

高梓涵, 李立武, 王玉慧, 等. 双真空炉管的研制及其在岩石加热脱气气体组分测试中的应用[J]. 岩矿测试, 2019, 38(5): 469 - 478.

GAO Zi-han, LI Li-wu, WANG Yu-hui, et al. Development of a Double Vacuum Furnace Tube and Its Application in Gas Composition Determination during Rock Heating Degassing[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(5): 469 - 478.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201812190138】

双真空炉管的研制及其在岩石加热脱气气体组分测试中的应用

高梓涵^{1,2,3}, 李立武^{1,2*}, 王玉慧^{1,2,3}, 曹春辉^{1,2}, 贺坚^{1,2}

(1. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃 兰州 730000;

2. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 分析岩石矿物中的气体化学组成, 可为岩石圈地幔的不同地球化学过程、地球内部氧化还原环境以及水在深部地球中的循环等研究提供重要的信息与约束条件。对岩矿样品加热使气体脱出是一种常用的实验手段, 使用单石英玻璃管作为样品管, 石英玻璃结构中不规则的空隙使得气体在高温下易发生扩散与渗透; 由钼、钽坩埚组成的双真空炉管一般用于稀有气体同位素组成分析, 较少用于气体化学组成分析, 且该装置结构复杂, 不易组装拆解, 也易被损坏。针对以上问题, 本文研制了石英玻璃与金属零件组成的双真空盛样炉管, 该炉管具有体积小、易于组装、拆解和移动等特点。在相同的实验条件下与单石英玻璃管进行对照实验。根据实验结果, 尤其是 H₂ 浓度的测量结果表明: 不论哪种类型的样品在 500℃ 和 950℃ 加热脱气时, 应用本文研制的双真空盛样炉管, 测量的 H₂ 浓度均高于同等实验条件下应用单石英玻璃管测量的 H₂ 浓度, 该双真空炉管的气密性优于单石英玻璃管, 有利于获得样品中更加真实的气体化学组成。

关键词: 双真空炉管; 单石英玻璃管; 气相色谱法; 岩石脱气

要点:

(1) 研制了一种石英玻璃与金属零件组成的体积较小结构简单的双真空炉管。

(2) 建立了使用研制的双真空炉管进行岩矿样品加热脱气实验的实验方法。

(3) 平行对照实验的结果表明研制的双真空炉管在高温下的气密性要优于单石英玻璃管。

中图分类号: O628.11

文献标识码: A

保存在幔源岩中的地幔流体挥发份的特征和性质与能源、矿产资源以及地球的演化过程密切相关, 关于流体挥发份的研究是地球科学最为活跃的领域之一^[1]。有关流体包裹体中挥发份(如 CO₂ 与 H₂O)含量的信息对火山过程和地球系统中各种元素的全球循环提供了重要的依据以及限制条件^[2], 熔体包裹体保存的熔体样品, 为确定岩浆的挥发物含量和脱气行为提供了有价值的工具^[3]。汤庆艳等^[4]的研究表明, 喷出岩、含硫化物矿床岩体中较

高含量的 H₂ 说明岩浆起源于相对还原的流体介质中, 且流体介质含有较多的 H₂O 与 H₂, 在喷发的过程中, 岩浆不断散失, 壳源物质混入, 慢慢过渡到氧化性的流体环境中。

大多数固体物质在其形成的过程当中, 都会从流体相中捕获微量的挥发性物质, 可能的存在形式有: 吸附于表面; 化学束缚在固体内部; 溶解在固体内; 存在于不同类型的气液包裹体中。针对固体样品中所含气体成分的测试与分析, 常用的实验方法

收稿日期: 2018 - 12 - 19; 修回日期: 2019 - 05 - 14; 接受日期: 2019 - 07 - 16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41473062)

作者简介: 高梓涵, 硕士研究生, 地质工程专业。E-mail: 2810652521@qq.com。

通信作者: 李立武, 博士, 研究员, 主要从事气体地球化学实验与研究。E-mail: llwu@lzb.ac.cn。

可被归纳为两大类:无损检测法与破坏式检测法。

无损检测法包括显微冷/热台、原子吸收光谱、扫描电镜与能谱联用、红外光谱、激光拉曼光谱等^[5-10],虽然这种检测方法对样品是无损的,但是仍然有各种各样的缺陷^[11],如激光拉曼光谱所分析的包裹体需在一定尺寸内,并且是在透明矿物中,不能分析荧光矿物。而且岩矿样品的不均一性无法通过单个包裹体的分析得出一个平均的流体挥发份结果^[12]。

破坏式检测法属于对岩矿样品内所含流体挥发份的群体性检测方法。经过破坏式检测法分析后的样品,已经与分析前不同。将岩矿样品脱出的气体导入气相色谱仪^[13]或质谱仪^[14-16]中仍然是行之有效的测试手段。破坏式检测法主要有两种:①热解法^[17-20](又称热爆裂法);②机械破碎法^[16,21]。热解法,是将岩矿样品置于耐高温的炉管中,对其进行加热,使包裹体内的气液形成较大的压力,进而从包裹体中被释放出来。在高温热解的过程中,释放出的气体彼此间会发生一定的反应,而张铭杰等^[22]认为,反应后的气体是原地幔流体平衡态的恢复,对恢复后的气体进行检测是平衡态的真实组分。上述实验方法中任何一种方法的进步,以及多种方法的组合使用,均有助于对相关科学问题的理解。

