

自动化 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年设备研制

邱华宁^{1,2*}, 白秀娟¹, 刘文贵³, 梅廉夫¹

(1. 中国地质大学(武汉) 构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国地质大学(武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 自主研发的小型高效气体纯化系统、二氧化碳激光熔样系统、流体包裹体提取系统和空气氩标定系统, 与新一代小型高灵敏度多接收稀有气体质谱仪 ArgusVI 联机, 建立了激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年、真空击碎流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年和空气氩标定等分析测试方法。开放式 Qtegra Noble Gas 软件和外部设备控制器 PeriCon, 使用户能够方便地自主增减和控制外部设备, 实现计算机自动控制。通过“触点闭合”方式, Qtegra 软件触发国产二氧化碳激光加热熔样软件启动, 两者协调工作, 实现激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年分析的实验流程全自动化。空气氩分析获得了非常稳定的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值, 展示了自制空气氩标定系统和小型纯化系统的卓越性能, 可资借鉴。新建 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 实验室为开展油气成藏年代学研究提供了一个高精度的测试平台。

关键词: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法; 二氧化碳激光器; 全自动化; 自制设备; ArgusVI 质谱仪; Qtegra 软件

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)05-0477-08

Automatic $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique using multicollector ArgusVI MS with home-made apparatus

QIU Hua-ning^{1,2*}, BAI Xiu-juan¹, LIU Wen-gui³ and MEI Lian-fu¹

1. MOE Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: In this study we designed and developed an efficient preparation system of small volume, a CO₂ laser for heating samples, a crusher for extracting fluid inclusions and an air argon system for automatic $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. A new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laboratory has thus been established by using these apparatus connected to an ArgusVI mass spectrometer in China University of Geosciences (Wuhan). The peripheral accessories of third party hardware, such as pneumatic valves, CO₂ laser and crusher, can be controlled by the Qtegra Noble Gas software through a PeriCon (peripheral controller). Therefore, the experimental procedures of air argon analyses, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating by laser stepwise heating and by crushing *in vacuo* could be fully automatically performed. By two hundreds of air argon analyses, we have obtained well concordant atmospheric $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios with a weighted mean of 302.22 ± 0.03 (1 σ , MSWD = 0.74), indicating that all the devices made in-house are effective and reliable. This work serves as a pioneer example in China for establishment of a new noble gas laboratory with home-made peripheral accessories except for mass spectrometer.

Key words: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$; CO₂ laser; preparation system; ArgusVI mass spectrometer; Qtegra noble gas software

收稿日期(Received): 2015-05-29; 改回日期(Revised): 2015-07-01; 接受日期(Accepted): 2015-07-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB416706); 中国地质大学(武汉)学术创新基地建设项目

作者简介: 邱华宁(1963-), 男, 博士、教授, 地球化学专业。

* 通讯作者(Corresponding author): QIU Hua-ning, E-mail: Huaning.Qiu@gmail.com; Tel: +86-20-85290696

QIU Hua-ning et al.: Automatic $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique using multicollector ArgusVI MS with home-made apparatus

0 引言

21世纪伊始,英国Nu公司推出了Noblesse质谱仪,极大地推动了多接收稀有气体同位素质谱仪的发展。近年来,我国先后引进了一批Nu公司的Noblesse质谱仪,以及Thermo公司的ArgusVI、Helix-SFT和Helix-MC plus等新一代稀有气体同位素质谱仪。

本文介绍自主研发小型气体纯化系统、二氧化碳激光器、流体包裹体提取系统和空气氩标定系统。这些系统与ArgusVI质谱仪联机,建立全自动化激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验室。

1 质谱仪ArgusVI简介

Argus质谱仪针对 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年而设计(图1)^[1-4]。ArgusVI质谱仪分辨率约为200,容积约678 mL (Hamilton, 2015, 私人通讯)。接收器配5个法拉第杯和1个CDD电子倍增器,按位置分别标记为H2、H1、AX、L1、L2和CDD。高阻有 $10^{12} \sim 10^{10} \Omega$ 可供订购时选择,量程为 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6 \text{ fA}$ 。根据地质样品的氩同位素丰度特点,我们在H2上安装 $10^{11} \Omega$,在H1-L2上安装 $10^{12} \Omega$ 。进气口装有1个NP10纯化泵,离子泵接在飞行管靠近离子源一端,抽速为20 L/s。



图1 ArgusVI®质谱仪

Fig.1 ArgusVI noble gas mass spectrometer

根据样品的信号强度,5个Ar同位素 $^{40}\text{Ar} \sim ^{36}\text{Ar}$ 可分别在H2、H1、AX、L1和L2位置的5个法拉第杯上同时测量,也可以分别在H1、AX、L1、L2和CDD位置4个法拉第杯和1个CDD电子倍增器上同时测量,这是多接收器同时测量的两种选择。对于小信号样品,可以采用跳峰方式全部在CDD电

