

用于地质研究和地震监测的稀有气体 质谱分析法

孔令昌 王志敏

(国家地震局地质研究所 北京 100029)

[摘要]利用自行研制的 NG-1000 型和 NG-2 型稀有气体同位素比值质谱计测得 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 、 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 、 $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的比值用于地质研究和地震监测。测定了西藏羊八井地热区和长白山天池火山区的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比值,研究了这些地区逸出稀有气体的来源,连续监测了北京塔院断层土壤气 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 、 $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值,并进行了地震预报的探索,获得了一些震例。

关键词:质谱法 地质 地震 应用

1 引言

地震预报是当今公认的科学难题,在国际地震预报处于低谷时,我国的地震地球化学家为了提高地震预报的水平,试图用各种方法来检测地震的前兆信息。现今地球化学领域用于地震前兆监测的途径以气体和离子地球化学为主,而同位素地球化学用于地震监测开始于 1990 年,其主要原因是稀有气体质谱法价格太贵,仪器维护困难而且费用高,因此未能得到广泛应用。

由于活性气体和离子地球化学指标易受各种非应力因素作用的影响,如降雨、地温、湿度、水-岩的相互作用、渗透速率等的影响,因此时常出现一些非地震前兆异常,而没有地震发生,对地震的前兆异常判别带来很大的困难。稀有气体同位素比值如 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 、 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值等不参与化学反应,只与应力场、渗透介质、渗透速率有关,而非应力作用因素关系不密切,出现异常的来源比较单一。因此,在出现稀有气体同位素比值异常后,可以作出较合乎客观实际的震情判断。而且在不同的地质构造环境中,不同深度来源的气体的同位素比值相差很大,有的达几个量级(表 1)。因此,只要有很小部分深源气体的混入,就能使连续观测值有很明显的差别。 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比值是研究物质来源、地球演变、构造作用等最可靠的指标之一,这已引起国际地学界的高度重视,国外在这方面的开展已相当广泛。

2 测试仪器

2.1 NG-1000 型 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值质谱计

NG-1000 型 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值质谱计是笔者于 1995 年研制成功的仪器,它采用了 $\Phi_m = 130^\circ$ 的磁偏转角, $\epsilon = 56^\circ$ 大斜出、入射的离子光学原理,大大地提高了质谱计的质量色散

1997-09-18 收

($D_{1\%} = 3R_{m1\%}$), 因而有效地提高了质谱计的分辨本领 ($M/\Delta M = 3R_m/(s_1 + s_2 + \phi)$), 使得这种离子光学的分析室比通常采用的离子光学的分析室小 2 倍^[1]。本质谱计的主轨道半径为 $R_m = 10\text{cm}$, 用来接收 ^3He 离子, 辅助轨道用来接收 ^4He 和 ^{20}Ne , 采用了对称入、出射角的设计方式。离子源的出口缝为 0.2mm , ^3He 和 ^4He 离子的入口缝分别为 0.20 和 0.80mm , 两缝的中心距为 15mm 。 ^3He 离子直接经通道电子倍增器放大后, 再经法拉第杯接收, ^4He 离子直接用法拉第杯接收, 它们的接地电阻分别为 $1 \times 10^8 \Omega$ 和 $1 \times 10^9 \Omega$ 。

表 1 不同来源稀有气体的同位素比值

项 目 来 源	$^3\text{He}/^4\text{He}$	$^3\text{He}/^{20}\text{He}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
大气	1.39×10^{-6}	0.38	295.5
地壳	$10^{-6} \sim < 1.39 \times 10^{-6}$	$5000 \sim 10^8$ ^a	$350 \sim 10^4$
地幔	$10^{-4} \sim > 1.39 \times 10^{-6}$	$5000 \sim 10^8$ ^a	$295 \sim 350$ ^b