盛样管多使用石英玻璃管^[4,14,23-25]。石英玻璃管有诸多的优点:石英玻璃具有极低的热膨胀系数,高的耐温性,极好的化学稳定性,与包裹体内常见的 N_2 、 H_2 、 CO 、 O_2 、 CO_2 以及烃类气体不发生反应。但是石英玻璃管仍然有不可忽视的缺陷,其结构中有很多不规则的空隙,使很多气体可能进行扩散和渗透。虽然石英玻璃可以用在高温高真空装备中,但是如果在热解法脱气的实验中,将其直接用作盛装样品的炉管,岩矿样品脱出的气体与周围的空气仅仅隔着一层石英玻璃管壁,那么两者之间就有可能发生气体交换,而脱出的气体成分又与大气组分有着明显的不同,任何微小的气体交换都有可能误导研究人员对实验数据的分析。针对这种可能存在的情况,应采用其他方法来盛装样品,并设计对照试验来确定气密性的优劣。

在检测岩矿样品稀有气体同位素的实验中,热解法常用到的一种装样加热装置是钼、钽坩埚组成的双真空炉^[16,18-20],这个装置是使用钼材质坩埚作为内胆盛装样品,钽坩埚作为外胆,套在钼坩埚外部,在线抽真空加热。钼的气密性很好,在常温下化学性质稳定,但在高温下会被迅速地氧化,所以需要

处在真空的环境下被加热。此装置体积较为庞大,不易于移动、组装和拆解,且容易损坏^[19]。

针对单石英玻璃管可能存在的气密性问题以及钼、钽坩埚组成的双真空炉存在的缺点,本文研制了一种石英玻璃与金属材质零件组成的双真空炉管,采用此炉管进行了岩石矿物样品的加热脱气检测气体组分的实验,确定了新研制的双真空炉管的气密性优于单石英玻璃管,且体积较小、易于移动、组装和拆解。

1 双真空炉管的设计

本课题组研制的一种双真空炉管已申请专利(专利号201820953683.6)。仪器设备以及其管线系统的描述,可参考李立武等^[11]以及专利(专利号为ZL201410746067.X)。研制的双真空炉管的主要部件包括:带有不锈钢穿管的KF穿管法兰、带有不锈钢旁穿管的规管接头、世伟洛克公司的U-Torr联接器、作为外管的石英玻璃管(较大)以及盛装样品的石英玻璃管(较小)。

使用时,将带有KF法兰盘的不锈钢管的一端与已有管线系统的进样口相连接,不锈钢穿管的另一端通过U-Torr联接器与样品管相连接,使用已有管线系统的真空设备对样品管内部抽真空。在样品管外部,使用石英玻璃外管以及相应的规管接头和KF法兰作为外管,连接真空泵,确保样品管在真空环境下工作,由此构成双真空。加热装置为一个中空圆柱形电炉,使用时将炉管置于其内加热。

与前人所研制使用的钼、钽坩埚组成的双真空炉管^[16,18-20]相比,本文所研制的双真空炉管采用了金属与非金属组合的设计思路,且作为外管所使用的石英玻璃管较钽坩埚价格低廉;而盛样管更换时较为便捷,只要盛样管的外径符合U-Torr联接器的标准,定制的石英玻璃材质的盛样管与金属材质的盛样管均可以方便地进行更换。

2 实验部分

2.1 实验样品

根据文献[1,4,26]所述,本次实验选取了一些火成岩样品进行实验,而汤庆艳等^[26]对目标地质体进行研究时,指出了喷出岩、侵入岩以及矿床样品流体挥发份的变化。所以本次实验也选择了1个安山岩(喷出岩)样品(来自拉萨南缘地块叶巴组):HXZ-2。3个侵入岩样品,包括2个二长岩样品(来自马鞍山市的南山铁矿坑附近):MAS-KC-2,

其中斜长石含量为 50%,钾长石含量为 37%;MAS-ZC-1,其中斜长石含量为 45%,钾长石含量为 30%和 1 个闪长岩含量样品(来自小岭地区):FDX-NT-1,其中斜长石含量为 65%,钾长石含量为 10%,角闪石含量为 25%。1 个矿床样品(来自赣南茅坪钨矿):黑钨矿,以及 1 个花岗岩样品(来自湖南省东部,属于印支期花岗岩):FRS。

岩石的鉴定数据由廊坊市地科勘探技术服务有限责任公司提供。除黑钨矿样品以外其余 4 个样品,均使用新鲜的部分破碎到 40~60 目。

2.2 实验操作

称取岩石样品 0.2~0.6g,将其放入石英玻璃样品管内,通过世伟洛克公司的 U-Torr 联接器与进样口连接,移动加热电炉使石英玻璃管盛装样品的部位处于加热电炉的中心处加热,如图 1b 中所示。实验开始时,图 2 中阀门 V1、V2 和 V4 为开, V3、V5 为关,将炉温设到 100℃,抽真空去除样品表面的吸附气以及样品管内的空气,加热时间持续 1h 左右。待真空计(图 2 中 DP)的读数达到实验要求后,关闭 V1,将炉温设为 500℃,加热 30min,使气体从样品中脱出。30min 后,关闭 V4,打开 V1,将脱出的气体放入管线中。在冷阱处套上保温杯,杯内装有液氮酒精,液氮酒精的温度约为 -60℃,将样品中 H₂O 的冷冻在冷阱处。开 V5 等 1min,关闭 V5、V1。开 V3,等待 30 秒,关闭 V3,气体进入气相色谱计(图 2 中 GC),开始分析。分析时,打开 V1、V4 抽真空,待真空计的度数达到实验要求后,关闭 V1,将炉温设为 950℃,加热 30min,重复上述操作。

