

温泉逸出气体常规成分快速测定^{*}

赵慈平, 冉 华, 陈坤华

(云南省地震局, 昆明 650224)

摘要: 通过对腾冲火山地球化学观测站中用气相色谱仪对火山区温泉逸出气体成分的观测实践的理论总结, 系统介绍了用气相色谱仪对温泉逸出气体常规成分的快速测定方法。结果表明, SP3400 型气相色谱仪具有一系列优点。通过合理的仪器配置、参数设置、规范的运行维护和分析操作, SP3400 型气相色谱仪可以快速准确地分析温泉逸出气体中 He、H₂、O₂、N₂、CH₄、CO₂ 等常规组分的含量。对这些组份总量分析的相对偏差只有 1.89%, 对 CO₂ 组份分析的相对偏差只有 2.18%, 对 He、H₂ 等 ppm 级含量的组份分析的相对偏差分别只有 10.24% 和 11.44%, 说明 SP3400 型气相色谱仪的测试结果有相当高的可靠性和准确性。SP3400 型气相色谱仪为温泉逸出气体常规组分快速测定的理想仪器, 可以在火山和地震监测台站推广使用。

关键词: SP3400 型气相色谱仪; 分析测试; 温泉逸出气体; 腾冲火山; 地震

中图分类号: P315.72⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0666(2009)增刊-0488-10

0 引言

越来越多的研究表明, 流体在火山活动和地震发生中起着非常重要的作用。

溶解在岩浆中的气体是火山喷发的驱动力, 也是火山岩浆活动的示踪剂。当岩浆向地表上升运移、喷出或在地下冷却结晶时都会释放出气体。气体在火山岩浆运移和喷发中起着重要作用, 尤其是在爆炸性喷发中起着支配作用。气体组分和同位素组成资料可用于热力学计算, 从而可以研究深部岩浆的物理化学状态。对腾冲火山的研究发现, 深部流体对地壳有非常重要的影响, 渗透到地表的深部流体携带有大量的地壳地幔信息 (Zhao *et al*, 2004; 赵慈平等, 2006, 2008)。

近十多年来, 大量的地球物理证据表明, 深源流体活动对地震发生有着重要影响。地震可能不是一个纯粹的力学或物理的过程, 而是涉及到大量的化学过程的参与。这里讲的深源流体, 主要是来自于地壳多震层以下的流体 (包括岩浆), 即来自地壳脆—延性过渡带及其以下的流体, 也就是中地壳及其以下的流体。深源流体主要源于含水矿物的脱水 (Ague *et al*, 1998)。

杜乐天 (2000, 2005) 认为没有地幔深部流体“幔汁”的活动, 就没有壳幔相互作用和构造运动, 也就不会有地震的发生。强祖基等 (1990, 1991) 将我国及周边多次地震震前出现的卫星热红外异常现象的机理解释为伴随地震孕育过程的地球放气现象。在远离板块边界的印度孟买地区 1993 年 Killari 地震及其后续地震前, 出现过大量的地下排气现象和卫星热红外异常现象 (Kaplay *et al*, 1996; Srivastav *et al*, 1997)。2000 年 1 月 15 日云南姚安 6.5 级地震前 15 d, 位于震中 15 km 范围内的 3 座水库均发生库水翻花冒泡、库水变混的异常现象。该地震震源深度 30 km, 地表无断裂通过。事后普遍认为, 水库翻花冒泡是地下大量排气所致 (毛玉平, 万登堡, 2001)。遗憾的是当时未能采集气样分析, 不知这些气体为何成分! 云南地区的实践表明, 氦、汞等挥发成分在地震的短临预报效能上似乎比其他前兆观测项要好 (赵慈平等, 2002a, 2002b, 2003)。

由于地球深部流体主要由强挥发成份组成 (Gold *et al*, 1979, 1980, 1984; 杜乐天, 1988, 1989), 到地表后多变为气体, 对其进行研究主要通过在地表直接采集气体的方式进行。全球富 CO₂

* 收稿日期: 2009-10-18.

基金项目: 地震科学联合基金面上项目 (A08093)、国家自然科学基金面上项目 (40973015) 和国家科技支撑计划重点项目 (2006BAC01B040103) 联合资助。

泉点主要沿地震带分布, 绝大部分位于年轻的构造带, 少量位于大陆地台裂谷区。碳同位素分析表明 CO_2 气体多数来自地幔, 其他重要的来源包括含碳酸盐的海相沉积岩的变质作用和有机物的降解作用。碎裂岩中的 CO_2 气体的压力抵消了断层带的有效正压力, 如果 CO_2 气体的压力足够大时, 可以导致断层发生滑动, 如果压力保持足够高的水平, 断层将以发生频繁的小地震或无震蠕滑的方式活动。富 CO_2 泉点的存在意味着潜在灾难性地震的地点 (Irwin, Barnes, 1980)。在意大利西部两个大的地区, 深源 CO_2 气体以具全球意义的流量在持续排放, 而在中南部的亚平宁地区 (该地区地震活动密集), 这种异常的排放量突然消失了。这是由于该地区上地壳的渗透性较差, 深源气体被围陷于地壳中不断积累而产生 CO_2 的过压储库, 过压 CO_2 气体诱发了地震活动 (Chiodini *et al*, 2004)。在我国, 很早就有学者研究了我国碳酸水出露点的分布和各类型碳酸水出露带的地震活动性。认为深入研究碳酸水成因和分布特征对研究近代构造应力场和地震活动性是很有意义的 (石慧馨, 1979)。上官志冠 (1995) 在对川滇地区断裂带 CO_2 进行长期观测研究后认为: 在新构造活动区, 大量的天然 CO_2 释放点的分布与地震活动带的分布具有很好的一致性。 CO_2 释放与地震活动有关, 这些 CO_2 绝大部分源自地球深部。王先彬等 (1992) 对云南澜沧和四川巴塘地震区的温泉气体进行研究后认为, He 、 H_2 、 N_2 的浓度及 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值和地震关系密切。Du 等 (2006) 对四川西部地震区温泉气体的 He 、 C 同位素进行研究后认为, CO_2 和 He 均有部分来自地幔, 构造活动强烈、地震活动频繁的地区的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值高, 深源流体向上迁移, 从地球深部给活动构造区带来了较多的热能。

