

## 论文

## 自生矿物稀有气体同位素分析纯化新技术

何立言<sup>①</sup>, 邱华宁<sup>①\*</sup>, 施和生<sup>②</sup>, 朱俊章<sup>③</sup>, 白秀娟<sup>④</sup>, 云建兵<sup>⑤</sup>

① 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, 广州 510640;

② 中海石油(中国)有限公司勘探部, 北京 100010;

③ 中海石油(中国)有限公司深圳分公司, 深圳 518067;

④ 中国地质大学资源学院构造与油气资源教育部重点实验室, 武汉 430074;

⑤ 大庆油田有限责任公司勘探事业部, 大庆 163712

\* 联系人, E-mail: qiuhn@gig.ac.cn

收稿日期: 2014-12-24; 接受日期: 2015-06-09; 网络版发表日期: 2015-09-16

国家科技重大专项项目(编号: 2011ZX05025-003)和中国科学院“135 规划”项目(编号: GIGCAS-135-Y234151001)资助

**摘要** 矿物岩石样品经加热释放出的气体, 除稀有气体外, 还有各种活性气体. 必须先除去这些活性气体, 获得纯净的稀有气体, 才能送入质谱仪进行稀有气体同位素分析或  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  定年分析. 常规的纯化装置能满足多数地质样品的气体纯化要求. 但是, 一些矿物岩石样品含有较高的杂质成分, 尤其是油气田储层砂岩自生伊利石等矿物, 常规纯化装置不能完全除去杂气, 影响了稀有气体分析和  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  定年的数据质量. 本文介绍的有机杂气纯化系统是由多个可循环使用纯化装置组合而成, 各个装置的工作温度和去气温度不同. 样品释出的气体通过该套纯化系统后, 能够有效地除去水、氮气、二氧化碳和有机挥发份等杂质气体. 云母类矿物是  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  定年最主要的测试矿物之一, 特殊环境形成的云母类矿物可能包含一些杂质, 实验中发现一个白云母样品采用常规方法不能获得纯净的稀有气体, 该白云母成为本次对比实验的研究对象. 交替“关闭/开启”这套有机杂气纯化系统, 分 4 部分进行实验对比. 实验表明, 关闭有机杂气纯化系统时,  $^{40}\text{Ar}$  随测量时间呈曲线变化, 气体纯化效果差, 年龄误差大; 开启新的纯化系统时,  $^{40}\text{Ar}$  随测量时间呈直线下降, 气体纯化效果好, 年龄误差小, 数据质量明显提高.

**关键词** $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法  
气体纯化  
有机杂气  
稀有气体

矿物岩石经加热熔化释放出的气体, 除稀有气体外, 还有各种活性气体. 必须先除去这些活性, 获得纯净的稀有气体, 才能送入质谱仪进行稀有气体和  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  定年分析测试. 常规纯化装置能满足多数地质样品的气体纯化要求.

常规纯化装置包括海绵钛泵、钛升华泵、氧化铜、活性金属和 SAES getters 各种吸气泵. 海绵钛泵是一种可循环使用的纯化系统, 具有很大的表面积, 吸气

速率高. 钛几乎能与各种非稀有气体在高温下反应, 在  $700^\circ\text{C}$  以上与水蒸气、二氧化碳、有机挥发物都能发生反应, 但是钛不论在高温和低温下都不与稀有气体发生化学反应, 在  $800\sim 900^\circ\text{C}$  钛可以同时有效地脱除杂质气体(张忆延, 1981; 全敬增, 1987; 王向远等, 1990; 邱华宁和彭良, 1997). 钛升华泵在真空中将钛膜在堆壁上形成吸气面, 利用钛活泼的性质进行工作. 新鲜的钛面在几秒内饱和而失去吸气能力,

中文引用格式: 何立言, 邱华宁, 施和生, 朱俊章, 白秀娟, 云建兵. 2015. 自生矿物稀有气体同位素分析纯化新技术. 中国科学: 地球科学, 45: 1497-1503  
英文引用格式: He L Y, Qiu H N, Shi H S, Zhu J Z, Bai X J, Yun J B. 2015. A novel purification technique for noble gas isotope analyses of authigenic minerals. Science China: Earth Sciences, doi: 10.1007/s11430-015-5159-6

