

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年自动去气系统的研制及其性能

张万峰^{1,3*}, 邱华宁², 郑德文¹, 蒋映德¹, 白秀娟²

(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, 广东 广州 510640; 2. 中国地质大学(武汉) 资源学院 构造与油气教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 稀有气体质谱仪的系统本底是稀有气体同位素测试结果的重要评价参数。本次研究简要介绍了 1 套自主研发的自动化 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年与稀有气体同位素测定的外部设备。应用上位机与可编程控制器作为控制单元, 以继电器、热电偶等为执行器, 设计了 1 套适用于稀有气体质谱仪的自动化控制及控温系统, 可实现实时数据的获取并具备比例-积分-微分闭环控制等功能。通过上位机可实时对相应部件的升温速率和目标温度进行控制, 并对样品腔、冷阱、纯化泵、离子泵及管道分别设计出个性化的烘烤去气方案。整个系统运行稳定, 将繁杂、费时的烘烤过程自动化, 以确保仪器系统的安全, 恒温时温度变化小于 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。烘烤后, 整套 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年装置 (ARGUS VI 质谱仪、纯化系统和 2 个样品盘) 的整体上升率低至 $6.98 \times 10^{-13}\text{ mL/min}$, 获得了稳定的空气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值 (298.55 ± 0.03 , 1σ , $\text{MSWD} = 1.18$, $n = 300$) 和理想的 ZBH-25 坪年龄, 充分展现了该系统的优越性能。

关键词: 稀有气体质谱; 自动化控制; 烘烤; 去气

中图分类号: P597; P599 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2020)05-0509-07

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2020.05.004

An automatic degassing system for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating

ZHANG Wan-feng^{1,3*}, QIU Hua-ning², ZHENG De-wen¹, JIANG Ying-de¹ and BAI Xiu-juan²

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

2. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resource, Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Determining the background of the noble gas mass spectrometer is highly important for the analysis of Ar isotopes. An inhouse automatic degassing system was therefore developed, according to actual analytical requirements. It encompasses a computer, a programmable logic controller, an analog/digit module, relays, heaters, and thermoelements. All devices can be controlled using self-programming software. This design can degas all parts of the equipment, including the sample chamber, cold trap, gatter, ion pump, and stainless steel pipeline. PID control is used in the degassing system to degas more individually and enhance safety. Moreover, the complex baking process has been simplified and can easily be upgraded for other equipment. Our results show that the variation in the constant degassing temperature is $< 2\text{ }^\circ\text{C}$, and the static rate of rise in the whole system (including two sample chambers) is $< 6.98 \times 10^{-13}\text{ mL/min}$, after systematic backing with the automatic degassing system. Using 300 air Ar analyses, we obtained consistent atmospheric $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios with a weighted mean of (298.55 ± 0.03 , 1σ , $\text{MSWD} = 1.18$, $n = 300$), and an excellent plateau age for the ZBH-25 biotite standard. This indicates that the proposed system is highly stable and reliable.

Key words: noble gas mass spectrometer; automatic control; baking; degassing

0 引言

稀有气体由于稳定性好、在地球各圈层中具有

不同特征同位素比值等特性, 已被作为天然示踪剂广泛应用于地学研究的各个领域^[1-2]。对地质样品进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年和稀有气体同位素分析, 可获得地质体的形成年龄和示踪信息。

收稿日期(Received): 2019-04-01; 改回日期(Revised): 2019-09-02; 接受日期(Accepted): 2019-09-16

基金项目: 中国科学院广州地球化学研究所仪器功能开发项目(GIG-GNKF-201801); 国家自然科学基金(41603045)

作者简介: 张万峰(1990-), 男, 博士研究生, 地球化学专业。

* 通讯作者(Corresponding author): ZHANG Wan-feng, E-mail: wfzhang@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290997