这些研究都说明, 在火山和地震监测研究中, 气体具有非常重要的观测研究价值。云南地区有 1 000 个以上的温泉 (这些温泉大多有气体逸出), 同时还发育有腾冲和宁洱两处第四纪火山, 是探索研究地球现今排气活动与地震和火山成因联系的理想场所。对这些温泉逸出气体成分的化学和同位素组成的分析测试已经成为云南地区地震和火山活动监测研究的现实需求。本文通过对腾冲火山地球化学观测站中用气相色谱仪对火山区温

泉逸出气体成分的观测实践的理论总结, 系统介绍用气相色谱仪对温泉逸出气体的快速测定方法和效果, 以期能在将来的火山和地震监测研究中推广使用。

1 仪器配置及参数设置

1.1 仪器选型

根据多年来对腾冲及我国其他火山区温泉逸出气体常规成分分析结果 (戴金星, 1988; 王先彬等, 1993; 上官志冠等, 1997, 1999, 2000, 2004) 的观测研究, 温泉逸出气体主要常规成分为 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 Ar 、 H_2 、 He 、 CH_4 等气体。据此, 腾冲火山地球化学观测站配置的常规气体分析仪器为国产 SP3400 型气相色谱仪。

1.2 仪器特点

SP3400 型气相色谱仪是北京北分瑞利分析仪器 (集团) 有限责任公司引进外国技术生产的系列气相色谱仪。该系列仪器引进美国瓦里安公司技术, 采用国际标准生产, 其技术性能和技术指标均处于国际领先地位。该系列仪器广泛应用于石油、化工、环保、防疫、医药、电力、科研及教育等众多领域 (孙江华, 陈晓立, 2004)。该系列仪器主要特点是: 采用微机控制, 全键盘操作, 多项时间编程, 可实现全自动分析; 具有故障自诊断功能; 具有 TCD 热丝断气保护, 超温保护功能; 单一功能电器板, 具有互换性, 便于维修; 可由内置式电池支持参数和方法的长期保存; 高控温精度的柱恒温箱; 5 种检测器可供选择 (TCD、FID、ECD、FPD、TSD)。

1.3 仪器配置

根据温泉逸出气体主要常规成分以 CO_2 和 N_2 为主, CO_2 和 N_2 间此消彼长, 互为平衡气, 且 CO_2 普遍存在 (Shangguan, Wu, 2008) 的特点, 仪器配置 1 个电导检测器 (TCD), 2 根分离柱: 1 根为 5A 填充柱 ($\varphi 3 \times 3\,000\text{ mm}$, 5A 分子筛, 60~80 目), 用于分离 He 、 H_2 、 $\text{O}_2 + \text{Ar}$ 、 N_2 、 CH_4 等气体, 5A 填充柱前配置 1 根预柱 ($\varphi 3 \times 200\text{ mm}$, 碱石棉, 20~30 目) 以吸收 CO_2 气体; 另 1 根为 Porapak N 填充柱 ($\varphi 3 \times 4\,000\text{ mm}$, Porapak N 分子筛, 50~70 目), 用于分离 He 、 H_2 、 $\text{O}_2 + \text{Ar}$ 、 CH_4 、 CO_2 等气体, 主要用来分析测试 CO_2 气体的

含量,其他气体的含量以 5A 填充柱分离分析结果为准。由于 O_2 和 Ar 很难分离(目前只有 Agilent 公司拥有 O_2 和 Ar 的分离技术),我们以舍弃 Ar 的分析换取使用安全的 Ar 载气。

1.4 参数设置

经过反复调试,以 He 和 H_2 之间的最大程度的分离和全成分出峰时间尽可能短为平衡条件,最后设定最佳色谱条件为:

Ar 载气流量: 20 ml/min, 柱温: 45 $^{\circ}C$ (恒温), 注样器温度: 50 $^{\circ}C$, 检测器温度: 100 $^{\circ}C$ 。六通进样阀 + 定量环 + 注射器直接进样。5A 填充柱和 Porapak N 填充柱依次轮换进样工作。5A 填充柱柱前压力: 12 psi, Porapak N 填充柱柱前压力: 6 psi。psi 为英制压力单位: 磅力每平方英寸 (1bf/in²) 为 1 psi = 6 894.76 pa, 多用于泵和阀门能承受的流体压力标注。

2 样品采集

采样方法为传统的排水集气法。样品采集用我们自行研制的温泉逸出气体采样器和取样方法(冉华等, 2006, 2008)。该采样器为组装式, 由集气罩、观察室、微量组分富集装置、储气装置、排气装置和气体转移装置等 6 部分组成, 拆卸和携带都很方便, 可在采样现场临时组装。同时该采样器还具有富集功能, 能通过对气体样品中 CO_2 气体的碱液吸收, 达到富集其他气体的目的。这种采样器对逸气量由很大至非常缓慢的情况、泉水温度高达沸点至常温的情况均适用。在腾冲火山地球化学观测站试运行期间, 我们对腾冲火山区腾冲县城附近和热海的 6 个泉点进行了为期 3 个月的取样观测, 这些泉点是: 热海大滚锅、和顺北冷泉、叠水河冷泉(现位于空港酒店内)、尹家湾冷泉和袁家塘冷泉。

气体样品用 500 ml 专用铝箔复合膜气体样品袋盛装。气体样品袋袋体为铝箔复合膜材料, 带有金属材料制作的进出气阀嘴, 阀嘴螺帽为带有针头取样孔的金属材料, 阀嘴和阀嘴螺帽间垫有 4 mm 厚的硅胶垫, 能经受反复针刺而不漏气。取样袋在取样出发前用注射器抽空其中的空气, 并做漏气检查, 排气口螺帽不宜拧得太紧, 以不漏气为原则。每个样点用同一样袋取样, 直到样袋破损不能使用为止再更换。采样时采样器的气路系