子倍增器上测量,也可以采用跳峰方式混合使用法拉第杯和电子倍增器进行测量。

2 自主研发的配套设备

2.1 小型高效气体纯化系统

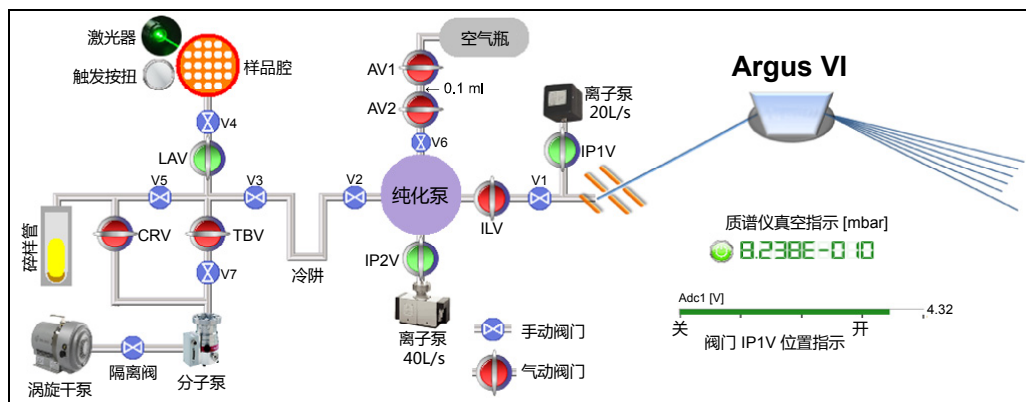
根据我们从事 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄测定的经验,研制了这种小型高效气体纯化装置。由1个Zr-Ar纯化泵、1个冷阱、普发(Pfeiffer)HiCube Eco超高真空分子泵组、瓦里安(Varian)StarCell 40 L/s离子泵、若干世伟洛克(Swagelok)手动阀门和气动阀门(5系列气动器),以及CF16和1/4 VCR连接管道组成,见图2。纯化系统总容积仅为80 mL(不含气体提取分支的容积),扣除纯化剂体积18 mL,自制纯化系统实际容积为62 mL,远远小于Thermo制造的纯化系统340 mL (Hamilton, 2015, 私人通讯)。Thermo纯化系统与ArgusVI质谱仪(678 mL)总容积1018 mL,我们自制的纯化系统与ArgusVI质谱仪总容积740 mL,若等量Ar置于两套仪器系统中,后者的浓度(即信号强度)提高了37%。

2.2 二氧化碳激光器

激光管为相干公司生产的二氧化碳激光,功率50 W,波长 $10.6 \mu\text{m}$,光斑直径为1.8 mm。为降低能量密度,激光束经过2倍扩缩镜扩大至3.6 mm,通过3.0 mm或2.5 mm光孔入射到对应的样品孔。激光运动卡占空比精度达0.1%,满足绝大部分矿物和岩石阶段加热释气量调控的精度要求。样品腔法兰盘置于手动升降台上,调节样品腔高度进行对焦。2个微型电机受控于激光软件,对样品准确定位。CCD摄像头把图像传送到电视机或电脑显示屏上,便于确定样品坐标,监测加热熔样过程。

2.3 样品腔

激光视窗由高度透明的硫化锌晶片镶嵌在CF63不锈钢法兰盘上制成,窗口直径为63 mm,下法兰盘通过波纹管、阀门与气体纯化系统连接^[5]。铜质样品盘孔径通常为3.0 mm或2.5 mm,针对不同的测试对象定制特殊样品盘,为避免绢云母等细小片状矿物受热飞溅污染其他样品,每个样品单独加盖片;年轻样品需要较大用量,孔径增大至5~10 mm,采用圆形旋转方式均匀加热样品。

图 2 中国地质大学(武汉) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 实验室结构简图Fig.2 A sketch of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating laboratory in China University of Geosciences (Wuhan)

2.4 空气氩标定系统

地球大气氩是氩同位素质谱分析的参考标准气体^[6-10]。质量歧视校正因子是仪器的重要指标,通过空气氩比值测定获得,它参与 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄计算和校正。通过测定空气氩,可以监测和调试仪器状态,获得电子倍增器的效益。空气氩也用于清洁管道,带走管壁上吸附的一些杂质气体。因此,空气氩标定系统是稀有气体质谱仪实验室不可或缺的分支。

空气瓶 容积为 31 L,通过 1/4VCR 阀门和管道与气体纯化系统连接,在靠近纯化系统一端为 0.1 mL 分样管,即由 2 个气动阀门 AV1 和 AV2 之间封闭的容积。空气瓶与分样管容积之比达 31 万倍。质谱仪无法测定相邻两次提取空气氩的变化量,这种空气标定系统提供了非常稳定的气源。在充注空气之前,空气瓶用加热带控温 300 °C 加热去气 4 d (分子泵组抽真空),再用 40 L/s 离子泵抽真空 3 d。

