

范雪芳、刘国俊, 2015, 痕量氢气连续观测仪稳定性分析, 中国地震, 31(1), 36~44.

痕量氢气连续观测仪稳定性分析

范雪芳^{1,3)} 刘国俊²⁾

1) 山西省地震局, 太原市晋祠路二段 69 号 030021

2) 山西省地震局夏县中心地震台, 山西夏县 044000

3) 太原大陆裂谷动力学国家野外科学观测研究站, 太原市晋祠路二段 69 号 030025

摘要 断裂带氢气浓度连续观测是获取深部构造活动的重要气体地球化学指标之一。由于断裂带岩层氢气浓度背景值较低, 因此检验和分析氢气观测仪器的绝对检出限以及仪器稳定性便是选择高效能氢气浓度观测仪器的重要环节。在中条山山前断裂的夏县东郭测点开展了同一取样点相同环境的 2 套痕量氢气观测仪器对比实验, 从记录的资料分析, 两条曲线变化趋势、变化形态基本一致, 但在细节上稍有差别, 通过拟合分析, 使用相关系数进行校正后, 两条曲线基本重合。结果表明, 痕量氢气自动分析仪稳定好, 灵敏度高, 观测结果一致, 且实现了数字化, 能够满足地震活动监测工作的需求。

关键词: 断层氢气 中条山山前断裂 连续观测 痕量氢气自动分析仪 稳定性

[文章编号] 1001-4683(2015)01-0036-09 [中图分类号] P315 [文献标识码] A

0 引言

气体地球化学方法在地震科学研究中应用广泛, 并被认为是一项有广阔前景的地震监测预测方法(刘耀炜等, 2006; 车用太等, 2002)。氢气是断裂带中的主要气体成分, 陈辉(1996)和夏林圻等(1992)通过实验和观测数据证明地球内部具有可观的氢气, 在地震发生前氢气浓度异常已为众多震例所证实(Wakita et al, 1980; 张国民等, 2001), 并且异常多出现在震前短临阶段(林元武等, 1994; 张炜等, 1988)。在日本、美国及我国台湾地区氢气已作为地震监测中的主要气体组分, 且震前已记录到断层氢气浓度的异常变化(Motoaki et al, 1986; Takamori et al, 2012)。Ryuichi 等(1984)认为断裂带氢气浓度与地震活动释放的能量正相关, 张培仁等(1993)提出地下氢气是反映地下应力应变的灵敏的地球化学成分, 氢气浓度连续观测是值得广泛推广的地震活动监测方法之一。

尽管氢气浓度出现异常时变化幅度较大, 相对变化甚至超过本底量的 2~3 个数量级, 易于识别, 但氢气浓度在水、土壤中的背景值较低(陈刚等, 1995), 一般为 0.5×10^{-6} 或甚至

[收稿日期] 2013-12-26; [修定日期] 2014-08-27

[项目类别] 地震科技星火计划项目“中条山山前断裂断层氢气观测实验研究”(XH12006)、地震行业专项“中国综合地球物理场观测——鄂尔多斯地块周缘地区”(201208009-14)及地震科技星火计划项目“临汾盆地断层气综合观测与短临跟踪方法研究”(XH15006)联合资助

[作者简介] 范雪芳, 女, 1963年生, 高级工程师, 主要从事地下流体地震前兆监测预测和研究工作。

E-mail: xuefang63@163.com

更低,而以往测定氢气浓度的气相色谱仪灵敏度较低,检出限仅为 1×10^{-5} ,因此不易检测到氢气浓度在正常背景值下的动态变化,且检验观测量的可靠性也存在一定的困难。另外,气相色谱仪操作比较繁琐,人工取样每天只能得到一个数据,获取的观测信息非常有限,其中还存在诸多干扰因素。因此,引进灵敏度高、稳定性好的氢气连续观测技术,就成为推进氢气观测方法广泛应用的关键环节。