统应先用排水法将其中的空气排空(大号注射器抽吸), 然后用大号注射器将管路中的水抽空, 直到整个管路被样品气体充满。样品气体自动集中到采样器中后, 通过由注射器、三通阀、针头组成的气体转移装置将样品气体导入 500 ml 的专用铝箔复合膜气体样品袋中。抽气前, 至少用样品气冲洗针管、三通阀和针头的连路系统以及样品袋本身两次。铝箔复合膜气体样品充装至 90% 的最大容积即可。铝箔复合膜气体样品袋在实验室一取样点—实验室的路途中最好放置在纸质或木质箱内, 以免折叠或被锐器戳破。

热海大滚锅水温高达 96 $^{\circ}C$, 排气量较大, 气体中含有大量水蒸气, 样品通过我们的采样器后, 水蒸气大量冷凝成水回流到温泉中, 最后我们得到的基本上是干气, 和在冷泉中采集样品的湿度相当。样品运送到实验室后, 用注射器经样品袋针头取样孔抽取气体样品, 然后注射到气相色谱仪的进样系统, 经定量环和六通进样阀进入色谱柱。样品应于取样后尽快分析, 以免 He 等高渗透性气体透过样品袋逃逸散失。

3 分析测试

3.1 标准气体配置

根据多年来对腾冲及我国其他火山区温泉逸出气体常规成分分析结果(戴金星, 1988; 王先彬等, 1993; 上官志冠等, 1997, 1999, 2000, 2004)的各成分变化范围, 针对腾冲火山区温泉逸出气体主要常规成分的含量特征, 我们为腾冲火山地球化学观测站配置的常规气体分析的标气标准为: CO_2 : 45%、 N_2 : 50%、 O_2 : 4.4%、Ar: 0.25%、 CH_4 : 0.25%、 H_2 : 90.9 ppm、He: 700 ppm。通过北京氦谱北分气体工业有限公司配制, 最后标气组成为: CO_2 : 44%、 O_2 : 5.75%、Ar: 0.293%、 H_2 : 90.9 ppm、He: 700 ppm、 CH_4 : 0.235%、 N_2 : 平衡气。标气有效期限 12 个月。

3.2 配置表的设定

开载气(Ar), 然后开机, 按配置表键, 时间和日期设定为默认值 NO, 温度极限设定为 YES, 柱箱温度极限设定为 180 $^{\circ}C$, 注样器温度极限设定为 250 $^{\circ}C$, 检测器温度极限设定为 300 $^{\circ}C$, 色谱就绪检查设定为 YES。完成色谱配置表设定。

3.3 仪器分析方法设定

按 BUILD/MODIFY, 再按 METHOD1 键, 初始柱箱温度设定为 50 ℃, 初始柱箱温度保持时间设定为无限 (INF), 柱箱程序升温设定为 NO, 注样器温度设定为 50 ℃, 检测器温度设定为 100 ℃, 检测器 A 还是 B 设定为 A, TCD A 路衰减设定为 1, TCD A 路量程设定为 0.5 (注: TCD 量程为 5、0.5、0.05 可选, 灵敏度依次增加), TCD A 路自动调零设定为 YES, TCD A 热丝温度设定为关 (等仪器温度升到设定温度的时候再修改为 180), 对 TCD A 进行时间编程设定为 NO。方法设置完成并保存在 METHOD1 中。

3.4 检查仪器状态

按 STATUS 键, 显示柱箱温度、注样器温度和检测器温度, 待 3 个器件温度升到指定温度后, 加热丝温度 (按 BUILD/MODIFY→DETECTOR→ENTER→找到 TCD A FILAMENT TEMP OFF→输入 180), 按状态键、检测器键, 显示: DET 225 SET 225, 按 ENTER 键直到出现 TCD A BASELINE *** MV A/Z, 这就是 TCD 检测器的基流值。

3.5 进样分析

看激流 (在其他状态时按 STATUS→DETECTOR→ENTER), 等激流稳定之后光标停止闪烁, 就绪灯亮, 就可以进样分析。

进样前先打开色谱工作站, 选择相应的采集通道, 进样时, 按“开始”键, 并同时启动工作站采集信号。

3.6 进标样, 求校正因子

在计算机上建立文件夹: 在色谱工作站“视图”的“选项”“操作”中分别选定 A、B 通道的文件保存目录, 选定后谱图文件均自动保存在该工作目录中。在色谱工作站“视图”的“选项”中, 点“命名”, 为谱图命名: 点“新建”, 在工作站左上角自动出现谱图名称, XXXX—20060101—001, 可修改为标样或样品的名称, 如常规标样—20060101—001, 表示常规标样—进样日期—进样时间。

进标准样品, 开始采集。采集结束后, 处理谱图, 即给所需要的每一个谱峰标上准确的基线和键入保留时间。

有两种处理谱图的方法: (1) 通过修改最小峰面积、起始峰宽水平、噪声滤除强度、峰宽水平递增速度等参数来认峰, 其中起始峰宽水平、

噪声滤除强度、峰宽水平递增速度这 3 个参数一般不需要修改; (2) 手动认峰, 用鼠标加减峰或填写时间表来完成认峰。

求校正因子并保存为模板。在“定量方法”中选“归一”, 点“定量计算”, 得到保留时间。在“定量组分”中, 点“取保留时间”, 并输入标样中各组分的名称和浓度 (如用内标法还需选定内标物)。在“定量方法”中选“计算校正因子”, 点“定量计算”, 得到校正因子。在“定量组分”中点“取校正因子”, 在“定量方法”中选“单点校正”, 在“文件”中选“存为模板”, 并命名。

