

# 固体样品中 He Ar同位素的质谱测定

孙明良 叶先仁

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室,兰州 730000)

**提 要** 在现有设备的基础上,经多年实验,以空气 He Ar同位素作标准样,采用同位素峰高比分析方法,在国内首次建立了一次进样完成固体样品中 He Ar同位素的测量技术。文中就该项技术的要点,包括样品的前期处理、空气标准样的使用、仪器空白与灵敏度的测定、固体样品进样量的估算方法、测量条件等予以说明与分析。对应用该项技术获取的固体样品中 He Ar同位素首批数据及其偏差,文中也进行了讨论。该项技术方法的建立,将为与惰性气体同位素相关的研究领域提供新的实验技术支撑,推动相关领域基础研究的开展和水平的提高。

**关键词** 固体样品 He Ar同位素 质谱测量

**分类号** P575.9/P597

**第一作者简介** 孙明良 男 53岁 研究员 气体地球化学

## 前 言

He Ar两种气体具有化学惰性,在其参与的各地质过程中,它们的化学组成和同位素组成的变化几乎不受复杂的化学反应过程的影响,而主要取决于诸如溶解、吸附、扩散和核反应等物理过程。如果将地球各圈层划分为四个端元:大气圈、地壳、上地幔和下地幔,则它们的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值分别为<sup>[1]</sup>:  $1.40 \times 10^{-6}$ 、 $4 \times 10^{-8}$ 、 $1.16 \times 10^{-5}$ 和 $4 \times 10^{-5}$ ,变化范围达3个数量级; $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值为<sup>[2]</sup>: 295.5、2 000~140 000、13 000~28 000和360~425(越来越多的证据表明下地幔的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值可能大于3 500<sup>[3]</sup>),变化范围达3个数量级。基于上述原因,He Ar及其同位素作为地质过程和物质来源的示踪剂倍受重视,He Ar同位素地球化学被广泛地应用于地学研究的各个领域,比如:火山熔岩<sup>[4]</sup>、地热流体<sup>[5]</sup>、断裂带<sup>[6]</sup>、油气成因<sup>[7]</sup>、流体运移<sup>[8]</sup>、地幔演化<sup>[9]</sup>、壳幔间相互作用<sup>[10]</sup>、矿物成因<sup>[11]</sup>、大气圈演化<sup>[12]</sup>、海水循环<sup>[13]</sup>等等。

自1977年以来,固体样品中惰性气体同位素分析实验室相继在美国、英国、日本、德国、原苏联(俄罗斯)、法国、澳大利亚等国建成。我国也于1987年引进了VG-5 400惰性气体质谱计,但主要用于天然气及水中He同位素分析。由于条件限制,固体样品中惰性气体同位素分析技术研究起步较晚,进展

缓慢。本文作者经过多年努力,初步建立了固体样品中He Ar含量及其同位素的一次性测量技术,并运用该技术完成了一批矿物中He Ar同位素的测量。本文就该项技术的要点进行阐述和讨论。

## 1 样品处理

对单矿物进行测试,先将岩样粗碎、粗选后,再细碎,用大于60目的筛子细选,然后手工挑选单矿物。挑选的单矿物放入无水乙醇中用超声波清洗10 min左右。如果浸泡清洗,则应注意适当搅动,并延长清洗时间。清洗之后,在120℃烘干,冷却至室温,称量后用铝箔包装。称量时要根据不同的岩石类型称取满足仪器测定的量,但最大称量不超过5g。