需要连续蒸发钛以保持抽速(大迫信治和岩本明, 1979), 钛丝损耗后需要更换。可燃性气体通过炽热的氧化铜(一般温度在500~550℃)被氧化生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O, 再用冷凝方式吸附。纯净的活性金属是良好的吸收剂, 金属钙在400~650℃下强烈吸收CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>及水蒸气(邱华宁和彭良, 1997)。

MM-1200质谱仪的纯化系统配有海绵钛、钛升华泵和NP10锆铝吸气泵等。随着质谱仪灵敏度的提高和样品用量的减少, 纯化系统也在一定程度上进行了简化, GVI-5400质谱仪的激光熔样纯化系统只配置了两个可循环使用的NP10锆铝吸气泵(工作温度分别设在~400℃和室温)。它主要的吸气相为Zr<sub>5</sub>Al<sub>4</sub>, Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, Zr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, Zr<sub>2</sub>Al等多种金属化合物, 活性高, 扩散活化能低, 具有吸气速率高、吸气容量大的特点。锆铝泵激活温度约750℃, 能有效吸收O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>和水蒸气等。锆铝泵不吸附He, Ar, Ne等稀有气体。

仪器厂商制作的常规纯化系统, 可以满足一般地质样品<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar定年气体纯化的要求。但是, 我们时常遇到一些玄武岩全岩、砂岩分离的伊利石和海绿石, 以及一些特殊环境下产出的云母类和电气石类矿物, 含有大量的杂质气体。这时常规纯化系统就无法完全去除杂质气体, 导致杂质气体的干扰峰叠加在Ar同位素的峰位上, 不但影响数据质量, 还使仪器系统的本底升高。当常规纯化系统无法获得纯净的稀有气体进行质谱分析时, Ar同位素测试数据将受到杂质峰的干扰, 使<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar定年结果可信度降低, 甚至不可信。我们曾对1个选自花岗岩的电气石进行<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar阶段加热分析, 在~900℃阶段释出大量杂质气体, MM-1200质谱仪离子泵抽气1周, 才使仪器系统本底恢复到正常水平。

在油气成藏过程中, 有机质可能被捕获在流体包裹体、矿物微裂隙和矿物缺陷中。洗油技术无法清除这类赋存状态的有机质, 致使样品加热释放出来的有机质杂气经质谱仪电离形成有机碎片, 严重干扰Ar同位素分析。如图1所示, 未经中子活化的珠江口盆地珠海组砂岩伊利石样品(经过洗油, 再分别用丙酮和双氧水浸泡进一步除油)在MM-1200质谱仪上试验, 加热温度600℃, 释出的气体经过冷阱吸附、海绵钛泵、钛升华泵和NP10<sup>®</sup>锆铝泵纯化。图谱表明, 伊利石释出的气体经过常规纯化流程, 仍有大量的有机杂气, 特别是 $m/e=8\sim 18$ 的杂气。 $m/e=36\sim 44$ 峰受

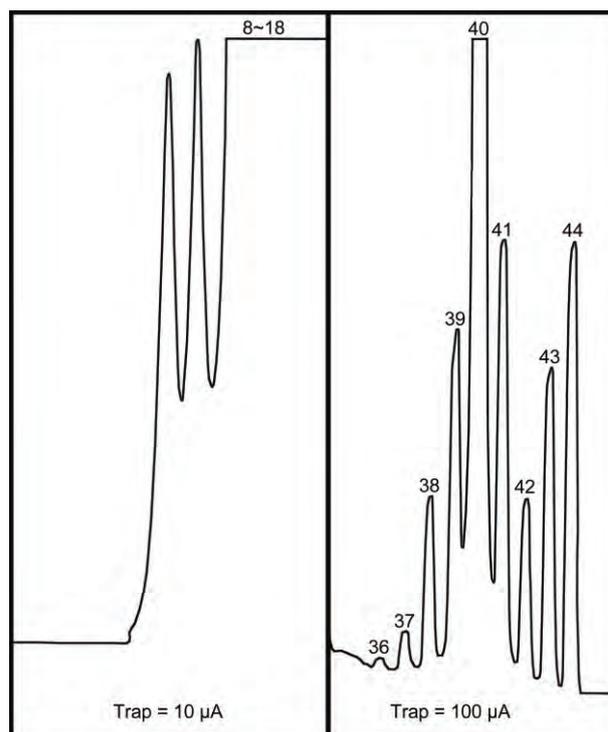


图1 常规纯化方法处理后的伊利石气体峰扫描图(邱华宁等, 2009)