使用双真空炉管的操作步骤与上述内容一致,只是将石英玻璃管换成双真空炉管(如图 1a 中所示)进行操作。以此来研究探讨单石英玻璃管与双真空炉管在 500℃ 以及 950℃ 时的气密性。本次实验使用的样品管为石英玻璃管和钼管,在盛装样品前将石英玻璃管与钼管预先加热至 1000℃,防止其本身在高温下脱出的气体干扰实验结果。本次实验采用的石英玻璃管与汤庆艳等^[4]、Huang 等^[27]采用的石英玻璃管一致。

3 结果与讨论

3.1 对照实验的结果分析

实验结果在表 1 中列出,气体含量百分比是根据气相色谱仪测定的结果,将每个气体的色谱峰面积除以总色谱峰面积得出的。通过对 5 个样品的加热脱气实验数据的整理,气相色谱仪针对气体的分

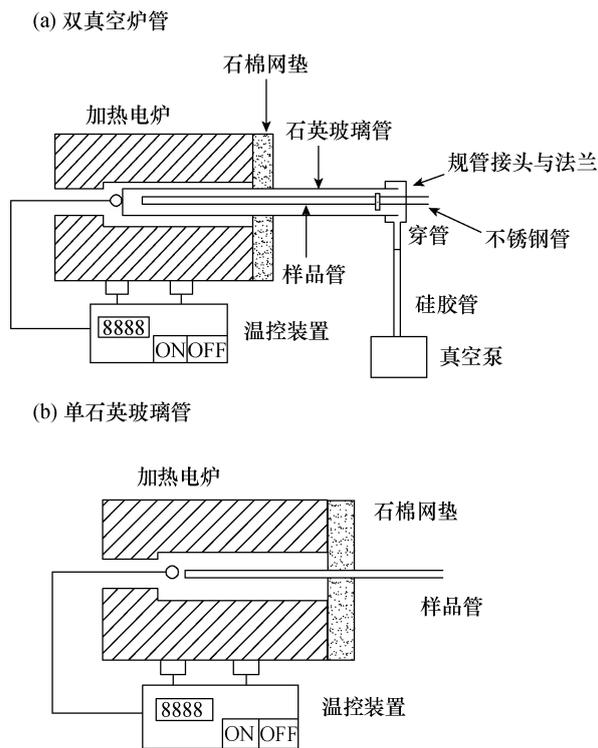


图 1 加热装置示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of heating device

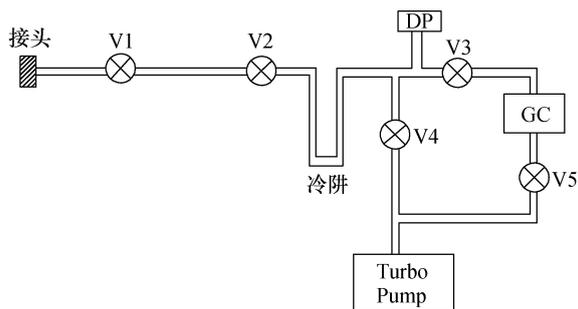


图 2 岩石脱气装置管线示意图

Fig. 2 Pipeline and instrument diagram of rock degassing device

析主要包括 H₂、O₂ + Ar、N₂、CH₄、CO、CO₂ 以及 C₂H₆、C₂H₄ 和 C₃H₈ 等气体。C₂H₆、C₂H₆ 和 C₃H₈ 等气体的含量很低,故在表格中没有列出。

用两种炉管高温加热的实验中,脱出的气体在管线中的压强最小为 100Pa 左右,最高可达到 1850Pa。在空白实验的过程之中,脱出的气体仅为 3Pa 至 7Pa,气体进入仪器检测后,其总峰面积比加装样品后的总峰面积约低 2~3 个数量级(此处省略实验数据)。为了确定样品具体的释气量,在实验室所处环境下(温度约 21℃,海拔约 1500m)用针管抽取 100μL 空气,注入管线中,经多次试验,得出每 100μL 空气在管线中的压强约为 290Pa。根据此

对应关系计算得出每次实验样品脱出的总气量,样品质量同表1。

岩石矿物样品脱出的气体中, H_2 来源可能有多种,王广等^[24]已作了归纳和总结,观察表1中的 H_2 的百分含量可以发现,对于同一样品,使用单石英玻璃管时 H_2 的百分含量均低于使用双真空炉管时 H_2 的百分含量。

$O_2 + Ar, N_2$ 的含量很低。 O_2 的含量低可能是由于在高温下 H_2 与 O_2 反应生成了 H_2O , 导致 O_2 的含量很低,但是对照实验是在同样的加热温度与时间下进行的,所以可以近似地认为样品加热脱出的 H_2 与 O_2 反应在两次实验中是均等的。同时根据 N_2 含量较低可知,系统的真空密封性好,所以 O_2 的含量也很低,如果系统的真空密封性较差,空气中大量的 O_2 进入, H_2 可能与 O_2 持续反应而使 H_2 的含量低于仪器的最低检测限。

在含碳组分中,含量最高的是 CO_2 , 已有学者报道了岩石矿物中的流体包裹体在激光拉曼光谱检测下的主要成分为 CO_2 和 H_2O ^[27-29]。纯化样品会破坏内含物^[11], 所以本次实验的样品没有使用任何溶剂清洗^[16], 这就导致了本次实验中,含碳组分的来源至少有两种:一是样品中流体包裹体在高温下爆裂,释放出 CO_2 和 CO ;二是全岩样品基质中的碳酸

