

最高冷的元素 氦

黄元^{1,2,†}

(1 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(2 松山湖材料实验室 东莞 523808)

2020-03-02收到

† email: yhuang01@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20200807

在元素周期表中，氦元素排在第二，原子核外只有一个轨道，并且被两个电子完全占据，没有额外的电子可以参与成键，属于最轻的惰性元素。氦有³He和⁴He两种同位素，氦气常压下的沸点是4.2 K，是最难液化的气体。液态氦在温度下降至2.18 K时，性质发生突变，成为一种超流体，能没有粘滞力地流动，热导率变得非常高，约为铜的800倍；其比热容、表面张力、压缩性都是反常的。因此在元素单质中，氦不仅是温度最低的流体，也基本不参与其他元素的化学反应，是名副其实最“高冷”的元素。人类对氦气的认知历史并不长，只有短短的150多年，此后经过几代科学家的深入研究，人们获得了液氦，极大地促进了多个重要科学分支的发展，包括超导物理、量子计算和航空航天工业等。在我们的日常生活中，氦气似乎并不常见，但是随着科技的飞速发展，这种惰性气体在诸多高新技术领域扮演着越来越重要的角色。我国长期以来被认为是贫氦国家，大部分的氦气资源都是靠国外进口，这也逐渐成为我国发展过程中的“卡脖子”问题之一。能否在中国找到丰富的氦气资源以满足国内多个科技领域快速发展的需求，成为了科研人员急需思考的一个重要问题。

1 氦元素的发现

1868年8月18日，法国天文学家Pierre-Jules-César Janssen赴印度观察日全食，利用分光镜观察日珥发现一条黄色谱线，接近钠黄光的D1 (589.6 nm)和D2 (589.0 nm)线^[1]。日蚀后，他同样在太阳光谱中观察到这条黄线，称为D3线，位置在587.49 nm。1868年10月20日，英国天文学家Norman Lockyer经过进一步研究，认识到这条谱线是一条不属于任何已知元素的新线，有可能是一种新的元素。英国人J. N. Lockyer和E. F. Frankland认为这种物质在地球上还没有发现，他们把这个新元素命名为helium^[2]，来自希

腊文helios(太阳)，元素符号定为He。

1895年，苏格兰化学家William Ramsay将含氧化铀(UO₂)的矿石放入硫酸中时发现了一种神秘的气体^[3]。他对这种气体的光谱进行了简单的测定，发现可能是Janssen和Lockyer发现的那条黄线D3线。但由于他没有更精密的仪器测定谱线在光谱中的位置，于是将这种气体样品送给当时最优秀的光谱学家之一——伦敦物理学家William Crookes做进一步的鉴定，Crookes通过更精确的光谱实验证实了这种气体就是氦，这也是首次在地球上发现氦元素。几乎是同一时间，瑞典的两位化学家Nils Langlet和Per Theodor Cleve在含氧化铀的矿石中

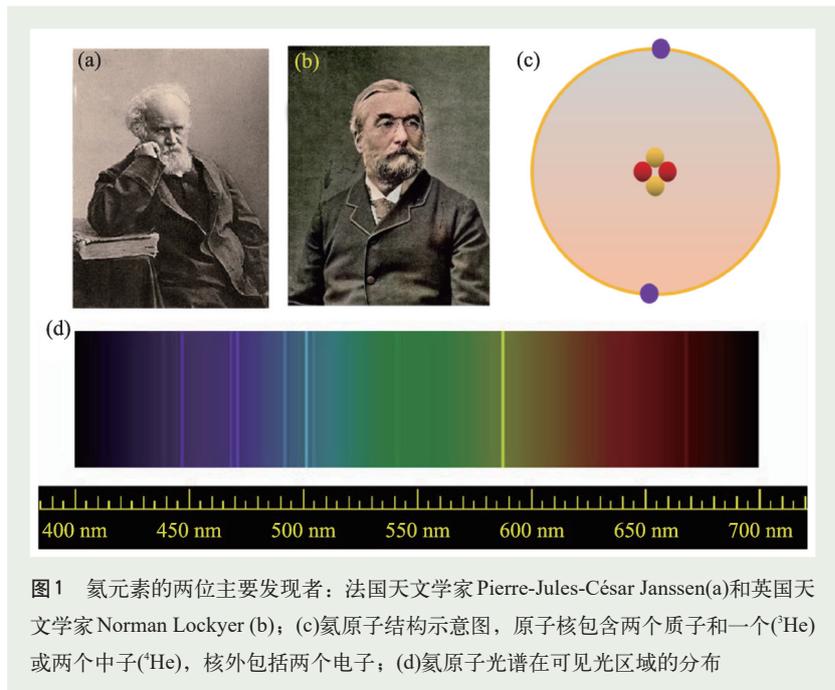


图1 氦元素的两位主要发现者：法国天文学家 Pierre-Jules-César Janssen(a)和英国天文学家 Norman Lockyer (b)；(c)氦原子结构示意图，原子核包含两个质子和一个(³He)或两个中子(⁴He)，核外包括两个电子；(d)氦原子光谱在可见光区域的分布