样品未经中子活化, MM-1200 质谱仪测定

大量杂气的影响, 基线被不同程度抬升。 $m/e=37, 39, 41, 42$ 和 $43$ 都是有机碎片, Ar同位素 $36, 38$ 和 $40$ 必然受到有机碎片的叠加。有机大分子经高温裂解和离子源电离, 形成各种质荷比的有机碎片(邱华宁等, 2009), 涵盖了所有Ar同位素, 严重影响<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar定年的数据质量。

为了开展油气成藏<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar年代学研究工作, 我们特别研制了一套新的纯化系统(称为“有机杂气纯化系统”, 专利号: ZL201320117751.2)(邱华宁等, 2013), 能有效除弃油气田储层砂岩伊利石样品中的有机杂质气体(图2), 在珠江口盆地(云建兵等, 2009; Yun等, 2010a; Shi等, 2011)和松辽盆地(Yun等, 2010b; 吴河勇等, 2010; Qiu等, 2011)油气成藏<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar年龄研究中发挥了重要作用。实验表明, 中子活化伊利石样品释出的气体经过新型纯化系统处理后, 基线水平正常,  $m/e=37$ 处仅显示极其微弱的信号(图2), 说明有机杂气已被纯化干净, 质谱峰 $m/e=36, 38$ 和 $39$ 是中子活化伊利石样品的<sup>36</sup>Ar, <sup>38</sup>Ar和<sup>39</sup>Ar信号强度, 采用GVI-5400质谱仪测定, 接收器为

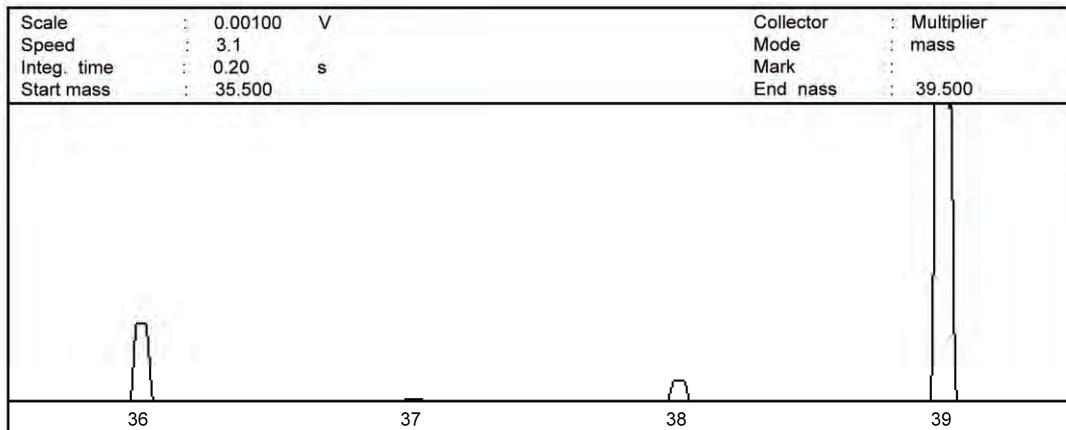


图2 新纯化装置处理后的伊利石气体峰扫描图(GVI-5400 质谱仪)

接收器为电子倍增器,  $^{40}\text{Ar}$  信号强度超出电子倍增器量程

电子倍增器。

鉴于MM-1200质谱仪测出伊利石释放大量难以纯化的杂质杂气(图1), 为确保新的低本底GVI-5400质谱仪不受污染, 伊利石不能作为新旧纯化系统对比实验的测试对象。我们在实验中发现一个白云母样品2282MS, 采用常规纯化方法不能获得纯净的稀有气体, 这个白云母成为本文对比试验的测试对象, 在低本底的GVI-5400质谱仪上直接进行对比实验, 检验新的有机杂气纯化系统的有效性。本文对这种新型稀有气体纯化技术进行详细报道, 并通过新旧纯化系统对比实验, 展现该技术在 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年中的优越性。