盐在高温下($950^\circ C$)分解产生 CO_2 和 CO ^[30]。观察表1中 CO_2 和 CO 的数据可知,在单石英玻璃管与双真空炉管中加热的样品,其 CO_2 和 CO 的百分含量有时会有较大差别,尤其是作为主要成分的 CO_2 也会有较大的不同。如闪长岩样品 FDX - NT - 1 在 $500^\circ C$ 时 CO_2 的百分含量以及黑钨矿在 $950^\circ C$ 时 CO_2 的百分含量均有较大的不同。造成这些结果的原因至少有两点:一是岩矿样品本身的不均一性导致的。如果样品的均一性较好,在同样的加热温度与时间条件下,加热脱气过程中流体包裹体释放的气体、碳酸盐和痕量有机质在高温下的分解应该是一致的;二是样品的质量不同造成的。虽然在实验过程中尽可能保持同一样品在两次实验中的质量一致,但仍有细微差别,而且也没有清洗,质量较大的样品,其多出的部分所含的含碳组分的热分解会对最后的结果产生较大的影响。从而使 CO_2 和 CO 的百分含量有比较大的不同,虽然热解法产生的 CO_2 要大于破碎法产生的 CO_2 ^[12], 但是将样品清洗以后, CO_2 的含量会低很多^[14]。而对于黑钨矿样品,单矿物表面可能粘结有次生碳酸盐以及后期蚀变部分,这些也会对 CO_2 的百分含量造成一定影响^[25]。以上所述关于 CO_2 百分含量差异较大的可能原因,同样适用于解释 CH_4 百分含量变化较大的

表1 各样品脱出气体的组分含量百分比

Table 1 Percentage of component content for gases released from each sample

样品编号	加热温度(石英管类型)	样品质量(g)	气体含量百分比(%)					
			H_2	$O_2 + Ar$	N_2	CH_4	CO	CO_2
MAS - KC - 2	500℃(单石英管)	0.3817	2.944	0.233	0.336	0.692	6.211	88.657
	950℃(单石英管)	0.3817	0.044	0.295	2.748	0.054	0.382	94.875
	500℃(双真空炉管)	0.3813	4.487	0.086	0.214	5.439	5.210	82.006
	950℃(双真空炉管)	0.3813	0.982	0.142	1.619	0.837	2.240	93.891
HXZ - 2	500℃(单石英管)	0.6384	2.035	0.448	1.040	21.009	5.016	68.313
	950℃(单石英管)	0.6384	0.034	0.004	0.274	0.049	0.389	99.121
	500℃(双真空炉管)	0.6369	7.351	0.186	0.420	10.186	1.873	75.907
	950℃(双真空炉管)	0.6369	0.403	0.029	0.367	0.196	1.244	97.641
FDX - NT - 1	500℃(单石英管)	0.5313	7.813	0.425	1.588	5.860	4.184	72.103
	950℃(单石英管)	0.5313	0.860	0.004	0.044	0.078	14.796	84.096
	500℃(双真空炉管)	0.5300	20.33	0.479	1.119	19.962	4.363	48.435
	950℃(双真空炉管)	0.5300	1.465	0.014	0.034	0.623	14.542	83.126
MAS - ZC - 1	500℃(单石英管)	0.2402	1.770	0.008	0.022	3.126	15.028	76.591
	950℃(单石英管)	0.2402	0.754	0.116	0.452	0.200	0.982	96.897
	500℃(双真空炉管)	0.2391	2.428	0.026	0.057	4.316	10.795	82.027
	950℃(双真空炉管)	0.2391	1.292	0.148	0.637	0.587	1.219	94.911
黑钨矿	500℃(单石英管)	0.9403	5.016	0.032	0.265	0.785	9.341	84.328
	950℃(单石英管)	0.9403	0.991	0.282	2.587	0.077	4.747	89.863
	500℃(双真空炉管)	0.9398	6.391	0.070	0.439	3.242	1.454	74.501
	950℃(双真空炉管)	0.9398	3.203	0.126	1.426	5.545	22.298	65.621

现象。样品中痕量有机质在高温下也会发生变化或分解,产生 CH_4 。 CO 有可能是样品中本身存在的,其他组分发生二次反应也会产生一定量的 $\text{CO}^{[22]}$ 。

表2 各样品在不同温度点释出的气体量

Table 2 Amount of gas released from each sample at different temperature

加热脱气炉管 及温度	气体量(μL)				
	MAS-KC-2	HXZ-2	FDX-NT-1	MAS-ZC-1	黑钨矿
500℃(单石英管)	330.34	34.14	16.03	532.76	260.34
950℃(单石英管)	29.31	541.38	582.76	86.21	34.48
500℃ (双真空炉管)	268.97	208.97	66.20	379.31	270.67
950℃ (双真空炉管)	127.59	406.90	637.93	60.69	98.97

流体包裹体中可能存在的 H_2O 是研究的重要组成部分,关于在这套装置下检测的 H_2O 方法有两种^[11]:一是通过总压强减去其他组分的分压强;二是在冷阱处收集 H_2O ,在其余组分测试完毕,将管线内其余气体抽去,移去冷冻剂,加热此冷阱,观察此时的压强。但是真空管线会吸附 H_2O ,所以还要在以后的试验中考虑新的方法来更准确地检测 H_2O 。虽然 Severs 等^[31]指出了激光拉曼光谱在测定 H_2O 时会引起 H_2O 的损失,但采用激光拉曼光谱^[28]或红外光谱^[32]来检测分析其中的 H_2O 依然是较好的选择。