表中大部分数据取自 M. Ozima, Noble gas geochemistry, Cambridge University Press, 1983

a Yusi Sano. Area distribution of $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in the Tohohudistrict Northeastern Japan, Chemical Geology Isotope Geoscience, 1985, 52. 18, 1985

b J Poreda, Helium, Noen. water and carbon in volcanic rocks and gases, 1983

质谱计的技术指标: (1) 灵敏度: $1.15 \times 10^{-5} \text{A/Pa}$ (对 ^4He); (2) 分辨本领: 770 (5% 峰高处) 电子通道管。法拉第杯为 200; (3) 静态本底上升速率 (^4He): $< 1.26 \times 10^{-9} \text{ccSTP/min}$; 测试精度: $\approx 5\%$; (5) 静态分析容积: 0.66L 。

2.2 NG-2 型稀有气体比值质谱计

NG-2 稀有气体比值质谱计是笔者于 1990 年研制成的, 采用的离子光学原理与 NG-1000 型相同, 其轨道半径为 $R_m = 8\text{cm}$, 采用单接收的方式, 离子源的出口缝 $S_1 = 0.1\text{mm}$, 法拉第杯的离子入口缝 $S_2 = 0.5\text{mm}$ 。采用电磁场扫描的方式来获得 ^4He 、 ^{20}Ne 、 ^{36}Ar 和 ^{40}Ar 的质谱峰。

质谱计获得的技术指标: 灵敏度: $1.5 \times 10^{-7} \text{A/Pa}$ (^{40}Ar); 分辨本领: > 230 (5% 峰高处); 静态本底上升速率: $< 5 \times 10^{-10} \text{ccSTP}(^{40}\text{Ar})/\text{min}$; 分析室静态容积: 450mL 。

3 样品的纯化和测试

3.1 样品的纯化

这两台质谱计的纯化系统基本相同, 只是进样量有所差别。一般, NG-1000 型质谱计的进样量为 $1330\text{pa} \times 0.35\text{mL}$ 。而 NG-2 型的进样量为 $1330\text{pa} \times 0.048\text{mL}$ 。NG-2 型的纯化和测试过程这里不再详叙^[2]。

进样系统进约 $1330\text{pa} \times 0.35\text{mL}$ 的样品, 用液氮温度下的活性碳吸收 5min , 剩下的气体进入第一级纯化系统, 被 800°C 自然冷却过程的海绵钛吸收活性气体, 再经锆锆吸气剂 (室温下) 吸收 H_2 、 N_2 和其它活性气体, 这阶段吸收 3min 。剩下的稀有气体和少量的活性气体再进入第二级纯化系统中, 用锆铝吸气剂 (室温下) 吸收活性气体, 再用液氮温度下的活性碳再把 Ar 全部吸收了, 这阶段吸收 10min , 最后剩下稀有气体 He 和 Ne , 引入质谱分析室。测得空气样品的 ^3He 和 $\text{HD} + \text{H}_3$ 质谱峰处于同样的高度 (图 1), 完全不干扰 ^3He 的准确测量, 这可以说明纯化系统的纯化效果是非常理想的。空气与样品的纯化过程相同。

3.2 样品的测试

在经过纯化处理后的稀有气体进入质谱计分析室进行静态分析,一般情况下,分析室进样真空度控制在 $6 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa 范围,以保证分析数据的线性。加速电压固定在 +5000V,采用电磁铁扫描、跳峰的方式来获得 ^3He 、 ^4He 和 ^{20}Ne 的离子流强度,先测定 ^3He 和 $\text{HD} + \text{H}_3$,再测定 ^4He ,最后测定 ^{20}Ne 。 ^4He 和 ^{20}Ne 是在同一法拉第杯接收器上接收。 ^3He 用通道电子倍增器接收,放大后再经另一个法拉第杯接收。

在测试过程中,先测定空气中的 ^3He 、 ^4He 和 ^{20}Ne ,然后抽去全部空气样,再进样品,纯化处理后进分析室测定样品的 ^3He 、 ^4He 和 ^{20}Ne ,然后又抽掉全部样品,再进空气纯化后,进分析室测定空气的 ^3He 、 ^4He 和 ^{20}Ne 。所以每个样品 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值的测定都必须进行空气-样品-空气的纯化、测定过程,以减少仪器由于温度等变化而引起的漂移所造成的偏差。然后根据如下公式计算出样品的实际值。

$$^3\text{He}/^4\text{He} = \{ (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{样品测量}} [(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{样前空气测量}} + (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{样后空气测量}}] / 2 \} \times 1.39 \times 10^{-6}$$

$$^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = \{ (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{样品测量}} [(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{样前空气测量}} + (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{样后空气测量}}] / 2 \} \times 0.318。$$