### 1 信号强度变化曲线与纯化效果

气体的纯化效果可以通过 $^{40}\text{Ar}(m/e=40)$ 信号强度-测量时间变化曲线判断(图3)。通常会出现以下三种情况。

$^{40}\text{Ar}$ 信号强度随测量时间直线下降, 表明无明显的杂质气体干扰Ar同位素分析, 纯化效果好(图3, a线)。离子源灯丝对气体的消耗导致Ar同位素信号强度随测量时间而减少。通常杂质气体少的样品能达到较好的纯化效果, 例如标准黑云母ZBH-25(图4)。

$^{40}\text{Ar}$ 信号强度呈曲线上升(图3, b线), 说明仍有大量杂质气体被质谱仪内两个NP10吸收消耗掉, 使Ar同位素分压相对提高。这种情况下, 必须大大提高系统的纯化能力和效率, 才能在常规的实验时间内

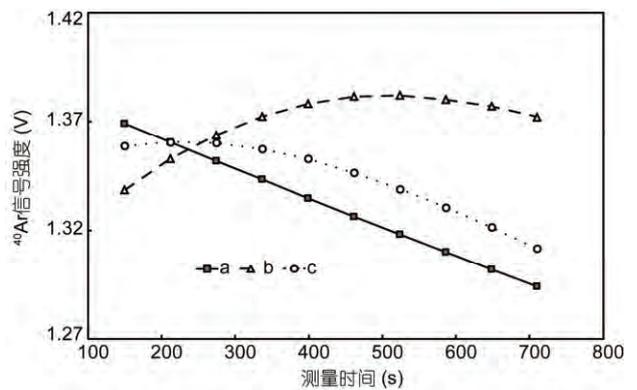


图3 三种纯化效果的 $^{40}\text{Ar}$ 信号强度与测量时间变化图

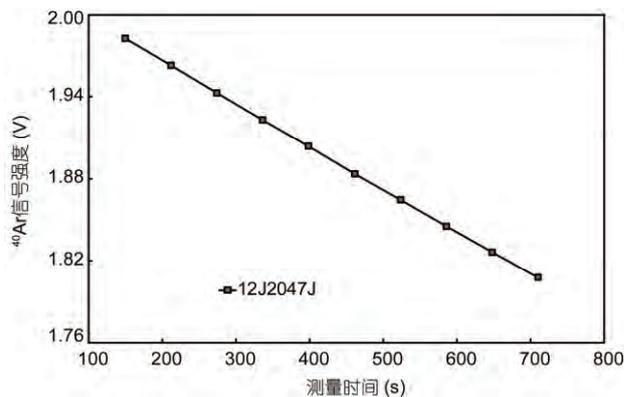


图4 标准样品黑云母ZBH-25的 $^{40}\text{Ar}$ 的信号强度随测量时间变化图

有效地除弃杂质气体。

$^{40}\text{Ar}$ 信号强度先升后降, 纯化不完全(图3, c线)。

这种情况下, 适当延长纯化时间或增加纯化剂, 即可获得纯净的稀有气体。

## 2 有机杂气纯化系统与实验技术

样品的<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar测试分析是在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GVI-5400质谱仪上完成的。待测样品与标准样品ZBH-25(王松山, 1983)分别用铝箔和铜箔包裹成小圆饼状, 装入铝罐中。为了准确获得样品的照射参数*J*值, 铝罐两端装标样, 且每隔2~4个样品中间插放一个标样, 并记录每个样品和标样的厚度, 根据标样测定*J*值确定每隔铝罐*J*值变化曲线, 并据此计算出每个样品对应的*J*值。随后样品置于中国原子能科学研究院49-2游泳池反应堆中照射48 h。

在本文工作中, 我们开发的有机杂气纯化系统

(邱华宁等, 2013)作为一支旁路连接在吉维公司(GV Instruments<sup>®</sup>)生产的激光纯化系统上, 可选择地开启或关闭(图5)。油气藏样品<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar定年实验, 该系统则作为必经之路置于气体提取系统和吉维公司激光纯化系统之间(图5)。有机杂气纯化系统(邱华宁等, 2013)是由多个可循环使用纯化装置组合而成(图6), 详细工作流程如下。