如果是对全岩进行分析,则不需细选清洗,只需将矿物粗碎之后,选取不大于8 mm的团块样包装即可。

将包装好的样品编号,分别送入由派热克斯玻璃(一种耐热的硼硅酸玻璃)制成的形状似圣诞树的样品架中。最后将样品架安装在电子轰击炉上,并与净化管线连接,抽真空待用。

## 2 空气标准样及其测量

空气中惰性气体含量及其同位素丰度较稳定,又易获得,且全球具有均衡一致的值,因而国际上各实验室均用空气作为惰性气体同位素分析的标准物。

质。

## 2.1 空气的采集与标准样分装

将 5 L 不锈钢野外采气罐抽真空至 0.1 Pa 以下以备用真空吸气采样。选择秋季晴朗天气,采集兰州皋兰山顶的新鲜空气,用作标准样。

将野外采气罐与实验室分析系统的标准样品罐连接(图 1)。C点与气体净化管线连接。分装标准样之前,利用净化系统的真空机组将 AB 部分抽至  $P \leq 10^{-5}$  Pa; 用与 P 点连接的机械泵将  $V_1$  与  $V_6$  之间的管线和压力计内腔抽至约 0.1 Pa。待达到所需真空度后,关闭阀门  $V_3$ 、 $V_3$ 、 $V_7$ , 开启阀门  $V_1$ , 然后缓慢开启阀门  $V_6$ , 同时注意观察压力计的读数。当读数达到预定值时,即关  $V_6$ 。平衡数分钟待压力计的读数稳定后即关闭  $V_1$ 。至此,标准样分装完成,可以移走  $V_1$  右侧的采气罐等设备。

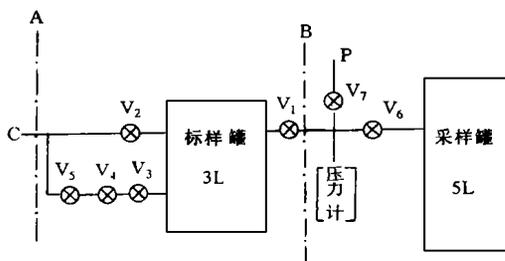


图 1 空气标准样的分装

Fig. 1 Portioning of the air as a standard sample

## 2.2 分取空气样量的计算

由高精度压力计读取的 3 L 标样罐内的空气压强为  $P_0 = 3650$  Pa, 其总量  $Q_0 = 99.0 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

使用时,打开  $V_3$ , 利用  $V_4$  与  $V_5$  之间的定量管(容积  $V_p = 1.5 \text{ cm}^3$ )从标样罐中分取空气标准样。第  $n$  次分取的标样量  $Q_n = 4.95 \times 10^{-2} K^n \text{ cm}^3 \text{ STP}$  这里

$$K = \frac{V_0}{V_0 + V_p} = 0.9995;$$

第  $n$  次分取的标样中各惰性气体同位素的含量为:  
 $^4\text{He}$   $2.59 \times 10^{-7} K^n \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ,  $^{20}\text{Ne}$   $8.14 \times 10^{-7} K^n \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ,  $^{40}\text{Ar}$   $4.60 \times 10^{-4} K^n \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ,  $^{84}\text{Kr}$   $3.22 \times 10^{-8} K^n \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ,  $^{132}\text{Xe}$   $1.16 \times 10^{-9} K^n \text{ cm}^3 \text{ STP}$

## 2.3 标准样品的纯化与惰性气体的分离

第  $n$  次分出的空气标准样首先进入纯化系统(图 2)的海绵钛炉,  $800^\circ\text{C}$  保温 10 min, 再经钛升华

炉和锆-铝泵纯化 15 min, 同时用液氮温度下的活性碳冷阱吸 ( $\text{Ar} + \text{Kr} + \text{Xe}$ ), 剩余组分 ( $\text{He} + \text{Ne}$ ) 放进质谱计内。当 He 同位素测量完并被抽掉后, 再加热活性碳阱至室温释放出 ( $\text{Ar} + \text{Kr} + \text{Xe}$ ) 进入质谱计测量 Ar 同位素。

在实际测量中, 因质谱计内进样量有限制, 要求进样后压强  $< 10^{-4}$  Pa, 所以只允许释放 Ar 的极少部分送入质谱计内。具体操作是采取管线分样约留 Ar 总量的万分之几进入质谱计内, 此时  $^{40}\text{Ar}$  的电压信号约数伏特。

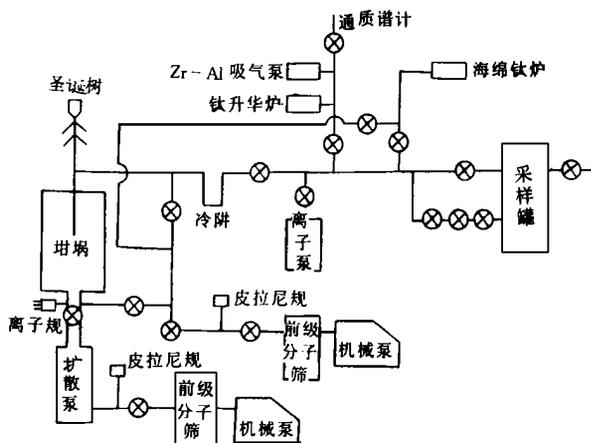


图 2 惰性气体纯化与分离系统图

Fig. 2 Extracting, purifying and separating systems of noble gases in solid samples