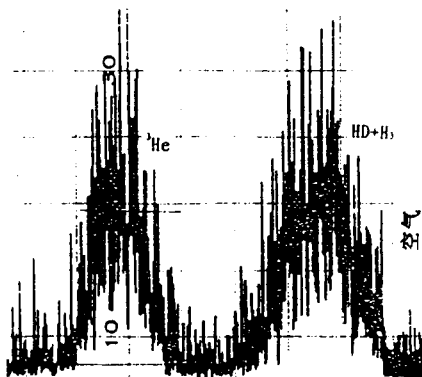


图1 NG-1000型质谱计的 ^3He 与 $\text{HD} + \text{H}_3$ 质谱图

4 结果

4.1 地质应用

利用 NG-1000 型 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 质谱计进行了华北和西藏羊八井地区水样以及其它地区一些天然气样品的测试。西藏羊八井地热区的结果列于表2。利用 NG-2 型稀有气体质谱计进行了华北地区、长白山火山等地区地下水溶解气和溢出气中的 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 、 $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值的测定,长白山测定结果见表3。

从样品的测试结果可见,不同地区气体的稀有气体同位素比值具有明显的差别,特别是 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比值更能说明地质背景的实际情况。从图2可充分地说明西藏羊八井地热区和长白山天池火山区的稀有气体具有明显不同的来源,前者为地壳型的,后者为岩浆源型的特征。

表2 西藏羊八井地热区的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和

$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比值		
样品号	$^3\text{He}/^4\text{He} \times 10^{-7}$	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$
ZK-1	2.9	7.5
-2	5.9	1.5
-3	3.1	22.5
-4	2.1	7.0
-5	2.9	20.6
-6	4.6	3.1
-7	2.9	8.5
-8	7.8	0.8

表3 长白山火山区稀有气体同位素测定结果

泉点	$^3\text{He}/^4\text{He} (\times 10^{-6})^*$	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
B-1	3.32	1.36	348.74
B-2		3.77	295.36
B-3	3.21	0.67	301.44
B-4	5.19	1.10	319.31
B-5	7.70	65.67	347.17

* 上官志冠提供

4.2 地震预报的应用

利用 NG-2 型惰性气体质谱计监测北京塔院断层土壤气中的 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 、 $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值。塔院断层土壤气的监测点位于黄庄-高丽营断裂带上,对地震活动具有较高灵敏性。从 1990 年开始监测至今,这三项指标的变化规律对华北地区的地震活动性具有较好的相关性。在 1990 年~1992 年,华北北部地震相对活跃期间,断层气中这三项指标具有明显的异常起伏变化,而 1992 年下半年开始至 1996 年 11 月,华北地区地震活动性明显低于前期,这三项指标无明显的异常变化,较稳定(图 3)。

根据塔院断层土壤气中的这三项指标和其它一些指标的异常特征,提前 7 天预报了 1990 年 9 月 21 日沙河东 4.0 级地震,获得了非常好的预报效果,同时结合这几年的变化特征,对这几年首都圈地震活动性作出了符合客观实际的预测意见,获得了很好的效果。

5 讨论

西藏羊八井地热区是念青唐古拉山前由于构造断裂所形成的一系列断陷盆地的一部分,处在一个山前狭长的第四纪活动构造带上,有强烈的地热显示和地震活动(1921 年至 1981 年间,在羊八井周围共发生 4 级以上的地震 27 次,其中 6 级以上的 9 次)。地热田是由于降雨等地表水渗入地下,成为冷水补给,它在基底岩石深循环过程中受到热流体的加热(可能上一部分来自岩浆体的成分),比重减轻,热流体上升,造成对流循环^[3]。由于构造作用强烈,岩浆体物质散发作用快,使得一些岩浆体尽早散失。由于地热田区周围出露有花岗岩等,局部地壳的放射成因物质起主导作用,在大气降雨补给的过程中,大气混入,因此形成了地壳物质与大气混合。从羊八井地热气体中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值变化可见,都低于大气背景值的一个量级,最低的 0.25×10^{-6} ,是大气值的 0.12 倍,均具有放射成因氦的特征。由此可见羊八井地热区的氦是来自地壳与大气混合的特征,以放射成因氦的贡献为主,我们计算得到地壳氦的贡献为 70%~98%,大气氦的贡献为 1%~30%。

