

李立武, 刘艳, 王先彬, 等. 高真空与脉冲放电气相色谱联用装置研发及其在岩石脱气化学分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2017, 36(3): 222 - 230.

LI Li-wu, LIU Yan, WANG Xian-bin, et al. Development of a Combined Device with High Vacuum and Pulsed Discharge Gas Chromatography and Its Application in Chemical Analysis of Gases from Rock Samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(3): 222 - 230. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201609080137]

高真空与脉冲放电气相色谱联用装置研发及其在岩石脱气化学分析中的应用

李立武¹, 刘艳¹, 王先彬¹, 张铭杰², 曹春辉¹, 邢蓝田¹, 李中平¹

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学地质科学与矿产资源学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 岩石中气体化学组成的分析具有重要意义。载气保护下的岩石脱气, 过程比较复杂; 高真空下岩石脱气的气相色谱分析报道较少, 一般不能测量气体的总量; 真空脱气质谱法对于分子量相近的气体, 很难进行测量。针对上述问题, 本文研制了高真空岩石样品脱气分析装置, 该装置真空度 $< 10^{-4}$ Pa, 空白样品压强 < 0.1 Pa, N_2 含量测量精度为 0.63%, 标准温压下最少可测样品量 < 1 mm³。将其与带脉冲放电检测器的气相色谱仪联用, 实现了岩石脱气及其微升量级气体化学组成的高灵敏气相色谱分析。利用本系统分析了五大连池火山岩、松辽盆地储层岩石和四川盆地页岩样品中释放的气体, 结果表明: 相比以往的实验装置和方法, 该系统能够直接测量岩石脱出气体的总量, 分段加热脱气分析样品用量更少, 气体组成分析灵敏度更高, 检测的主要成分是岩石脱气常见的成分, 针对性较强。

关键词: 高真空电磁破碎; 微升量气体; 脉冲放电检测器; 幔源岩; 页岩气

中图分类号: O657.71; P619.227 **文献标识码:** A

地幔流体在上升过程中, 与围岩相互作用, 产生火山等地球脱气作用^[1-3], 随着岩浆的冷却, 部分气体固定在岩石或矿物内部。这些气体化学组成的分析, 对地球内部氧化还原环境、H₂O 和 CO₂ 等物质来源和演化的研究^[4-7] 具有重要意义。此外, 烃源岩、油气储层和页岩中气体的化学组成分析, 是油气资源研究过程中一项基础性的工作。

岩石或矿物样品中俘获气体的分析方法很多, 直接分析法有显微红外光谱、激光拉曼光谱和离子探针法等^[8-13], 间接分析法有显微镜冷/热台法等^[8, 11, 14]。直接分析法只能检测岩石中当前状态下的主要气体成分, 间接分析法需要通过计算获知包裹体的主要气体成分。对于岩石中微量气体的研

究, 岩石脱气分析方法仍然具有不可替代性。岩石脱气通常有热解法和机械破碎法。与热解法(或热爆裂法)相关的研究工作很多, 如文献[15-16]。机械破碎法需要样品较多, 史宝光等^[17-18] 用真空球磨法获取烃源岩解析气, 烃源岩样品达到数十克至上百克, 以便收集气体样品并转移到仪器上分析气体化学和稳定同位素组成。气体化学组成常用的分析方法为气相色谱法和质谱法。Zhang 等^[19] 用真空球磨法释放页岩中的气体, 在线分析气体的化学和稳定同位素组成, 其气相色谱检测器为氢火焰检测器(FID)和热导检测器(TCD)。TCD 检测器灵敏度较低, 而 FID 只对烃类气体有响应, 所以难以测量微量气体成分(如 N₂、H₂、CO 和 O₂ 等)。质谱法对所

收稿日期: 2016-09-08; 修回日期: 2017-02-18; 接受日期: 2017-05-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41473062)

作者简介: 李立武, 博士, 研究员, 主要从事气体地球化学实验与研究。E-mail: llwu@lzb.ac.cn。

有气体成分灵敏度都较高,作者与合作者也曾采用质谱法分析岩石样品脱出的气体^[20]。然而,质谱法对于岩石中常见的分子量相近的气体(如CO、N₂和C₂H₄),以及质谱碎片离子产生的干扰,比较难以处理。气相色谱仪的脉冲放电检测器(PDD)^[21]对除He和Ne以外的气体成分均有较高的灵敏度,通常比TCD高3个数量级以上,目前主要用于高纯气体杂质检测(GB/T 28726—2012),少见用于岩石脱气检测。

作者研制了高真空岩石样品脱气分析装置,用电磁破碎法或热解法,在高真空下释放岩石中的气体,用薄膜真空计测量气体的总量,并将其导入带PDD检测器的气相色谱仪,分析其化学组成与含量;使用该方法分析了五大连池火山岩、松辽盆地储层岩石和四川盆地页岩中释放的气体,获得了岩石脱气化学组成的定量数据。