稀有气体分析系统一般由气体提取装置、纯化装置和质谱仪等组成,此外,还有电气系统和真空系统作为支撑。在对稀有气体进行分析时,首先通过提取装置(如加热炉、激光熔样等)将气体从样品中释放出来,随后进入纯化装置去除杂质气体。常用的纯化系统含有 Zr-Al 吸气泵和低温活性炭冷阱等。纯化后的气体平衡至质谱仪离子源进行电离,采用多接收方式对不同质荷比的同位素进行分析,借助计算机等相应配套的应用设施可得到稀有气体各种同位素的比值或含量。岩石矿物中仅含有痕量的稀有气体,为了对其所含的稀有气体进行更精确地分析,要求分析系统达到超高真空状态,低的系统背景值是对稀有气体进行高精度测试的重要保证。假若上一个实验对整个系统有一定“玷污”,产生“记忆”效应,在静态状态下,系统管壁残留的稀有气体会缓慢释放出来,加入到样品中,影响实验测试结果^[3]。

对整个分析系统进行加热烘烤,能有效地将系统管壁的残留气体加速释放,降低仪器系统的本底值。因此,若更换新样品或系统本底明显上升,需要对相应部件或整个系统进行烘烤。由于各个部件的材质和去气条件不同,采取的升、降温方式和烘烤温度也不同。

(1) 激光样品腔的加热去气是整个系统中最关键的部分,因为样品腔中激光视窗是采用高度透明的硫化锌晶片镶嵌在 CF63 不锈钢法兰盘上制成,激光视窗在急速升温或者急速降温时,激光视窗存在破裂的风险,可能导致超高真空的纯化系统暴露于大气中,对某些部件造成损坏。

(2) 真空系统中无氧铜垫片与不锈钢件具有不同的热膨胀系数,温度的快速变化可能导致微漏。

(3) 冷阱在工作时,采用以酒精为主要成分的制冷剂进行制冷,因此在对冷阱进行加热去气时,若未及时打开泄气阀,冷阱温度升高时,将会引燃残留的酒精,发生险情。

(4) 对纯化泵中纯化剂的加热是整个烘烤系统最常用的功能,在对其进行活化时,一般加热至 800 °C,必须实时监控加热状态及相关的真空变化,在该过程中,如升温速率过快,则其捕获的大量气体快速释放,影响纯化剂和分子泵寿命。

(5) 金属管道和阀门烘烤温度不可超过设计值,否则将会导致漏气。

因此,为了满足对不同加热模块的个性化加热控制,一套具备全自动化、可远程监控及易扩展的

温度控制系统是 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代学实验室高效、安全及高精度分析不可缺少的配置。

1 自主研发配套设备

1.1 外部设备的制作

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 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年系统,由 Thermo 公司推出的 Argus VI 质谱仪和自主设计研制的外部设备组成。所连接的外部设备(气体纯化系统、空气 Ar 标定系统、CO₂ 激光器及其样品腔)由邱华宁教授设计,是中国地质大学(武汉) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 实验室的升级改进版^[4-5]。该系统由 1 台 50 W 的 CO₂ 激光器、2 路样品盘、1 个配置了德国产 Lauda RP890 循环水浴的冷阱(最低温度达 -90 °C)、2 个高效纯化泵(共 273 mL) 和 1 套空气 Ar 标定系统。该升级版对激光器的设计进行了较大的优化,将样品腔固定于实验台上,采用两个受控于激光软件的微型电机,精确对激光器整体移动,精准定位。最终通过外部设备控制器将激光、真空规和气动阀门等外部设备与自主设计的相关电路加入至仪器控制软件(Qtegra)中,实现全自动化操作。

1.2 自动化去气系统的设计

以可编程控制器(PLC)、温度模块及模数转换模块制作为控制单元,在上位机中以组态软件进行监视及控制。设计采用了最广泛使用的闭环控制器——比例-积分-微分(PID)控制。总设计进行 24 路 IO 控制,监测 8 路实际温度,获取 4 路 A/D 转换和 4 路 D/A 转换信号,其上位机监控与控制主界面如下图 1。基于实验室的实际需求,对不同单元去气与控制采用个性化的设计,提高自动化水平,降低仪器本底。为了避免错误操作引起的损失,每个模块的加热均设定最高值,当输入值高于最高值时,均会自动将目标温度设置成最高值,以保护相关部件。比如样品腔最高温度为 180 °C,冷阱和纯化泵为 700 °C,其他部件的最高值为 350 °C。

