发展方向.

**关键词:** 地震; 地震流体; 流体地球化学异常; 地震预测