3.7 进待测样品, 求未知样品的浓度

进待测样品、采集谱图 (操作同上进标样, 求校正因子)。

我们采用单点外标的校正因子来校正待测物的浓度, 以保留时间定性、峰面积定量。

如果在上节中存的模板为默认模板, 则在文件中不需要引进模板, 直接在“定量结果”中即可得到未知样品浓度; 如果在上节中存的模板为自己命名的模板, 要在“文件”中点“引进模板”, 在“定量结果”中点“定量计算”, 未知样品浓度即被求出。

3.8 分析报告的生成和输出

谱图采集、处理和定量完成后可自动生成分析报告。分析报告的头和尾可以自行输入, 分析报告的输出内容可在选项中设定, 生成的分析报告中自动插有谱图和定量结果表格。分析报告有 WORD、写字板和自带程序 3 种模式可选。点“打印”即输出分析报告: 一个自动打开的 WORD (或写字板或其他自带程序文件)。

4 结果及讨论

4.1 谱图质量、分离效果及定量结果

用上述仪器、参数和方法, 于 2007 年 6 月 5 日~8 月 17 日, 我们对热海大滚锅热泉和叠水河冷泉的逸出气体进行了取样测试。

热海大滚锅热泉逸出气 5A 填充柱典型的谱图及定量结果见图 1 和表 1 (2007 年 7 月 16 日的观测结果)。由图 1 和表 1 可见, 经预柱吸收 CO₂ 气体后, 5A 填充柱对剩余气体 He + H₂、O₂、N₂、CH₄ 等有非常好的分离效果, 15 min 内依次出现 He + H₂ 峰、O₂ 峰、N₂ 峰和 CH₄ 峰, 谱图基线平

表 1 热海大滚锅热泉逸出气 5A 填充柱典型谱图定量表

Tab. 1 Quantitative results of the typical spectrum of 5A packed column for gases escaped from Dagunguo hot spring

序号	保留时间/min	名称	浓度（%，V/V）	校正因子	峰面积/μVs	峰高/μV	峰标志
1	2.043	He	0.007 394	3.53097e-006	2 094	221	
2	2.359	H ₂	0.039 17	1.50234e-006	26 070	2 004	RV
3	4.141	O ₂	0.289 2	1.80063e-005	16 59	1 073	RM
4	8.197	N ₂	1.829	2.48958e-005	73 464	2 696	R
5	11.848	CH ₄	0.766 3	7.105e-006	107 849	2 691	
总计			2.93		225 536	8 685	

稳，几乎为直线，各成分峰相互分离清晰，峰形完整、对称，无拖尾现象。He 峰和 H₂ 峰间有较大幅度的重合，但放大处理时可以发现两峰呈驼峰状，从中间很容易分割成两个峰，因此 He 和 H₂ 仍可实现很好的定性和定量。由于 5A 填充柱不能分离 O₂ 和 Ar，我们采用安全的 Ar 作为载气，这样可以对 O₂ 能进行很好的定性和定量，Ar 则无法得到分析结果。

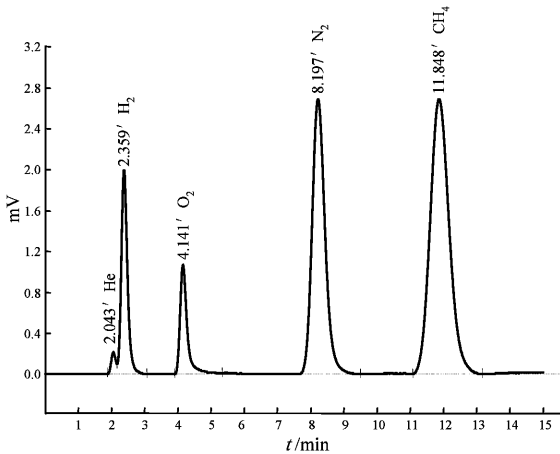


图 1 热海大滚锅热泉逸出气 5A 填充柱典型谱图
Fig. 1 Typical spectrum of 5A packed column of gases escaped from Dagunguo hot spring

热海大滚锅热泉逸出气 Porapak N 填充柱典型的谱图和定量结果见图 2 和表 2（2007 年 7 月 16 日的观测结果）。由图 2 和表 2 可见，Porapak N 填充柱对不经预柱吸收 CO₂ 的全成分气体 He + H₂、O₂、CH₄、CO₂ 等有非常好的分离效果，15 分钟内依次出现 He + H₂ 峰、O₂ 峰、CH₄ 峰和 CO₂ 峰，谱图基线平稳，几乎为直线，各成分峰相互分离清晰，峰形完整、对称，无拖尾现象。He 峰和 H₂ 峰基本重合成一个峰，二者难以分割成两个峰，因此无法实现 He 和 H₂ 的分离、定性及定量（表 2

中 He 和 H₂ 有定量结果，是人工对 He + H₂ 峰强行分割的结果，其实两者间并无分割标志，这样做的目的是便于和 5A 填充柱谱图进行对比）。由于 5A 填充柱已能对除 CO₂ 以外的 He、H₂、O₂、N₂、CH₄ 进行很好的分离、定性及定量，我们用 Porapak N 填充柱仅仅只需对 CO₂ 进行分离、定性及定量，而 Porapak N 填充柱对 CO₂ 有很好的分离、定性及定量效果。

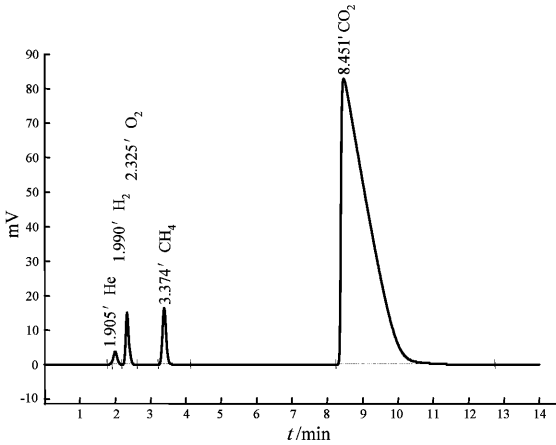


图 2 热海大滚锅热泉逸出气 Porapak N 填充柱典型谱图
Fig. 2 Typical spectrum of Porapak N packed column for gases escaped from Dagunguo hot spring