空气氩可能通过两种方式获得: (1) 把带有阀门的气瓶烘烤去气并抽真空,到野外采集空气; (2) 封存实验室的空气。本次为第二种方式采集空气,封存 0.50 mL (采用 1 mL 针管测定 1/4 英寸 VCR 阀门封存的容积),经过铝纯化剂纯化 8 h,然后扩散到 31 L 空气瓶中。

干燥空气中 Ar 的体积占 0.937%^[11],空气瓶中 Ar 的压力为:

$$\text{Ar} = (0.5 \text{ mL} \times 76 \text{ Torr} \times 0.937\%) / 31000 \text{ mL} = 1.1486 \times 10^{-5} \text{ Torr}$$

3 仪器控制

3.1 激光加热软件

激光加热软件是根据 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 阶段加热实验特

别设计的,通过触点闭合方式接受质谱仪控制软件 Qtegra Noble Gas 指令,启动激光进行加热,实现激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 实验流程全自动化。

激光加热软件以列表方式表述以下内容: 序号、激光能量(%),加热方式(升温或恒温)、加热时间(s)、XY 坐标和样品孔直径(mm)。列表文件为 csv 格式,可用 WPS 表格或 Excel 进行编辑。样品孔直径大于光斑直径时,软件根据两者的大小自动计算出画圆轨迹直径,激光按画圆轨迹逆时针进行加热。已开始执行的加热阶段自动打勾标记,激光完成一个阶段加热实验后,将在指定信号通道给出低电平(返回信号),等待仪器控制软件的下一个指令。

3.2 质谱仪控制

功能强大的开放式质谱仪控制软件 Qtegra Noble Gas 主要包括以下四大模块: 配置模块 Configurator, 仪器控制 Instrument Control, 工作流程编辑器 Workflow Editor 和实验编辑器 Experiment Editor。

3.2.1 配置模块

实验配置 加入实验室的有关硬件,如质谱仪 ArgusVI、质谱控制 ArgusControl、稀有气体纯化系统 NGPrepOnArgusVI, 外部设备控制器 PeriCon (最多 2 个)和工作流程 NGWorkflow。

硬件面板配置 利用这个模块“图形视窗 Graphics View”可以制作图 2 所示的实验室结构简图,包括 ArgusVI 内部设备和外部设备(PeriCon 控制)。转到“预览 Preview”窗口即可进行测试操作。

3.2.2 外部设备控制器

外部设备控制器 PeriCon 融入 Qtegra 软件,提供 16 路控制,通常通过继电器实现对外部设备的控制。

若 1 个 PeriCon 提供的 16 路外设控制不能满足

实验室要求, 可以考虑购买第 2 个 PeriCon。对于未购买 Thermo 公司纯化系统的用户, 可以利用 ArgusVI 质谱仪本身内置的控制电路 (实质上亦为 PeriCon), 增加外设控制。

3.2.3 仪器控制软件

仪器控制软件(Instrument Control)通常可分割为若干窗口, 为方便操作、监视和仪器检漏, 我们通常设成 3 个窗口。左窗口为质谱控制(Argus Controls)、右上窗口为质谱接收器信号输出(ArgusVI Graph View), 右下窗口为实验室结构简图(图 2)。

质谱控制窗口包括离子规真空指示与控制、离子泵阀门控制、加速电压、捕集电压电流、磁场电压, 以及离子源各种参数设定。

接收器信号输出窗口可同时显示 5 个接收器的信号(以不同颜色表示), 也可以选择性输出某一个接收器信号。表达方式为信号强度随时间的变化曲线。窗口显示时间跨度为 180 s, 实际信号显示的时间跨度为 130 s。

在实验室结构图(图 2, 即外部设备 PeriCon 窗口)进行鼠标点击, 可“开/关”离子规、气动阀门和各种电器等外部设备, 方便操作和仪器检漏。当启动实验流程时, 计算机控制仪器系统完成指定的实验, 这时 PeriCon 窗口变为灰色, 鼠标不能操控外部

设备, 防止人为误操作。

3.2.4 工作流程模块

工作流程模块 NGWorkflow 给用户提供了非常方便的编写工作流程的软件平台, 如图 3 所示, 展示空气氩分析的工作流程。该模块右上角的工作流程命令(Workflow Commands)包括: 打开 Open/On、关闭 Close/Off、设定 Set、等待 Wait、设定时间零点 Set Time Zero、获得数据 Acquire Data (即质谱测量)和信息 Message (简要说明工作流程的内容, 如空气氩分析和激光加热分析等)。

