

矿物中包裹体研究

FLUID INCLUSION RESEARCH

(二)

全国矿物中包裹体成分及爆裂法
会议论文选集

地质出版社

矿物中包裹体研究

(二)

全国矿物中包裹体成分及爆裂法

会议论文选集

地质出版社

内 容 简 介

本选集反映了近年来我国在矿物包裹体研究的若干方面所取得的一些新成果。内容包括两部分：第一部分是包裹体成分研究，其中包括包裹体成分的研究现状，包裹体成分的提取方法，包裹体气、液相成分（包括同位素）的分析方法，以及包裹体成分研究在地质上的应用；第二部分是包裹体爆裂法研究，包括包裹体爆裂法研究现状，爆裂法原理及影响因素，仪器研制，以及在地质上的应用等。此外，还讨论了包裹体在普查勘探和找寻盲矿体方面的应用。

本论文选集可供地质科研单位的研究人员，野外地质人员，以及地质院校的师生等参考。

矿物中包裹体研究

(二)

全国矿物中包裹体成分及爆裂法
会议论文选集

*

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑：毕庶礼

地质出版社出版

（北京西四）

地质出版社印刷厂印刷

（北京海淀区学院路29号）

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本：787×1092¹/₁₆·印张：15⁷/₈·字数：370,000

1984年2月北京第一版·1984年2月北京第一次印刷

印数：1—2,550册 定价：2.40元

统一书号：15038·新1008

前 言

矿物中包裹体研究是目前成岩成矿理论研究的重要手段之一，同时又是一种很有发展远景的新的地球化学找矿方法。因此，近年来越来越受到国内外地质工作者的重视。

1977年在广西全州召开了第一次全国矿物中包裹体和成岩成矿实验学术会议，并于1981年出版了《矿物中包裹体研究》论文选集（一）。

1980年和1981年，中国矿物岩石地球化学学会实验矿物岩石地球化学及包裹体委员会，中国地质学会矿床地质专业委员会成矿流体包裹体专业组和中国金属学会地质学术委员会包体矿物学专业组在北京联合召开了全国包裹体成分研究和包裹体爆裂法两个专题讨论会。前一会议收到论文48篇，后一会议收到论文66篇。会议委托核工业部北京铀矿地质研究所负责编辑这本论文选集。由在京的地质矿产部矿床地质研究所、北京钢铁学院、中国科学院地质研究所、冶金工业部北京冶金地质研究所和核工业部北京铀矿地质研究所的有关同志组成编委会。

本论文选集内容包括包裹体成分和爆裂法两部分。在第一部分中有包裹体成分的研究现状，包裹体成分的提取方法，包裹体气、液相成分（包括同位素）的分析方法，以及包裹体成分研究在地质上应用。在第二部分中有包裹体爆裂法研究现状，爆裂法原理，影响因素，仪器研制，以及在地质上的应用等。在上述两部分中还专门讨论了包裹体在普查勘探及找寻盲矿体方面的应用。