同时观测仪器的稳定性是指在规定工作条件内仪器某些性能随时间保持不变的能力。良好的仪器稳定性可以保证记录的观测数据真实、可靠,为后续分析预测研究打下良好的基础。范雪芳等(2012、2014a、2014b)引进了痕量氢气观测技术,开展了有关断层氢气浓度连续观测方法实验研究,但为了验证氢气观测仪器的绝对检出限以及仪器的稳定性,在中条山山前断裂夏县东郭段的同一观测点上,使用 2 套痕量氢气观测仪器并行观测,分析记录资料,由实验结果给出对痕量氢气稳定性的评价。

1 基本情况

1.1 测区地质概况

东郭测点位于运城市东郭镇东郭村,概略经纬度:35°01′51″N、111°07′24″E,海拔高程 400m。测区南靠中条山,北依稷王山,中部为平原。构造上位于中条山断裂呈弧形向东南的凸出点。中条山断裂长 137km,走向 NE-NEE,倾向 NW,倾角 $58^\circ \sim 75^\circ$,为高角度正断层(苏宗正等,2001),属于鄂尔多斯断块周边活动断裂系的东南部分(李自红等,2012),并且是运城断陷盆地和中条山断块隆起的分界(图 1)。根据构造不连续特征(程绍平等,2002),中条山断裂被分为 3 段,自东北向西南分别为:夏县段、解州段和韩阳段,而东郭测点处在夏县段断裂附近。夏县段断裂走向 $NE35^\circ$,长 40km,基本由多条平行斜列的分断层组成,次级断层长度一般为 3km 左右,断层间距 100~500m。夏县段三坡底村探槽剖面上有 2 次古地震事件(震级 7.7~8.1),均发生于 102ka BP,大震重复发生的时间间隔为 51ka,由此计算得出夏县断裂约 100ka BP 以来断层滑动速率为 0.44mm/a,表明夏县断裂晚更新世期间仍有活动。

1.2 测点观测情况

2012 年在中条山山前断裂夏县段东郭村布设断层氢气浓度观测点。东郭测点于 2012 年 5 月成孔,孔深 6.5m,使用痕量氢气在线自动分析仪开展氢气浓度的连续观测,30min 观测 1 次,氢气浓度背景值平均为 1.4ppm。

集气装置的制作:观测孔由人工开挖,孔深 6.5 m,裸孔直径 1.0m,观测孔底部放置一根打有若干透气小孔、直径 0.11m、长 0.6m 的 PVC 集气管,并与直径 0.05m、长度 6.5m 的 PVC 导气管相连接。导气管露出地面约 0.6m,在顶部用橡皮塞密封。为防止因浅层地表水位上升致使潮湿气体进入取样管且又利于气体通过,在集气孔底部铺设一层透气性好的砾石层。为防气体逸出,砾石层上面铺设塑料厚膜密封,用土回填。用导气软管连接 PVC 导气管,并连接痕量氢气自动分析仪。观测孔集气装置结构见图 2。

数据获取方式:可在仪器上直接设定 IP 地址远程获取数据,通过网络实时接收、下载数据;或通过仪器厂家提供的用户网页,直接绘制所需时段曲线。也可通过 U 盘,在现场从仪器上直接导出所需时段的数据。