1 岩石脱气化学组成分析装置的研制

1.1 装置主要原理和构成

定量的岩石或矿物样品经高真空电磁破碎脱气或经加热脱气,由薄膜真空计测量其气体压强,换算后得到标准状态下气体的总体积。然后气体进入高灵敏气相色谱仪样品环,由高灵敏气相色谱仪测量气体的化学组成及其含量。研制的实验装置如图1所示(参见专利号ZL 201410746067.X),包括高真空系统、样品管及电炉、气体进样口、高真空电磁破碎器、薄膜真空计、高灵敏气相色谱仪(V7和V8右边部分,详细说明见2.1节)、高真空阀(V1~V8)和真空管线等部件。

1.2 装置的特点和应用

该装置的特点是:真空度高,体积小,既可以用

机械破碎法又可以用热解法释放岩石中的气体,热解炉的最高温度取决于电炉本身。真空度可以达到 10^{-4} Pa以下,避免了外界空气干扰。小的体积便于样品环中收集更多的气体,提高了整机的灵敏度。气相色谱仪采用PDD检测器,进一步提高了整机的灵敏度。

从气体进样口注入标准气体,不但可以建立薄膜真空计压强与气体体积的关系曲线,而且可以建立气相色谱响应与气体中单个化合物含量的关系。由于薄膜真空计的压强与气体种类无关,由一种气体建立的压强与气体体积的关系曲线也适应于其他类型气体。

使用该装置开展了油气储层岩石、页岩、火山岩和硫化物等样品的测试,为国家重点基础研究发展计划(973计划)项目课题、国家自然科学基金项目等项目提供了大量数据。

2 实验部分

2.1 仪器及工作条件

采用上海华爱色谱分析技术有限公司生产的GC-9560-PDD气相色谱仪,其气路流程图见图1(V7和V8右边部分)。该气相色谱仪带有一个气动十通阀1和一个气动六通阀2,柱箱中安装色谱柱1,可以进行程序升温,辅助炉中安装色谱柱2,恒温。气相色谱仪的检测器采用PDD检测器,其灵敏度足够高,即使气体样品处于微量级也无需富集,因此样品环中不需要填料,免去了由此带来的吸附解吸等步骤和有时样品环不畅通等问题。

色谱条件:载气为高纯氦,仪器随带纯化器可将其纯度提高到99.9999%以上。色谱柱1为Porapak Q柱,2 m×1/16”(此处引号表示英寸,1英寸=

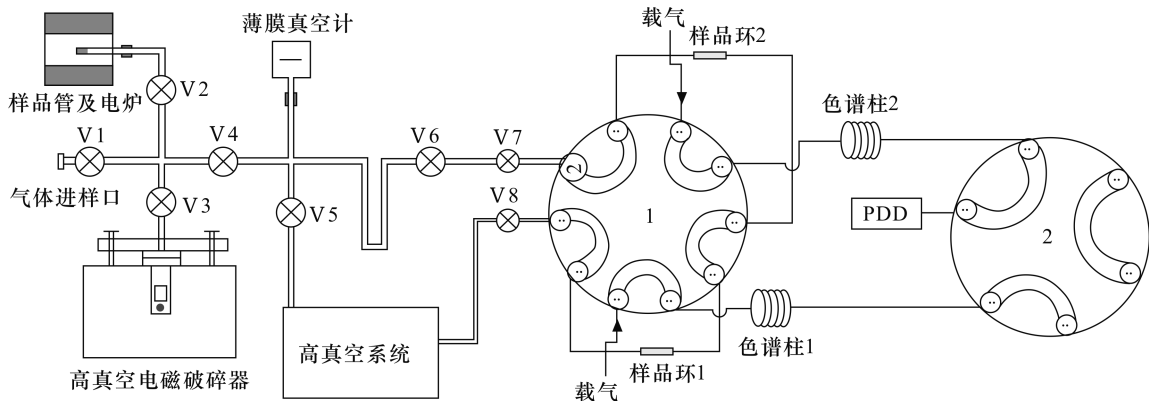


图1 岩石脱气化学组成分析装置示意图

Fig. 1 Schematic figure of the device for rock degassing and gas chemical compositions analysis

25.4 mm,下同),柱前压 0.4 MPa,升温程序为:110℃,保持 5 min,以 10℃/min 升到 240℃,保持 12 min;色谱柱 2 为 5Å 分子筛柱,0.5 m × 1/8",柱前压 0.4 MPa,恒温 60℃,检测器温度 250℃。

2.2 材料、样品和主要试剂

石英砂:分析纯,用于空白样品的测试。不锈钢高真空电磁破碎器通过其内部的电磁锤将岩石样品破碎,从而释放其中的气体,电磁破碎器中必须有样品,才能与实际情况相符,所以将石英砂加热烘烤去气,作为空白样品。