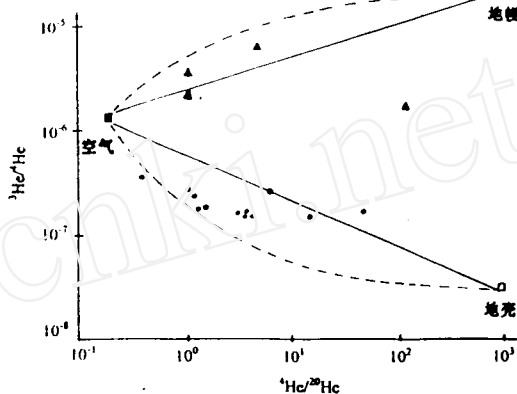


图 2 羊八井和长白山天池稀有气体同位素比值的关系

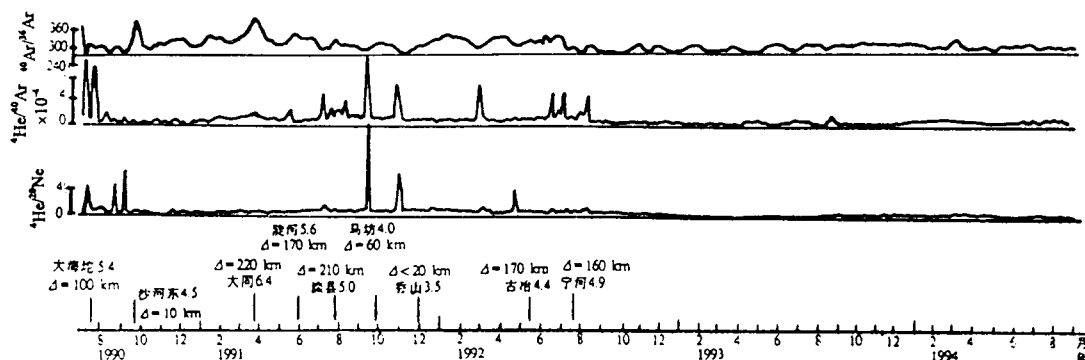


图 3 塔院断层土壤气稀有气体同位素比值变化与地震活动的关系

天池火山湖周围地区存在大规模的幔源气体释放这个事实表明,该区地壳浅部可能存在一定规模的幔源岩浆体,该岩浆体源源不断地发散着大量的幔源气体。这些幔源气体在离开热岩浆源后,大部分进入岩浆驱动的地热水系统,并随之迁移和释放。由于构造作用相对较弱,扩散通道相对不畅,岩浆源气体的丢失也就相对慢些。另外,周围地区产生放射成因的母岩极少,所能形成的放射成因氦也就更少,因此,扩散到地表的气体还是以岩浆源的气体为主。从长白山天池火山区的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 、 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值可见(表3),天池火山区的所有泉点的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值高于大气背景值(1.39×10^{-6}),最高值达 7.70×10^{-6} ,是大气值的5.5倍,这表明天池火山区逸出气体中的He有相当一部分来自地幔。从稀有气体地球研究成果揭示, ^3He 和 ^{20}Ne 是原始成因的产物,壳源物质不产生这两种同位素,可产生 ^4He 和 ^{40}Ar 的同位素,属放射成因产物,在地壳中有年代累积效应。所以壳源气体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 与 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 有负相关性,而幔源气体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 与 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 有正相关性。天池火山区热泉逸出气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 与 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 明显的正相关(图4),表明这些气体未受地壳物质的干扰。

在 $^3\text{He}/^4\text{He} - ^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 关系图上(图2),天池火山区所有泉点均落在代表大气的和地幔的He、Ne同位素组成的两点连接线上(或近旁),而在火山区外围古老火成岩中出露的18道沟温泉远离此线,这充分说明天池火山区逸出气体中稀有气体的幔源和大气二元混合特征,而外围地区的温泉逸出气中地幔He的贡献相对小得多,混入一定量的地壳He。