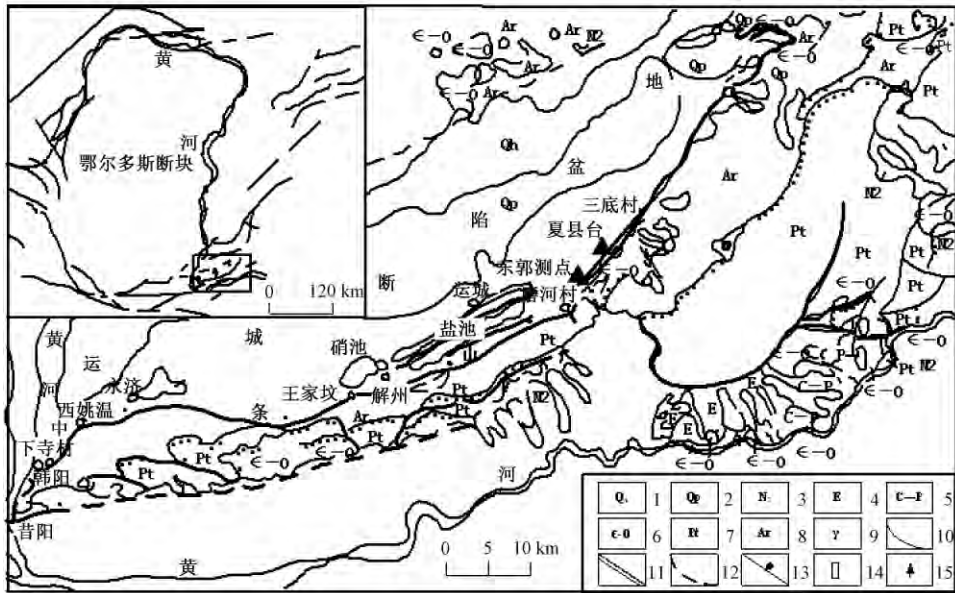


图1 东郭测区地质构造略图与观测点分布

(据山西省地质矿产局(1989)、谢又予等(1976)修改;左上角的小矩形框内为本文研究区域)

1 第四纪全新统;2 第四纪更新统;3 新近系上新统;4 古近系;5 石炭-二叠系;6 寒武-奥陶系;7 元古宇;8 太古宇;9 燕山期侵入岩;10 地质界线;11 不整合界线;12 断层和推测断层;13 中条山断裂;14 探槽地点;15 分段边界

2 仪器标定

2.1 仪器标定系数的计算

观测仪器标定的目的是获得准确的观测值(苏恺之等,1997)。ATG6118H型痕量氢气自动分析仪的标定过程是:取一定体积、已知氢气浓度的标准气体,直接注入进样口,根据仪器传感器输出电压值自动计算出仪器的 k 值。之后,根据标定系数 k 值的变化分析出仪器传感器的长期稳定性。

由于输入量与输出量之间的关系往往表现为非线性特征,同时,标定曲线不一定通过坐标轴的零点,尤其是当输出量可以作零位调节时更为明显。为了严格而不失一般性,在实际应用中,经常会使用不同浓度(或量值)的标准气进行全量程的标定。一次标定获得的标定系数 k 值通过下式计算

$$k = \frac{C \cdot V_{\text{标}}}{U} \quad (1)$$

式中 k 为标定系数,单位 $\text{ppm} \cdot \mu\text{L}/\text{mV}$; C 为标准气体浓度,单位 ppm ; $V_{\text{标}}$ 为标准气体体积,单位 μL ; U 为传感器上传的电压值,单位 mV 。