## 2.4 灵敏度的测定

由 VG-5 400 质谱计测得的  $^4\text{He}$   $^{20}\text{Ne}$   $^{40}\text{Ar}$  的信号电压值, 可以计算出它们的灵敏度(表 1)。

分析表 1 中的结果, 有下面几点认识: (1) 当 VG-5 400 MS 调定在  $^4\text{He}$  灵敏度最佳工作状态时,  $^{36}\text{Ar}$  的灵敏度最高, 而  $^{20}\text{Ne}$  的最低, 二者相差近 10 倍。(2) 由  $\sigma_n$  的偏差知,  $^4\text{He}$   $^{20}\text{Ne}$   $^{36}\text{Ar}$  灵敏度的百分标准偏差分别为  $\pm 3.9\%$ 、 $\pm 2.2\%$ 、 $\pm 12\%$ 。可见, 灵敏度高的, 其百分标准偏差亦大, 而低的则小。实验结果表明, 偏差的大小主要受质谱计内样量的多少制约: 样量多, 偏差小; 样量少, 偏差大。(3) 换一种单位表示  $^4\text{He}$   $^{20}\text{Ne}$   $^{36}\text{Ar}$  的灵敏度则分别为  $1.37 \times 10^{-6} \text{ A/Pa}$   $8.87 \times 10^{-7} \text{ A/Pa}$   $7.0 \times 10^{-6} \text{ A/Pa}$ 。这些实测值同 1986 年厂家的出厂指标<sup>[14]</sup>相比, 10 年后仅降低 5%, 说明 VG-5 400 MS 的稳定性很好。

### 3 固体样品中 He Ar同位素测量

#### 3.1 样品类型与样品量

固体样品的成因类型不同,其 He Ne Ar的含量及同位素组成差异很大,因而进样量范围可从几厘米到 5 g 具体称量多少合适,通常要综合考虑以下几个因素:(1)仪器对某种特定惰性气体同位素的

灵敏度和仪器全系统的空白值(2)电子轰击炉熔样钼坩埚的加热熔样区的容积仅  $2\text{ cm}^3$ ,因而进样量要受到限制,最大样量应少于 5 g (3)在实际测量中,为保证测量结果的精确性,一般要求样品必须比空白值高 3倍以上。然后,根据现有资料,初步估算待测样品的称量

表 1 空气标样中  $^4\text{He}$   $^{20}\text{Ne}$   $^{36}\text{Ar}$ 的灵敏度

Table 1 Sensitivities of  $^4\text{He}$   $^{20}\text{Ne}$   $^{36}\text{Ar}$  of the air standard sample

n	实验日期	$V_4$	$S_4(10^{-10})$	$V_{20}$	$S_{20}(10^{-9})$	$V_{36}$	$S_{36}(10^{-10})$
43	96.10.31	158.0	8.338	300.6	1.377	10.79	1.551
44	96.11.1	148.4	8.873	287.8	1.436	10.12	1.653
45	96.11.5	147.6	8.916	306.0	1.350	9.23	1.811
46	96.11.8	140.6	9.356	288.5	1.431	8.08	2.068
47	96.11.25	141.3	9.304	288.9	1.429	8.46	1.974
48	96.11.28	142.4	9.228	298.1	1.384	11.22	1.488
$\bar{x} \pm \sigma_n$		146.4 ± 6.0	9.00 ± 0.35	295.0 ± 7.0	1.40 ± 0.032	9.6 ± 1.2	1.76 ± 0.21

