

51

2137

矿物流体包裹体 成分分析进展译文集

何禄卿等 编译

中南工业大学出版社



矿物流体包裹体 成分分析进展译文集

何禄卿等 编译

中南工业大学出版社

内 容 提 要

本书选择了国外近几年来发表的26篇关于流体包裹体成分分析方面的研究论文。内容包括分析方法新进展；气相成分、液相成分、固相成分（固体子矿物）和同位素成分分析的仪器与具体方法；成分分析数据在地质、地球化学中的应用等。可供流体包裹体研究工作者、地质研究单位和野外地质人员、分析化学工作者、高等院校地质专业和分析化学专业师生参考。

矿物流体包裹体成分分析进展译文集

何禄卿等 编译

责任编辑：肖梓高

*

中南工业大学出版社 出版发行

中南工业大学出版社印刷厂印装

湖 南 新 华 书 店 经 销

*

开本：787×1092 1/32 印张：12 字数：280 千字

1989年1月第1版 1989年1月第1次印刷

印数：0001—500

ISBN 7-81020-202-2/O·032

定价：3.90元

前 言

矿物流体包裹体是天然成矿介质的原始样品，通过对流体包裹体成分分析可以了解成矿溶液的化学性质，查明成矿的物理化学条件，研究矿床成因与成矿规律，指导普查勘探矿床与寻找隐伏矿体。因此流体包裹体的研究已成为现代地质科学的主要研究内容之一。然而许多研究者指出：矿物流体包裹体的研究遇到了许多特殊的困难，而克服这些困难的关键是成分分析问题。

矿物流体包裹体的成分十分复杂，干扰因素甚多，为获得其成分的分析数据往往需要多种分离提取和测试手段相互配合，而且需要分析人员具有较高的实验技术水平。为适应我国矿物流体包裹体研究工作的发展，我们编译了国外近几年来发表的具有代表性、先进性、典型性和实用价值的论文，供国内有关人员参考。

参加本书翻译、审校工作的人员有余运轩，郑淑莲，刁培良，谭书香，李公时，何禄卿等，全书由何禄卿终审定稿。

本书的翻译出版得到了中南工业大学科研处，出版社等单位领导的热忱关心与支持，在此表示衷心感谢！

由于我们的水平有限，错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

译 者

一九八七年五月

目 录

流体包裹体分析方法.....	(1)
流体和气体包裹体中挥发物的气相色谱分析.....	(7)
应用激光爆裂和电容测压计分析法测定矿物流体包裹体中水和二氧化碳的浓度.....	(25)
热液萤石中流体包裹体挥发性物质的分析.....	(38)
质谱测定天然矿物中单个流体包裹体中的气体.....	(58)
在不同提取气相方法的条件下流体包裹体全分析结果的比较.....	(72)
脉石矿物气-液包裹体中硫化氢的测定	(83)
矿物包裹体中气体成分色谱测定装置.....	(92)
用感耦等离子体原子发射光谱作流体包裹体爆裂物的分析: 探索性研究.....	(100)
ICP- 联接爆裂法分析石英流体包裹体的进展	(116)
长石和云母对爆裂-ICP法分析流体包裹体的污染研究.....	(129)
用感耦等离子体发射光谱测定流体包裹体爆裂物中的铀碳比.....	(144)
使用伏安痕量分析法测定流体包裹体中的铅: 探索性研究.....	(163)
流体包裹体的激光显微探针分析.....	(176)
使用脉冲激光显微探针分析流体包裹体.....	(190)

北Karlia伟晶岩石英中气-液包裹体成分比较.....	(195)
关于保加利亚 Mikhalkovo 矿床热液萤石矿物成因 中流体包裹体研究的新资料.....	(208)
用 Gandolfi X-射线技术鉴定流体包裹体的子矿物	(217)
用扫描电镜和能量色散分析鉴别流体包裹体中的子 矿物.....	(224)
用质谱热分析的方法研究某些矿物和气-液包裹体 的热分解.....	(236)
一种新的拉曼显微探针光谱仪用于非破坏性分析矿 物流体包裹体个别相中的硫酸根和其它离子.....	(243)
使用M.O.L.E拉曼显微探针测定流体包裹体中的硫 酸盐——应用于考依波岩盐和地球化学推论.....	(262)
激光拉曼显微探针光谱对地质样品中流体包裹体定 量分析的限制.....	(285)
用锌还原水作氢的同位素分析.....	(308)
从矿物中提取流体包裹体的一种新球磨法.....	(316)
加拿大、安大略、蒂明斯、麦克英特牙-霍林格金 矿床气液包裹体的地球化学.....	(334)