实际工作中,需要对全量程的仪器进行标定,根据不同氢气浓度对应的仪器输出电压值通过线性拟合计算出 k 值,这个 k 值就是仪器的全量程标定系数。

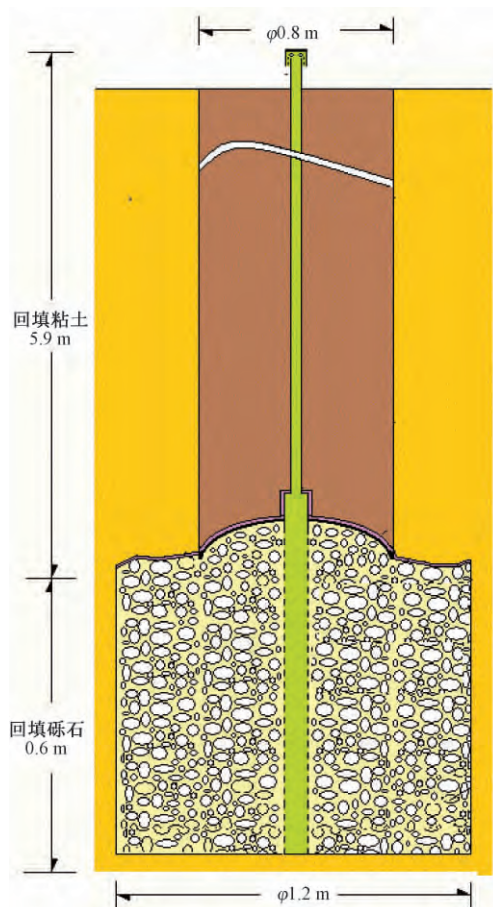


图2 东郭测点氢气观测孔集气装置剖面示意

2.2 氢气浓度的计算

在一定气体浓度范围内,传感器对气体浓度变化而产生的电压变化是线性的,即

$$y = a + kx \quad (2)$$

式中, a 为初始电压(氢气浓度),当进入仪器的气体中没有氢气时,那么传感器的相对电压输出值设置为0,此时 $a=0$,式(2)简化为 $y = kx$, k 为仪器的标定系数。

仪器在自动测量过程中,氢气浓度值用下式计算

$$y = a + \frac{kU}{V_y} \quad (3)$$

式中, y 为样品氢气浓度值,单位为ppm; a 为标定常数; k 为标定系数; U 为仪器电压值,单位为mV; V_y 为仪器进样体积,数值为1mL(1000uL)。

2.3 东郭测点痕量氢气自动分析仪标定结果

仪器在出厂前,对传感器单元或其它转换单元都要进行室内标定,但当工作条件(如供电电压)或自然环境(如外界温度)不同时,标定的结果往往有些差异。因此,在开始观测前,应对仪器进行现场标定。

2013年5月8日对东郭测点痕量氢气在线自动分析仪进行了现场标定,采用1000ppm浓度的标准氢气,分别取10、20、30uL的标准气量,读取气体浓度变化产生的电压变化,绘制散点图,标定结果见图3。

通过线性拟合得到, $y = 0.0018x + 0.0967$,相关系数 $R = 0.9994$,接近于1,标定系数 k 为 1.8×10^{-3} (ppm·uL/mV),线性度较好。

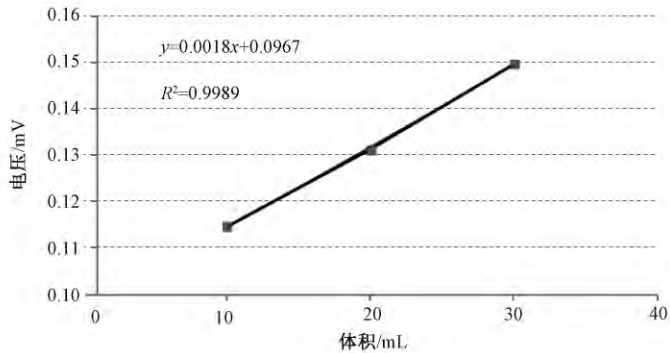


图3 痕量氢气在线自动分析仪标定曲线(东郭1)

3 仪器稳定性分析

稳定性是高精度测量仪器的主要指标。为了检验痕量氢气在线自动分析仪的稳定性,在同一测点相同环境下使用2套型号一样的仪器开展同步观测。一套在安装前现场标定(东郭1),另一套是实验室标定过直接安装使用(东郭2)。利用2套仪器对比观测的结果,判断仪器的稳定性和一致性。

3.1 对比试验结果分析

使用同一集气装置,采用三通管与集气装置的引气管连接,将引气管接在三通管上,分别连接两台相同型号的痕量氢气自动分析仪,即东郭1和东郭2。为了保证能够收集到足够新鲜的样品,每台仪器30min观测一次,2套仪器采样间隔时间为15min。2套仪器对比观测实验结果见图4(a),记录时间段为2013年5月22日~6月19日。