火山岩样品:采自五大连池火烧山和药泉山,用于分段加热脱气实验。

储层岩石样品:来自松辽盆地,分析其中气体的化学组成,以探讨其与非生物成因天然气的关系。

页岩样品:来自四川盆地,分析其中气体的化学组成,以探讨页岩气赋存状态。

石英样品管:用于分段加热脱气实验,一定粒度和质量的样品置于石英样品管中,样品管通过世伟洛克公司的 U-Torr 连接器实现与岩石脱气装置的高真空联接。

高纯氦气:纯度 ≥ 99.999%。

3 结果与讨论

3.1 实验装置的测试

对实验装置的灵敏度、精度和线性等技术指标的测试,无需使用实际样品,然而却是必不可少的工作,本节作一简要的说明。

岩石脱气装置的体积与样品管或电磁破碎器的体积有关,电磁破碎脱气实验的岩石脱气装置体积为 124.4 mL。通过试验,真空系统漏率为标准状态下 0.01 μL/h,能够满足分析测试的要求。气体压强的测试精度和线性取决于薄膜真空计的精度和线性,装置中薄膜真空计精度等级为 0.5%,通过实验测量了压强读数与气体量的关系,在一个量级变化范围内,相关因子 $R^2 = 0.9997$ 。气体化学组成的测试精度和线性取决于气相色谱仪的精度和线性,通过从气体进样口(图 1)注入空气样品,测量了精度和线性, N_2 含量的测试精度为 0.63%, $O_2 + Ar$ 含量的测试精度为 2.2%,气体量变化一个量级, N_2 和 $O_2 + Ar$ 的色谱峰面积与气体压强的线性相关因子分别为 0.979 和 0.993。除了整机的灵敏度与岩石脱气装置体积和样品环大小有关外,其余技术指标取决于相应的测量仪器。

3.2 空白样品的分析

3.2.1 电磁破碎脱气空白样品的分析

实验前将高真空电磁破碎器样品罐置于 400℃ 烘烤 14 h,以除去破碎器内表面吸附的水或有机物,将粒径约 1 mm 的石英砂在 900℃ 下烘烤 14 h,作为空白样品,4.52 g 空白样品在高真空电磁破碎器中破碎 2 min,过程中破碎器外壁的最高温度为 37℃,破碎后气体压强为 0.5 Pa,通过计算可知释放的气体总量为标准状态下 0.62 μL ($1 \mu L = 1 \text{ mm}^3$),气相色谱测量得到其主要成分为 N_2 (图 2)。从图 2 可以看出, N_2 和 $O_2 + Ar$ 的比例与空气中相应组分的比例不同,说明空白样品中的气体不完全来自于空气,石英砂中可能残留少量 N_2 ,按照 $O_2 + Ar$ 计算其中空气含量为 13%,相当于气体压强 0.07 Pa。杨华敏等^[22]用真空球磨法破碎样品,脱气罐空转运行 10 min,作为空白样品,压强为 0.1 Pa,与上述实验结果相当。显然,温度是岩石吸附气体重要参数,本实验与 Zhang 等^[19]和杨华敏等^[22]的实验不同的是,在上述实验中监测了破碎器外壁的温度。

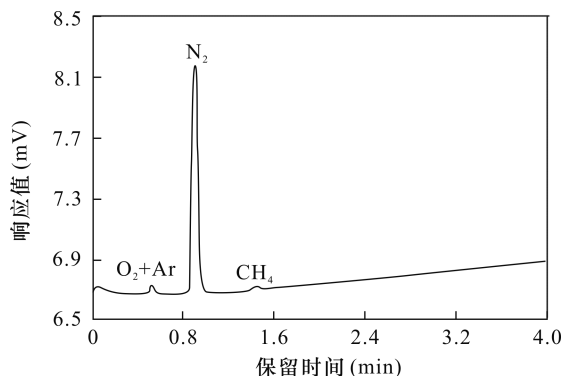


图 2 空白样品电磁破碎脱气 PDD 气相色谱图

Fig. 2 PDD gas chromatograph of gases released from blank sample by electromagnetic crushing

3.2.2 分段加热脱气空白样品的分析

石英样品管预先在高真空下加热 1000℃ 处理,并连接到脱气装置,作为分段加热脱气实验的空白样品。按照与实际岩石样品相同的步骤,进行分段加热脱气实验,测量并计算各气体组分在室温和标准大气压下的气体量。岩石样品在某温度下脱出某组分的气体量减去空白样品在相同温度下脱出相同组分的气体量,作为最终实验结果。空白样品的气体量远低于实际岩石样品释放的气体量(此处省略实验数据)。

在分段加热脱气分析实验中,石英管通常作为样品管,而石英管自身在加热过程中也可能释放气体。最初开展分段加热脱气质谱分析实验时,石英样品管在氧气中干烧至700~900℃处理^[20]。很多研究文献(如文献[23-26])中没有提及这个过程,也没有考虑空白本底的扣除。如果没有预先对石英样品管进行高温加热脱气处理,那么加热过程中岩石样品和石英样品管释放的气体混合,导致实验结果的偏差。当岩石样品释放的气体与空白本底相当时,扣除空白本底以后,各气体成分的相对含量可能会发生显著变化,因此应考虑空白本底的影响,以使实验结果更为可靠。