1.2.1 样品腔的加热去气

样品腔是仪器中常需暴露于大气的部件,其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 50 mm 或 63 mm,法兰盘通过不锈钢管、阀门与气体制样系统连接^[3-4]。更换样品盘后,一般需要对其长时间烘烤去气(150 °C

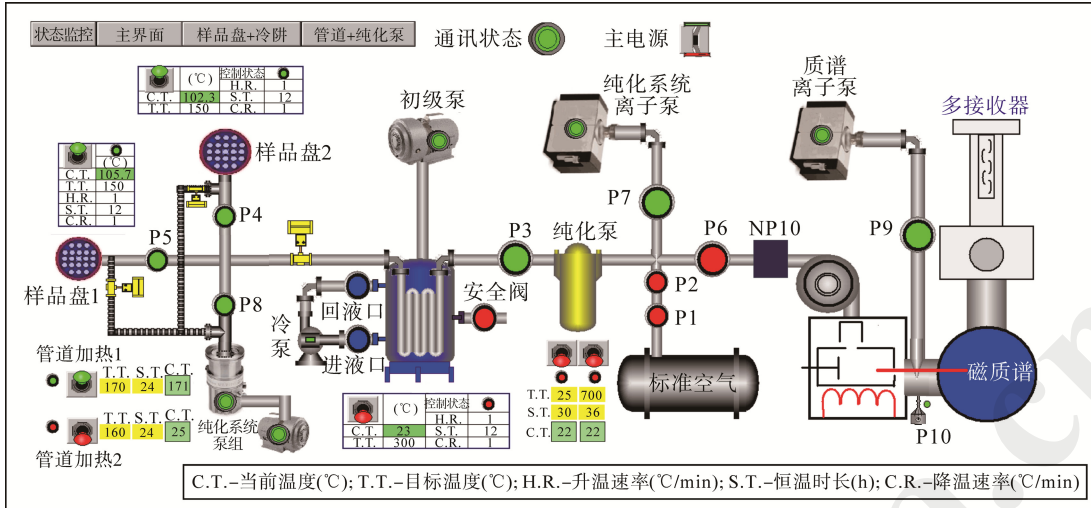


图 1 自动化去气系统主界面

Fig.1 Control platform of automatic degassing system

自动化去气系统控制软件由实验室自主设计开发; 气体纯化系统、空气 Ar 标定系统及其样品腔由邱华宁教授设计和研制, 具体设计图参阅图 2a

The purification system, air tank and pipette system and sample chamber are designed and manufactured by Professor Qiu Huaning and the software of the automatic degassing system is designed and programmed by ourselves. The specific design refer to Fig.2a.