注: a.  $V_4$   $V_{20}$   $V_{36}$ 分别表示  $^4\text{He}$   $^{20}\text{Ne}$   $^{36}\text{Ar}$ 的电压信号,单位为 mV,均用法拉第杯测量,其高阻  $R=10^{10}\Omega$ 。

b.  $S_4$   $S_{20}$   $S_{36}$ 分别表示  $^4\text{He}$   $^{20}\text{Ne}$   $^{36}\text{Ar}$ 的灵敏度,单位为  $\text{cm}^3\text{STP/mV}$ 。

c. n表示第 n次分取标样。

表 2 固体样品进样量的估算

Table 2 Mounts of the rocks melted in the crucible

同位素	火成岩中的含量 ( $\text{cm}^3\text{STP/g}$ )	实测灵敏度 ( $10^{-10}\text{cm}^3$ STP/mV)	信号值 (mV)	空白值 (mV)	最低进样量 (g)
$^4\text{He}$	$10^{-5} \sim 10^{-10}$	9.00	$1. \times 10^4 \sim 0.11$	1.54	$4 \times 10^{-4} \sim 42$
$^{20}\text{Ne}$	$8 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-11}$	14.0	$57 \sim 0.03$	3.34	0.02~ 351
$^{36}\text{Ar}$	$5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-11}$	1.76	$284 \sim 0.28$	0.23	0.003~ 3

最低进样量的估算,往往决定测量的成败。下面结合 VG-5 400 MS现在实测的灵敏度和空白值,参考有关资料<sup>[15]</sup>对不同类型的样品估算的进样量列于表 2中。

表 2中的火成岩包括海底火山岩、地表火山岩、花岗岩、辉长岩、超基性捕虏体和金刚石。一般地,海底火成岩和超基性捕虏体中的  $^4\text{He}$   $^{20}\text{Ne}$   $^{36}\text{Ar}$ 含量相对较高,而其它样品中相对较少。

表 2的结果表明,只要火成岩样品量在 3~ 5 g 之间, $^{36}\text{Ar}$ 含量及其同位素都能测出来。三者之中最困难的是  $^{20}\text{Ne}$ ,其最低进样量范围为 0.02~ 351 g,在允许样量 0.02~ 5 g的范围内,多数样品中  $^{20}\text{Ne}$ 含量难以检测出来。如果样品中的 Ne同位素组成

类似于空气,即  $^{21}\text{Ne}/^{20}\text{Ne} = 2.96 \times 10^{-3}$ 、 $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne} = 0.102$ ,则  $^{21}\text{Ne}$ 和  $^{22}\text{Ne}$ 的信号就更难检测到。又考虑到 VG-5 400 MS目前尚缺少 He/Ne分离装置,所以我们建立的该项技术方法中目前暂不包括 Ne及其同位素组成的测量,而只能测定 He和 Ar

实际上,即便是样品类型相同,但其产地、深度、变质程度等稍有差异,都可能使估算的进样量失准。此时,通常需采用首次进样试验以获取参考数据,二次正式进样测量的方法,这样才能获取较准确的测量结果。在本文的方法实验中,由于样品的 He含量普遍较低,故对每个样品都是称取 500 mg进行熔样的。

为保证实验的成功并获得准确的测量数据,实

验者总希望进样量在数毫克到 5 000 mg 的允许范围内尽可能多进些。但实验消耗情况表明, 在一定的熔样温度和保温时间条件下, 坩埚内的样品量越多,

坩埚的寿命就越短, 有时在仅做完一个样品后, 钼钽内外双层坩埚就烧穿或粘结在一起而报废

表 3 VG-5 400 MS 的实测空白值

Table 3 Measured blank levels in the mass spectrometer, including the systems of extraction and purification

	空白信号范围 (8次)(mV)	空白信号平均值 <sup>b</sup> (mV)	仪器灵敏度 <sup>b</sup> ( $10^{-9}\text{cm}^3$ STP/mV)	系统空白平均值 <sup>a</sup> ( $\text{cm}^3\text{STP}$ )	日本 VG-5400MS 的 空白平均值 ( $\text{cm}^3\text{STP}$ ) <sup>c</sup>
$^4\text{He}$	1.40~ 1.60	1.54± 0.11	0.900± 0.035	$1.386 \times 10^{-9}$	$2.33 \times 10^{-9}$
$^{36}\text{Ar}$	0.13~ 0.35	0.232± 0.090	0.176± 0.021	$4.08 \times 10^{-11}$	$2.88 \times 10^{-11}$