3.3 实际样品的分析

3.3.1 储层岩石样品的电磁破碎脱气分析

对松辽盆地油气储层岩石样品进行了高真空电磁破碎脱气实验,每个样品5.0 g左右,粒径0.5~1.5 cm,破碎时间2 min,过程中破碎器外壁最高温度为51℃,脱出气体主要成分的色谱峰面积比空白样品的色谱峰面积(图2)高约2个数量级,说明了实验数据的可靠性。

实验过程中,不同层位油气储层岩石样品高真空电磁破碎脱出气体的色谱峰出现了四种不同模式

(图3),有的以CO₂气为主,有的以CH₄为主,有的以H₂为主,还有的CO₂、CH₄和H₂含量都较多,表明该地区不同层位储层中油气类型和烃类气体含量的差异,反映了不同储层岩石中气体的赋存状况。CO₂含量较高说明储层岩石中气体来源于较为氧化的环境,H₂和CH₄含量较高则说明储层岩石中气体来源于较为还原的环境。结合包裹体和气体碳/氢同位素研究^[27],将获得这些气体来源的进一步信息。

烃类气体和稀有气体往往是储层岩石样品脱气分析的主要对象,而很少有关H₂的研究,可能与分析测试手段有关。H₂的含量与C-H-O体系所处氧化还原环境有很大的关系^[28-29]。本次储层岩石样品的电磁破碎脱气分析获得了H₂含量的数据,有助于相关研究工作的开展。脱出气体主要成分的色谱峰面积比空白样品的色谱峰面积高约2个数量级,说明必要时样品量可以更少,比如0.5 g。

3.3.2 火山岩样品的分段加热脱气分析

采集了五大连池药泉山和火烧山岩石样品,将样品粉碎至35~80目(0.18~0.5 mm)。石英样品管预先在高真空下加热1000℃处理。装入火山岩样品约0.2 g,抽真空4 h以上。从室温开始升温并

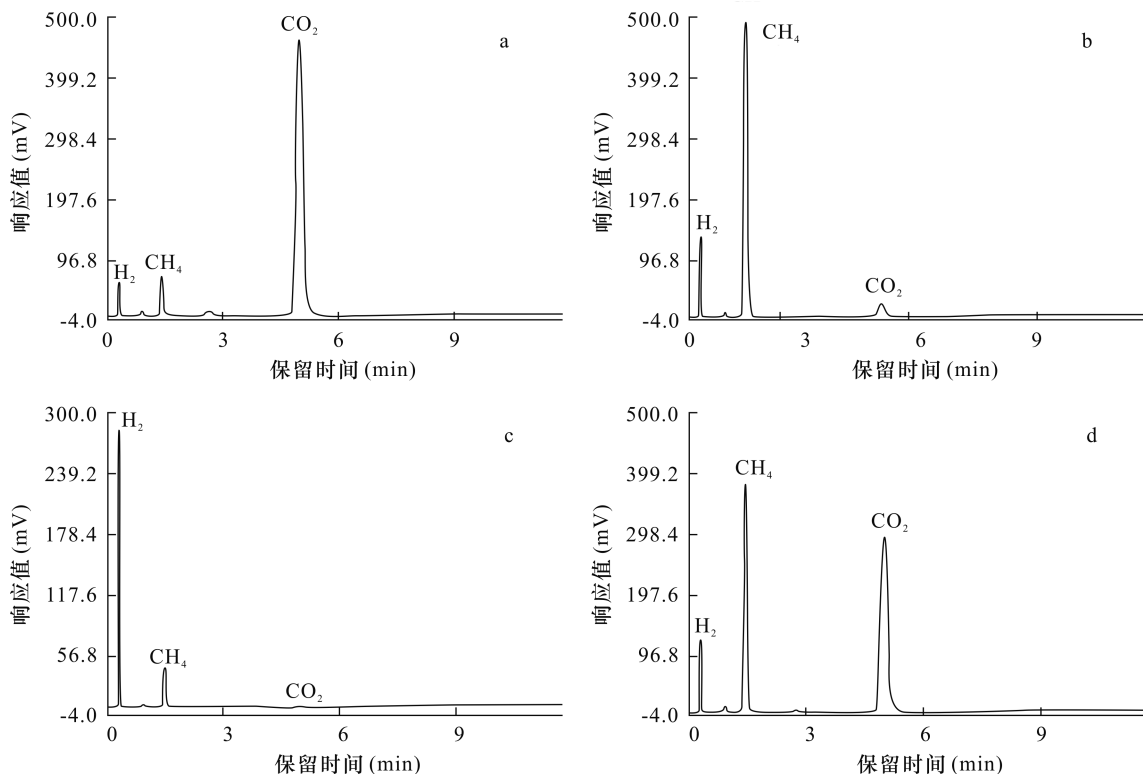


图3 储层岩石样品高真空电磁破碎脱气典型色谱图

Fig. 3 Typical gas chromatographs of gases released from reservoir rocks by high vacuum electromagnetic crushing