气体经过-120℃冷阱, 保持8 min, 吸附绝大部分大分子有机气体; 然后送入高温泵, 使有机气体裂解, 与高纯氧化剂反应生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O, 生成物被冷阱吸附; 气体再经过装有大量纯化剂的Zr-Al和Fe-V-Zr纯化泵进行纯化, 必要时可使用活性炭进一步吸附杂质气体, 获得较纯净的稀有气体供质谱仪进行Ar同位素分析。实验后, 对各个部件加热去气, 恢复纯化能力, 使整个系统保持低本底状态, 加热去气温度如下: 冷阱450℃, Zr-Al泵800℃, Fe-V-Zr

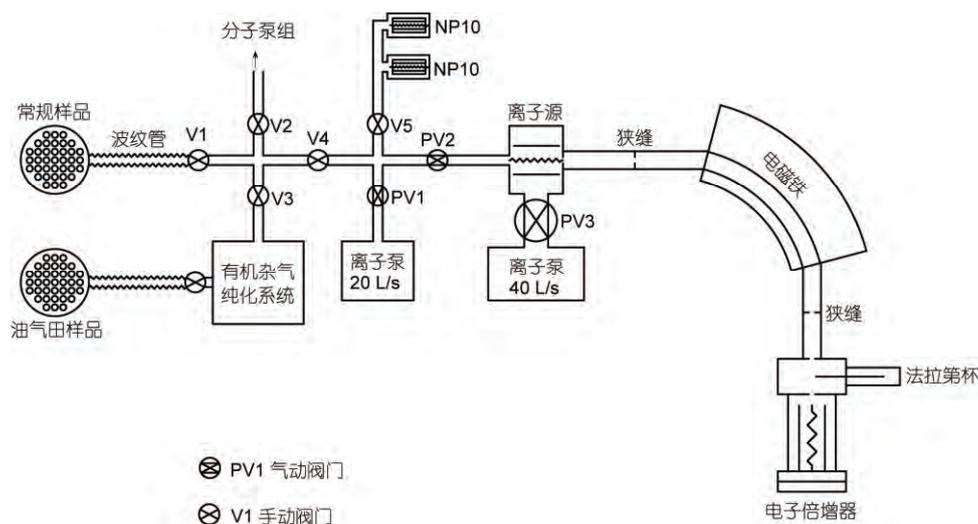


图5 中国科学院广州地球化学研究所 GVI-5400 质谱仪气体提取-纯化系统

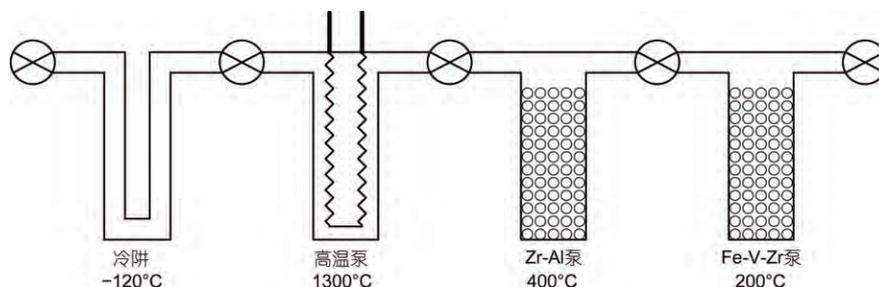


图6 有机杂气纯化系统示意图

专利号: ZL201320117751.2 (邱华宁等, 2013)

泵500℃.

常规地质样品使用吉维公司激光纯化系统的两个SAES NP10<sup>®</sup> Zr/Al吸气泵(工作温度分别设定为室温和~400℃)进行纯化,即可获得纯净的稀有气体;若实验过程中遇到难纯化的样品,可先启动有机杂气纯化系统除弃绝大部分杂质气体,再使用两个NP10吸气泵进一步纯化.

白云母对比实验(2082MS-2)交替“关闭/开启”有机杂气纯化系统,分4部分进行.每部分进行6个激光加热实验阶段,为了准确扣除本底对样品的影响,每个部分都是以本底分析为开始和结束,每个部分之间用分子泵/离子泵抽气2 h,以除去纯化系统和质谱仪内表面吸附的气体,使整个系统处于低本底状态.需要说明的是,采用这个白云母2082MS作为测试样品,因为它的杂质气体非常明显又不至于严重污染仪器系统,简单的烘烤去气便可使仪器系统恢复低本底状态.油田伊利石样品含有大量的有机气体,可能严重污染仪器,难以恢复低本底状态,甚至可能对质谱仪系统造成不可逆转的伤害.