4.2 测试结果及意义

热海大滚锅逸出气体组成分析结果见表 3。由表 3 可见，热海大滚锅逸出气体主要由 He、H₂、O₂、N₂、CH₄、CO₂ 等组份组成，这些气体组分占气体总量的 97.98%。He 平均为 66.68 ppm、H₂ 平均为 453.88 ppm、O₂ 平均为 0.26%、N₂ 平均为 1.98%、CH₄ 平均为 0.90%、CO₂ 平均为 94.74%。剩余的约 2% 的气体可能是 Ar、CO、硫化物气体和其他惰性气体。2007 年 6 月 15 日夜，由于进样定量环排气口进水至定量环（为了便于

表 2 热海大滚锅热泉逸出气 Porapak N 填充柱典型谱图的定量表

Tab. 2 Quantitative results of the typical spectrum of Porapak N packed column for gases escaped from Dagunguo hot spring							
序号	保留时间/min	名称	浓度（%，V/V）	校正因子	峰面积/μVs	峰高/μV	峰标志
1	1.905	He	0.006 602	2.8961e-006	2280	945	V
2	1.990	H ₂	0.069 29	2.47392e-006	28 009	3 797	
3	2.325	O ₂	0.184 8	1.98383e-006	93 128	14 986	
4	3.374	CH ₄	0.755 1	6.13162e-006	123 155	16 335	
5	8.451	CO ₂	97.33	2.25109e-005	4 323 622	82 697	RM
总计			98.35		4 570 194	118 760	

观察进样情况，我们将进样定量环排气管口插入一个盛水的广口玻璃瓶中，仪器是 24 小时开机的，晚上因虹吸进水)，16 日进样时将水由定量环带入 5A 填充柱和 Porapak N 填充柱中，致使 16~25 日这期间的分离效果降低，谱图异常，定量误差较大。进水使柱子分离能力下降，对 O₂、N₂、CH₄ 的定量有显著影响，会造成 CH₄ 含量的显著增高。后经在 300℃ 高温 24 小时老化，两柱的分离能力才恢复正常，定量结果恢复可靠。

表 3 显示，He、H₂、O₂、N₂、CH₄、CO₂ 等组份总量的相对偏差只有 1.89%，CO₂ 组份含量的相对偏差只有 2.18%，He、H₂ 等 ppm 级含量的组份的相对偏差分别只有 10.24% 和 11.44%，说明我们的测试结果有相当高的可靠性和准确性。需要说明的是该相对偏差不是仪器本身的测试偏差，

而是样品随时间变化的相对偏差，即变化率，是仪器本身的测试偏差的上限。O₂、N₂、CH₄ 组份的相对偏差较高，分别为 47.17%、21.18% 和 16.62%，但考虑到热海大滚锅逸出气体的组成本身是每天变化的，这种较高的相对偏差可能反映的是这些组分的变化而不是分析的偏差，这一点很容易通过对同一样品的多次分析测试来证明。

热海大滚锅逸出气体的主体成分为 CO₂，由于热海一带的基岩为花岗岩和花岗质砾岩，没有碳酸盐类，因此 CO₂ 是直接来自深部岩浆的。H₂ 的含量非常显著，同时含有少量的 CH₄，说明气体在上升过程中没有被大气混合而大量氧化。而 O₂、N₂ 等空气组分含量较低，说明气体来源较深，也说明气体在上升过程中很少有空气混入，在样品的采集和分析过程中空气污染很低。

表 3 热海大滚锅逸出气体组成分析结果

Tab. 3 Analytical results of the composition of gases escaped from Dagunguo hot spring								
采样与 分析日期	气体化学组成（V/V）						合计 Σ（%）	备注
	He/ppm	H ₂ /ppm	O ₂ （%）	N ₂ （%）	CH ₄ （%）	CO ₂ （%）		
2007-06-05	54.80	436.40	0.75	3.85	0.92	89.46	95.03	
2007-06-06	59.10	509.70	0.25	1.96	0.85	91.65	94.76	
2007-06-07	56.50	403.90	0.41	2.59	1.17	91.84	96.06	
2007-06-08	56.90	484.30	0.23	2.02	1.18	92.70	96.19	
2007-06-09	58.50	464.20	0.48	2.77	1.23	96.62	101.18	
2007-06-10	56.20	439.10	0.28	1.98	1.21	94.48	98.00	
2007-06-11	54.10	431.00	0.44	2.60	1.20	92.73	97.07	
2007-06-12	63.20	490.70	0.25	1.94	1.24	95.74	99.27	
2007-06-13	57.60	445.70	0.20	1.79	1.27	94.92	98.29	
2007-06-14	63.40	379.90	0.11	1.42	1.36	93.29	96.26	
2007-06-15	53.10	352.20	0.25	1.80	1.98	92.83	96.94	
2007-06-16	50.70	305.10	1.55	6.94	4.34	94.93	107.84	柱子进水
2007-06-17	65.60	389.30	0.17	1.76	5.60	93.80	101.46	柱子进水
2007-06-18	67.30	359.00	0.10	1.49	5.10	93.66	100.51	柱子进水
2007-06-19	46.90	518.70	0.02	1.24	0.83	96.03	98.20	柱子进水
2007-06-20	48.80	440.90	0.11	1.46	5.41	97.73	104.89	柱子进水
2007-06-21	50.60	396.50	0.06	1.55	5.49	98.29	105.47	柱子进水
2007-06-22	59.00	507.30	0.11	1.54	5.88	97.06	104.73	柱子进水
2007-06-23	48.00	388.20	0.16	1.55	1.98	96.44	100.30	柱子进水