编入本选集的论文有全文和摘要两部分。由于篇幅所限，内容上有重复的论文，以及会议后已在其他刊物上发表过的论文，只选录论文题目。

编辑工作进行得较顺利，但由于时间仓促，又缺乏经验，错误之处在所难免，请读者指正。

编委会

1983年5月

目 录

1. 超声波在矿物包裹体液相成分分析中的应用.....	程莱仙 (1)
2. 气液包裹体成分分析方法试验.....	喻铁阶等 (5)
3. 气相色谱法研究矿物气-液包裹体中的气体成分及浓度	蒋桂玉 肖 箴 (11)
4. SP-2305 型气相色谱仪的改装及矿物包裹体中气相成分的测定.....	周兴汉 (15)
5. 不同方法打开包裹体分析液相成分的初步探讨.....	燕永恒等 (20)
6. 电渗析在矿物包裹体液相成分分析中的初步研究.....	杨燕征等 (24)
7. 矿物中包裹体微量气体气相色谱分析方法研究.....	赵梅芳等 (30)
8. 石英的气液包裹体中重碳酸根的测定 (pH电位滴定法).....	蒋仁祿 (34)
9. 矿物包裹体的气相液相成分连测方法.....	吴彩只等 (38)
10. 包裹体成分分析的几种方法简介.....	赵希澈 (45)
11. 矿物包裹体水的氢稳定同位素研究.....	穆治国 (49)
12. 矿物包裹体中氢稳定同位素的初步测定.....	李本超等 (54)
13. 某铌钽矿床石英等矿物中气-液包裹体成分及氢氧稳定同位素组成的 初步研究.....	刘家齐等 (57)
14. 六四四矿床成矿的物化条件.....	蒋桂玉 肖 箴 (62)
15. 九六六矿田成矿温度及成矿溶液性质研究.....	韩 鹏 徐幼芝 (67)
16. 爆裂法的应用现状和发展趋势的简况.....	徐国庆 (70)
17. 再论爆裂法.....	陶谋镇 (73)
18. 国外对矿物包裹体爆裂法测温影响因素的研究.....	苏宁田 (78)
19. 某些矿物中包裹体爆裂法测温试验.....	郑 建 马承安 (85)
20. 影响爆裂法测温的几个因素.....	李兆麟 (89)
21. 爆裂法及其影响因素的讨论.....	魏家秀 (92)
22. 矿物中气液包裹体爆裂法可信度的探讨.....	喻茨玫 方根保 (98)
23. 矿物解理对爆裂法影响的讨论.....	单 林等 (102)
24. 矿物气液包裹体在显微镜热台下爆裂特征的研究.....	陈安福等 (104)
25. 从大吉山钨矿包裹体研究讨论热-声爆裂法测温问题	马秀娟 陈伟十 (110)
26. 爆裂法测温中人为影响因素的讨论.....	王杏英 (114)
27. 爆裂温度与爆裂曲线.....	周迺武 王殿芝 (117)
28. 对矿物包裹体爆裂法测温石英标样的几点意见.....	赵人芳 张来春 (121)
29. 介绍NJ-791型矿物包裹体数字式热声分析仪	李贵璋 (124)
30. QRZD-4型矿物包裹体多道爆裂仪.....	程康国等 (130)
31. 真空爆裂热压测温仪在地质上的应用.....	黄耀生等 (134)
32. 双话筒补偿法减弱外声源的干扰.....	吴汉彬 (138)

33. 用声波反射特性隔除噪声干扰的初探.....刘志民 (142)
34. 对比氧同位素地质温标和矿物包裹体(爆裂法)地质温标——以漂塘钨矿为例
.....穆治国等 (146)
35. 爆裂法在研究矿床成因及划分成矿阶段方面的应用.....叶 欣 (150)
36. 爆裂法的实用性.....李荫清 陈伟十 (154)
37. 热量与矿液运移方向探讨——以湖南板溪锑矿及康家湾铅锌矿段为例
.....范启灏等 (158)
38. 小南山钨矿床热量和蒸发量的找矿实验研究.....王雅静 (162)
39. 矿物包裹体中射气测量及其找矿意义.....李艺扉 吴国平 (168)
40. 包裹体找矿法——氦气晕找铀试验.....张文智等 (172)
41. DLS 钨矿包裹体数据初步分析.....卢焕章等 (179)
42. 矿物包裹体研究在锡矿山矿田地质上的应用.....李裕祖等 (183)
43. 湖南上堡黄铁矿区矿物中包裹体与矿床成因的初步研究
.....涂登峰 姚承祐 (190)
44. 千亩田钨铍矿成矿温度及包裹体特征的研究.....倪纪文 (194)
45. 湖南430矿床似伟晶岩壳石英中气-液包裹体爆裂温度研究.....刘家齐等 (198)
46. 河北宣化贾家营斑岩型钼矿床气液包裹体的研究及其地质意义.....夏桂兰 (202)
47. 矿物包裹体成分的激光光谱法研究(摘要).....王鹤年等 (206)
48. 矿物气-液包裹体中气相成分的质谱分析(摘要).....黄耀生等 (207)
49. 用密封管热爆提取矿物包裹体中的液相成分(摘要).....曹万木 (208)
50. 湖南邓阜仙黑钨矿石英脉型矿床矿物包裹体化学成分特征(摘要)
.....刘家齐 马自成 (209)
51. 三二四矿床矿物包裹体氦晕研究(摘要).....韩 鹏 (210)
52. 关于包裹体热声爆裂法某些基本问题的讨论(摘要).....方根保 (212)
53. 人造水晶及石英的爆裂温度与成矿温度关系(摘要).....李兆麟等 (214)
54. 对爆裂法测温影响因素的几点认识(摘要).....郑秀中 葛金荣 (215)
55. 金口岭岩体全岩样爆裂法测定热量的可靠性(摘要).....薛建策 钱 晖 (217)
56. 辽宁省柴河铅锌矿床热量、蒸发晕试验研究(摘要).....周遇武 (219)
57. 查岗诺尔铁矿成矿温度初步研究(摘要).....周开灿 杜伟秀 (220)
58. 用爆裂法测温探讨320矿床成因(摘要).....位巧槐 (222)
59. 爆裂法与其它测温方法相结合在小营盘金矿床研究中的应用(摘要)
.....曹 成 (224)
60. 爆裂法测温在钨锡脉状矿床研究中的初步应用(摘要).....刘家齐 (226)
61. 包裹体爆裂法在矿床成因研究中的应用(摘要).....王满娟 (227)
62. 胶东玲珑金矿石英中包裹体研究及其找矿意义(摘要).....徐九华 (229)
63. 应用均一法爆裂法对几个矿床成矿温度的测定(摘要).....杜心君 (230)
64. 广西隆林马雄锑矿床包裹体研究(摘要).....莫岳树 (232)
65. 运用爆裂法测温结果进行变质建造对比的初步尝试(摘要).....古仁镜等 (233)
66. 爆裂法测试白银厂黄铁矿样品的初步认识(摘要).....郭一平 (235)