工作流程编辑器左边就如记录本, 分为 3 列, 依次为“命令”、“参数 1”和“参数 2”。点击右上角的命令 Open/On, 自动弹出仪器各种内置设备(显示为设备名称)和外部设备(显示为 Pericon 1 和 2), 选择相应的设备, 即写入记录本 1 行前面 2 列, 在第 3 列“参数 2”中可以输入相应的说明。依此类推, 写完 1 个完整的工作流程后, 点击 Save 保存为 1 个纯文本文件(txt), 其中 3 列的内容之间以冒号分隔。

图 3 给出了空气氩分析的工作流程, 并在“参数 2”中加了详细说明。同样, 可以编写出本底测定、流体包裹体定年和激光加热分析等实验的工作流程。

本底、空气氩和样品 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验的工作流程是相似的, 通过设定各个气动阀门的“开/关”状

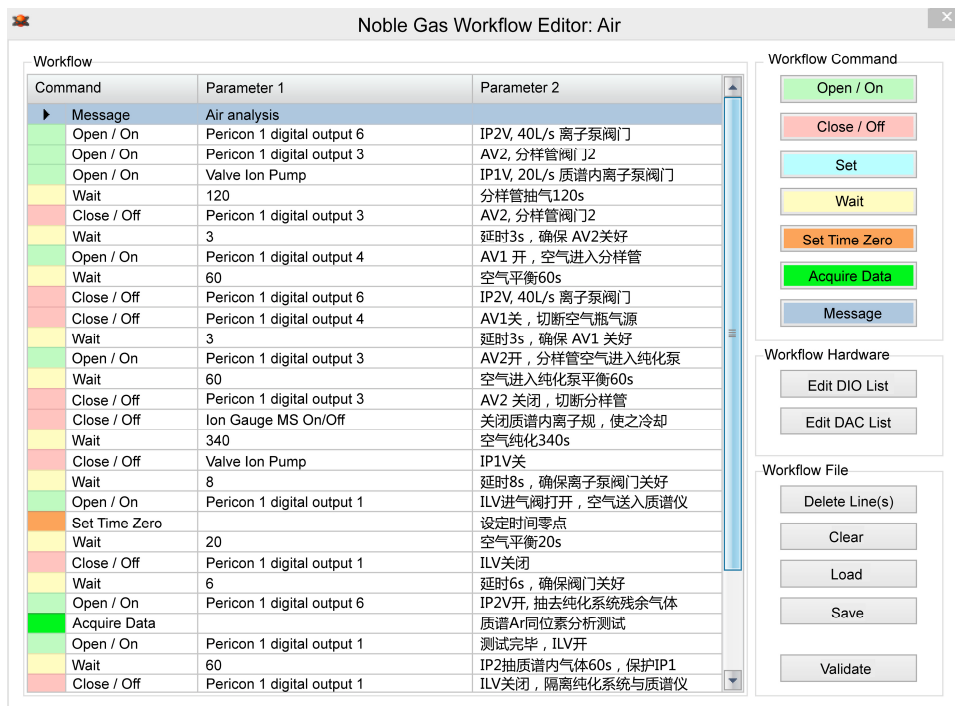


图 3 工作流程编辑器

Fig.3 Noble Gas Workflow Editor
示例空气氩同位素测定工作流程, 附简要说明, 气动阀门缩写参见图 2

态和保持时间(即等待时间),即可实现气体的流向、平衡或纯化时间、送入质谱进行分析测试,以及抽弃纯化系统或质谱仪内的残余气体等实验操作。

激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的工作流程: (1)在准备状态下(图2,气动阀门 LAV、IP2V 和 IP1V 处于打开状态,其他气动阀门处于关闭状态),用2个离子泵对系统抽真空 30 s,确保仪器系统的安全; (2)激光加热样品 60 s 释放气体; (3)气体经过冷阱,温度控制在 $-80 \sim -120$,吸附水分和部分活性气体; (4)在 Zr-Al 消气泵中纯化,总纯化时间 400 s(含激光加热时间); (5)打开进气阀 ILV,设定时间“零点”,气体平衡 20 s,关闭进气阀; (6)质谱仪氩同位素分析测定,同时打开离子泵阀门 IP2V 抽去纯化系统的残余气体; (7)氩同位素分析完毕,打开进气阀 ILV 用 40 L/s 离子泵抽气 90 s,抽去大部分分析气体; (8)关闭 ILV,打开 IP1V,用质谱内 20 L/s 离子泵继续抽气,系统恢复到准备状态。

可见,工作流程编辑器使用非常简便。需要指出的是,该模块的现有版本没有提供信息反馈功能,因此也就无法根据反馈信息做出下一步骤的决策。

3.2.5 实验编辑器与实验流程全自动化

1个工作流程即完成1个阶段的实验测试,把本底测定、空气氩分析和激光加热工作流程有机地结合在一起,即可实现激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年分析整个实验流程全自动化。实验编辑器模块即为完成这一任务而设计的。