从图4(a)、4(b)中可以看出,2套仪器对比观测结果总体趋势、变化形态乃至变化细节上一致性良好。若将2套仪器的实验结果置于同一图中,发现氢气浓度的绝对值还是有差异的(图4(c)),若将2套仪器记录的相同时间段数据相减,氢气浓度最大差值为1.98ppm,最小值为-0.64ppm,由此可见,标定过的仪器和未标定仪器之间存在着绝对值的差异。

3.2 数据处理分析

2套相同仪器在相同的环境中记录的数据形态相同,但绝对值有差异,为了找出一致性的判定指标,本研究采用2套观测仪器数据的线性相关分析,给出2套仪器一致性和准确性的判定依据。

应用2套仪器2013年5月22日~6月19日的观测数据,以东郭1数据为纵坐标,以东郭2为横坐标,绘制2套数据之间的关系散点图(图5)。由图5可以看出,尽管2套仪器数据之间的线性关系非常好,但线性拟合计算表明,2套仪器之间存在一个系统差值,而此差

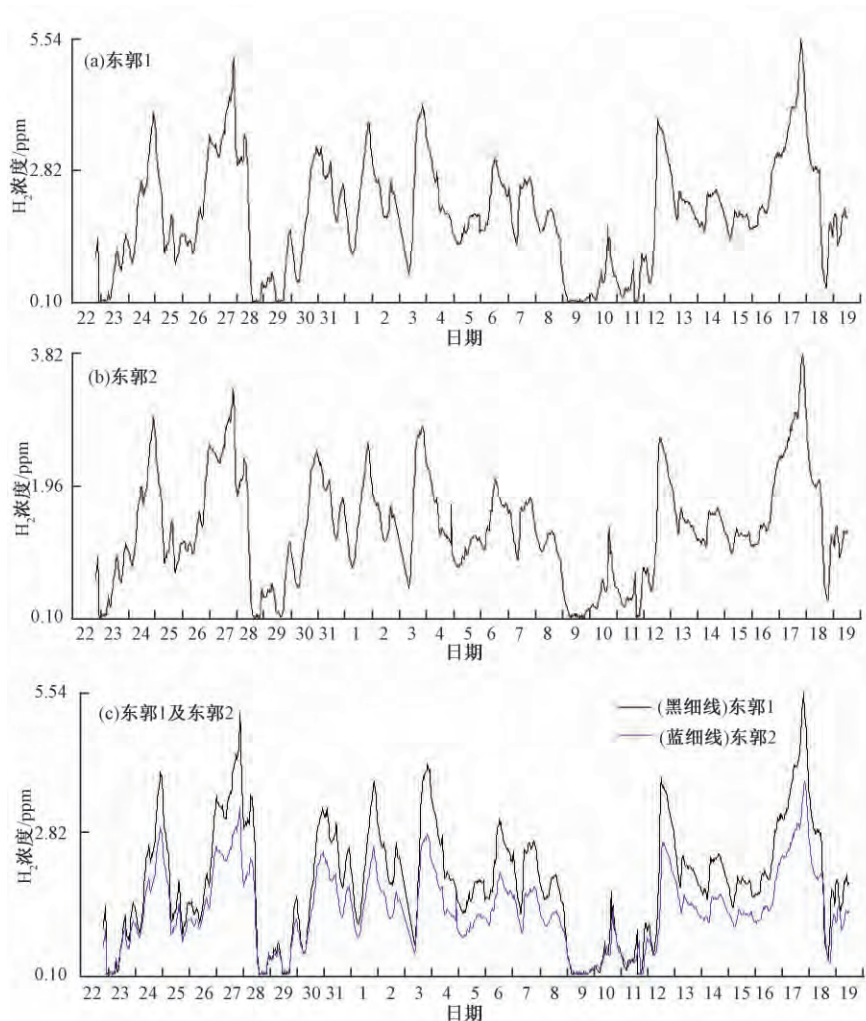


图4 2013年5月22日~6月19日两套仪器对比观测曲线

异性是因采样时间存在 15min 的滞后还是因仪器标定系数不准造成的需要进一步确定。