3.2 双真空炉管的真空密封性

针对前文中提到的单石英玻璃管可能存在的气密性问题,参照实验结果可得知,样品脱出的气体各成分含量与空气中的各成分有较大的不同, H_2 的含量比空气高,而 O_2 与 N_2 的含量要远远低于空气。 H_2 、He 和 Ne 这些分子直径较小的气体比较容易透过高温下石英玻璃不规则的空隙,本次实验中,并没有检测到 He 和 Ne, H_2 的百分含量可以反映装置的气密性,参照图3中的 H_2 含量,可以发现5个样品在500℃和950℃时 H_2 的百分含量,双真空石英炉管中的 H_2 含量均高于单石英管中的 H_2 含量。

本次实验中,图1中所示穿管、真空管与真空泵使石英玻璃管(内管)在加热过程中处于真空环境下,减少了石英玻璃管(内管)管壁两侧气体的压强差,所以 H_2 的扩散降低,更多的 H_2 被保存在管内,随后被导入管线系统与气相色谱仪中。

通过对地质体的合理采样与实验分析,可得到岩浆矿床的形成机理与演化过程^[4]。流体相的比

值,如 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$,其值与温度变化无关,可指示地质的氧化还原条件,用 R_{H} 值来表示, $R_{\text{H}} = \log(X_{\text{H}_2}/X_{\text{H}_2\text{O}})^{[4]}$ 。根据图3中的 H_2 百分含量可知,如果加热脱气装置的气密性较差导致 H_2 减少,那么 R_{H} 的值可能有极大的不同,导致对实际氧化还原环境错误的判断。

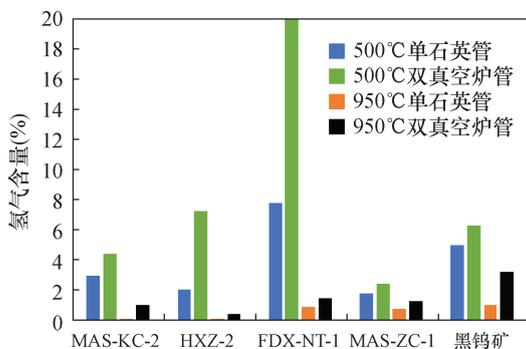
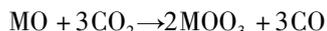
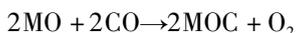
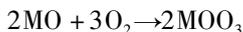


图3 氢气百分含量对比

Fig. 3 Comparison of hydrogen content

3.3 双真空炉管以钼管为内管的试验

在检测稀有气体同位素组成实验中,加热法常使用钼、钼坩埚以及其他设备组成的双真空炉^[16,19-20]。He、Ne 和 Ar 与钼在高温下不发生反应。之所以在岩矿样品高温脱气的组分实验中没有首先使用钼材质样品管,主要是由于钼在高温下会与某些气体发生反应:



为了验证以上反应是否会较大程度地影响组分测试的结果,安排了以下实验。

根据前文第1节所述,本文研制的双真空炉管的内管具有可更换的特点,内管的外径符合U-Torr 联接器的接口,定制合适的石英玻璃管或金属管均可进行更换。将花岗岩样品FRS,置于石英玻璃管与定制好的钼管中(均为双真空),按照前述的步骤进行实验。在500℃时,石英管内的样品释气量为270Pa(约93.1 μL),而钼管内的样品释气量为106Pa(约36.55 μL);在950℃时,石英管内的样品释气量为795Pa(约274.13 μL),而钼管内的样品释气量为149Pa(约51.38 μL)。可以看出钼管中的释气量更低,但是并不能确定一定是由于气体与钼发生了反应,所以决定更改前述中的实验步骤来进一

步确定:在加热脱气的过程中,将 V4 关闭,在冷阱处加上液氮酒精,打开 V1,此操作可以使加热脱出的气体尽快地离开钼管,进入管线中。经此操作,在 500℃ 时,钼管内的样品释气量为 322Pa (约 111.03 μ L),在 950℃ 时,钼管内的样品释气量为 413Pa(约 142.41 μ L)。由此可见,在 500℃ 时,如果脱出的气体在加热过程中封闭在钼管中,也会与钼管发生反应,在 950℃ 时的反应要更剧烈一些;如果将气体导入管线中,在 500℃ 时,虽然释气量没有发生太大的变化,但是组分百分比差别较大,而在 950℃ 时,释气量介于前两者之间,组分含量依旧不

确定(表 3)。

尤其是岩矿样品中某些包裹体的主要成分为 CO₂,被检测物质与装样容器之间会发生反应,虽然钼管较石英玻璃管可能具有更好的气密性,但是在岩矿样品加热脱气检测气体组分实验中,不能用此材料作为样品管。孙明良等^[19]指出了钼、钼坩埚的损坏问题,在样品量较大时,仅一次加热脱气就会使钼、钼坩埚烧穿或粘结,在本次实验中,观察到的现象也可以从某种程度上解释为什么钼、钼坩埚容易损坏,即钼坩埚壁因反应破损,加热熔融的样品透过破损处,进入钼、钼坩埚之间,冷却后使其发生粘结。