实验编辑器主要包括模板 Templates 和分析测试 Analysis。

模板 Templates 的方法编辑器用于建立各个氩同位素的检测器、积分时间、子杯结构、是否定峰中心、基线校正和同位素比值等。

分析测试 Analysis 则编辑样品列表,包括序号、标签(如激光能量)、执行状态、注释、参数设置、是否定峰中心、样品类型(本底、标样和待测样品)和工作流程等项目。对于激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验,除本底外,这个样品列表应该与激光加热列表(见“3.1 激光加热软件”)相对应。这个样品列表可以写入若干个样品,在注释栏中标明。样品列表保存为1个实验簿(LabBook)文件(扩展名为 imexp)。

打开1个实验簿文件,点击“Run”,这个实验簿文件即转入计划表 Schedule 中,再点击计划表中的图标“Run”,仪器即进入做实验状态,按样品列表自上而下逐条执行,从而实现实验流程全自动化。

此外,计划表中也可加入多个实验簿文件,按顺序自动执行。

需要指出的是,1个实验簿文件的各种样品类型(本底、空气和样品等)都将采用相同的“模板”进行测量分析。大家知道,常规的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年样品只有 ^{40}Ar 和 ^{39}Ar 具有较高的信号,适合于法拉第杯测量;而 ^{38}Ar 、 ^{37}Ar 和 ^{36}Ar 信号强度都较低,适合于电子倍增器测量。本底测定时,所有氩同位素信号都很低,均适合于电子倍增器测量。若用法拉第杯测定小信号(如小于 20 fA),就会产生较大的相对误差。在 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄计算时,本底的测量误差传递到年龄误差计算中去,导致年龄误差增大。因此,若要降低年龄误差,本底测定时最好用另一个实验簿文件,这样就要近 6~10 个实验簿文件才能完成 1 个 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年样品的测量,使实验记录变得非常复杂。目前,我们把本底和样品测量写在 1 个实验簿文件中完成。

4 实验数据处理方法

Koppers 教授编写的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年专业软件 ArArCALC^[12]最新版本 V2.52b 已针对 ArgusVI 多接收质谱的数据导入做了相应的修改,包括测量数据导入、标样 J 值计算、空气氩比值和质量歧视 MDF 校正因子,以及定年样品 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 数据处理和作图,并把结果(数据表和图件)导出为 Excel 文件^[13]。

Thermo 公司的 Qtegra Noble Gas 软件分析测试 Analysis 模块生成实验簿文件(imexp),不能把测量数据直接导出为 ArArCALC 可读取的格式,但可导出为 Excel 数据表(xls)。我们特别编写了一个数据转换软件,把 Qtegra Noble Gas 导出的 Excel 数据表转化为 ArArCALC 可读取的纯文本文件(逗号分隔的 csv 文件),并自动按年份月份生成目录(例如 D:\ArArRawDat\2014\06)存放这些数据。

5 实验结果

5.1 空气氩同位素测定

由 31 L 空气瓶和 0.1 mL 分样管组成的空气氩标定系统,为实验室提供了非常稳定的监测气源。直接采集实验室内空气,由世伟洛克 1/4VCR 阀门与堵头封存 0.50 mL 空气(图2, LAV 与 V4 之间,用 1 mL 针管滴入甲醇测定封存容积),置于纯化系统,

经过 8 h 纯化后, 打开分样管两端阀门 AV2 和 AV1, 送入空气瓶内, 平衡 1 h, 关闭 AV1 和 AV2, 空气氩瓶气源即准备好。

编写 1 个实验簿文件, 按照图 3 的空气氩分析工作流程, 全自动地完成空气氩同位素组成测定实验。从本底测定开始, 间隔 10 个空气氩同位素测定, 做 1 次本底测定。采用专业软件 ArArCALC V2.52b 进行数据处理, 该软件给出空气氩同位素比值和质量歧视校正因子 MDF。我们分别于 2014 年 3 月 11~12 日和 4 月 7~9 日进行两次空气氩同位素测定, ^{36}Ar 、 ^{38}Ar 和 ^{40}Ar 信号分别在 L2、AX 和 H2 位置的法拉第杯上接收, 两次实验的信号强度平均值分别为 114.81、22.05、34690.97 fA 和 111.50、21.38、33696.46 fA (扣除本底, 未进行质量歧视校正)。这种信号强度适合于法拉第杯测量, 第 2 次实验 200 个数据点 ^{36}Ar 、 ^{38}Ar 和 ^{40}Ar 相对误差平均值分别为 0.052%、0.170% 和 0.031% (按 1σ 计算)。由此可见, 法拉第杯测量 20 fA 的信号, 分析误差约为千分之二; 测量 100 fA 的信号, 分析误差约为万分之六。按照法拉第杯的量程(50 V 或 500000 fA), 空气量可增至 5~14 倍, 这样将使空气中丰度最小同位素 ^{38}Ar 的分析误差降至万分之六以下。