题 录

1. 包裹体成分研究现状.....徐国庆 (236)
2. 湘西金矿矿物包裹体中气体成分的测定与研究.....何禄卿 刁培良 (236)
3. 气液包裹体气相色谱分析及其地质意义.....李秉伦等 (236)
4. KBL-1 型显微半导体冷台敖立志 (236)
5. 冷冻法确定矿物包裹体流体成分.....陈安福 (236)
6. 矿物包裹体中气体成分的测定与研究.....何禄卿等 (236)
7. 某些稀有、有色金属矿床及花岗岩中包裹体微量气体色谱分析研究
.....李兆麟等 (236)
8. 一二二〇地区火山岩玻璃包裹体成分研究.....苏守田等 (236)
9. 流体包裹体液相中微量 SO_4^{2-} 的提取与测定朱 鹤等 (236)
10. 江西盘古山钨矿包裹体含盐度和 CO_2 成分的研究及其在成矿中的意义
.....蔡建明等 (236)
11. 流体包裹体成分研究及内生成矿作用若干问题的探讨.....陈银汉 (237)
12. 我国某锑矿石膏中异常包裹体的发现及其成因的初步研究.....何知礼 (237)
13. 流体包裹体液相中成矿元素——铜、铅、镉、锌的提取和测定
.....朱 鹤等 (237)
14. 湘西金矿矿物包裹体研究及矿床成因探讨.....丁碧英等 (237)
15. 包裹体爆破—电渗析成分分析方法的建立.....李本超 施继锡 (237)
16. 应用仪器分析直接测试一些单矿物包裹体的物质成分
.....马自成 刘家齐 (237)
17. 应用PXJ-1 型数字离子计直接测量研磨后包裹体混浊溶液中物质成
分的研究.....马自成 刘家齐 (237)
18. 包裹体成分在讨论成矿流体来源及矿床成因上的意义
——以我国若干典型矿床为例.....施继锡 李本超 (237)
19. 在造岩矿物中气液包裹体热爆法测温可靠性研究.....谢奕汉 李秉伦 (237)
20. 矿物包裹体爆裂法测温的优越性和局限性问题.....常海亮 (237)
21. 爆裂法测温干扰因素的排除.....管松年 (238)
22. 气液包裹体热声爆裂曲线的分析与讨论.....范启灏等 (238)
23. 从单元两相气液包裹体热力学方程的推导来对爆裂法测温的讨论
.....刘 斌 (238)
24. 白象山铁矿床包裹体热晕、蒸发晕及其矿床成因.....魏家秀 (238)
25. 热声爆裂仪中样品管和导声管的优选试验.....施立达 张芷先 (238)
26. DLJ-I 型热声爆裂分析仪王杏英等 (238)
27. 介绍几种防止外界干扰的热声爆裂仪试管.....陈建林 (238)