注: a. 空白实验条件: 轰击炉升温到 1600°C, 保温 30 min

b. 空白和灵敏度均是用法拉第杯测定的结果, 其高阻  $R=10^{10}\Omega$

c. 数据来源于 1996年 1月作者访日时, 大阪大学理学部宇宙地球科学科松田准一教授提供的数据。

### 3.2 熔样

装有样品的样品架在约 103°C 烘烤数周后, 用磁块将样品推入电子轰击炉的钼坩埚中。手动控制缓慢升温, 约 30 min 内升至 1600°C, 保温 30 min, 由样品架顶部观察到样品完全熔化, 则可认为气体完全释放。将轰击炉降至室温。

### 3.3 纯化与分离

其操作条件和与前文叙述的空气标准样的纯化与分离相同。

### 3.4 空白值的测量

在熔样之前, 首先要测量全系统的空白值, 即完全按固体样品分析程序操作测量  $^4\text{He}$   $^{40}\text{Ar}$  的电压信号值。测量结果见表 3。

#### 3.4.1 He 同位素的测量

测量方法与空气 He 同位素方法相近<sup>[16]</sup>。所不同的是在气量很少时, 实际测量中采用增加  $^3\text{He}$  测点次数的方法以消减数据的较大波动, 减少测量结果的误差。

#### 3.4.2 Ar 同位素的测量

将已测定过的 He 抽掉, 同时升温活性碳阱释放 Ar。待 Ar 进入质谱计后, 使用单接收器检测离子流。

当样品的 He Ar 各同位素信号值比空白值高出不多时, 均应扣除本底。

## 4 数据处理与结果

### 4.1 数据处理

由计算机将其自动采集的数据进行线性回归处理, 求出进样时刻的各同位素测量值及比值和误差。

(图 3 图 4)。经扣除空白本底后, 再由空气标准样的相应同位素测量值和真值。样品的测量值, 用峰高比法求出样品的真值<sup>[17]</sup>。

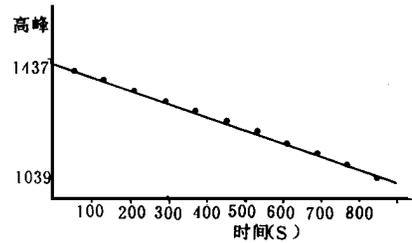


图 4  $^{36}\text{Ar}$  峰高的线性回归图

Fig. 4 Linear regression on the  $^{36}\text{Ar}$  values

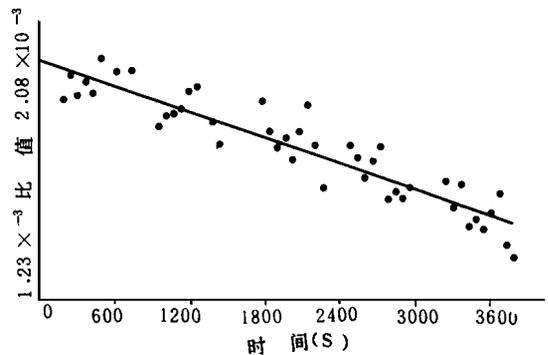


图 3  $^3\text{He}/^4\text{He}$  值的线性回归图

Fig. 3 Linear regression with the ratios of  $^3\text{He}/^4\text{He}$

### 4.2 测量结果与讨论

表 4 5 中样品用量都是 500 mg, 熔样温度是 1600°C,  $^4\text{He}$   $^{36}\text{Ar}$   $^{38}\text{Ar}$  和  $^{40}\text{Ar}$  的峰高由法拉第杯

测量,  $^3\text{He}$ 用德利-光电倍增器测量,偏差为  $b_u$  不到

表 4 中被测样品的  $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值均在  $10^{-7}$ 数量级内,相差仅数倍,说明它们的  $^4\text{He}$ 是以放射性成因为主。但不同样品的  $^4\text{He}$ 浓度范围宽达 2~3 个量级,这种大的差异可能与每个样品的微观结构和形成的环境条件相关。一般地,不同来源的样品,其  $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值变化范围相当宽<sup>[15]</sup>,为  $10^{-5}\sim 10^{-8}$ 。这一事实势必导致一种测量困境:当某样品  $^4\text{He}$ 浓度偏低,而其  $^3\text{He}/^4\text{He}$ 接近  $10^{-8}$ 时,  $^3\text{He}$ 信号将检测