首先对 2 套仪器之间原始观测值散点图进行线性拟合,得出的拟合公式为 $y = 1.4218x$, 相关系数 $R = 0.982$ 。以上计算结果表明,2 套仪器的相关性非常高 ($R = 0.982$),说明该类型观测仪器的稳定性较好,2 套仪器采样时间相差 15 min,也不是影响绝对值差异性的原因。对比散点图拟合的曲线与 2 台观测值的理想散点图曲线 ($y = x$) 可以看出,二者存在 1.4218 倍的系数,表明 2 台仪器在观测同一气体量值时存在绝对值的差值。分析其原因,可能是由于一套仪器进行了现场标定,另一套仪器直接使用厂家给出的标定值,因此认为是标定系数的不同造成了测量绝对值的差异。故此,在安装仪器后应及时进行观测仪器标定,以保证观测数据的长期绝对值的可靠性。

如果假设这 2 套仪器之间的标定系数存在 1.4218 倍的系数,将东郭 2 的观测数据乘以 1.4218,再绘出两套仪器观测值的散点图。通过校正后的散点拟合曲线为 $y = 0.9912x$,相

关系数 $R=0.981$, 散点图结果见图 6。通过系数校正后的 2 套观测数据表明, 数据之间的离散度较小, 误差在观测仪器给出的误差范围内。将校正后的 2 套仪器数据绘制在同一纵坐标上(图 7), 可以看出 2 套仪器观测数据几乎完全重合, 一致性非常好。由此表明, 痕量氢气分析仪器稳定性好, 灵敏度高, 完全满足地震监测工作对入网仪器稳定性和一致性的基本要求。