也发现了氦元素^[4]。

2 氦的应用

受两次世界大战的影响,在20世纪初氦气在武器装备方面得到了重要应用,主要是为了替代氢气充飞艇,许多国家都在寻找氦气资源。到了21世纪,氦气不仅用在飞行器,尖端科学研究、半导体工业中的精密加工和制造、先进的医疗探测设备、汽车工业、航空航天工业、核工业等领域都离不开氦(图2)。涉及到低温环境下的应用常常需要的是液氦,而不是气态的氦。由于氦的特殊物理和化学性质,使其在诸多领域中具有不可替代的地位,成为越来越重要的战略资源。

液氦技术的发展催生了一个新的科学分支——低温物理学,液氦的制备和应用极大地推动了物理学诸多量子现象的发现,尤其是对于超导材料的研究和应用起到了至关重要的作用^[5]。1898年英国剑桥大学物理学家杜瓦(Dewar)首先得到了液态氦^[6]。就在同一年,荷兰莱顿大学物理学家海克·卡美林·昂尼斯(Heike Kamerlingh-Onnes)也得到

了液态氦^[7]。液态氦的沸点是零下253℃,在这样低的温度下,其他各种气体不仅变成液体,而且大部分都变成了固体。只有氦是最后一个不肯被液化的气体。包括杜瓦和卡美林·昂尼斯在内的科学家们决心把氦气也变成液体。

1908年7月13日晚,昂尼斯和他的助手们在莱顿实验室利用蒸发态的氢气使氦气继续降温变成了液体^[8]。第一次他得到了320 cm³的液态氦。正是由于昂尼斯在液氦制备方面处于绝对领先的地位,才使得他首次在汞中发现了超导现象^[9],从此超导材料的研究成为了物理学中长盛不衰的热点。自从1911年超导现象被发现以来,包括昂尼斯在内,一百多年的时间里产生了至少十位与超导研究相关的诺贝尔奖得主,由此可见超导在科学前沿探索领域的地位。在超导的发现和深入研究中,液氦是打开这座宝库的金钥匙。

由氦气变成液氦对于科学和技术的发展都是非常大的进步,这也促使人们发展更好的技术手段高效地制备液氦。1934年,在英国卢瑟福研究组学习的前苏联科学家卡比

查发明了新型的氦液化器,每小时可以制造4升液态氦。有了液化设备以后,液态氦才在各国的实验室中得到广泛的研究和应用。2017年10月18日,中国科学院理化技术研究所自主研发成功的全国首台产化250 W @4.5 K液氦制冷机通过专家验收。这标志着我国低温

制冷设备研发和制造能力迈上了一个崭新的台阶,实现了液氦温区到液氮温区的关键突破,填补了我国液氮温区大型氦低温制冷机制造技术的空白。该制冷机的成功研制,不仅可以进一步满足国家航空航天、大科学装置等战略领域的高新技术发展需求,而且可以保障国内相关领域的先进技术得到持续发展。

3 氦气的开发现状

目前,世界上的氦气生产主要被美国、阿尔及利亚、卡塔尔、俄罗斯和波兰等少数几个国家垄断。美国在世界氦气产量和储量上都占有绝对地位,可以极大地影响世界氦气市场的走势。世界各国对于氦气的需求量以每年4%以上的速率增加^[10]。随着我国经济、军事和科技的快速发展,国内对氦资源的需求量越来越大,而中国目前主要从美国和卡塔尔进口氦气。2018年中美贸易战拉开序幕以后,美国进一步减少了对中国氦资源的出口,使得我国氦气的价格持续高涨。如今已成为限制我国各个领域快速发展的“卡脖子”问题,急需我国各部门的相关人员寻找解决方案,这其中当然包括科研人员提出新的理论模型来帮助国家尽快独立自主地寻找氦资源。

相比于石油和天然气,氦气在几十年前并没被作为有重要商业开采价值的资源来对待,它常常被当做是天然气中的副产品^[11]。早期人们在开采天然气的过程中,发现总是一小部分气体在常温下无法通过压缩使其液化,后来被证实这些难以液化的气体成分主要是氦气。目前大部分的氦气都是在开采的天然气中分离出来的,因此很多地质学方面的研究人员认为,氦气和天