收集气体,释放的气体进行气相色谱分析,气体进入色谱后抽走残余气体。气体进入气相色谱和抽走残余气体的总时间为4 min。升温并收集下一个温度点释放气体,如此反复。每段升温时间<2 min,恒温时间50 min。测量释放气体的总压强。通过外部标准样品比较法确定 H_2 、 $O_2 + Ar$ 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_4 和 C_2H_6 的分压强,由总压强减去上述成分的分压强,得到 H_2O 的分压强。所有阶段气体总压强<260 Pa,在室温该压强下, H_2O 为气态。通过各组分的分压强计算室温标准大气压下各组分的气体量,单位为 μL 。典型实验结果如图4所示(图中的数据已经按照3.2.2所述方法扣除了空白本底)。

以往用分段加热脱气法在MAT 271质谱仪上分析岩浆岩类样品时,样品量一般在1 g左右或更多(很多文献没有说明岩石矿物样品量^[23-25])。西北利亚大火山岩省的橄榄岩和辉长岩样品含气较多,样品量约0.5 g^[30],本次实验的火山岩样品量为0.2 g,低于以往研究中的样品用量,从图4可以看出,样品量还可以更小。如必要时,通过增大样品环的体积以提高整机灵敏度等手段,岩石样品用量还可以更小。某些样品如橄榄石含气量很少,需要更多样品,才能在MAT 271质谱仪上开展分段加热脱气实验。从含橄榄石的岩样中挑选出新鲜橄榄石单矿物,是比较繁琐的工作,本文的工作减少了相应的工作量。幔源岩石矿物流体包裹体挥发份中气体量一般很少,分段加热释放的气体类型与火山岩相似^[20,30],上述实验方法将可以取得更好的效果。由于要求的样品量很少,样品类型主要是针对岩石矿物脱出气体的分析,因此对于贵重矿物(如金刚石^[31])以及类似火山岩(月岩或陨石)样品中微量气体的研究,上述实验方法将是一个很好的选择。

H_2O 含量的测量有两种方法:一种是上述实验中提到的方法,另一种是以前采用的方法^[23-25]。按以前的方法,可以将脱出的水蒸气收集到紧邻V6左边(图1)的U形冷阱中,待其他组分测量完毕后,加热此冷阱,用薄膜真空计测量 H_2O 的压强并计算其含量。两种方法各有优缺点,此处不作赘述。

从图4可知,五大连池火山岩样品分段加热释放的主要气体为 H_2O 、 CO_2 、 H_2 和 CO ,还有少量的 CH_4 和 N_2 ;随着温度的增加, H_2O 含量增加, CO_2 含量具有增加的趋势,而 H_2 和 CO 在800℃有一个峰值。 N_2 含量较低说明样品中氮含量低,同时也说明系统真空密封性好。 H_2O 的释放曲线说明样品中

同时存在较多的氢和氧,并且到1000℃仍然没有出现峰值。 H_2 和 CO 的释放曲线在800℃有一个峰,表明样品在此温度附近出现了较大的变化,可能是流体包裹体破裂所致。因此,今后的实验有必要提高最高加热温度,以确定 H_2O 释放的峰值。

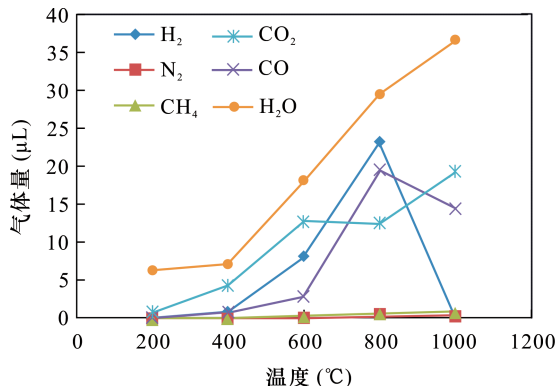


图4 五大连池火山岩样品分段加热脱气化学组成

Fig. 4 The chemical compositions of gases released by step heating Wudalianchi volcano lava samples

五大连池火山岩中的气体主要为 H_2O 、 H_2 、 CO_2 和 CO 等,含氧化合物和含氢化合物浓度之间的消长关系反映了火山岩的氧化还原状态,从气体化合物组成可推测火山岩浆的深度及其所处温度、压力条件^[4,13],为火山成因及其演化提供了研究手段。

H_2O 可能存在于地幔过渡带,是地幔流体研究的重要组分,通常采用红外光谱或拉曼光谱分析幔源岩中的 H_2O ^[31,33-34]。当 H_2O 的分压较大时,采用本文方法检测 H_2O 含量的误差可能较大,原因是真空管线对 H_2O 产生吸附,使薄膜真空计的读数不稳定,所以 H_2O 含量的测量准确度有待提高。