### 3 结果与讨论

云母类为富钾矿物,是<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar定年最主要的测试矿物之一.通常云母类样品所释放的气体纯化效果好,对应的表观年龄误差很小.我们在进行白云母2082MS样品质谱分析测试时,发现<sup>40</sup>Ar信号强度随测量时间呈曲线上升,表明该样品释出的气体经过两个NP10吸气泵纯化,仍然含有较高的杂质气体.因此,我们开启了新的有机杂气纯化系统,完成该样品后续阶段的分析测试实验,<sup>40</sup>Ar信号强度随时间呈线性下降,纯化效果好,年龄误差小,获得了较为平坦的年龄谱(图7).后续阶段较好的气体纯化效果获得高质量的年龄数据,这是新的有机杂气纯化系统真正发挥了纯化作用,还是经过最初6个阶段的加热去气,已经使白云母表面吸附的杂气和矿物层间包裹的杂气释放殆尽?为了验证这套有机杂气纯化装置的有效性,我们决定对该样品采用交替“关闭/开启”有机杂气纯化系统的方法,开展进一步的对比实验.

采用交替“关闭/开启”有机杂气纯化系统的方法,白云母对比实验(2082MS-2)获得了图8所示的年龄谱,“坪年龄”误差采用平均误差表示.

第1~6个阶段为I部分,未开启有机杂气纯化系统,仅用两个NP10吸气泵纯化气体,该部分的加权平均年龄为(444.1±10.8) Ma.释放的气体较大,主要为样品表面吸附的气体.现以第6阶段(即2082-6)为例,这个阶段<sup>40</sup>Ar信号强度随测量时间变化趋势为先曲线上升而后曲线下降(图9),表明两个NP10吸气泵不能获得纯净的稀有气体,不符合实验要求.

第7~12阶段为II部分,开启了有机杂气纯化装置,这部分加权平均年龄为(415.9±1.5) Ma.以第7阶段(即2082-7)为例,<sup>40</sup>Ar的信号强度随测量时间呈直线下降(图9),表明气体已纯化干净.

第13~18阶段为III部分,再次关闭有机杂气纯化系统,仅用两个NP10吸气泵纯化气体.为了展示第13~18阶段样品的变化趋势,我们把<sup>40</sup>Ar信号作均匀化处理:即把各个阶段第5个数据X<sub>5</sub>折算为2 V,其他数据点信号强度按2/X<sub>5</sub>比例进行换算.由图10可以看出,13~16阶段<sup>40</sup>Ar信号强度先升后降,总体呈上升趋势,杂质气体依然较高,年龄误差较大;第17~18阶段则转为先升后降、总体呈下降趋势,杂质气体明显减少,年龄误差变小,但离“直线下降”的理想纯化效果仍有较大的提升空间.在17~18阶段,样品受热温度估计高达1000℃,依然释放出难纯化的杂质气体,说明这些杂质气体不是简单的表面吸附,而是进入了白云母的晶体结构.

第19~24阶段为IV部分,再次开启有机杂气纯化系统,白云母的“坪年龄”为(415.2±1.6) Ma.该部分<sup>40</sup>Ar的信号强度和测量时间的线性关系与第II部分类似(图11),以第19阶段为例(即2082-19).未启用有

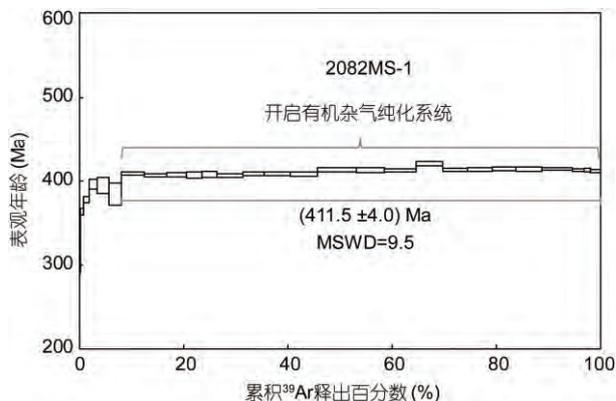


图7 白云母2082MS-1激光阶段加热分析<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar年龄谱前6个阶段没有开启有机杂气纯化系统,年龄坪误差较大