采样与 分析日期	气体化学组成 (V/V)						合计 Σ (%)	备注
	He/ppm	H ₂ /ppm	O ₂ (%)	N ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)		
2007-06-24	48.07	352.90	0.12	1.43	0.98	95.43	98.13	柱子进水
2007-06-25	44.91	428.50	0.13	1.39	1.28	95.50	98.49	柱子进水
2007-07-09	76.80	480.20	0.34	2.16	0.82	93.35	96.73	
2007-07-10	64.38	385.60	1.30	5.76	0.78	88.71	96.60	
2007-07-11	73.21	466.90	0.19	1.78	0.79	95.10	97.92	
2007-07-12	74.86	392.90	0.16	1.62	0.76	94.68	97.27	
2007-07-13	75.18	393.30	0.20	1.66	0.77	93.04	95.72	
2007-07-14	73.89	386.60	0.24	1.63	0.74	91.74	94.51	
2007-07-15	76.95	409.20	0.11	1.55	0.75	97.55	100.01	
2007-07-16	73.94	391.40	0.29	1.83	0.77	97.33	100.34	典型谱图
2007-07-17	71.17	390.50	0.26	2.00	0.76	94.65	97.73	
2007-07-18	73.14	395.30	0.22	1.79	0.76	97.48	100.33	
2007-07-19	77.56	400.50	0.20	1.81	0.76	98.48	101.33	
2007-07-20	66.71	371.90	0.13	1.56	0.75	97.91	100.46	
2007-07-21	77.32	395.70	0.18	1.71	0.75	93.88	96.63	
2007-07-22	69.52	407.30	0.13	1.57	0.74	90.74	93.39	
2007-07-23	84.30	393.30	0.16	1.57	0.76	92.30	94.91	
2007-07-24	68.83	617.90	0.15	1.60	0.82	90.46	93.18	
2007-07-25	74.91	474.80	0.20	1.81	0.82	92.39	95.36	
2007-07-26	71.79	456.50	0.11	1.42	0.77	92.62	95.06	
2007-07-27	69.92	650.00	0.17	1.84	0.82	94.12	97.09	
2007-07-28	69.03	607.30	0.18	1.53	0.81	93.06	95.74	
2007-07-29	61.50	425.00	0.18	1.50	0.74	96.76	99.37	
2007-07-30	66.20	499.50	0.48	2.30	0.86	96.42	100.20	
2007-07-31	63.50	495.10	0.23	1.87	0.84	96.40	99.49	
2007-08-01	62.30	470.80	0.15	1.51	0.81	97.23	99.86	
2007-08-02	62.00	461.00	0.20	1.69	0.81	97.23	100.10	
2007-08-03	75.70	586.30	0.23	1.95	0.90	97.31	100.56	
2007-08-04	70.50	452.60	0.87	4.21	0.83	92.90	98.96	
2007-08-05	68.70	429.20	0.13	1.54	0.77	97.09	99.67	
2007-08-06	73.10	573.10	0.16	1.84	0.88	97.05	100.04	
2007-08-07	70.20	459.80	0.13	1.67	0.84	96.77	99.55	
2007-08-08	71.60	444.90	0.20	1.84	0.81	97.51	100.52	
2007-08-09	68.60	413.40	0.26	2.14	0.74	95.51	98.75	
2007-08-10	61.30	371.20	0.17	1.84	0.81	96.06	99.04	
2007-08-11	75.40	565.90	0.12	1.81	0.89	95.96	98.91	
2007-08-12	57.80	500.60	0.16	1.66	0.81	97.31	100.13	
2007-08-13	58.60	490.60	0.19	1.79	0.84	94.26	97.19	
2007-08-14	62.70	482.20	0.15	1.60	0.84	96.82	99.55	
2007-08-15	68.20	428.40	0.19	1.74	0.90	94.00	96.95	
2007-08-16	57.20	418.60	0.15	1.63	0.89	96.86	99.61	
2007-08-17	48.70	475.50	0.16	1.70	0.93	96.40	99.30	
AVERAGE	66.68	453.88	0.26	1.98	0.90	94.74	97.98	
AVEDEV	6.82	51.91	0.12	0.42	0.15	2.06	1.85	
RSD (%)	10.24	11.44	47.17	21.18	16.62	2.18	1.89	

②开机等仪器升到指定温度。

5 分析测试中的几个重要注意事项

③加热丝温度（按 BUILD/MODIFY→DETECTOR→ENTER→找到 TCD A FILAMENT TEMP OFF→输入 180，氢气做载气时改成输入 150）。

5.1 仪器运行和操作制度

(1) 开机：

①开载气（Ar 或 N₂）。

④看激流（按 STATUS→DETECTOR→ENTER），等激流稳定之后可以进样分析。

⑤开工作站和数采单元, 不进样采集 1 个 15 min 谱图, 如基线平稳方可进样分析。

⑥分析测试运行, 先进标样, 做出当日模板, 引进当日模板, 再进样品, 先进低浓度样, 再进高浓度样, 每采集完 1 个谱图, 用当日模板直接定量。

(2) 保养运行:

①仪器在检测器热丝温度 OFF 状态下 (NOT READY 灯亮、STATUS 灯闪烁、METHOD1 灯亮、屏幕显示 FAULT 51 DETECTOR FILEMENT TEMPERATURE OFF 状态) 24 小时开机, 这样有利于分离柱的保养和载气流量的稳定。

②样品到实验室后于分析前设置检测器热丝温度为 200 °C, RESET 仪器至 READY 状态, 基流稳定后 START 仪器使正常运行, 开工作站和数采单元, 不进样采集 1 个 15 min 谱图, 如基线平稳方可进样。

(3) 关机:

①关工作站和数采。

②关热丝温度 (按 BUILD/MODIFY→DETECTOR→ENTER→找到 TCD A FILAMENT TEMP 180→输入 OFF)。

③关主机总开关电源。

④关载气总阀。

5.2 色谱柱老化

如出现基线漂移过大, 需提高柱温, 老化柱子, 方法如下:

①按 BUILD/MODIFY→COLUMN→ENTER→出现 INITIAL COLUMN TEMP 50, 将 50 改为 300 (5A 填充柱) ~180 (Porapak N 填充柱), 具体老化温度要看柱子名牌上的数据。

②等柱箱温度升到以后, 保持至少 2 h (一般 24 h 最佳)。

③将柱温再改成 50 °C, 仪器各部位降温到各自设定温度后加热丝温度, 等激流稳定后可以进样。

5.3 气源室的安全及载气、标气的及时更换

(1) 气源室的安全检查

①经常检查载气、标气的压力表, 一防漏气现象发生, 二防钢瓶压力过低 (空钢瓶压力不得低于 0.5 MPa)。

②经常保持实验室通风, 夜间也要开窗。

③标气在使用期限到期前及时更换。

④载气在压力为 0.5 Mpa 前及时更换。

(2) 载气更换步骤:

①换气之前要先关掉热丝温度:

按 BUILD/MODIFY→DETECTOR→一直按 ENTER 找到→TCD A FILAMENT TEMP 180 (氢气做载气时是 150)→改成 OFF。

②在配置表里改设置:

按 GC CONFIGURE 一直按 ENTER, 找到 OTHER CONFIGURATIONS? NO 改为 YES, 出现 TCD CARRIER GAS HELIUM? NO 改为 YES (若是氩气换成氦时, 则 NO 改成 YES)。

③通上另一种载气之后, 加热丝温度:

按 BUILD/MODIFY→DETECTOR→一直按 ENTER 找到→TCD A FILAMENT TEMP OFF 改成 180 (氩做载气) 或 150 (氢气做载气)。

6 结论

SP3400 型气相色谱仪系列具有采用微机控制, 全键盘操作, 多项时间编程, 可实现全自动分析; 具有故障自诊断功能; 具有 TCD 热丝断气保护, 超温保护功能; 单一功能电器板, 具有互换性, 便于维修; 可由内置式电池支持参数和方法的长期保存; 高控温精度的柱恒温箱; 五种检测器可供选择 (TCD、FID、ECD、FPD、TSD) 的一系列优点。在 SP3400 型气相色谱仪中配置 1 个电导检测器 (TCD), 1 根 5A 填充柱 ($\varphi 3 \times 3\,000$ mm, 5A 分子筛, 60~80 目), 5A 填充柱前配置 1 根预柱 ($\varphi 3 \times 200$ mm, 碱石棉, 20~30 目) 以吸收 CO₂ 气体, 1 根 Porapak N 填充柱 ($\varphi 3 \times 4\,000$ mm, Porapak N 分子筛, 50~70 目), 采用 Ar 载气, 流量: 20 mL/min, 柱温: 45 °C (恒温), 注样器温度: 50 °C, 检测器温度: 100 °C, 六通进样阀 + 定量环 + 注射器直接进样, 通过规范的运行维护和分析操作, SP3400 型气相色谱仪可以快速准确地分析温泉逸出气体的常规组分 He、H₂、O₂、N₂、CH₄、CO₂ 等的含量。对同一个泉点这些组份总量分析的相对偏差只有 1.89%, 其中对 CO₂ 组份分析的相对偏差只有 2.18%, 对 He、H₂ 等 ppm 级含量的组份分析的相对偏差分别只有 10.24% 和 11.44%, 考虑到热海大滚锅逸出气体的组成本身是每天变化的, 我们的测试结果有相当高的可靠性和准确性。总之, SP3400 型气相色谱

谱仪为温泉逸出气体常规组分快速测定的理想仪器,可以在火山和地震监测台站推广使用。

致谢:感谢北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司高志东、马丹菲、赵新坤、任崇礼4位工程师提供的技术支持!感谢腾冲地震台全体工作人员对腾冲火山地球化学观测站试运行工作的大力支持!感谢腾冲火山地热国家地质公园在样品采集过程中进出热海公园给予的通行方便!感谢腾冲县地震局在样品采集过程中进出叠水河碳酸泉观测点给予的通行方便!审稿人提出的建设性意见使本文得以完善和提高,在此深表感谢!

参考文献:

- 戴金星. 1988. 云南省腾冲县硫磺塘天然气碳同位素组成特征和成因[J]. 科学通报, 33(15): 1168—1170.
- 杜乐天. 2005. 地球排气作用的重大意义及研究进展[J]. 地质论评, 51(2): 174—180.
- 杜乐天. 2000. 地球排气作用——建立整体地球科学的一条统纲[J]. 地学前沿, 7(2): 381—390.
- 杜乐天. 1989. 幔汁(HACONS)流体的重大意义[J]. 大地构造与成矿学, 13(1): 91—99.
- 杜乐天. 1988. 幔汁——H—A—C—O—N—S 流体[J]. 大地构造与成矿学, 12(1): 87—94.
- 毛玉平, 万登堡. 2001. 2000 年云南姚安 6.5 级地震[M]. 昆明: 云南科技出版社: 180—184.
- 强祖基, 孔令昌, 王弋平, 等. 1991. 地球放气、热红外异常与地震活动[J]. 科学通报, (3624): 2259—2262.
- 强祖基, 徐秀登, 贺常恭. 1990. 卫星热红外异常—临震前兆[J]. 科学通报, 35(17): 1324—1327.
- 冉华, 赵慈平, 陈坤华. 2008. 腾冲火山区温泉甲烷气体现场富集取样效果研究[J]. 地震研究, 31(增刊): 599—606.
- 冉华, 赵慈平, 陈坤华. 2006. 岩石圈排气气体富集取样装置的研制和取样方法的研究[J]. 地震研究, 29(增刊): 509—512.
- 上官志冠, 白春华, 孙明良. 2000. 腾冲热海地区现代幔源岩浆气体释放特征[J]. 中国科学(D 辑), 30(4): 407—414.
- 上官志冠, 孙明良, 李恒忠. 1999. 云南腾冲地区现代地热流体活动类型[J]. 地震地质, 21(4): 436—442.
- 上官志冠, 赵慈平, 李恒忠, 等. 2004. 腾冲热海火山地热区近期水热爆炸的阶段性演化特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 23(2): 124—128.
- 上官志冠, 郑雅琴, 董继川. 1997. 长白山天池火山地热区逸出气体的物质来源[J]. 中国科学(D 辑), 27(4): 318—324.
- 上官志冠. 1995. 地热流体溶解 CO₂ 总量参数的地震前兆特征[J]. 科学通报, 40(9): 814—817.
- 石慧馨. 1979. 中国碳酸水出露带分布特征简介[J]. 地震地质, 1(2): 86—93.
- 孙江华, 陈晓立. 2004. SP3400 气相色谱仪分析空气中苯系物[J]. 仪器仪表与分析监测, (3): 31—33.
- 王先彬, 陈践发, 徐胜, 等. 1992. 地震区温泉气体的地球化学特征[J]. 中国科学(B 辑), 8: 849—854.
- 王先彬, 徐胜, 陈践发, 等. 1993. 腾冲火山区温泉气体组分和氦同位素组成特征[J]. 科学通报, 38(9): 814—817.
- 赵慈平. 2002 a. 云南中强震的水氢前兆异常特征[J]. 地震研究, 25(2): 140—148.
- 赵慈平, 蔡静观, 李永莉, 等. 2002 b. 1995 年 10 月 24 日云南省武定 6.5 级地震[C]//陈棋福. 中国震例(1995—1996). 北京: 地震出版社, 222—245.
- 赵慈平, 虎雄林, 付虹, 等. 2003. 2001 年 10 月 27 日云南永胜 6.0 级地震的前兆异常特征[J]. 地震研究, 26(2): 126—135.
- 赵慈平, 冉华, 陈坤华. 2006. 由相对地热梯度推断的腾冲火山区现存岩浆囊[J]. 岩石学报, 22(6): 1517—1528.
- 赵慈平. 2008. 腾冲火山区现代幔源氢释放特征及深部岩浆活动[D]. 中国地震局地质研究所博士学位论文.
- Ague J J, Park J, Rye D M. 1998. Regional metamorphic dehydration and seismic hazard[J]. Geophysical Research Letters, 25(22): 4221—4224.
- Chiodini G, Cardellini C, Amato A, et al. 2004. Carbon dioxide Earth degassing and seismogenesis in central and southern Italy[J]. Geophysical Research Letters, 31: L07615, doi: 10.1029/2004GL019480.
- Du J, Cheng W, Zhang Y, et al. 2006. Helium and carbon isotopic compositions of thermal springs in the earthquake zone of Sichuan, Southwestern China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 26(5): 533—539.
- Gold T, Soter S. 1984. Fluid ascent through the solid lithosphere and its relation to earthquakes[J]. Pure and Applied Geophysics, 122(2—4): 492—530.
- Gold T. 1979. Terrestrial sources of carbon and earthquake outgassing[J]. Journal of Petroleum Geology, 1(3): 3—19.
- Gold T. 1980. The deep earth gas hypothesis[J]. Scientific American, 242(6): 130—137.
- Irwin W P, Barnes I. 1980. Tectonic relations of carbon—dioxide discharges and earthquakes[J]. Journal of Geophysical Research, 85(B6): 3115—3121.
- Kaplay R D, Panaskar D B, Rakhe A M. 1996. Gas emanations and subterranean sounds microearthquakes in Marathwada, Maharashtra, India[J]. Current Science, 71(12): 954—957.
- Shangguan Z G, Wu C Z. 2008. Geochemical features of magmatic gases in the regions of dormant volcanoes in China[J]. Acta Petrologica Sinica, 24(11): 2638—2646.
- Srivastav S K, Dangwal M, Bhattachary A, et al. 1997. Satellite data reveals pre-earthquake thermal anomalies in Killari area, Maharashtra[J]. Current Science, 72(11): 880—884.
- Zhao ciping, Shangguan zhiguan, Cheng kunhua, et al. 2004. Conceptual model of hydrothermal explosion in Rehai Geothermal Field, Tengchong Volcanic-Geothermal Area, southwest China[J]. Earthquake research, 27(supplement), 101—112.

Rapid Determination of Conventional Components of Emergent Gases from Thermal Springs

ZHAO Ci-ping, RAN Hua, CHEN Kun-hua

(*Earthquake Administration of Yunnan Province, Kunming 650224, Yunnan, China*)

Abstract

Studies have shown that fluids, especially gases plays a very important role in volcanic activity and earthquakes, and that analyzing and testing ingredients of emergent gas thermal spring have important scientific significance and monitoring value. This paper, by theoretical summary of the observation practice of determination of composition of emergent gas from the thermal springs in Tengchong volcano area using gas chromatography in the Tengchong Volcano geochemistry Observatory, systematically introduced the rapid determination method of ingredients of emergent gas thermal spring by gas chromatography. The results show that, SP3400-type gas chromatograph series has a number of advantages. Through a rational instrument setting, parameter configuration, standardized maintenance and analysis operations, SP3400-type gas chromatograph can rapidly and accurately analyze concentration of the conventional components such as He, H₂, O₂, N₂, CH₄, CO₂ of emergent gas from thermal spring. The relative deviation of analysis of total of these ingredients is only 1.89%, that of the CO₂ component, only 2.18%, He, H₂, ppm-level content, only 10.24% and 11.44% respectively, indicating the analysis and testing results of SP3400-type gas chromatograph have a very high reliability and accuracy. SP3400-type gas chromatograph is of ideal instruments for rapid determination of the conventional components of emergent gas from thermal springs, and can be promoted to use in volcanic and seismic monitoring stations.

Key words: SP3400-type gas chromatograph, analysis and testing, emergent gas from thermal springs, volcanoes, earthquakes