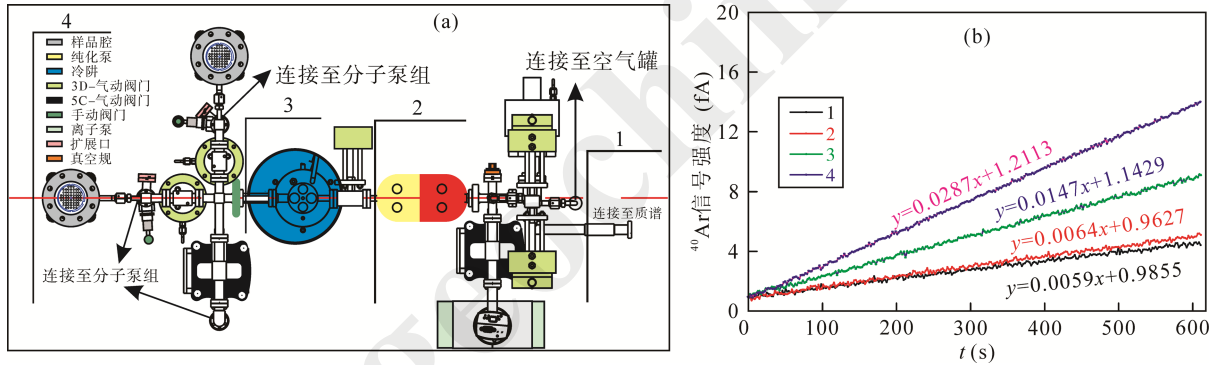


图 2 不同单元静态质谱上升率

Fig.2 Static rates of rise in different parts of the system

1-从进样阀至质谱内的静态上升率; 2-从纯化泵至质谱的静态上升率; 3-从冷阱至质谱的静态上升率; 4-全系统的静态谱上升率(包括 2 个样品腔); 1-the static rates of rise from the inlet to mass spectrum; 2-from the gatter to mass spectrum; 3-from the cryotrap to mass spectrum; 4-the whole system.

烘烤 48 h 以上), 使矿物表面吸附的气体完全释放, 降低空气 Ar 对实验测试结果的影响。由于不锈钢和硫化锌晶体热膨胀系数的差异, 高度透明的硫化锌晶片窗口在快速升温或者降温过程中存在破裂的风险。若激光视窗破裂, 将会导致处于超高真空的纯化系统暴露于大气中, 对某些部件造成损坏。因此对样品腔的烘烤去气需要在非常缓慢的升温 and 降温过程中进行, 以避免温度的剧烈变化。在该系统中, 我们采用了可控可调升、降温速率的设计, 将加热板置于样品腔下方, 并做好相应的保温处理。为保证样品腔均匀缓慢地升温, 升温速率最快为 1 °C/min (可设置为更慢, 如 0.2 °C/min), 利用 PID 调整加热器的输出功率, 以保证在烘烤去气的整个过程中, 其

温度变化范围小于±2 °C。其实际工作结果图如下图 3 所示, 升温 and 降温速率均为 1 °C/min, 设定恒温时长为 3 h。整个加热去气过程, 升温 and 降温速率可按设定进行, 且其温度精度均在±1 °C内, 能有效降低激光视窗因温度急剧变化而引起的破裂风险。

1.2.2 冷阱制冷和加热去气的控制

冷阱的温度控制较为复杂, 在进行烘烤释气时, 一般需要加热至 500 °C; 在进行纯化时需要加注液氮或其他制冷剂, 使其温度降至-70 °C以下。该设计中以设定温度选择制冷/加热模式, 采用同一温度探头对两个不同功能的过程进行控制与切换。当设定温度等于或者高于 25 °C时, 选择加热模式, 当设定温度低于 25 °C时, 选择制冷模式。为保证

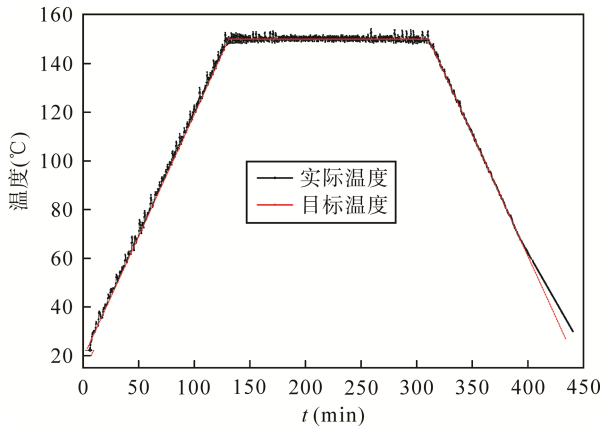


图3 样品腔烘烤温度变化曲线

Fig.3 Baking temperature curve within sample chamber

安全性,冷阱中设计了进液阀门、回液阀门和泄气阀。当加热时,将会自动关闭进液阀门和回液阀门,打开泄气阀,等待0.5 h后,再进行升温程序。其具体设计思路如图4所示。冷阱的加热去气设计与样品腔类似,均采用缓慢加热-恒温保持-缓慢降温的设计方案,具体路线图如图4b。其制冷模式通过PID计算,确定液氮或者制冷剂的加注时间,实现低温保持,具体路线图如图4a。