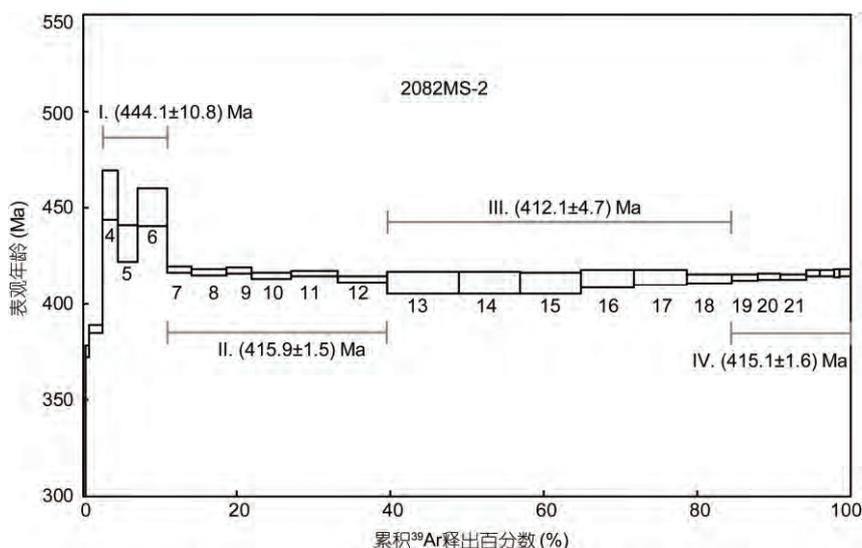


图8 白云母 2082MS-2 对比实验年龄谱(误差采用平均值)

有机杂气纯化系统“关闭”状态(I 和 III), 气体纯化效果差, 年龄误差大; 有机杂气纯化系统“开启”状态(II 和 IV), 气体纯化效果好, 年龄误差小

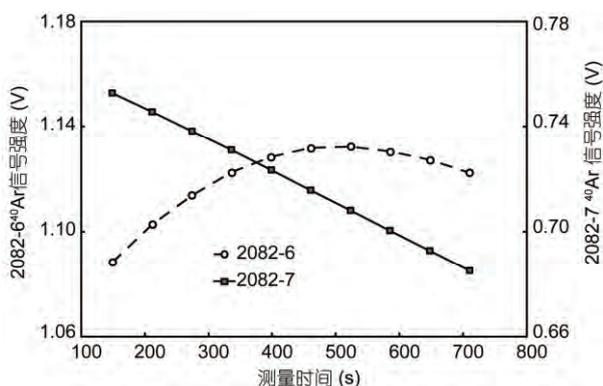


图9 白云母 2082MS-2 第6和7阶段 <sup>40</sup>Ar 信号强度-测量时间变化图

有机杂气纯化系统的第 I 和 III 部分平均误差分别为 10.8 和 4.7 Ma, 而开启有机杂气纯化系统的第 II 和第 IV 部分的平均误差只有 ~1.5 Ma, 由此可见, 使用我们研制的有机杂气纯化系统, 可以有效除去杂质气体, 明显提高 <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 定年的数据质量.

#### 4 结论

采用海绵钛泵、钛升华泵、锆铝泵(如NP10)和氧化铜等制作的常规气体纯化泵, 可以满足多数 <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 定年样品的气体纯化要求. <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 分析测试不时会遇到一些样品的气体难以纯化, 简单地延

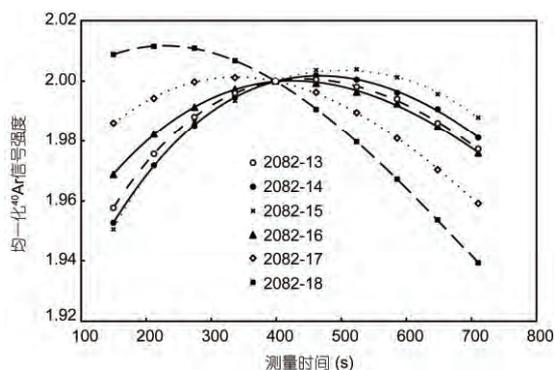


图10 白云母 2082MS-2 第13~18阶段均匀化 <sup>40</sup>Ar 信号强度-测量时间变化图

13~16 阶段 <sup>40</sup>Ar 信号强度先升后降, 总体呈上升趋势, 杂质气体依然较高, 年龄误差大; 第 17~18 阶段转变为总体下降趋势, 杂质气体明显减少, 年龄误差变小