28. PD-1 型热声自动爆裂仪中计数率仪的研制.....刘立臣等 (238)
29. 爆裂法测温中传声效果和屏蔽效果的测量.....陈安福 张大千 (238)
30. 矿物气液包裹体几种特殊均一爆裂现象.....单 林 (238)
31. 气液包裹体爆裂温度在地质上的应用及其存在问题.....喻铁阶 (238)
32. 矿物液态包裹体的热爆裂浅见及爆裂法在某些典型矿床研究中的解释
应用.....张增佑 (239)
33. 应用爆裂法对夹皮沟金矿三道岔含金石英脉矿液流向及其找矿意义的
初步探讨.....周耀辉 (239)
34. 北京大庄科一分水岭一带岩浆岩及热液矿床爆裂测温研究.....张德仁 (239)
35. 关于统一矿物包裹体爆裂测量方法的建议
.....中国金属学会包裹体矿物学及实验岩矿学术组 (239)

超声波在矿物包裹体液相成分分析中的应用

程 莱 仙

(地质矿产部矿床地质研究所)

矿物中气液包裹体(以下简称包裹体)的成分分析包括三个方面:液相中盐类成分分析,气相成分分析, H_2O 和 CO_2 的稳定同位素组分分析。成分分析不仅能够提供有关成矿溶液的物质组分资料,并且还能据此计算出成矿压力、成矿溶液的pH值和氧化还原电位等有用数据,从而为成矿机理、成矿物质来源和变化提供理论依据,因此,矿物中包裹体的成分分析是研究矿床成因的重要手段之一。近年来国内有不少单位相继开展此项工作,做出了不少成绩,但总的来看还是在摸索阶段,方法不够成熟。本文就液相分析方法中的包裹体打开和盐类提取等一些问题提出探讨。

一、研磨水提取法中存在的主要问题

包裹体液相成分分析中一个重要步骤是包裹体打开和盐类的提取。国内外文献资料对这方面已有不少介绍,认为研磨水提取法是多年来普遍采用的一种方法。但这一方法到目前为止人们还不认为是成熟的,因为不同的分析者用这一方法测得的包裹体液相成分数据有相当大的差别^[3]。在我们的实际工作中也碰到了类似的问题:只要在提取物制备过程中条件稍有差异就会引起测定数据的变化,有时相差很大,重现性不好。我们认为这个方法产生的分析误差主要来自两个方面:

(1) 当矿物磨成很细的粉末时,单位表面积很大,因此在其表面上不可避免地会附着溶液中的离子。关于离子吸附问题E. 洛德早在1958、1963年发表的著作中都已指出。T. M. 苏谢夫斯卡娅(T. M. Сушчевская)的论文中也指出这是分析误差的可能原因(1968年)。我们在实验工作中注意了这个问题,初步掌握了离子吸附的大致规律:在一般中性溶液中离子浓度一定,则矿物粒度越小(即单位表面积越大)吸附离子越多;若矿物粒度一定(即单位表面积一定),则一般是溶液中离子含量越高相对吸附量越少,离子含量越低相对吸附量越多。B. Г. 莫伊谢恩科等人(B. Г. Моисеенко, 1979)对氯离子和氟离子在不同浓度溶液中,在不同粒度石英上的吸附特性做了一系列较详细的实验,其结果见图1。

从图1可以看出氯离子和氟离子在不同粒度石英上的吸附特性是不同的。氯离子和氟离子被吸附的数量随着石英粒度减小而增多,当氯离子溶液的浓度增大,吸附也大,当浓度在 $10^{-3}M/L$ 时,吸附达到29%;而氟离子情况不同,当溶液浓度下降,其吸附反而增加,在浓度为 $10^{-5}M/L$ 情况下,在石英粒度最细的那一份中吸附为38%。由于离子吸附特

性不同就改变了它们在水提取物中的比例,这给测定包裹体液相成分带来很大的误差,因此,必须考虑吸附引起的严重影响。

(2) 当矿物研磨很细时,矿物中固体包裹体和包在矿物中的其他微小矿物杂质,还有进入矿物晶格中的某些碱类,特别是钾,可能按补偿类质同象作用: $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{R}^+$ 进入石英晶格或在石英结构槽中^[3]。这些杂质必然和包裹体的液相成分一起被提取,这也给液相分析带来很大误差。Н. И. 萨弗尔耶娃 (Н. И. Савельева) 的实验证明了这点。