表 3 重复性测试以及钼管试验结果

Table 3 Repeatability test and Mo-tube test results

样品	加热温度 (℃)	样品质量 (g)	气体含量百分比(%)					
			H ₂	O ₂ + Ar	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
FRS (11月21日)	500	0.3352	25.252	0.346	2.351	24.638	9.076	36.767
	950	0.3352	25.830	0.143	2.931	9.049	46.980	14.790
FRS 重复 (11月25日)	500	0.3357	27.832	0.333	2.433	22.901	7.848	33.761
	950	0.3357	25.503	0.142	2.966	12.586	41.506	16.573
FRS 钼管 (不开 V1)	500	0.3277	4.603	0.236	1.120	12.881	21.280	57.422
	950	0.3277	14.077	0.361	2.467	10.026	22.534	43.388
FRS 钼管 (开 V1,关 V4)	500	0.3374	7.098	0.229	1.515	15.918	15.943	53.892
	950	0.3374	10.939	0.264	7.122	9.996	41.897	23.739

3.4 双真空炉管的重复性测试

由第 3.3 节中的讨论可知,在岩矿样品加热脱气检测其气体组成实验中,不可采用钼管作为双真空炉管的内管,所以在此装置的重复性检测中,仍采用石英玻璃管作为盛装样品的内管。使用花岗岩样品 FRS 进行装置的重复性测试,在 11 月 21 日与 11 月 25 日的两次测试结果列于表 3 中,可以看出,同一样品在不同时间的分析结果的重复性较好。

4 结论

本次研制的双真空炉管,应用于岩石矿物样品加热脱气的气体化学组成实验中,证明了在高温下,其真空密封性要优于单石英玻璃管,而钼材质不适用于作为该实验中盛装样品的样品管。本装置应用于热液矿床样品及一些火成岩样品,检测出的主要成分是岩石脱气常见的成分,为相关研究提供了气体化学组成的信息。本装置在高温下的气密性更好,实验数据更加可靠,可获得更贴近实际地质情况的结论。

气体化学、稳定同位素以及稀有气体同位素组成是气体地球化学研究的主要手段,本装置的结构

简单、便于组装与拆卸,可以方便地与稳定同位素质谱计以及稀有气体同位素计联接,开展岩石中气体的地球化学特征的相关研究。但相较之下,Bekaert 等^[17]可将样品加热至 1300℃,而 Blamey^[16]研究中所用装置的最高加热温度为 2000℃,本研究中所采用的电阻丝加热炉的最高加热温度较低,这是需要改进之处。

5 参考文献

- [1] 倪培,范宏瑞,丁俊英.流体包裹体研究进展[J].矿物岩石地球化学通报,2014,33(1):1-5.
Ni P, Fan H R, Ding J Y. Progress in fluid inclusions [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2014, 33(1): 1-5.
- [2] Lowell R M, Nikita M, Maximb P, et al. Volatile contents of primitive bubble-bearing melt inclusions from Klyuchevskoy volcano, Kamchatka; Comparison of volatile contents determined by mass-balance versus experimental homogenization[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2018, 358: 124-131.
- [3] Metrich N, Wallace P J. Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt

- inclusions [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2008, 69(1): 363–402.
- [4] 汤庆艳, 李建平, 张铭杰, 等. 东昆仑夏日哈木镍铜硫化物矿床成矿岩浆条件 [J]. *岩石学报*, 2017, 33(1): 104–114.
Tang Q Y, Li J P, Zhang M J, et al. The volatile conditions of ore-forming magma for the Xiarihamu Ni–Cu sulfide deposit in East Kunlun orogenic belt, Western China: Constraints from chemical and carbon isotopic compositions of volatiles [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(1): 104–114.
- [5] 米敬奎, 王晓梅, 朱光有, 等. 利用包裹体中气体地球化学特征与源岩生气模拟实验探讨鄂尔多斯盆地靖边气田天然气来源 [J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 859–869.
Mi J K, Wang X M, Zhu G Y, et al. Origin determination of gas from Jingbian gas field in Ordos Basin collective through the geochemistry of gas from inclusions and source rock pyrolysis [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3): 859–869.
- [6] Armstrong L S, Hirschmann M M, Stanley B D, et al. Speciation and solubility of reduced C–O–H–N volatiles in mafic melt: Implications for volcanism, atmospheric evolution, and deep volatile cycles in the terrestrial planets [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 171: 283–302.
- [7] 何佳乐, 潘忠习, 冉敬. 激光拉曼光谱法在单个流体包裹体研究中的应用进展 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4): 383–391.
He J L, Pan Z X, Ran J. Research progress on the application of laser Raman spectroscopy in single fluid inclusions [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(4): 383–391.
- [8] 周姣花, 徐金沙, 牛睿, 等. 利用扫描电镜和能谱技术研究四川会理铂钯矿床中的铂族矿物特征及铂族元素赋存状态 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(2): 130–138.
Zhou J H, Xu J S, Niu R, et al. Application of SEM and EDS to analyze the occurrence of platinum group elements and characteristics of platinum group minerals in the Pt–Pd deposit from Huili, Sichuan Province, China [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(2): 130–138.
- [9] 张凤奇, 钟红利, 张凤博, 等. 鄂尔多斯盆地 X 地区延长组长 7 油层组致密油藏流体包裹体特征及成藏期次 [J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2016, 52(6): 722–727.
Zhang F Q, Zhong H L, Zhang F B, et al. Hydrocarbon accumulation dating by fluid inclusion characteristics in Chang 7 tight oil reservoirs of Yanchang Formation of X area, Ordos Basin [J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2016, 52(6): 722–727.
- [10] 杨丹, 徐文艺. 激光拉曼光谱测定流体包裹体成分研究进展 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(4): 874–878.
Yang D, Xu W Y. Development of Raman spectroscopy study of fluid inclusion [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(4): 874–878.
- [11] 李立武, 刘艳, 王先彬, 等. 高真空与脉冲放电气相色谱联用装置研发及其在岩石脱气化学分析中的应用 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(3): 222–230.
Li L W, Liu Y, Wang X B, et al. Development of a combined device with high vacuum and pulsed discharge gas chromatography and its application in chemical analysis of gases from rock samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(3): 222–230.
- [12] Mironova F. Volatile components of natural fluids: Evidence from inclusions in minerals: Methods and results [J]. *Geochemistry International*, 2010, 48(1): 83–90.
- [13] 杨丹, 徐文艺, 崔艳合, 等. 二维气相色谱法测定流体包裹体中气相成分 [J]. *岩矿测试*, 2007, 26(6): 451–454.
Yang D, Xu W Y, Cui Y H, et al. Determination of gaseous components in fluid inclusion samples by two-dimensional gas chromatography [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(6): 451–454.
- [14] 朱和平, 王莉娟. 四极质谱测定流体包裹体中的气相成分 [J]. *中国科学(D辑)*, 2001, 31(7): 586–590.
Zhu H P, Wang L J. Quadrupole mass spectrometry for the determination of gas composition in fluid inclusions [J]. *Science in China (Series D)*, 2001, 31(7): 586–590.
- [15] Azmy K, Blamey N J F. Source of diagenetic fluids from fluid–inclusion gas ratios [J]. *Chemical Geology*, 2013, 347(6): 246–254.
- [16] Blamey N J F. Composition and evolution of crustal, geothermal and hydrothermal fluids interpreted using quantitative fluid inclusion gas analysis [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 116–117: 17–27.
- [17] Bekaert D V, Avice G, Marty B, et al. Stepwise heating of lunar anorthosites 60025, 60215, 65315 possibly reveals an indigenous noble gas component on the Moon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 218: 114–131.
- [18] Zhang M J, Tang Q Y, Hu P Q, et al. Noble gas isotopic constraints on the origin and evolution of the Jinchuan Ni–Cu–(PGE) sulfide ore-bearing ultramafic