表 5 中  $\text{Ar}$ 的数据显示,该批样品的  $^{36}\text{Ar}$ 浓度在同一量级内,说明样品受空气污染的程度相近。其  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值普遍较空气的高,而  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值都接近空气值。从测量的角度看,当样品的  $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar} > 10^5$ 时,用单接收器检测  $^{40}\text{Ar}$ 和  $^{38}\text{Ar}$ 的信号就很难确保结果的准确性,因为在高阻不变的情况下,离子流检测器的量程在宽达 5 个量级以上时,很难确保其灵敏度的线性良好。

表 4 固体样品中 He 同位素测量结果

Table 4 Measured He contents and isotopic compositions in the rocks

样品序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	空气
$^4\text{He}$ 浓度 $10^{-7}\text{cm}^3\text{STP/g}$	99.1 $\pm 5.9$	4.89 $\pm 0.29$	0.84 $\pm 0.06$	9.42 $\pm 0.56$	58.6 $\pm 3.5$	4.89 $\pm 0.29$	7.70 $\pm 0.39$	2.75 $\pm 0.16$	0.262 $\pm 0.016$	0.262 $\pm 0.014$	$5.2 \times 10^{-6}$ $\pm 0.05$
$^3\text{He}/^4\text{He}$ ( $10^{-7}$ )	1.78 $\pm 0.07$	1.91 $\pm 0.19$	4.63 $\pm 0.49$	1.19 $\pm 0.12$	1.64 $\pm 0.06$	3.89 $\pm 0.20$	3.12 $\pm 0.19$	3.86 $\pm 0.29$	9.1 $\pm 1.6$	7.5 $\pm 0.69$	14.0 $\pm 0.3$

\* 指体积浓度

表 5 固体样品中 Ar 同位素测量结果

Table 5 Measured Ar contents and isotopic compositions in the rocks

样品序号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	空气
$^{36}\text{Ar}$ 浓度 $10^{-10}\text{cm}^3\text{STP/g}$	6.59 $\pm 0.03$	4.21 $\pm 0.34$	2.18 $\pm 0.17$	1.60 $\pm 0.04$	23.5 $\pm 1.9$	34.1 $\pm 2.7$	12.3 $\pm 0.7$	8.43 $\pm 0.04$	6.72 $\pm 0.05$	5.60 $\pm 0.02$	$3.16 \times 10^{-5}$
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	1726 $\pm 22$	1929 $\pm 20$	1273 $\pm 46$	299.1 $\pm 1.8$	307 $\pm 2$	2472 $\pm 99$	3634 $\pm 18$	4120 $\pm 21$	4416 $\pm 26$	1209 $\pm 6$	295.5 $\pm 0.5$
$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	0.199 $\pm 0.008$	0.194 $\pm 0.009$	0.156 $\pm 0.033$	0.191 $\pm 0.005$	0.188 $\pm 0.004$	0.200 $\pm 0.014$	0.184 $\pm 0.002$	0.180 $\pm 0.002$	0.186 $\pm 0.002$	0.199 $\pm 0.003$	0.1880 $\pm 0.0003$

\* 指体积浓度

## 结 语

现在,固体样品中 He Ar 同位素分析技术虽已建立并投产,但由于缺少 He 与 Ne Ar 与 (Kr+ Xe) 的分离设备,暂无法进行 Ne Kr Xe 的试验研究。所以,与国外惰性气体同位素实验技术相比,我们还应当进一步完善以实现 He Ne Ar Kr Xe 的一次性全分析。尽管如此,该项技术的突破毕竟填补了我国固体样品中 He 同位素质谱测定的空白,希望该项技术能推动相关领域基础研究工作的开展和水平的

## 提高

致 谢: 在该项实验技术建立的过程中,涂光炽和欧阳自远院士给予了热情关心,徐永昌和王先彬研究员给予了帮助和指导,刘若新和杜建国研究员都提供了测试样品。在此一并表示衷心地感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Allegre C. J., Staudacher Th and Sarla Ph. Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the earth's mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 1986/1987, 81: 127~150.