流体包裹体分析方法

L.S. Hollister

引 言

在流体包裹体研究过程中的某一阶段必定会提出全分析流体包裹体中的流体和子矿物问题。许多分析方法应用于一些具体情况下解决了这个问题，但是，各种情况下的主要问题是单个包裹体中的流体质量仅仅只有大约 10^{-11} 克。Roedder(1972)对全分析方法进行了综合述评，并对1972年以前所发表的分析结果进行了总结。

分析方法可分为三大类：

(1) 从许多包裹体中提取流体和子矿物的分析方法（即包裹体群提取）；

(2) 从单个包裹体中提取流体和子矿物的分析方法；

(3) 非破坏性的分析方法。某些方法是半定量-定量的分析方法，但只能得到定性的结果。

包裹体群的提取方法

包裹体群提取的主要问题是主矿物一定要含有均匀的包裹

体群。要得到包裹体群的平均数据是没有什么指望的，因为包裹体群是在主矿物生长过程中的不同阶段形成的，所包含的成分变化很大，必须特别小心地避免提取过程中的沾污与损失。其沾污可能来自主矿物的固体包裹体以及来自外边的污染，如试剂，水等。提取的损失也可能是严重的，因为包裹体成分不同程度地会被吸附在打开包裹体时所生成的新表面上，极性分子或带有高电荷的阳离子优先被吸附。

小心清洗样品以除去外来矿物微粒和吸附离子之后，用压碎或加热使包裹体爆裂的方法进行提取，流体和（或）子矿物的收集随采用的分析方法而异。清洗样品的方法在 Roedder 等（1963）和 Poly 等（1974）的论文中作了介绍。

1. 标准化学方法 广泛采用的方法是分析包裹体浸取液中溶解在包裹体流体中的以及存在于可溶性子矿物中的离子。样品的用量应足够大，以提供大约 10mg 的包裹体流体。将预先清洗过的样品进行充分压碎以打开大部分包裹体，使形成的新表面积为最小，挥发成分蒸发出来。然后将含有子矿物的残留物用连续若干份蒸馏水淋洗，再后，用稀盐酸淋洗。

用原子吸收，火焰光度和比色法分析浸出液。这样一来，可以测定出流体包裹体中离子的比值，每个阳离子的绝对量可以由比值确定，包裹体的盐度可以用显微测温法确定。这种分析方法已被成功地用于测定水溶液包裹体中的 Na, K, Ca, Mg, Cl, B 和 SO_4 。

2. 气相色谱法 气相色谱的原理是建立在气体组分在色谱柱内不同的吸附作用而进行分离的基础上的。包裹体的内物质在 He 气通过样品时用压碎或热爆裂法打开而释放出来。由于马上将释放出来的气体转移而脱离样品，因此可以减少气体物

质在新破碎的主矿物表面上的吸附。Cuncy 等(1976)使用这个方法测定了二氧化碳和碳氢化合物(烃)的相对丰度,而且对含水不明显的包裹体测得了相当高的水含量。Behar 和 Pineau

(1979)指出,将提取管路维持加热状态,可以清除由于吸附在提取管路壁上的吸附水的沾污。指出,用这种方法对 0.5 和 1g 样品测定 CO_2 和 CH_4 与用显微测温法测定的结果相当一致。

3. 感耦等离子体发射光谱法 Thompson 等(1980)使用感耦等离子体原子发射光谱法(ICP)分析了热爆裂提取黄玉和磷灰石中流体的重金属,将包裹体的提取物带进 Ar 气流中转化为等离子体,收集一秒钟时间内的等离子体发射光谱,可以同时测定 40 个元素。其结果是由小于 0.5g 含有大量包裹体的主矿物样品中测得的,并且是以对 Na 的比值报告的。

4. 中子活化分析 在提取之前用中子照射样品可以减少由于提取所引起的流体沾污,但只有被活化的离子可以用中子活化分析方法测定。Touray(1976)所评述的几篇研究报告已经获得了使用此种分析方法的有价值的结果。用中子活化法定量测定了下列元素: Na, K, Rb, Cs, Cl, Br, Cu, As, Mn 和 Zn。中子活化分析法特别实用于测定 K/Na, K/Br, Cl/Br, Na/Br 和 Na/Cl 比。Grappin 等(1979)应用中子活化分析所测得的结果解释了与蒸发盐沉积矿床有关的流体包裹体的起源。Lukscheifer 和 Parekh(1979)使用仪器中子活化分析测定了包裹体中的 Na, K, Mn, As, Br 和 Cl, 而没有破坏样品。直接记数被照射的样品,主矿物(基体)石英必须不含有固体包裹体。要想获得有价值的数值,大约需要 2g 含有 10^{-3} 到 10^{-4} g 盐度为 5% 的总蒸发流体。用这种方法所得到的结果与用提取法