1.2.3 纯化泵加热去气的控制

本系统配置了2个高效纯化泵,其内填充了大量的Zr-Al纯化剂,其纯化能力相当于20个铅铝泵(NP10型号)。纯化泵在首次使用或者使用一段时间后需对其进行高温烘烤活化,活化温度高达700 °C。在日常使用中,1个纯化泵处于400 °C,另外1个纯化泵处于室温以尽可能纯化杂质气体。纯化泵在使用过程中吸附了大量的气体分子,当对纯化泵进行烘烤活化时,若采用快速加热的模式进行释气,其

吸附的杂质气体将会快速释放,严重时可能会影响分子泵的工作,因此其加热模式与样品腔类似,采用缓慢加热-恒温保持-缓慢冷却的控温方法。在日常使用时,其中1个纯化泵需长期处于400 °C,所设计的远程控制有利于监测纯化泵的运行状态及实验室安全。

1.2.4 其他部件的去气控制

仪器金属管道包括连接处的不锈钢管、波纹管 and 世伟洛克(Swagelok)全金属阀门等。Swagelok 金属阀门的设计使用温度不可高于482 °C,否则有可能影响其密封性,因此对其进行加热烘烤时,设定其加热温度为250 °C,并选择监测不锈钢管与Swagelok全金属阀门上的烘烤温度,以保证整个系统处于安全温度范围内。因管道的保温效果不及冷阱或者纯化泵,因此建议设定的加热时间可比冷阱或者纯化泵多3~5 h。

2 实验结果

2.1 静态真空本底

中国科学院广州地球化学研究所 ARGUS VI 质谱仪配置了5个法拉第杯,根据其放置的位置,分别命名为H2, H1, Ax, L1和L2。其中H2配置 $10^{11} \Omega$ 高阻放大器, H1、Ax、L2和L1均配置 $10^{12} \Omega$ 高阻放大器。除了5个法拉第杯,还配置了1个电子倍增器,不仅可实现对 ^{40}Ar 、 ^{39}Ar 、 ^{38}Ar 、 ^{37}Ar 和 ^{36}Ar 的同时测定,而且在不同的信号范围的样品,可以采用不同的接收器组合。该分析装置在阱电流为200 μA 时,灵敏度为 $1.97 \times 10^{-5} \text{ A/Pa}$ 。