两次测定的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值及其误差(1σ)示于图 4 (未经质量歧视校正), 加权平均值分别为 302.19 ± 0.04 和 302.22 ± 0.03 (第 2 次实验 200 个数据点相对误差平均值为 0.13%), 对应的质量歧视校正因子 MDF 加权平均值分别为 0.994455 ± 0.001162 和

0.994433 ± 0.001161 (按空气氩 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$ 计算)。两次测定的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值和 MDF 校正因子在误差范围内非常一致, 空气氩同位素数据表明该 Ar-Ar 定年系统的稳定性, 分析精度显著提高。

5.2 气体平衡时间的确定

打开进气阀门 ILV, 使气体进入质谱仪, 需要经过多少时间, 才能使纯化系统和质谱仪的气体达到平衡? 换句话说, 质谱仪内气体的信号强度何时达到最大值? 气体平衡时间与各系统的容积、管道内径和阀门通径等因素有关。稳定的空气瓶气源, 使我们能够通过空气氩实验确定气体的平衡时间。

按照空气氩同位素测定的工作流程, 改变气体的平衡时间, 分别设为 45、40、35、...、10 s, 建立 1 个空气氩实验流程。

气体纯化系统 (不包括激光分支和流体包裹体提取分支), 总容积约 80 mL, 纯化剂体积约 18 mL, 实验结果列于表 1。从表 1 和图 5a 可以看出, 进气时间 30~35 s, 所测得的 ^{40}Ar 信号强度和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值基本一致, 说明气体达到平衡, 气体平衡时间可确定为 30 s。

延伸到激光分支, 增加了 47 mL 容积 (激光样品腔容积约 32 mL, 1/4 英寸波纹管容积约 15 mL), 且经过 1/4 英寸波纹管和阀门(最小通径为 3.8 mm), 实验结果见表 1 和图 5b。可以看出, 进气时间为 40 s 时, 测得的 ^{40}Ar 信号强度为最大值, 故气体平衡时间确定为 40 s。

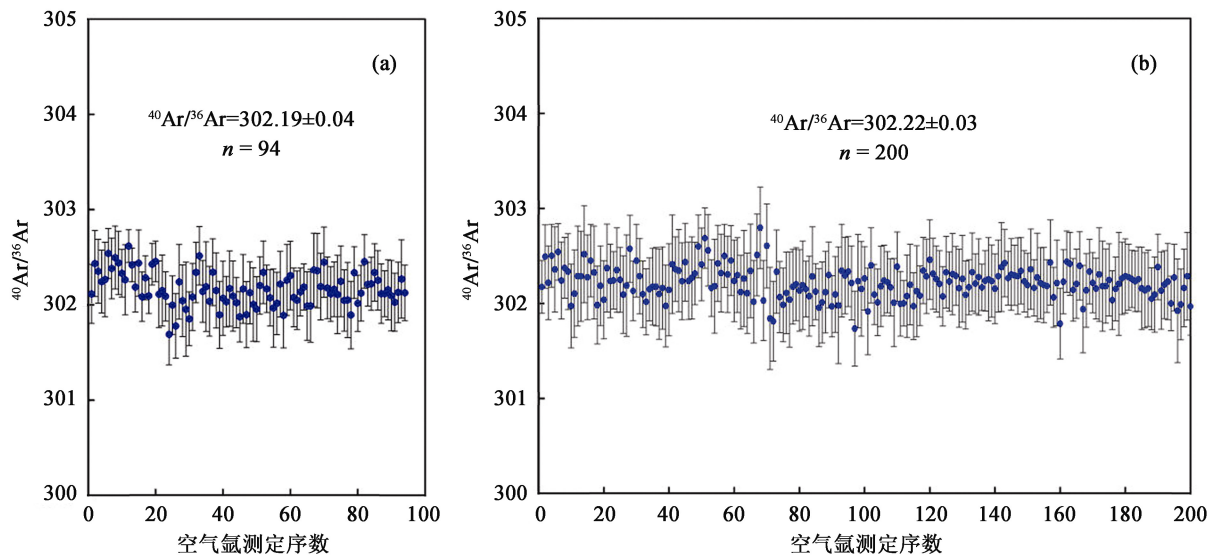


图 4 空气氩比值测定

Fig.4 Measurement of $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios of modern atmospheric argon in the laboratory

(a) 2014 年 3 月 11~12 日测定; (b) 2014 年 4 月 7~9 日测定。 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值分析误差为 1σ 。氩同位素数据经本底校正, 但未作质量歧视校正