对同一样品所获得的结果进行了比较。

单个包裹体的破坏性分析方法

分析单个包裹体内含物的破坏性或非破坏性分析方法的重要意义即使对本书的非正式读者来说也是不言而喻的。因为谁都知道,在大多数情况下,流体包裹体成分即使在一个矿物晶粒中也是变化极大的。用于单个包裹体分析的大多数方法流程都是用聚焦微光束技术,如电子显微镜,电子探针,离子探针和激光探针等实现的。

1. 激光显微探针 Tsui和Holland (1979), Bennett 和 Grant(1980) 使用聚焦激光光束打破单个水溶液包裹体,包裹体的蒸发物用两支放电电极间的火花放电进行激发,并在光谱仪上分析其发射光谱。用激光器打破单个包裹体时所形成的溅射凹坑的直径小于 $100\mu\text{m}$ 。Tsui和Holland (1979)研究的包裹体相当大,其直径 $\geq 100\mu\text{m}$,而Bennett和Grant(1980)研究的包裹体大约是 $50-100\mu\text{m}$ 的直径。Tsui和Holland 的研究报道了由几个中温矿床包裹体中Na, Mg, Mn和Cu对Ca的比值;Bennett和Grant的研究报道了几个高温矿床包裹体中存在的Cu, Mn, B和Sn。

2. 用聚焦电子束进行能量散射分析 Ypma 和 Fuzikava (1980) 用电子显微镜与能量散射检测器相结合,定性分析了单个包裹体的蒸发残余物。Meczger等(1977)使用这种方法分析和定性鉴别包裹体的子矿物,他们沿着包裹体充填裂缝慢慢地打碎基体主矿物来打开包裹体。Murck等(1978)使用带有能量散射检测器的电子显微探针定量分析了流体包裹体腔的玻璃

环带，在本研究中还用显微测温法分析了流体的组成成分和盐度。Dolomanova等(1974)使用带有X-射线散射检测器的电子探针鉴别了高温矿床流体包裹体中的子矿物。

3. 离子显微探针 Nambu等(1977)和Nambu(1980)描述了使用离子显微探针分析 $<100\mu\text{m}$ 的水溶液包裹体。包裹体被冷冻，并且当离子束通过主矿物溅射到包裹体时，其包裹体保持冷冻状态。获得了溶解在矿床水溶液流体中的离子的定性-半定量分析数据。这种方法对分析存在于低至中级变质岩中的复杂卤水具有很大的前途。

单个包裹体的非破坏性分析——拉曼光谱

激光激发拉曼光谱已被证明是单个包裹体非破坏性分析的最有用的方法。但是，这个方法仅限于测定固体，气体，和液体中多核物质的存在及其数量。

聚焦在包裹体上的激光光束，激发出特征拉曼光谱，其特征拉曼光谱用光学滤光器和光电检测系统进行分析。Guilhaumou等(1978)，Rosasco和Roedder(1979)以及Dhamelinconrt等(1979)使用激光拉曼分析方法分析了其直径仅有几个微米的流体包裹体。Rosasco等(1975)最先报道了成功地使用拉曼光谱方法分析大的($>100\mu\text{m}$ 直径)流体包裹体。

Rosasco和Roedder(1979)报道了作为子矿物存在于流体包裹体中的 $5-10\mu\text{m}$ 硬石膏的鉴别，首先使用此种仪器得到了包裹体液相中 SO_4^{2-} 的半定量分析结果，并检测了包裹体中的 HS^- 和 H_2S 。

Dhamelinconrt等(1979)报道了流体包裹体中 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , N_2 和 H_2S 的定量分析。他们在最大直径 $30\mu\text{m}$ 的包裹体上完成了气相和液相之间分子类物质分布的原位测量。Guilhanmou等(1978)最先使用拉曼探针检测了流体包裹体中的 N_2 。

定量分析取决于记录光谱相对峰面积的测量,此种记录的光谱峰面积对分子截面作过校正,并被归一化到100%,或者此种记录光谱用标准光谱校正。由拉曼光谱所测得的结果与用显微测温法和气相色谱法所得到的结果进行了比较,其比较结果令人十分满意。

(参考文献略)

何禄卿 译自《MINERALOGICAL ASSOCIATION OF CANADA
SHORT COURSE IN FLUID INCLUSIONS,
APPLICATIONS TO PETROLOGY》Calgary, May,
1981, PP.272—277