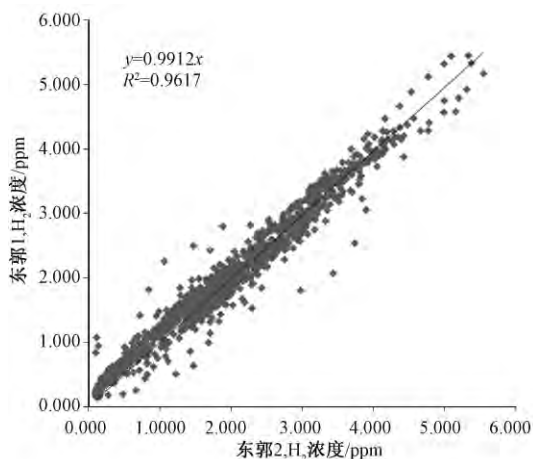


图 5 2 套仪器原始观测数据拟合结果

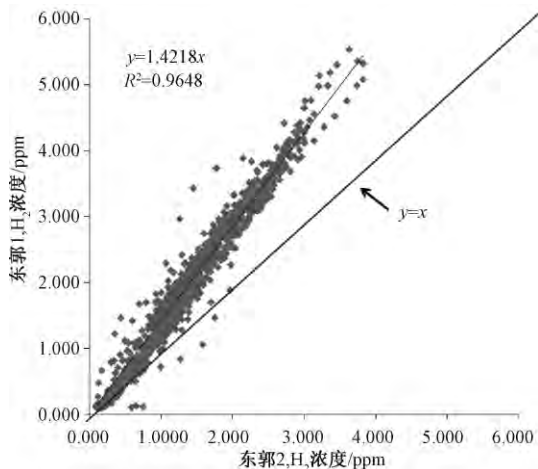


图 6 仪器东郭 1 与东郭 2 乘以 1.4218 拟合结果

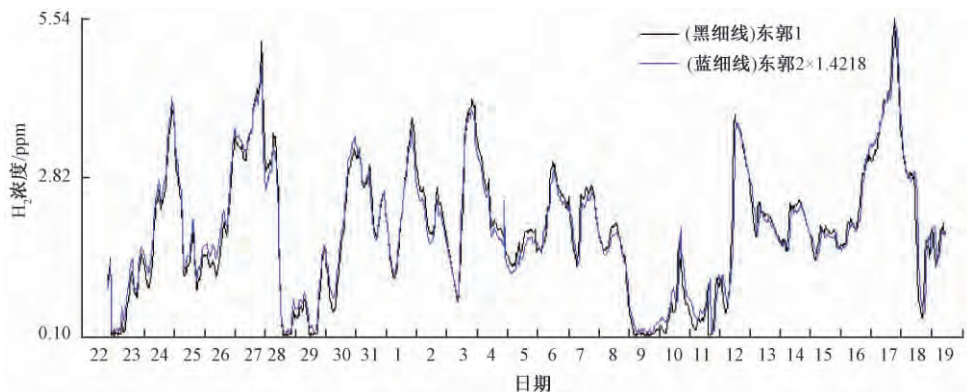


图 7 2013 年 5 月 22 日 ~6 月 19 日东郭 1 仪器与校正后的东郭 2 仪器同轴对比曲线

4 结论及讨论

(1) 国内地震监测工作中获取氢气浓度主要采用气相色谱仪和质谱仪, 人工观测, 每天获取一个数据, 检出限一般为 1×10^{-5} 。而一般水中溶解气或土壤中的氢气浓度的背景值为 0.5×10^{-6} 甚至更低, 因此用气相色谱仪检测不到氢气浓度在背景值下的动态变化。采用痕量氢气自动分析仪比气相色谱仪检测限可以提高 2~3 个数量级, 能够记录到痕量氢气浓度的变化。该仪器实现了全自动连续在线观测, 与气相色谱仪和质谱仪相比操作简单, 减少了人为操作干扰因素, 信息量大, 灵敏度高, 稳定性好, 适宜在监测台站广泛应用。

(2) 在同一测点相同观测环境条件下,相同型号 2 套痕量氢气自动分析仪的一套仪器现场标定,一套仪器是实验室标定,2 套仪器记录结果连续,观测曲线趋势变化一致,日变形态一致,但因标定方法的不同导致氢气浓度绝对值存在一定的差异。因此,在新观测仪器启用前应对观测仪器进行现场标定,以保证观测值绝对量的准确性。

(3) 通过对观测数据校正,分析结果可以达到绝对测量值一致的要求,说明痕量氢气自动分析仪稳定好、灵敏度高,能够记录到连续可靠的观测数据,满足地震前兆监测对断裂带深部氢气正常动态痕量变化观测的要求。

(4) 该仪器同时配有环境气温传感器和气压传感器,能够记录到温度和气压的变化,且与氢气浓度同步观测,这有利于对观测资料的干扰因素进行分析,可获得科学、可靠的氢气浓度变化观测结果。

致谢: 本文工作得到刘耀炜研究员的指导,杭州超距科技有限公司王维熙教授、何镞高工给予大力协助,在此一并表示感谢!