3.3.3 页岩样品的电磁破碎脱气分析

在本项目组以往的研究工作中,对来自四川盆地古生界的页岩样品进行了电磁破碎脱气,用MAT 271质谱仪测量了脱出气体的组分^[35]。其中含有较多的空气成分,应该是当时系统的气密性较差所致。从图2可以看到,目前系统的真空气密性很好,使用该系统开展了页岩样品的高真空电磁破碎脱气实验,典型样品的实验结果列于表1(岩石样品质量为5 g,气体量用室温标准大气压下的体积表示)。从表1的实验结果可以看出, $O_2 + Ar$ 含量很低,说明脱气过程中空气污染很小,系统气密性很好。与松辽盆地的不同层位油气储层岩石样品高真空电磁破碎脱气情况类似,四川盆地页岩样品的高真空电

磁破碎脱出气体,有的以 CO₂ 为主,有的以 CH₄ 为主,有的以 H₂ 为主,还有的 CO₂、CH₄ 和 H₂ 含量都较高,多数样品的 CO₂ 含量较高。

表1 页岩样品的高真空电磁破碎脱气化学组成分析结果
Table 1 Chemical compositions of gases released from shale by high vacuum electromagnetic crushing

样品 编号	气体含量(mm ³)								
	H ₂	O ₂ + Ar	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
1	20.06	0.00	0.45	92.96	1.64	135.98	0.00	0.93	0.00
2	4.58	0.01	0.19	14.26	0.85	82.08	0.00	0.04	0.00
3	7.21	0.00	0.15	2.10	0.00	92.39	0.03	0.09	0.01
4	12.74	0.06	4.77	10.44	0.00	5.83	0.00	0.14	0.03
5	4.46	0.01	0.23	9.67	0.41	13.17	0.00	0.04	0.00
6	6.89	0.01	0.34	24.19	0.07	41.35	0.00	0.15	0.00
7	7.67	0.01	0.28	17.06	0.05	10.89	0.00	0.04	0.00

四川盆地古生界页岩中含不同类型的气体,表1中多数样品中的 CH₄ 含量不是很高,说明高真空电磁破碎脱气实验产生的主要气体为页岩中的吸附气或残留气体。所以,对于高产页岩气井来说,CH₄ 等烃类气体可能主要以游离方式存在,吸附或残留在页岩中的 CH₄ 等烃类气体较少^[32]。

4 结论

研制了高真空岩石样品脱气分析装置,其与带脉冲放电检测器的气相色谱仪联接,实现了岩石样品脱气微量气体的化学组成分析。该装置和方法既可以用机械破碎法又可以用热解法释放岩石中的气体,还可以测量释放的微升级气体的总量,解决了少量岩石脱出的微升级气体的化学组成分析难题。针对岩石样品脱出气体的化学组成,采用了相应的色谱条件,将高真空装置与高灵敏色谱方法结合,获得的真空度和灵敏度更高,检测限更低。

本装置对储层岩石、页岩和火山岩进行了脱气分析,为相关的研究提供了气体化学组成信息。检测的主要成分 H₂、O₂ + Ar、N₂、CH₄、CO、CO₂、C₂H₄ 和 H₂O 等是岩石脱气常见的成分,与岩石真空脱气质谱法相比,本装置对分子量相同或相近的气体分离效果更好。

气体化学和稳定同位素组成分析是气体地球化学研究的两个主要手段,将高真空岩石样品脱气装置与连续流稳定同位素质谱仪联接,即可开展岩石脱气的分子化合物稳定同位素分析。本装置和方法已经应用于相关气体地球化学研究中,并将继续为

岩石中气体的地球化学研究发挥作用。但相较之下,文献[36]的电磁破碎装置能够对样品加热,遗憾的是,本项目组目前的电磁破碎器不能加热,无法解决气体释放后吸附到岩石样品表面的问题,电炉最高温度也较低,火山岩中 H₂O 释放不完全,这都是需要改进之处。

5 参考文献

- [1] Zelenski M E, Taran Y A, Dubinina E O, et al. Sources of volatiles for a subduction zone volcano: Mutnovsky volcano, Kamchatka [J]. *Geochemistry International*, 2012, 50(6): 502 - 521.
 - [2] Zhang M L, Guo Z F, Sano Y J, et al. Stagnant subducted Pacific slab-derived CO₂ emissions: Insights into magma degassing at Changbaishan volcano, NE China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 106: 49 - 63.
 - [3] Benavente O, Tassi F, Reich M, et al. Chemical and isotopic features of cold and thermal fluids discharged in the southern volcanic zone between 32.5°S and 36°S: Insights into the physical and chemical processes controlling fluid geochemistry in geothermal systems of central Chile [J]. *Chemical Geology*, 2016, 420: 97 - 113.
 - [4] Kuritani T, Ohtani E, Kimura J I. Intensive hydration of the mantle transition zone beneath China caused by ancient slab stagnation [J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4: 713 - 716.
 - [5] Goncharov A G, Ionov D A, Doucet L S, et al. Thermal state, oxygen fugacity and C-O-H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: New data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 357 - 358: 99 - 110.
 - [6] Frezzotti M L, Ferrando S, Tecce F, et al. Water content and nature of solutes in shallow-mantle fluids from fluid inclusions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 351 - 352: 70 - 83.
 - [7] Colin A, Burnard P, Marty B. Mechanisms of magma degassing at mid-oceanic ridges and the local volatile composition (⁴He-⁴⁰Ar*-CO₂) of the mantle by laser ablation analysis of individual MORB vesicles [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 361: 183 - 194.
 - [8] 张凤奇, 钟红利, 张凤博, 等. 鄂尔多斯盆地 X 地区延长组长 7 油层组致密油藏流体包裹体特征及成藏期次 [J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2016, 52(6): 722 - 727.
- Zhang F Q, Zhong H L, Zhang F B, et al. Hydrocarbon