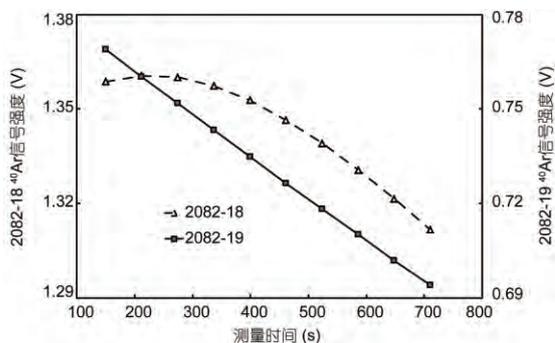


图11 白云母 2082MS-2 第18和19阶段 <sup>40</sup>Ar 信号强度-测量时间变化图

长纯化时间无法奏效. 我们研制的有机杂气纯化系统能够有效地解决这一难题, 使这些样品的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 数据质量明显提升, 值得推广应用. 我们拟把这一技

术融入到新研制的气体纯化系统中, 用于全部 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年地质样品, 进一步全面提升实验室 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年数据质量.

**致谢** 审稿专家的建设性意见使笔者受益匪浅, 进一步提升了本文质量. 张玉泉研究员提供了白云母实验样品, 蒲志平高级工程师协助完成 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验.

## 参考文献

- 大迫信治, 岩本明. 1979. 钛升华泵. 真空, (6): 95-104
- 邱华宁, 彭良. 1997.  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 年代学与流体包裹体定年. 合肥: 中国科学技术大学出版社. 242
- 邱华宁, 施和生, 云建兵, 吴河勇, 冯子辉, 朱俊章, 蒲志平, 白秀娟, 何立言. 2013. 有机杂气纯化装置. 中国专利, ZL2013 20117751.2, 2013-10-16
- 邱华宁, 吴河勇, 冯子辉, 施和生, 云建兵, 王强, 赵令浩. 2009. 油气成藏 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年难题与可行性分析. 地球化学, 38: 405-411
- 全敬增. 1987. 海绵钛高温除气法净化回收氩. 有色冶炼, (3): 28-31
- 王松山. 1983. 我国K-Ar法标准样 $^{40}\text{Ar}$ - $^{40}\text{K}$ 和 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 年龄测定及放射成因 $^{40}\text{Ar}$ 的析出特征. 地质科学, (4): 315-323
- 王向远, 赵祥乐, 范丽娟, 曹成喜. 1990. 一种新型的金属超高真空析氩仪. 真空, (4): 31-33
- 吴河勇, 云建兵, 冯子辉, 邱华宁. 2010. 松辽盆地深层 $\text{CO}_2$ 气藏 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 成藏年龄探讨. 科学通报, 55: 693-697
- 云建兵, 施和生, 朱俊章, 吴河勇, 冯子辉, 邱华宁. 2009. 砂岩储层自生伊利石 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年技术及油气成藏年龄探讨. 地质学报, 83: 1134-1140
- 张忆延. 1981. 海绵钛提纯氩气. 天然气化工, (2): 54-59
- Qiu H N, Wu H Y, Yun J B, Feng Z H, Xu Y G, Mei L F, Wijbrans J R. 2011. High-precision  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age of the gas emplacement into the Songliao Basin. *Geology*, 39: 451-454
- Shi H S, Yun J B, Qiu H N, 2011. Dating petroleum emplacement by illite  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  laser stepwise heating: Reply. *AAPG Bull.*, 95: 2112-2116
- Yun J B, Shi H S, Zhu J Z, Zhao L H, Qiu H N. 2010a. Dating petroleum emplacement by illite  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  laser stepwise heating. *AAPG Bull.*, 94: 759-771
- Yun J B, Wu H Y, Feng Z H, Mei L F, Qiu H N. 2010b.  $\text{CO}_2$  gas emplacement age in the Songliao Basin: Insight from volcanic quartz  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  stepwise crushing. *Chin Sci Bull.*, 55: 1795-1799