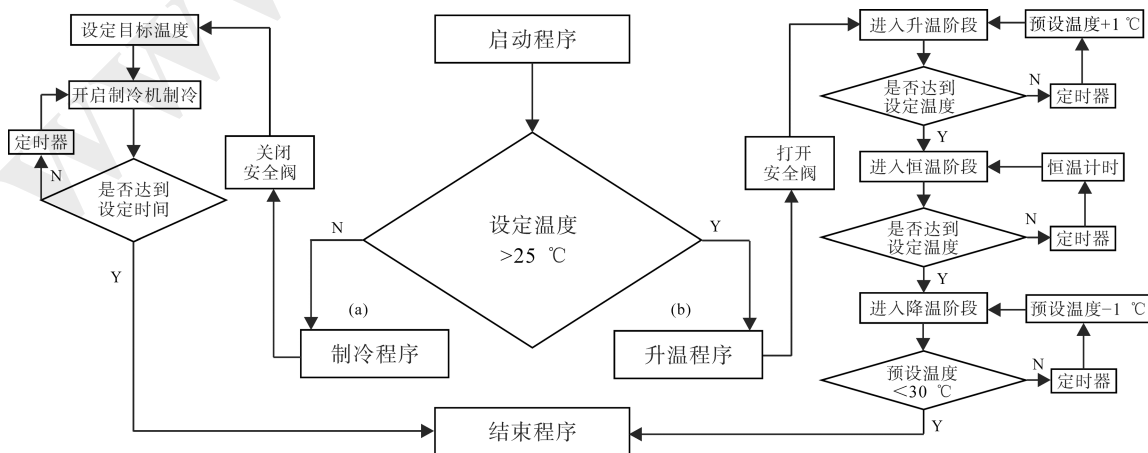


图4 冷阱制冷和加热去气技术路线

Fig.4 Technology roadmap for refrigeration and degassing of the cool trap

为了获得最佳的静态真空, 采用自主研发的自动化去气系统对制样系统进行烘烤去气。样品腔采用 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率和降温速率, 并于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 36 h, 冷阱和纯化泵均采用 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率和降温速率, 并分别于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 24 h, 其他金属管道等部件在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温烘烤 48 h。烘烤前, 关闭离子泵隔离阀(图 1 P7), 采用分子泵组对系统进行抽气。在完成系统烘烤后, 将其中 1 个纯化泵降温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其他部件按程序冷却至常温状态, 待状态稳定后进行静态质谱上升率分析。进行上升率数据采集期间, 将纯化系统与抽气装置隔绝或者关闭, 包括关闭分子泵阀门(图 1 P8)、制样系统离子泵阀门(图 1 P7)、质谱内离子泵阀门(图 1 P9)和真空规(图 1 P10), 设置时间 0 点, 采用谱峰窗口记录, 积分时间是 $1\text{ s}/\text{次}$, 采用 H2 法拉第杯记录 10 min 内 ^{40}Ar 的变化情况, 并根据 ^{40}Ar 记录值计算静态质谱上升率。对不同部位分别进行上升率数据采集, 根据图 2 可知, 质谱、纯化泵、冷阱和样品腔的静态质谱上升率均处于非常低的状态。全系统的 ^{40}Ar 静态质谱上升率低于 $6.98\times 10^{-13}\text{ mL}/\text{min}$ 。表明该制样系统设计与制作合理, 自动化去气系统能高效地将系统内残存的气体除尽。

2.2 空气 Ar 标定系统

前人研究表明, 实验室的气体可作为空气 Ar 标定系统的标准气^[4]。本空气 Ar 标定系统由 1 个超高真空制作的空气瓶(22.4 L)和分样管(0.1 mL)组成。在进行空气 Ar 标准气制作前, 纯化系统进行系统烘烤时, 同时对超高真空空气瓶和不锈钢管道加热至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 烘烤 48 h, 采用分子泵组进行抽气, 待烘烤完成后冷却至室温, 打开离子泵隔离阀(图 1 中 P7), 至真空优于 $1\times 10^{-7}\text{ Pa}$ 。采用 Swagelok 1/4VCR 阀门和堵头封存 0.5 mL 空气, 并将气体释放至纯化系统中, 经过 12 h 纯化后(1 个纯化泵处于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 另外 1 个纯化泵处于常温), 打开 P2 和 P1, 使气体在纯化系统与空气瓶中平衡 4 h。然后关闭 P2 和 P1, 并将 P2 和 P1 调整为反向联动的控制方式, 即 P2 与 P1 无法同时开启, 以保证制备完成的稳定气源不会因错误操作而被破坏。

进行空气 Ar 测试时, 打开 P1(图 1), 平衡 60 s 后关闭 P1, 将空气瓶中的气体扩散至分样管间; 打开图 1 中的 P2, 平衡 60 s 后关闭 P2, 从分样管间平衡至整个纯化系统。采用高位法拉第杯 H2 对 ^{40}Ar

进行接收, 低位法拉第杯 L2 对 ^{36}Ar 进行接收。计算表明, 连续 100 次取样分析, 第 1 次与第 100 次物质的量偏差小于 1%, 因此可以认为在连续 100 次取样分析时, 所加入的 ^{40}Ar 为一定值。根据实测值与计算值可知, 该气瓶的量在进行 10 万次实验后, ^{36}Ar 的信号仍大于 40 fA, 测试误差低于 1%, 并且 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值在误差范围内一致。假若每天平均测 3 次, 可以稳定使用 90 a。至此, 稳定的空气 Ar 气源制备完毕。