图2 氦气的主要应用领域。包括航空航天、汽车气囊、电子工业、低温及超导领域,以及医疗设备如核磁共振成像等

然气是伴生的^[12]。但是这种找氦气的思路在物理上是解释不通的。石油和天然气的勘探大部分都是在盆地里找，这是由于这两类物质在地壳中都是以液态的形式存在。甲烷(CH₄)的分子量是16，而石油的分子量要更大，因此在聚集的过程中，由于地球重力的影响将往地势低的区域聚集。氦气中比例最大的是⁴He，分子量是4，自然环境中氦气的密度是除氢气以外最小的。也正因氦气的密度低，因此在离开地壳之后会迅速逃离地球引力的束缚，导致空气中的氦气含量是极低的。氦气和天然气之间没有必然的伴生关系，两者在生成机制上是完全不一样的。氦气只能通过氢元素聚变或者放射性重元素衰变产生，而天然气则可以通过多种化学反应合成。尽管很多研究报道认为，目前地球上的氦气有很大一部分是由于放射性重元素衰变产生的，但是根据这些放射性元素在地球上的丰度来分析，这种衰变的核反应所占比例应该很小，是否能够产生大量的氦气值得推敲。当我们把视野跳出地球来看，氦元素作为仅次于氢元素的第二大物质组成元素^[13]，在整个太阳系以及更大的宇宙空间中并非稀缺，因此把目前地球上的氦气认为是行星形成早期的残留气体并非是无稽之谈。作为地球上密度仅次于氢气的物质，氦气如果主要是从内部(地幔)迁移出来的，那么必然是在地层结构较为完好的高原地区或穹顶形区域容易聚集，而不是盆地。尽管目前的氦气基本上都是从天然气田开采的气体中分离，但这并不意味着找氦气要去地势低洼的区域，恰好相反，氦气的运移和存储更倾向于地势高的区域(图3)。

长期以来，国内外地质领域专

家普遍认为中国是贫氦国，这一现状与新中国建国初期被认为是贫油国有些类似，主要是由于目前缺乏新的理论来指导实践，发现具有开采价值的氦气资源。中国氦气对国外的依赖度高，这也导致我国氦气的价格受国际市场价格的影响非常明显，近年来持续高涨。通常认为氦气浓度大于0.1%就有商业开发价值，我国四川盆地和渭河盆地中发现了一些有开采价值的氦气田，但是从储量和产量看目前都远远无法保障国内自给自足。在国内寻找新的氦气资源显得尤为重要。我国至今未找到富氦的矿藏有多方面原因：首先，长期以来氦气资源并没有得到足够的重视，商业开发价值无法和石油、天然气相提并论；其次，我国没有针对氦气资源发展出系统的勘探、开发技术；最重要的是目前没有成熟的理论体系指导如何寻找富氦的矿藏。根据上面氦气的成因和富集机理分析可知，寻找氦气应该抛开和天然气伴生的固有认知，重点关注高原和大型山脉山脊中氦气的勘探和开发。我国的青藏高原是亚欧板块与印度板块碰撞后形成的高原，海拔在3000—5000 m，是世界上最高的高原，被称为世界屋脊，这种地质结构为氦气提供了一个天然的存储区域，未来有望在青藏高原，尤其是青藏高原一些大型山脉的山脊下面发现高浓度的氦气。值得一提的是，我国地质学方面的

研究人员已经在一些成果中报道了青藏高原的热泉中存在较高浓度的氦气^[14]，但并没有深入讨论其形成机理以及未来是否有开发价值。除了青藏高原以外，我国的赤峰地区、九寨沟地区都有可能存在浓度较大的氦气藏，这些区域都是我国山脉的大型转折区域，因此各种矿产资源容易富集^[15]。如果这些推测被证实，将极大推动我国氦气资源的开发利用，进而解决一系列卡脖子技术问题，包括高温超导、军工和医疗等领域都会带来极大的发展。

4 展望

综上所述，氦元素自从被发现以来已经有150年的历史，随着许多高精尖科技领域的快速发展，氦气和液氮扮演的角色变得越来越重要。中国作为氦气的需求大国，长期以来主要依靠国外进口，面对瞬息万变的国际形势和不断上涨的氦资源价格，中国需要增加在氦气勘探和开发方面的研究，努力实现这一战略物质的自给自足。目前对于氦气的形成和存储还存在很大的认识误区和空白，这需要深入分析氦气的性质和形成机理，结合我国的地质特征提出新的理论和模型，在我国境