流体和气体包裹体中挥发物的 气相色谱分析

F. Andrawes 等

摘 要

大多数地质样品和某些合成物质都含有流体包裹体。尽管在某些情况下与原始物质有明显的变化,但这些包裹体保存了成矿过程中的液相或气相的细小样品。对包裹体现有成分的研究可提供有关原始成分和捕获以后成分变化的资料。

这些包裹体的直径很少大于1 mm。组成成分由一相中的简单主要化合物(例如水)到一相或多相中的非常复杂的混和物都有很大的变化,某些化合物是以痕量浓度存在的。

本文介绍各种含金刚石的地质样品中包裹体的一些分析方法。使用样品压碎机和气相色谱-质谱(GC-MS)系统分析包裹体中存在的有机和无机挥发物(从主要成分到痕量成分)。压碎机是淬火不锈钢活塞装置(活动圆柱体),并嵌有碳化钨压碎面,该活塞装置在纯氮气中于一可控温度下操作。

压碎机可压碎1 mg至1g范围的样品,使用多重色谱柱和检测器,其中包括灵敏的氮离子化检测器分析释放出来的挥发物,用GC-MS鉴定GC峰。这种联合方法可提供地质方面有关分析样品演化过程的有用信息。

引 言

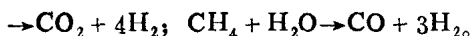
11世纪,人们第一次记述过含大流体包裹体的样品。随后

对这些稀罕样品不断进行过探索，并在18世纪初期分析了这些包裹体，应用所得到的数据支持了矿物和岩石由水形成的水成论。这个领域中的早期和最近研究者确认了这些包裹体对于揭示重要的科学信息，如地质热力学数据，矿物和矿床的评价，以及关于地球本身演化的潜在意义。包裹体代表着所能得到的唯一真实样品——以前在地球演化过程某一时期存在的流体，因此，包裹体是了解地质工作的重要线索。尽管流体包裹体相当重要，但早期的大多数报告实质上仅仅是描述性的，而没有用现代技术和仪器进行研究。

一些破坏性的分析方法包含将浸没在某种液体如甘油中打破包裹体，随后将气泡转移到不同的试剂和测量系统中进行分析。各种不同的液体中压碎可用于获得成分的定性结果。从定性的角度来看，这些方法是极灵敏的，但是实际上这些方法是不灵敏的，繁琐的，除非气体在包裹体中被高度压缩，通常只能用于直径约 $200\mu\text{m}$ 的包裹体的分析。绝大多数包裹体非常小，它们可能含有这些方法不能分析的复杂混和物。

其它一些被采用的破坏性分析技术有气相色谱法 (GC)，质谱法 (MS) 或气-质联用法 (GC-MS)。压碎装置是破坏性分析中最重要的手段，如果不精心设计，就可能带入大量的污染挥发物。另一方面，一些由样品释放出来的挥发物可能被吸附在压碎样品新形成的表面上，从而使这些被吸附的挥发物排除于分析之外。

为了在GC或MS测定之前提取挥发物，文献中曾报道过一种方法，这种方法可以分阶段将样品加热，直至包裹体爆裂。这样释放出来的挥发物的相当一部分可能是由热分解或化学反应所产生的，例如， $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}[\text{II}] \rightarrow \text{Fe}[\text{III}] + \text{H}_2$ ； $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$



另一种常用的方法是在密封容器中用金属或陶瓷球研磨样品，随后在该容器内部取释放出来的气体样品进行分析。但是，这种方法的缺点是压碎材料会产生不属于样品所固有的气体（包括 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 和 CH_4 ），以及从包裹体释放出来的某些气体在研磨样品的新生表面上发生重新吸附的现象。

轻度压碎方法也曾报告过，在这种方法中，借外部磁铁的帮助，用下落一适当重量的钢锤多次打在样品上来打碎样品，或者用冲压钢冲头的方法将置于底板上的样品打碎。甚至用两块不锈钢板放在一起研磨，这样轻度碾碎也会产生一些气体，特别是 H_2 和 CH_4 。虽然轻度压碎法释放较少的污染气体，但不能打开所有的较小包裹体。在不锈钢小室中用碳化钨活动圆柱杆压碎样品的方法能将金刚石压碎，这种压碎是用锤子连续轻打该装置的顶端来实现的。活动圆柱杆的顶端有时会裂成碎块，而且在空白实验中检测出了某些气体。

所有上述方法都在过去的永久性气体分析中使用过。含有复杂有机混和物的流体包裹体的分析，除了Murray, Kvenvolder和Roedder的报告之外，并没有引起对上述问题的注意。含有机物的样品一般说来分两步进行分析：