2.3 气体平衡时间的确定

小质量同位素 ^{36}Ar 扩散速度明显快于大质量同位素 ^{40}Ar , 因此合理的气体平衡时间对获得准确的 Ar 同位素数据至关重要。平衡时间太长会消耗太多气体, 影响测试精度, 平衡时间太短, 质量分馏会影响测试结果比值。邱华宁等^[4]的研究结果表明, 制样系统体积越大, 管道越长越细, 所需气体平衡时间越长。因此为了保证在尽可能短的时间内获得气体平衡, 降低测定背景值, 本仪器设计采用 CF16 波纹管连接制样系统与质谱, 全金属气动阀门控制进样(图 1 P6), 按照空气 Ar 同位素测定的工作流程, 仅改变气体进样的平衡时间, 以获得最佳的气体进样平衡时间。当平衡时间大于 5 s 时, 即可获得最大信号值, 但其 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值尚未稳定, 当平衡时间大于 10 s 时, 可得最大信号值处于稳定的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值。为获得稳定信号, 在该系统中平衡时间采用 20 s。

2.4 空气 Ar 测定与 ZBH-25 黑云母标样测试结果

基于自主研发的控制系统, 设定好相关步骤及时间, 可以实现自动化测试。每测试 5 个空气 Ar 插 1 个本底分析。分析过程中, 纯化 360 s, 进样时间 20 s, 数据采集 25 次, 积分时间为 4.19 s, 磁场设置

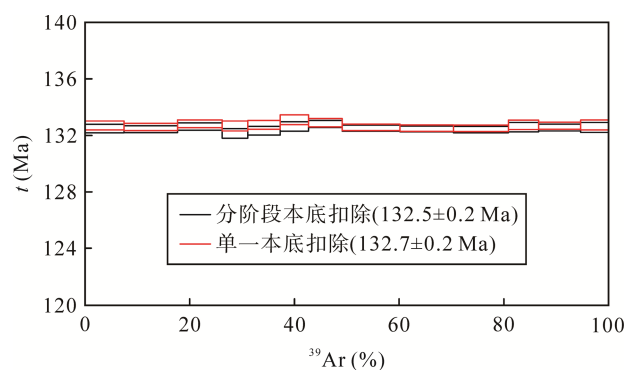


图 5 ZBH-25 黑云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱图

Fig.5 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum for the ZBH-25 biotite standard

时间为 3 s, 进行空气 Ar 实验时, ^{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。每 5 个样品测试做 1 次本底测试。采用专业软件 ArArCALC V2.52b^[6-7] 进行数据处理, 该软件给出空气 Ar 同位素比值和质量歧视校正因子(MDF)。多次空气 Ar 的重复性实验结果及误差见图 6, 3 次测试的加权平均值分别为 (298.52 ± 0.03) 、 (298.64 ± 0.03) 和 (298.49 ± 0.03) (未进行质量歧视校正)。采用该系统对国内标准物质黑云母 ZBH-25 进行定值分析, 以验证

该套装置进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的准确度和精确度。在进行激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年分析时, 首先进行仪器本底测试, 并且每 3 个测试阶段间插 1 个本底分析, 采用单一本底扣除和分阶段本底扣除计算其年龄值。采用单一本底扣除得到坪年龄为 (132.7 ± 0.2) Ma, 采用分阶段本底扣除得到坪年龄为 (132.5 ± 0.2) Ma, 均获得非常平坦的年龄谱(图 5), 坪年龄与前人报道的年龄谱在误差范围内一致, 表明仪器本底水平对结果的影响可以忽略不计, 也证明该套装置的稳定性与可靠性。