参考文献

- 车用太、鱼金子、张培仁等,2002, H_2 与 He 的映震灵敏气体及其干扰初析,地震,22(4),94~103。
- 陈刚、严欣圭,1995,断层土壤氢气的特征,西北地质,(3),22~28。
- 陈辉,1996,氢气在地球演化过程中的同位素分馏,地质科学,31(3),238~249。
- 程绍平、杨桂枝,2002,山西中条山断裂带的晚第四纪分段模型,地震地质,24(3),289~301。
- 范雪芳、李自红、刘国俊等,2014a,断层氢气浓度观测技术试验研究,中国地震,30(1),43~54。
- 范雪芳、刘国俊、黄春玲等,2014b,山西东郭断层气氢浓度异常调查与研究,地震研究,37(2),171~177。
- 范雪芳、张文男、刘国俊等,2012,山西夏县痕量氢观测资料的初步分析,山西地震,151(3),7~12。
- 李自红、刘鸿福、曾金艳等,2012,基于分形理论的地裂缝成因机制研究,震灾防御技术,7(1),46~53。
- 林元武、翟盛华、范树全等,1994,华北隐伏活动断裂 H_2 异常特征及其异常机制研究,地震地质,16(3),264~268。
- 刘耀炜、车用太、陈华静,2006,我国地震地下流体观测研究 40 年发展与展望,国际地震动态,(7),3~12。
- 山西省地质矿产局,1989,山西省区域地质志,北京:地质出版社。
- 苏恺之、刘瑞民,1997,地震前兆观测仪器标定问题的探讨,地震地磁观测与研究,18(5),85~90。
- 苏宗正、程新原、安卫平等,2001,山西运城盆地的中条山断裂活动断裂研究(8),120~130,北京:地震出版社。
- 夏林圻、夏祖春、张诚,1992,相山中生代含轴火山杂岩岩石地球化学,北京:地质出版社。
- 谢又予、李炳元,1976,从第四纪沉积相的分析探讨汾渭盆地新构造运动特征,地理集刊,(10),52~70,北京:科学出版社。
- 张国民、傅征祥、桂燮泰,2001,地震预报引论,334~365,北京:科学出版社。
- 张培仁、王基华、张凤民,1993,氢气——预报地震的灵敏元素,地震地质,15(1),69~77。
- 张炜、罗光伟、邢玉安等,1988,气体地球化学方法在探索活断层中的应用,中国地震,4(2),121~123。
- Fan X F, Li Z H, Li B, et al, 2014, An experimental study on the observation methods of Hydrogen concentration in fault gas, Earthquake Research in China, 28(3), 191~205。
- Motoaki S, Sutton A J, McGee K A, et al, Monitoring of hydrogen along the San Andreas and Calaveras faults in central California in 1980-1984, Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978~2012), 91, B12, 12315~12326。
- Ryuichi S, 1984, Relation between hydrogen emission and seismic activities, Pure and Applied Geophysics, 122, 175~184。
- Takamori I, Koichiro N, Koshi Y, 2012, Preseismic hydrogen gas anomalies caused by stress-corrosion process preceding earthquakes, article first published online, 10.1029/1999GL900407。
- Wakita H, Nakamura Y, Kita I, et al, 1980, Hydrogen release: new indicator of fault activity, Science, 210, 188~190。

Stability analysis of trace hydrogen continuous observation instrument

Fan Xuefang^{1,3)} *Liu Guojun*²⁾

1) Earthquake Administration of Shanxi Province, Taiyuan 030021, China

2) Xiaxian Seismic Station, Earthquake Administration of Shanxi Province, Xiaxian 044000, Shanxi, China

3) National Continental Rift Valley Dynamics Observatory of Taiyuan, Taiyuan 030025, China

Abstract Continuous observation of hydrogen concentration in fault belt is an important gas geochemical index on deep tectonic activities. Because of low hydrogen concentrations in fault rocks, absolute detection limit and stability are important factors in choosing the observation instrument. Experimental comparison study of two sets of trace hydrogen observation instrument in the same sampling location and under the same environment was carried out in the piedmont fault zone of Zhongtiao Mountain. The observed results show that two curves recorded by two instruments display almost the same changing tendency and forms with slightly differences on details. After the fitting analysis and correction by the correlation coefficient, two curves are nearly overlapped. This result reveals that the automatic trace hydrogen analyzer has good stability, high sensitivity, digitization, and consistence with the observed results, which is able to meet the needs of earthquake monitoring, and provide safeguard for the new observation technology of seismic precursor.

Key words: Fault hydrogen Piedmont fault of Zhongtiao Mountain Continuous observation Automatic trace hydrogen analyzer Stability