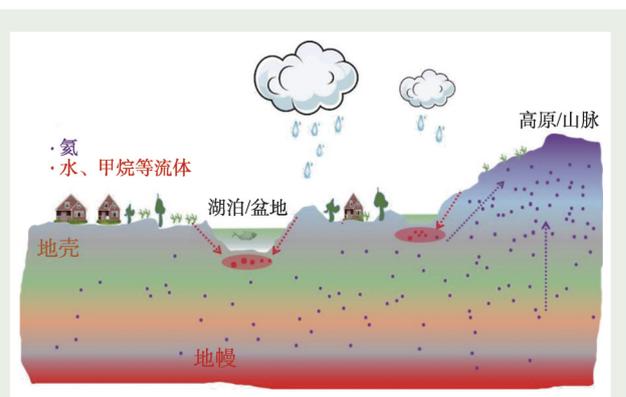


图3 流动性物质在地球中聚集示意图。受到地球重力的影响，氦气作为低密度的气体物质，倾向于在地势高的区域富集，而水、天然气和石油等物质则倾向于在地势低的区域富集

内寻找具有较大开发价值的氦矿。

从元素来源的角度来分析,在太阳系中,氢元素占到约75%,氦元素也是丰度仅次于氢的,占到24%,因此氦元素并非太阳系中的稀有元素。地球由于自身重力场较小,地表上无法束缚住分子量较轻的气体分子,因此空气中氦气的含量极低。尽管目前绝大部分的氦气都是在开采天然气的过程中附带分离出来的,但这并不能证明两者存在必然的伴生关系。氦气的勘探思路和寻找石油、天然气等矿藏的思路截然不同,氦气在地势高、地层结构完整的区域储量较大,而在盆地地区和断裂带区域储量并不高。未来寻找氦气应该打破之前的认识误区,结合新理论和新技术实现高效的勘探和开发。从我国的地形地貌来分析,大陆境内有可能存在具有较大经

济开发价值的氦气藏,包括青藏高原以及一些大型山脉附近。氦气的开发和利用将会为我国很多尖端领域注入新的活力,具有重要的战略意义。

参考文献

- [1] Pang A S K. Empire and the Sun: Victorian Solar Eclipse Expeditions. Stanford: Stanford University Press, 2002
- [2] Douglas H. helium. Online Etymology Dictionary; www.etymonline.com
- [3] Ramsay W. Helium, a Gaseous Constituent of Certain Minerals, Part I. Proc. Roy. Soc., 1895, 58: 80
- [4] Cleve P T. Chemical News, 1895, 71: 283
- [5] Reif-Acherman S. Rev. Bras. Ensino Fis., 2011, 33(2): 2601
- [6] Dewar J. Proceedings of the Royal Society of London, 1898, 63: 256
- [7] Kamerlingh-Onnes H. Communications

Physical Laboratory University of Leiden, 1901, 71: 3

- [8] Kamerlingh-Onnes H. Nobel Lectures Including Presentation Speeches and Laureates' Biographies. Physics, 1901—1921
- [9] Kamerlingh-Onnes H. Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences, 1910-1911, 13: 1107
- [10] 张文,李玉宏,王利等. 天然气地质学, 2018, 29 (2): 236
- [11] 邢国海. 天然气工业, 2008, 28(8): 114
- [12] <http://center.cnpc.com.cn/bk/system/2016/08/26/001607971.shtml>
- [13] Emsley J. Nature's Building Blocks. Oxford: Oxford University Press, 2001. p. 175-179
- [14] 侯增谦,李振清. 地质学报, 2004, 78 (4): 482
- [15] 许宏,苑争一,黄彤飞等. 物理学报, 2020, 69(2): 026101



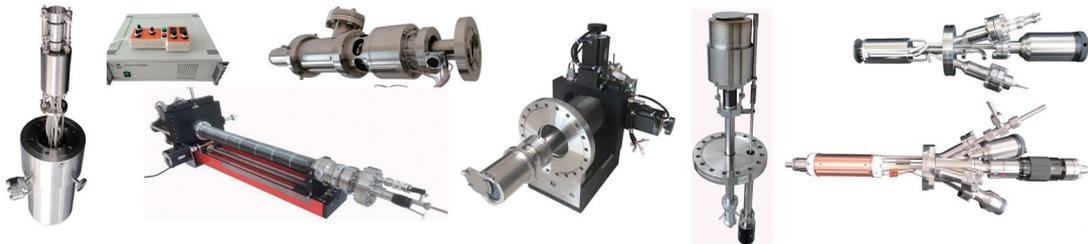
大连齐维科技发展有限公司

地址: 大连高新园区龙头工业园龙天路27号

电话: 0411-8628-6788 传真: 0411-8628-5677

E-mail: info@chi-vac.com HP: <http://www.chi-vac.com>

表面处理和薄膜生长产品: 氦离子枪、RHEED、磁控溅射靶、束源炉、电子轰击蒸发源、样品台。



超高真空腔室和薄膜生长设备: PLD系统、磁控溅射系统、分子束外延系统、热蒸发镀膜装置。