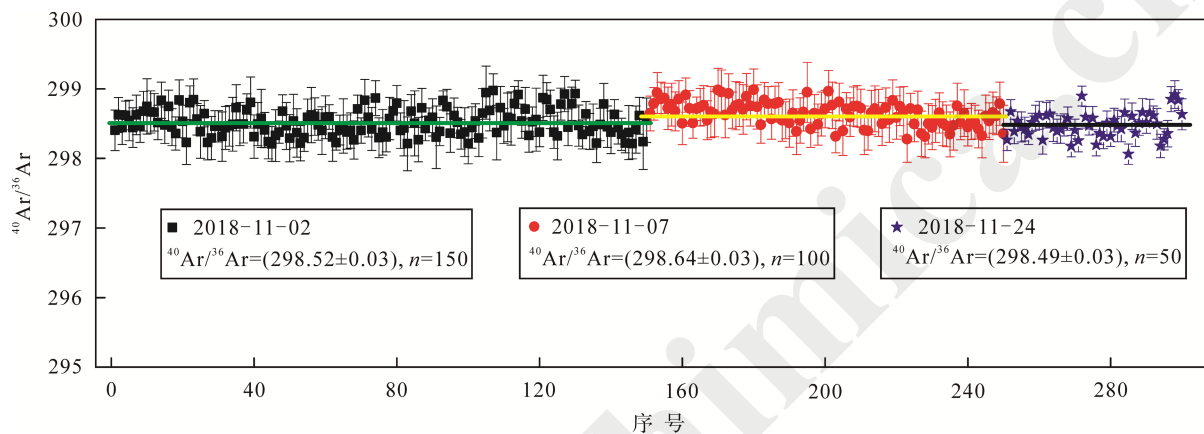


图 6 空气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 测试结果

Fig.6 Measurement of $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios from modern atmospheric argon in the laboratory

3 结论

(1) 该设计使用上位机对相关硬件进行控制, 交互性强, 可实时监控去气过程, 并根据实际情况随时对各参数进行修改。有效地将只能现场操作的去气过程实现自动化控制和远程控制, 优化繁琐的烘烤过程, 提高仪器使用效率。

(2) 根据实际需求, 制定个性化的去气模式, 加热温度精度控制在 ± 2 °C 以内, 避免急剧升温 and 降温对真空系统的损坏。

(3) 采用该系统对中国科学院广州地球化学研究所建立的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年系统进行烘烤去气, 全系统的上升率可低至 6.98×10^{-13} mL/min (含 2 个样品盘), 极大地降低测试的背景值。

(4) 空气 Ar 和黑云母标样的测试结果表明, 该系统获得了非常稳定的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值和理想的坪年龄结果, 充分展示了自制的去气系统、空气 Ar 标定系统、纯化系统和 ARGUS VI 的稳定性和可靠性。

核工业北京地质研究院李军杰博士在仪器调

试上给予了大量的帮助; 贺怀宇研究员和刘汉彬研究员提供了宝贵的评审意见, 在此一并表示衷心的感谢。

参考文献(References):

- [1] 李兆丽, 胡瑞忠, 彭建堂, 毕献武, 李晓敏. 稀有气体同位素示踪成矿古流体研究进展[J]. 地球科学进展, 2005, 20(1): 57-63.
Li Zhao-li, Hu Rui-zhong, Peng Jian-tang, Bi Xian-wu, Li Xiao-min. Advances in tracing the ore-forming fluids using rare gas isotopes[J]. Adv Earth Sci, 2005, 20(1): 57-63 (in Chinese with English abstract).
- [2] 王先彬, 刘刚, 陈践发, 张成君, 夏新宇. 地球内部流体研究的若干关键问题[J]. 地学前缘, 1996, 3(3/4): 106-118.
Wang Xian-bin, Liu Gang, Chen Jian-fa, Zhang Cheng-jun, Xia Xin-yu. Fluid in the earth[J]. Earth Sci Front, 1996, 3(3/4): 106-118 (in Chinese with English abstract).
- [3] 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 form GV-5400 Ar-Ar laboratory in Guanzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences[J]. Geochimica, 2006, 35(2): 133-140 (in Chinese with English abstract).
- [4] 邱华宁, 白秀娟, 刘文贵, 梅廉夫. 自动化 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年设

- 备研制[J]. 地球化学, 2015, 44(5): 477–484.
- Qiu Hua-ning, Bai Xiu-juan, Liu Wen-gui, Mei Lian-fu. Automatic $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique using multicollector ARGUS VI MS with home-made apparatus[J]. *Geochimica*, 2015, 44(5): 477–484 (in Chinese with English abstract).
- [5] Bai X J, Qiu H N, Liu W G, Mei L F. Automatic $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating techniques using multicollector ARGUS VI noble gas mass spectrometer with self-made peripheral apparatus[J]. *J Earth Sci*, 2018, 29(2): 408–415.
- [6] Koppers A A P. ArArCALC—software for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age calculations[J]. *Comput Geosci*, 2002, 28(4): 605–619.
- [7] 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).