- [2] Li B and Manuel O K. A noble gas technique for the identification of mantle and crustal materials and its application to the Kuroko deposits. *Geochem J*, 1994, 28: 47~ 69.
- [3] 叶先仁, 孙明良. 地球岩石中稀有气体研究进展. *地球科学进展*, 1997, 12(2): 118~ 126.
- [4] Hilton D R, Hammerschmidt K and Teufel S *et al.* Helium isotope characteristics of Andean geothermal fluids and lavas. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 120: 265~ 282.
- [5] Pyle D M. Graphical analysis of rare gas mixing systematics in geothermal systems. *Geochem J*, 1993, 27: 125~ 129.
- [6] Polyak B G, Prasolov E M and Tolstikhin I N *et al.* Helium isotopes in fluids of the Baykal Rift Zone. *Int Geol Rev*, 1993, 35(2): 186~ 202.
- [7] Wakita H, Sano Y and Urabe A *et al.* Origin of methane-rich natural gas in Japan: formation of gas fields due to large-scale submarine volcanism. *Appl Geochem*, 1990, 5(3): 263~ 278.
- [8] Weise S M, Drescher J and Schafer K *et al.* Gas composition and noble gas isotope-derived model ages. *Scientific Drilling*, 1995, (5): 111~ 118.
- [9] Hanan B B and Graham D W. Lead and helium isotope evidence from oceanic basalts for a common deep source of mantle plumes. *Science*, 1996, 272: 991~ 995.
- [10] Hilton D R, Hammerschmidt K and Loock G *et al.* Helium and argon isotope systematics of the central Lau Basin and Valu Fa Ridge: Evidence of crust/mantle interactions in a back-arc basin. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 2819~ 2841.
- [11] Staudacher Th and Allegre C J. The origin of josephinites: a new noble gas study. *Earth Planet Sci Lett*, 1990, 98: 380~ 389.
- [12] Ozima M and Zahnle K. Mantle degassing and atmospheric evolution: Noble gas view. *Geochem J*, 1993, 27: 185~ 200.
- [13] Lupton J E. A far-field hydrothermal plume from Loihi seamount. *Science*, 1996, 272: 976~ 979.
- [14] 孙明良. 稀有气体同位素测量与 VG-5 400 质谱计的特点. 中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究室研究年报 (1986), 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1986, p. 246~ 250.
- [15] 王先彬. 稀有气体同位素地球化学和宇宙化学. 北京: 科学出版社, 1989.
- [16] 孙明良, 徐永昌, 王先彬. 天然气中氦同位素的质谱分析. *分析测试通报*, 1991, 10(5): 50~ 55.
- [17] 孙明良, 孔庆云. 微量气体中氦同位素的质谱峰高比测定法. *兰州大学学报 (自然科学版)*, 1989, 25(4): 124~ 128.

## Measurement on He and Ar Isotopic Compositions in Solid Samples by Mass Spectrometry

*Sun Mingliang and Ye Xianren*

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

### Abstract

An analytical technique for the simultaneous determination of He and Ar contents and isotopic compositions in rocks by static mass spectrometer has been developed. The gases in rocks are extracted by melting at 1 600°C. The purification of noble gases can be made out by a titanium sponge getter at 600°C, two Zr-Al getters, and a Ti subliming getter. Heavier noble gases, such as argon, krypton and xenon are absorbed in a charcoal trap held at liquid nitrogen temperature. The purified helium and neon fractions are admitted to the mass spectrometer for helium measurement. After that, pumping out the He and Ne, the charcoal trap is heated, and then the released (Ar+ Kr+ Xe) fraction is admitted to the mass spectrometer for argon measurement. The air with constant isotopic compositions of noble gases is considered as a standard sample. The average sensitivities of  $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$  and  $^{36}\text{Ar}$  are  $(9.00 \pm 0.35) \times 10^{-10}$ ,  $(1.40 \pm 0.032) \times 10^{-9}$  and  $(1.76 \pm 0.21) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ STP/mV}$ , respectively. The blank levels of the system for  $^4\text{He}$  and  $^{36}\text{Ar}$  are  $1.386 \times 10^{-9}$  and  $4.08 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ STP}$ , respectively. Measured He and Ar contents and isotopic compositions in eclogites are given in this paper. It is the first report on He and Ar isotopic compositions in rocks in China.

**Key Words** rock sample He Ar isotopes measurement of mass spectrometer