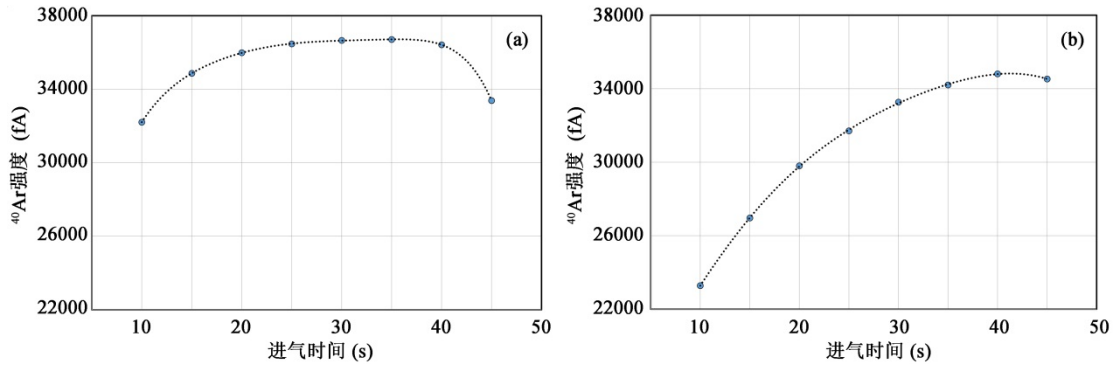


图 5 ^{40}Ar 强度-进气时间关系图

Fig.5 Diagrams of ^{40}Ar intensity vs inlet time
(a)仅纯化系统; (b)延伸至激光样品腔

表 1 ^{40}Ar 强度-进气时间测定值

Table 1 Measurement of ^{40}Ar intensity and inlet time

| 序号 | 平衡时间(s) | ^{40}Ar 外推值(fA) | $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ |
|------|---------|--------------------------|---------------------------------|
| 纯化系统 | | | |
| 1 | 45 | 33382 | 302.1 |
| 2 | 40 | 36422 | 302.3 |
| 3 | 35 | 36707 | 302.0 |
| 4 | 30 | 36658 | 302.0 |
| 5 | 25 | 36471 | 301.6 |
| 6 | 20 | 35987 | 301.0 |
| 7 | 15 | 34867 | 300.1 |
| 8 | 10 | 32210 | 298.4 |
| 激光分支 | | | |
| 1 | 45 | 34529 | 300.5 |
| 2 | 40 | 34807 | 300.4 |
| 3 | 35 | 34206 | 299.8 |
| 4 | 30 | 33273 | 299.1 |
| 5 | 25 | 31706 | 298.3 |
| 6 | 20 | 29804 | 296.9 |
| 7 | 15 | 26965 | 296.4 |
| 8 | 10 | 23283 | 296.0 |

注: 进气阀打开瞬间设为时间“零点”

由此可见, 制样系统(包括气体提取和纯化系统)体积越大, 管道越长越细, 气体平衡所需时间越长。

$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值随气体平衡时间呈有规律的变化, 时间越短, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值越小, 说明小质量同位素 ^{36}Ar 扩散速度明显快于大质量同位素 ^{40}Ar , 扩散过程导致同位素分馏, 因此, 确定气体达到平衡时间对获得准确的氩同位素分析数据是非常重要的。

5.3 激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术

实验样品白云母 09PT20MS 选自赣南漂塘钨矿矿石^[14-15], 激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年分析获得了非常平坦的年龄谱(图 6a), 坪年龄为(158.5±1.6) Ma (^{39}Ar 占 97%), MSWD = 0.41 (置信度 97%)。数据点在 $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ 反等时线图上(图 6b), 构成高度线性相关的等时线, 等时线年龄为(158.5±1.8) Ma, 对应的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始比值为 295.6±12.3, MSWD = 0.44 (置信度 95%)。

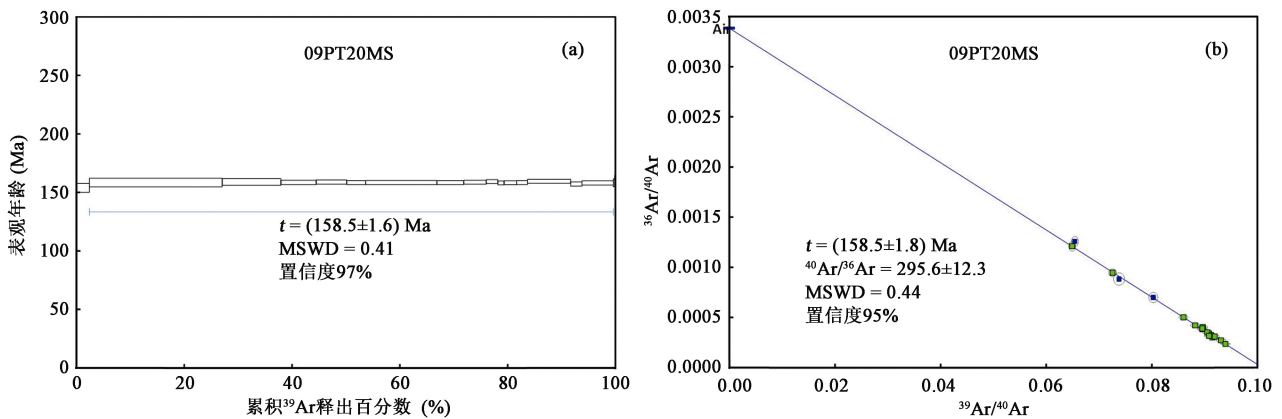


图 6 漂塘钨矿白云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱和反等时线图

Fig.6 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum and inverse isochron for a muscovite sample from the Piaotang Tungsten Deposit