- accumulation dating by fluid inclusion characteristics in Chang 7 tight oil reservoirs of Yanchang Formation of X area, Ordos basin [J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2016, 52(6): 722 - 734.
- [9] 杨丹, 徐文艺. 激光拉曼光谱测定流体包裹体成分研究进展 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(4): 874 - 878.
Yang D, Xu W Y. Development of Raman spectroscopy study of fluid inclusion [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(4): 874 - 878.
- [10] Frezzotti M L, Tecce F, Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 112: 1 - 20.
- [11] 倪培, 范宏瑞, 丁俊英. 流体包裹体研究进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2014, 33(1): 1 - 5.
Ni P, Fan H R, Ding J Y. Progress in fluid inclusions [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2014, 33(1): 1 - 5.
- [12] Clay P L, Busemann H, Sherlock S C, et al. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages and residual volatile contents in degassed subaerial and subglacial glassy volcanic rocks from Iceland [J]. *Chemical Geology*, 2015, 403: 99 - 110.
- [13] Armstrong L S, Hirschmann M M, Stanley B D, et al. Speciation and solubility of reduced C-O-H-N volatiles in mafic melt: Implications for volcanism, atmospheric evolution, and deep volatile cycles in the terrestrial planets [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 171: 283 - 302.
- [14] 米敬奎, 王晓梅, 朱光有, 等. 利用包裹体中气体地球化学特征与源岩生气模拟实验探讨鄂尔多斯盆地靖边气田天然气来源 [J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 859 - 869.
Mi J Q, Wang X M, Zhu G Y, et al. Origin determination of gas from Jingbian gas field in Ordos basin collective through the geochemistry of gas from inclusions and source rock pyrolysis [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3): 859 - 869.
- [15] 李洪伟, 冯连君, 陈健, 等. 密封石英管法快速分析包裹体中氢同位素 [J]. *质谱学报*, 2015, 36(1): 40 - 44.
Li H W, Feng L J, Chen J, et al. A rapid method for determination of the hydrogen isotope of inclusions by sealed quartz tube [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2015, 36(1): 40 - 44.
- [16] 王健, 王毓, 胡永华, 等. 热裂解 - 在线真空紫外光电质谱法研究固体物热裂解 [J]. *质谱学报*, 2015, 36(6): 513 - 520.
Wang J, Wang Y, Hu Y H, et al. Study on the pyrolysis of solid materials with pyrolysis-online vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2015, 36(6): 513 - 520.
- [17] 史宝光, 王晓锋, 徐永昌, 等. 烃源岩解析气获取新方法研究 [J]. *沉积学报*, 2012, 30(6): 1180 - 1184.
Shi B G, Wang X F, Xu Y C, et al. New experimental methodology research for adsorbed gases on hydrocarbon-source rocks [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(6): 1180 - 1184.
- [18] Shi B G, Shen P, Wang X F, et al. Groundbreaking gas source rock correlation research based on the application of a new experimental approach for adsorbed gas [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57: 4746 - 4752.
- [19] Zhang T W, Yang R S, Milliken K L, et al. Chemical and isotopic composition of gases released by crush methods from organic rich mudrocks [J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 73: 16 - 28.
- [20] Liu G, Wang X B, Li L W. Chemical composition of gas from mantle xenoliths in alkali-basalt from Damaping, Hebei [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(6): 470 - 472.
- [21] Okland I, Huang S, Thorseth I H. Formation of H_2 , CH_4 and N-species during low-temperature experimental alteration of ultramafic rocks [J]. *Chemical Geology*, 2014, 387: 22 - 34.
- [22] 杨华敏, 王杰, 陶成, 等. 储层岩石中稀有气体组分和同位素分析技术 [J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(4): 681 - 687.
Yang H M, Wang J, Tao C, et al. Measurement technology for content and isotopic compositions of noble gases in reservoir rocks [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(4): 681 - 687.
- [23] Xing C M, Wang C Y, Zhang M J. Volatile and C-H-O isotopic compositions of giant Fe-Ti-V oxide deposits in the Panxi region and their implications for the sources of volatiles and the origin of Fe-Ti oxide ores [J]. *Science China Earth Science*, 2012, 55: 1782 - 1795.
- [24] Fu P E, Tang Q Y, Zhang M J, et al. Ore genesis of the Kalatongke Cu-Ni sulfide deposits, Western China: Constraints from volatile chemical and carbon isotopic compositions [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(3): 568 - 578.
- [25] 余明, 汤庆艳, 张铭杰, 等. 腾冲新生代火山作用流体组成及其来源——火山岩流体化学组成和碳同位素制约 [J]. *岩石学报*, 2014, 30(12): 3635 - 3644.
Yu M, Tang Q Y, Zhang M J, et al. Compositions and origin of volatiles in Tengchong cenozoic volcanism from