西藏羊八井地热田气体的稀有气体(图2)均落在代表地壳与大气的He、Ne同位素组成的两点连线上(或近旁),这充分说明羊八井地热区气体中的稀有气体是地壳和大气二元混合特征。从这两种关系图可见,长白山天池的稀有气体是地幔与大气混合型的特征,而羊八井地热气体的稀有气体是地壳与大气混合型的特征。同时也充分地说明这两个地区完全不同的地质构造背景,认为都存在岩深源体,但前者为火山裂隙引起的岩浆源型气体,构造活动相对的弱,浅表裂隙通道相对闭塞,而后者为构造活动强烈,浅表裂隙通道畅通,深源补给较少,放射成因供给为主的放射成因型气体。

塔院断层土壤气监测点位于黄庄-高丽营断裂带上。断层是地球放气的“窗口”,深源气体向地表扩散的最好通道,便于气体扩散。所测三项($^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 、 $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)具有独特的物理化学特征,不受化学作用而引起变化,在目前的观测环境中,稀有气体只是单分子气体,不易形成化合物,水-岩相互作用不产生稀有气体,只受一些物理因素如应力场作用、渗透系数的变化和声发射作用的影响等,因此来源单一,它们只与深部构造应力场作用有关。从图3可见,一般在地震前约2周至1个月左右开始异常,有约1~2周时间的异常过程。

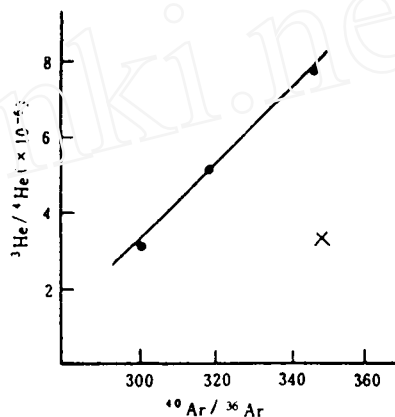


图4 长白山天池火山区地 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 与 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 关系(x冷 CO_2 泉)

从图 3 可见稀有气体受应力场作用具有灵敏性,在华北地震活跃期(1990~1992 年上半年),地壳活动性增强,观测的三项检测值变化幅度大,异常出现的频次多。而 1992 年下半年至今,首都圈及邻区地震活动性明显减弱,这三项检测值无明显的异常变化,都在正常的年变化范围内, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 和 $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 比值几乎是一条直线。从两段明显不同的变化曲线来看,测得的规律性变化与地震活动有非常密切的关系。

6 结束语

稀有气体同位素质谱学在地质学和地震监测研究中具有广泛的应用前景,特别是用于研究孕震机制、物质来源等方面更具有特点。 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 同位素比值是目前国际地学界所共同关注的,而且投入相当的力量进行研究,应用领域相当广泛,已取得大量的研究成果。我国在这两方面也已取得了可喜的成果。

参 考 文 献

- 1 松田久. 质量分析, 1981, 29(3): 161
- 2 孔令昌. 新型离子光学的惰性气体同位素质谱计的研究. 质谱学报, 1993, 14(1): 59
- 3 杨期隆. 西藏羊八井地热田地质勘探初步成果. 全国地热社会主义论文选集, 北京: 科学出版社, 1981. 42

Rare Gas Isotope Mass Spectrometric Method for Geology Research and Earthquake Monitor

Kong Lingchang, Wang Zhimin

(Institute of Geology, State Seismological Bureau, Beijing 100029, China)

Received 1997-09-18

Abstract

The measuring method of rare gas isotope ratios using the mass spectrometers developed by author for geology research and earthquake monitor is reported in the paper. We have measured $^3\text{He}/^4\text{He}$ and $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ in Tibet Yangbajing Subterranean field and Changbaishan volcano field. The source of escaped rare gas in the two fields is researched. In addition, the continuous monitor of $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ and $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios in Taryun soil gas is carried out in order to study earthquake forecast. Some earthquake examples are obtained.

Key Words: mass spectrometric method, geology, earthquake, application