(1) 在密封容器中研磨，随后分析蒸气相以检测永久性气体；

(2) 溶剂萃取以检测有机化合物。含有中度挥发的化合物如 C_5 - C_{10} 碳氢化合物在这过程中常常有损失。

最近，报道了一种用水压控制的硬质不锈钢压碎机用于月球物质的分析，这种压碎机有一活塞杆和一圆筒（图2-1）在纯氨气中操作，释放出来的挥发物用氨离子化检测器检测。这

个系统能产生少量的 H_2 和 CH_4 ，但可根据空白实验进行修正。水压机能允许在逐渐增大压力下压碎，以保证大多数空腔被打开。在本报告中，使用了以前使用过的活塞液压缸压碎机的改进型。这种改进型压碎机容许在两个碳化钨圆盘间压碎坚硬的样品，如图2-1所示。压碎机的结构消除了或大大地减少了污染源，像金刚石这样坚硬的样品能很容易地被压碎。压碎小至1mg的样品后，用多重色谱柱和多个检测器分析所释放出来的挥发物。这些样品有金刚石，玄武岩、石英和橄榄石。

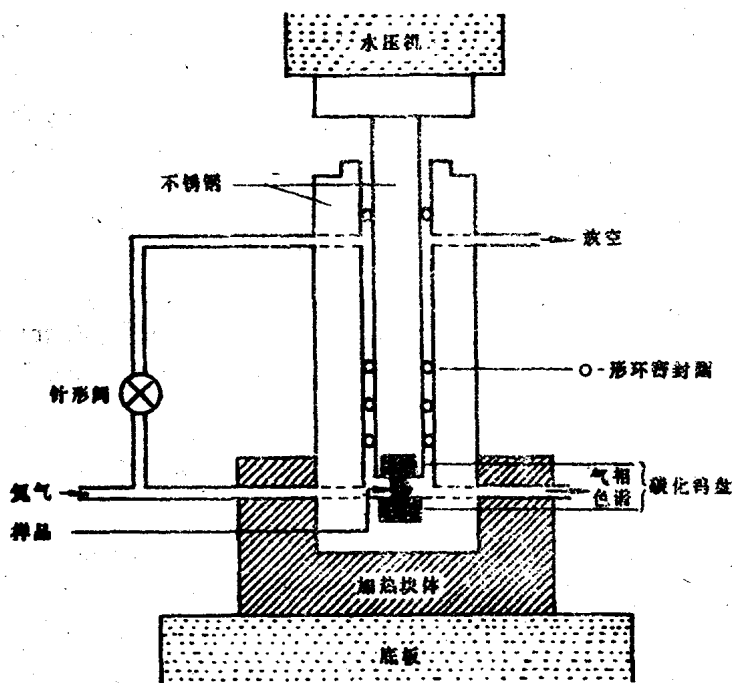


图2-1 压碎装置

实 验

在本研究中使用丁:

(1) 一台带有双柱和氢离子化检测器(HID)的Varian1700型气相色谱仪;

(2) 一台带有火焰离子化检测器(FID)和火焰光度检测器(FPD)的Perkin Elmer Sigma 2型气相色谱仪;

(3) 一台与质谱仪相联结的Dupont Dpl型气相色谱仪。

如以前所报道过的, HID仅用于分析气体样品, FID和FPD按常规操作条件使用, 气相色谱-质谱联机用于鉴定其中的有机化合物, 每个检测器均与SP-4000型Spectra Physics数据处理系统相连接, 以积分峰面积, 在Houston Instrument条形作图记录仪上或在SP-4050型Spectra Physics打印绘图机上获得色谱图。

使用的色谱柱是:

(1) 分子筛柱。2m×3.2mm(外径)×2.1mm(内径)的不锈钢管, 其中充填80—100mesh的5 Å分子筛。在200℃温度下用60ml/min流速的氦气处理此色谱柱, 该柱用于分离H₂、Ar+O₂、N₂、CH₄和CO, 并用HID检测。

(2) Porapak N柱。2×3.2mm(外径)×2.1mm(内径)的不锈钢管, 用80—100mesh的Porapak N充填, 在200℃下用60 ml/min流速的氦气处理。此柱用来分离CO₂、C₂H₄、C₂H₆、C₂H₂和C₃H₆+C₃H₈, 并用HID检测。

(3) Durapak柱。2.5m×3.2mm(外径)×1.6mm(内径)的聚四氟乙烯管, 用80—100mesh的Durapak异氰酸苯酯-