- intrusion, Western China [J]. *Chemical Geology*, 2013, 339:301 – 312.
- [19] 孙明良, 叶先仁. 固体样品中 He、Ar 同位素的质谱测定 [J]. *沉积学报*, 1997, 15(1):48 – 53.
Sun M L, Ye X R. Measurement on He and Ar isotopic compositions in solid samples by mass spectrometry [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15(1):48 – 53.
- [20] Tolstikhin I, Kamensky I, Tarakanov S, et al. Noble gas isotope sites and mobility in mafic rocks and olivine [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74:1436 – 1447.
- [21] Broadley M W, Ballentine C J, Chavrit D, et al. Sedi- mentary halogens and noble gases within Western Antarctic xenoliths: Implications of extensive volatile recycling to the sub continental lithospheric mantle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 176:139 – 156.
- [22] 张铭杰, 王先彬, 李立武. 对幔源岩中流体组分的不 同测定方法评价 [J]. *地质论评*, 2000, 46(2): 160 – 166.
Zhang M J, Wang X B, Li L W. An appraisal of different experimental methods in the determination of fluid composition in mantle – derived rocks [J]. *Geological Review*, 2000, 46(2):160 – 166.
- [23] 李洪伟, 冯连君, 陈健, 等. 密封石英管法快速分析包 裹体中氢同位素 [J]. *质谱学报*, 2015, 36(1):40 – 44.
Li H W, Feng L J, Chen J, et al. A rapid method for determination of the hydrogen isotope of inclusions by sealed quartz tube [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2015, 36(1):40 – 44.
- [24] 王广, 李立武. 玄武岩热解氢同位素在线分析 [J]. *岩 矿测试*, 2006, 25(4):311 – 314.
Wang G, Li L W. On – line analysis of hydrogen isotopes of basalt with stepped heating degas [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25(4):311 – 314.
- [25] 王小东, 张铭杰, 伏珏蓉, 等. 稀有气体同位素对岩浆 侵入方向的制约: 以夏日哈木镍铜硫化物矿床为例 [J]. *岩石学报*, 2018, 34(11):3433 – 3444.
Wang X D, Zhang M J, Fu J R, et al. The magmatic intrusive direction constrains from noble gas isotopic compositions: A case study of the Xiarihamu Ni – Cu sulfide deposit in East Kunlun Orogenic Belt, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 34(11):3433 – 3444.
- [26] 汤庆艳, 张铭杰, 余明, 等. 晚二叠世峨眉山幔柱岩 浆成矿作用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2013, 32(5): 680 – 692.
Tang Q Y, Zhang M J, Yu M, et al. The magmatic ore – forming system of Late – Permian Emeishan mantle plume [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2013, 32(5):680 – 692.
- [27] Huang Y H, Tarantola A, Wang W J, et al. Charge history of CO₂ in Lishui Sag, East China Sea Basin: Evidence from quantitative Raman analysis of CO₂ – bearing fluid inclusions [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 98:50 – 65.
- [28] Caumona M C, Robert P, Laverret E, et al. Determination of methane content in NaCl – H₂O fluid inclusions by Raman spectroscopy: Calibration and application to the external part of the Central Alps (Switzerland) [J]. *Chemical Geology*, 2014, 378 – 379:52 – 61.
- [29] Tristan A, Matthew J S, Brian G R, et al. *In situ* quantitative analysis of individual H₂O – CO₂ fluid inclusions by laser Raman spectroscopy [J]. *Chemical Geology*, 2007, 237:255 – 263.
- [30] 顾长光. 碳酸盐矿物热分解机理的研究 [J]. *矿物学 报*, 1990, 10(3):266 – 272.
Gu C G. A study on the mechanism of thermal decomposition of carbonate minerals [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1990, 10(3):266 – 272.
- [31] Severs M J, Azbej T, Thomas J B, et al. Experimental determination of H₂O loss from melt inclusions during laboratory heating: Evidence from Raman spectroscopy [J]. *Chemical Geology*, 2007, 237:358 – 371.
- [32] Doucet L S, Peslier A H, Ionov D A, et al. High water contents in the Siberian Cratonic mantle linked to metasomatism: A FTIR study of Udachnaya peridotite xenoliths [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 137:159 – 187.