- SE margin of the Tibetan Plateau: Constraints from chemical and carbon isotopic compositions of volatiles in volcanic rocks [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30 (12):3635 – 3644.
- [26] Li L W, Guo L J, Xia Y Q, et al. A High Vacuum Automatic Inlet System for Microliter Gas Mass Spectrometry [C]//The Abstract of the 13th International Conference on Gas Geochemistry. 2015: 149 – 150.
- [27] Plessen B, Luders V. Simultaneous measurements of gas isotopic compositions of fluid inclusion gases (N_2 , CH_4 , CO_2) using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry [J]. *Rapid Communications Mass Spectrometry*, 2012, 26:1157 – 1161.
- [28] Klein F, Bach W, McCollom T M. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks[J]. *Lithos*, 2013, 178:55 – 69.
- [29] Wang X B, Ouyang Z Y, Zhuo S G, et al. Serpentinization, abiogenic organic compounds, and deep life[J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2014, 57(5):878 – 887.
- [30] Tang Q Y, Zhang M J, Li C S, et al. The chemical compositions and abundances of volatiles in the Siberian large igneous province: Constraints on magmatic CO_2 and SO_2 emissions into the atmosphere [J]. *Chemical Geology*, 2013, 339:84 – 91.
- [31] Pearson D G, Brenker F E, Nestola F, et al. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond[J]. *Nature*, 2014, 507:221 – 224.
- [32] 李传亮,朱苏阳. 页岩气其实是自由气[J]. *岩性油气藏*, 2013, 25(1):1 – 3.
Li C L, Zhu S Y. Shale gas is free gas underground[J]. *Lithologic Reservoir*, 2013, 25(1):1 – 3.
- [33] Bali E, Audéat A, Keppler H. Water and hydrogen are immiscible in Earth's mantle [J]. *Nature*, 2013, 495: 220 – 222.
- [34] Doucet L S, Peslier A H, Ionov D A, et al. High water contents in the Siberian Cratonic mantle linked to metasomatism: An FTIR study of Udachnaya peridotite xenoliths [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 137:159 – 187.
- [35] 尚慧. 页岩中气体组成实验测定方法及实例分析 [D]. 兰州:兰州大学, 2014.
Shang H. Experimental Method for the Gas Composition Measurement in the Shale and a Primary Application [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014.
- [36] Dublyansky Y V. Design of two crushing devices for release of the fluid inclusion volatiles [J]. *Central European Journal of Geosciences*, 2012, 4(2): 219 – 224.

Development of a Combined Device with High Vacuum and Pulsed Discharge Gas Chromatography and Its Application in Chemical Analysis of Gases from Rock Samples

LI Li-wu¹, LIU Yan¹, WANG Xian-bin¹, ZHANG Ming-jie², CAO Chun-hui¹, XING Lan-tian¹,
LI Zhong-ping¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province, Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. School of Earth Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Highlights

- Gas from trace rock samples were extracted by crushing and thermal decrepitation.
- Determination of the total amount of gas was performed in high vacuum.
- High vacuum device was combined with gas chromatograph on line.
- The composition of trace gas in vacuum was analyzed by the Pulsed Discharge Gas Chromatography.

Abstract: It is important to determine the chemical composition of gases trapped in rocks. The technique of using carrier gas and chemical analysis to release and collect gases is very time-consuming. There is little reported about Gas Chromatography analysis of rock degassing under high vacuum, and the total amount of gases are not commonly measured. It is difficult to analyze gases with similar molecular weights by Mass Spectrometer and because of these problems, a high vacuum rock sample degassing device has been developed. The vacuum of the device is $< 10^{-4}$ Pa. The blank sample pressure is < 0.1 Pa, the accuracy for N_2 in the air is 0.63%, and the minimum measurable quantity is $< 1 \text{ mm}^3$ at standard temperature and pressure. The high vacuum device is coupled with a Gas Chromatography with a pulsed discharge detector, which gives a high sensitive gas chromatographic

analysis of the chemical composition of gases in rocks. The gas released from Wudalianchi volcanic rocks in the Songliao Basin reservoirs and shale samples from the Sichuan basin have been analyzed using this system. The results show that the total amount of gas released from the rock can be directly measured. Less sample weight is needed during stage heating, and gas composition analysis is more sensitive compared with the previous experimental device and method. The analyzed main component targeted is the common component in gas-released rock.

Key words: high vacuum electromagnetic crushing; micro liter gases; pulsed discharge detector; mantle rock; shale gas

