

固体样品的氦同位素分析方法

李延河 李金城 宋鹤彬

(国土资源部同位素地质开放实验室, 北京 100037)

氦是元素周期表中的零族气体元素, 其化学性质不活泼, 不参与各种化学反应过程, 不受化学条件的制约。但氦具有极强扩散能力和迁移能力。氦在地球物质中的丰度极低, 但广泛分布于自然界各种物质之中。氦同位素在自然界中的变化范围巨大, $^3\text{He}/^4\text{He}=10^{-1}\sim 10^{-8}$; 不同成因和来源的氦丰度和同位素组成明显不同。国际上氦同位素已成为研究陨石起源、划分陨石类型、计算陨石暴露年龄、示踪陨石撞击事件、区分地内地外物质、划分地幔类型、研究地幔活动、地幔交代作用、判定地幔热柱是否存在、示踪壳幔相互作用和地幔流体成矿作用、判别石油天然气成因、追踪深大断裂活动和预报地震的重要手段。但国内氦同位素方面的研究起步较晚。在此之前, 中国科学院兰州地质研究所仅建立了气体样品的氦同位素分析方法, 开展了石油天然气的氦同位素研究。固体样品的氦同位素分析方法在我国尚未建立。1996 年中国地质科学院矿产资源研究所从乌克兰引进了一台惰性气体同位素质谱仪 MI-1201IG, 开展了固体样品的惰性气体同位素分析方法及地质应用研究。

MI-1201IG 惰性气体同位素质谱仪主要由离子源、离子接收器、溅射离子泵、钛升华泵、海绵钛泵和数据处理系统组成。该质谱仪的磁场半径为 20cm, 偏转角度 90° 。测试质量范围 1~200Me。使用法拉第杯时质谱仪的分辨率为 600, 使用电子倍增器时质谱仪的分辨率为 1200。可将 $\text{HD}+\text{H}_3$ 峰与 ^3He 峰完全分开, 并可方便地根据需要适当调整。 ^4He 、 ^{20}Ne 、 ^{40}Ar 用法拉第杯接收, ^3He 、 ^{21}Ne 、 ^{22}Ne 、 ^{36}Ar 、 ^{38}Ar 及 Kr、Xe 同位素则用电子倍增器接收。钛升华泵对氢、氦等有很强的吸附能力。可将分析系统 $\text{HD}+\text{H}_3$ 的本底降至 ^3He 水平以下, 将 ^{40}Ar 的本底降至 $10^{-12}\text{ cm}^3\text{STP}$ 以下, 使 $^{40}\text{Ar}^{2+}$ 离子对 ^{20}Ne 的影响可以忽略不计。仪器的灵敏度为 $1.2\times 10^{-5}\text{ (A/Pa)}$, 丰度灵敏度 ($\Delta m/m=1/40$) 为 1.0×10^{-6} 。电子倍增器的放大系数 ($< 4\text{KV}$) 5×10^{-5} 。静态真空水平 (^{40}Ar 上升率) $10^{-11}\text{ cm}^3\text{STP/Min}$ 。

熔样炉为双真空电阻炉。外部真空由金属扩散泵获得, 内部真空由涡轮分子泵获得。加热体为金属钨片, 以低电压大电流的方式加热。温度可根据需要手动调节, 最高温度可达 1800°C 。熔样坩埚为壁厚 2mm 的金属钨坩埚, 内衬一个可更换的钨坩埚。样品直接装在钨坩埚之中。惰性气体的纯化、分离系统是由一整块不锈钢控制而成的, 可整体加热, 具有良好的真空性能。该纯化、分离系统主要由冷阱、海绵钛泵、锆铝泵、活性炭冷阱几部分组成。惰性气体样品经冷阱、海绵钛泵、锆铝泵、活性炭冷阱等多级纯化, 活性气体均被去掉, 剩下纯净的惰性气体。在液氮温度下 Ar、Kr、Xe 均被冷冻, 不冻气体 He、Ne 进入分析系统, 随 He、Ne 进入分析系统的微量 H_2 、Ar 经加液氮的钛升华泵进一步纯化去掉。根据 Ar、Kr、Xe 熔点的不同, 通过调节活性炭冷阱温度将它们彼此分离。

单矿物或全岩样品均可用于惰性气体同位素分析。但样品一定要新鲜,有代表性。大块样品首先破碎至 6mm 以下的小颗粒,用蒸馏水冲洗三遍以除去样品表面吸附的杂质,再将样品放至超声波中用丙酮清洗 20~30 分钟,彻底除去样品表面和裂隙中有机质等杂质。然后将样品放置在烘箱中于 105℃ 烘干。每次称取 500mg 左右的样品。若样品为细粒或粉末样品,用铝箔包好后再放到树型装样器中,装样器每次可装 6 件样品。将装样器接回系统,抽真空。检查真空情况,确保系统密封良好,缠上加热丝,于 100℃ 加热去气 24 小时。

测量样品之前先测量系统的空白(热本底),以检查整个系统运行状况,消除记忆效应,扣除空白对样品测量结果的影响。 ^3He 的空白值为 $2 \times 10^{-17} \text{cm}^3 \text{STP}$, ^4He 的空白值为 $2 \times 10^{-11} \text{STP}$,空白的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 1×10^{-6} 。在大多数情况下,本底的影响是微不足道的($<1\%$),可以忽略。如样品量太少,则需扣除本底的影响。如本底过高,必须查找原因,消除影响,直至本底降至所期望的范围之内。

用一磁铁将样品送入熔样炉中,于 200℃ 加热去气 30 分钟,进一步除去表面或裂隙中吸附的杂质气体。1500℃ 加热 40 分钟,使样品彻底熔融分解。放出的气体经冷阱、海绵钛泵、锆铝泵、活性炭冷阱 4 级纯化, O_2 、 H_2 、 N_2 、 H_2O 、 CH_4 、 H_2S 、有机质等活性气体均被去掉,剩下纯净的惰性气体进入质谱测量。

测量样品之前首先测量标准气体,样品的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值和 ^4He 含量是通过比较样品与标准的离子流强度(质谱峰高)得到的。标准气体是由大气纯化制成的,并利用大气进行了多次标定。氦同位素标准气体的测量精度为 1%~5%,重现性为 1%。

地质应用方面则根据国际氦同位素研究的最新发展趋势和我国的实际情况逐步开展了现代海底热液成矿系统、古代热液矿床、大别-苏鲁地区超高压变质榴辉岩、中国新生代玄武岩中幔源包体和高压巨晶、海底多金属结核、陨石等方面的惰性气体同位素研究,并取得一批重要成果。

A Study on Analytic Method of Helium Isotope for Solid Sample

Li Yanhe, Li Jincheng, Song Hebin

(Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037)

Abstract

The helium isotope compositions vary in a wide range, $^3\text{He}/^4\text{He} = 10^{-1} \sim 10^{-8}$. The helium from different source has different isotope composition. For this reason, helium isotope has been used as an important trace. However the helium isotope study is still in primary stage in China, and the work has been limited in study of gas samples. Analytic method of helium isotope for solid sample has been established in our laboratory. The total blanks for the procedure were $2 \times 10^{-17} \text{cm}^3 \text{STP}$ for ^3He and $2 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{STP}$ for ^4He . The analytical precision of helium standard gas was 1%~5%. The helium isotope results of nodules in C-C Zone, eclogite in Dabie-Sulu region and mantle xenoliths and xenocrysts in Cenozoic basalt in eastern China were reported in paper.