Development of a Double Vacuum Furnace Tube and Its Application in Gas Composition Determination during Rock Heating Degassing

GAO Zi-han^{1,2,3}, LI Li-wu^{1,2*}, WANG Yu-hui^{1,2,3}, CAO Chun-hui^{1,2}, HE Jian^{1,2}

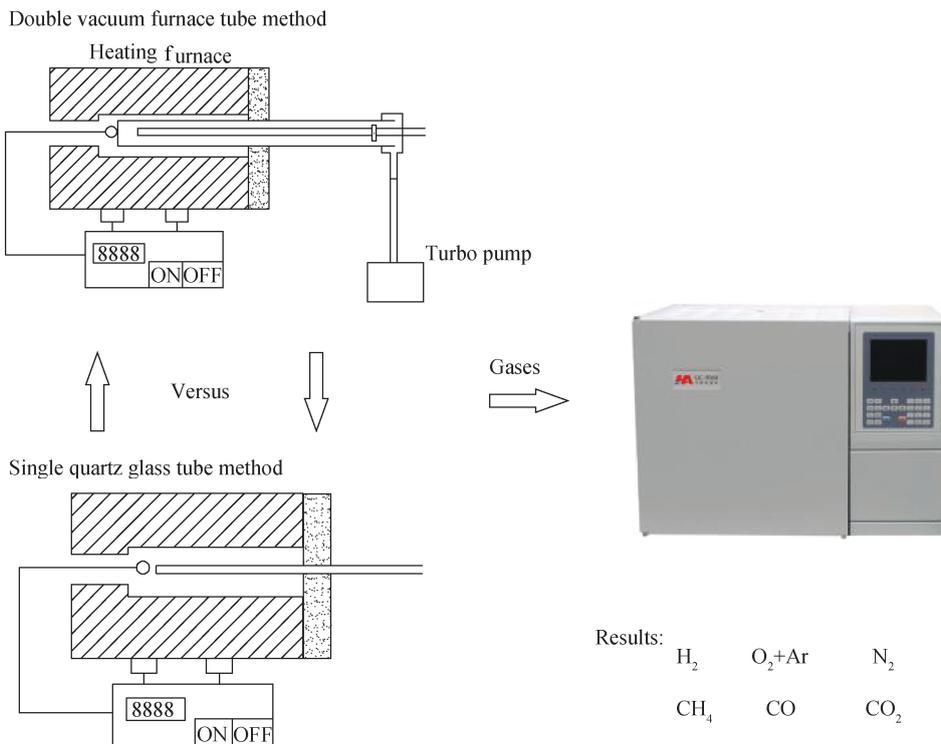
(1. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

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

HIGHLIGHTS

- (1) A double vacuum furnace tube with small volume and simple structure composed of quartz glass and metal parts was developed.
- (2) An experimental method for heating degassing of rock and ore samples using the double vacuum furnace tube was established.
- (3) The results of parallel comparative experiments show that the closure of the double vacuum furnace tube was better than that of the single quartz glass tube at high temperature.



ABSTRACT

BACKGROUND: The analysis of gas chemical composition in rock and mineral can provide important information and constraints for the study of different geochemical processes of lithospheric mantle, redox environment in the earth, and water circulation in the deep earth. Heating rock and ore samples to remove gas is a common experimental method. A single quartz glass tube is used as the sample tube. Irregular voids in quartz glass structure make gas easy to diffuse and permeate at high temperature. The double vacuum furnace tubes consisting of molybdenum and tantalum crucibles are generally used for the analysis of rare gas isotope composition, but seldom used for the analysis of gas chemical composition. The device has a complex structure, is not easy to assemble and disassemble, and is easily damaged.

OBJECTIVES: To solve the problems contained in the sample – filling tube proposed in the background research.

METHODS: A double vacuum sampling furnace tube composed of quartz glass and metal parts had been developed. The furnace tube had the characteristics of small size, easy assembly, disassembly and movement. Under the same experimental conditions, the result was compared with that of a single quartz glass tube.

RESULTS: H₂ concentration measured by the double vacuum sampling tube was higher than that measured by the single quartz glass tube under the same experimental conditions, no matter which type of sample was heated to degas at 500°C or 950°C.

CONCLUSIONS: The closure of the double vacuum furnace tube is better than that of the single quartz glass tube, which is conducive to obtain more real gas chemical composition in the sample.

KEY WORDS: double vacuum furnace tube; single quartz glass tube; gas chromatography; gas – released from rock