6 结 论

(1) 空气氩和白云母激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验, Ar 信号强度均随测量时间呈直线下降, 表明我们自主研发的小型气体纯化系统完全满足常规 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的要求。自制纯化系统容积大大缩小, 提高了仪器系统的灵敏度。

(2) 自制的二氧化碳激光器控制软件与 Thermo 仪器控制软件 Qtegra Noble Gas 通过触点闭合方式协调工作, 实现激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 测试实验流程全自动化, 可供推广。

(3) 空气氩同位素测定实验结果, 获得了非常稳定的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值, 充分展示了自制空气氩标定系统的优越性和 ArgusVI 仪器系统的稳定性。

感谢贺怀宇研究员的建设性意见。

参考文献(References):

- [1] Alexandre P, Hamilton D, Barfod D. The ARGUS multicollection noble gas mass spectrometer[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(18): A8.
- [2] Barfod D, Alexandre P, Hamilton D. The ARGUS multicollection noble gas mass spectrometer[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(18): A34.
- [3] Mark D F, Barfod D, Stuart F M, Imlach J. The ARGUS multicollector noble gas mass spectrometer: Performance for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology[J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2009, 10(2): Q0AA02.
- [4] Pfaender J A, Sperner B, Ratschbacher L, Fischer A, Meyer M, Leistner M, Schaeben H. High-resolution $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating using a mechanical sample transfer system combined with a high-temperature cell for step heating experiments and a multicollector ARGUS noble gas mass spectrometer[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2014, 15(6): 2713–2726.
- [5] 邱华宁. 新一代 Ar-Ar 实验室建设与发展趋势: 以中国科学院广州地球化学研究所 Ar-Ar 实验室为例[J]. *地球化学*, 2006, 35(2): 133–140.
Qiu Hua-ning. Construction and development of new Ar-Ar laboratories in China: Insight from GV-5400 Ar-Ar laboratory in Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences[J]. *Geochimica*, 2006, 35(2): 133–140 (in Chinese with English abstract).
- [6] Nier A O. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium[J]. *Phys Rev*, 1950, 77: 789–793.
- [7] Lee J-Y, Marti K, Severinghaus J P, Kawamura K, Yoo H-S, Lee J B, Kim J S. A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(17): 4507–4512.
- [8] Renne P R, Cassata W S, Morgan L E. The isotopic composition of atmospheric argon and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology: Time for a change?[J]. *Quatern Geochronol*, 2009, 4(4): 288–298.
- [9] Valkiers S, Vendelbo D, Berglund M, de Podesta M. Preparation of argon Primary Measurement Standards for the calibration of ion current ratios measured in argon[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2010, 291(1/2): 41–47.
- [10] Mark D F, Stuart F M, de Podesta M. New high-precision measurements of the isotopic composition of atmospheric argon[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75(23): 7494–7501.
- [11] Kellas A. On the percentage of argon in atmospheric and in respired air[J]. *Proc R Soc London*, 1895, 59(1): 66–68.
- [12] Koppers A A P. ArArCALC - software for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age calculations[J]. *Comput Geosci*, 2002, 28(5): 605–619.
- [13] 张凡, 邱华宁, 贺怀宇, 杨列坤, 苏菲, 王英, 吴林. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代学数据处理软件 ArArCALC 简介[J]. *地球化学*, 2009, 38(1): 53–56.
Zhang Fan, Qiu Hua-ning, He Huai-yu, Yang Lie-kun, Su Fei, Wang Ying, Wu Lin. Brief introduction to ArArCALC—software for data reduction in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology[J]. *Geochimica*, 2009, 38(1): 53–56 (in Chinese with English abstract).
- [14] 白秀娟, 王敏, 卢克豪, 方金龙, 蒲志平, 邱华宁. 锡石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法直接定年探讨[J]. *科学通报*, 2011, 56(23): 1899–1904.
Bai Xiujuan, Wang Min, Lu Kehao, Fang Jinlong, Pu Zhiping, Qiu Huaning. Direct dating of cassiterite by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing[J]. *Chinese Sci Bull*, 2011, 56(23): 1899–1904 (in Chinese).
- [15] Bai X J, Wang M, Jiang Y D, Qiu H N. Direct dating of tin-tungsten mineralization of the Piaotang Tungsten deposit, South China, by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 114: 1–12.