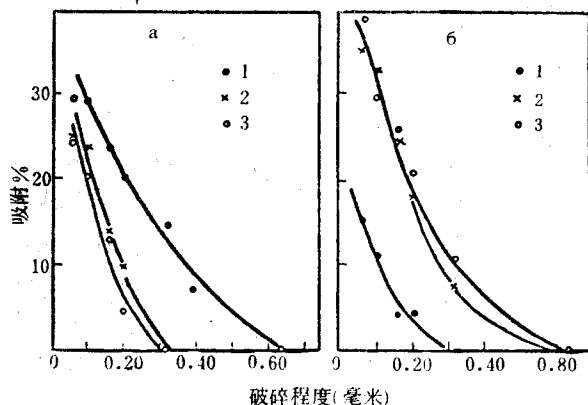


图 1 氯和氟离子在不同破碎程度石英上的吸附值

a—溶液中氯的吸附,原始浓度 (M/L) (1— $0.89 \cdot 10^{-3}$, 2— $0.72 \cdot 10^{-4}$, 3— $1.32 \cdot 10^{-5}$)

б—溶液中氟的吸附,原始浓度 (M/L) (1— $1.10 \cdot 10^{-3}$, 2— $1.20 \cdot 10^{-4}$, 3— $1.41 \cdot 10^{-5}$)

她选了一个选得非常纯的石英样品,用研磨三次水提取法测得了该样品中包裹体液相成分中的钠、钾和氯的含量,同时也测定了样品中的水量,然后计算出钠、钾的浓度,其结果钠、钾的浓度超过了钠、钾在液相组分 (NaCl 、 NaHCO_3 、 KCl 、 KHCO_3) 中的溶解度的一倍,因此也必须考虑由于这些杂质而引起的严重影响。

上面提到的两个来源不同的误差,前者使测定结果降低,后者导致数据增高,这一正一负的误差在某些程度上起相互抵消作用,而使最后测得的液相分析数据更有虚假现象。为了提高包裹体液相分析的正确性,国

外近年来在包裹体打开方法和盐类提取方面做了不少方法研究工作,并提出了新的方法,其中热爆裂超声波水提取法 (Б. Г. 莫伊谢恩科等人, 1979) 是其中的一种,我们认为这个方法比较可取,因此,对热爆裂—超声波水提取法进行了试验。

二、方法试验

(一) 样品的制备

为了进行试验,我们选用了几份不同矿床中的石英作为样品,样品中的包裹体直径一般在10微米左右,故我们选用的样品粒度为0.17—0.14毫米。测得样品的爆裂温度在250—450℃范围内。为了清除粘染在样品上的杂质,样品先用稀酸在水浴上加热处理两次,然后用无离子水反复冲洗多次,再用超声波清洗器振动清洗,直到洗下来的溶液的电导度与用来洗样品的无离子水的电导度相等。将洗净样品过滤,放入干净的皿中,在100℃烘箱中烘干,妥当保存,备用。

(二) 超声波器振动时间试验

称取一定量制备好的石英样品,经热爆裂,然后用不同时间经超声波振动提取盐类,最后提取25毫升液体,测其离子含量,结果见图2。

从图2可以看出,经四次共20分钟振动后,可以从打开的包裹体中洗出全部盐类,这时阴、阳离子在粒度为0.17—0.14毫米的石英上吸附已很少了,可以忽略不计。

(三) 超声波提取法和一般搅拌水提取法对比试验

将称取的样品经热爆裂后，先用一般搅拌水提取法反复提取多次，直至提取净为止（用电导仪检查）；然后将溶液浓缩至25毫升，测其主要离子钠、钾和氯离子含量。将已用一般搅拌水提取法提取并洗净的样品再加25毫升无离子水，用超声波振动再次进行提取，然后将提取液浓缩到25毫升，测其钠、钾和氯离子含量。两次测得结果见表1。

从表1可以看出，经一般搅拌水提取干净的样品，再用超声波振动后还能提取部分离子。我们认为这部分离子来自两方面：

(1) 吸附在碎石英上的离子还有部分未能被水冲洗下来。(2) 有些较微小的包裹体爆裂后产生毛细现象，在其表面形成一个小气泡，水难于冲破它。当用超声波清洗时，由于超声波所产生的一种强大冲击波冲下了被吸附离子，也冲破了小气泡，将里面的盐类洗出来。同时用超声波振动时，溶液自行加热到50—60℃，

这也有利于盐类提取。从表1中还可看出，超声波提取法提取包裹体液相中的离子比一般水提取法要优越，其规律是液相中阴阳离子含量越低，超声波法提取相对量越高，因此超声波振动法更适合提取较小包裹体中盐类。

ΔC (微克/25毫升)

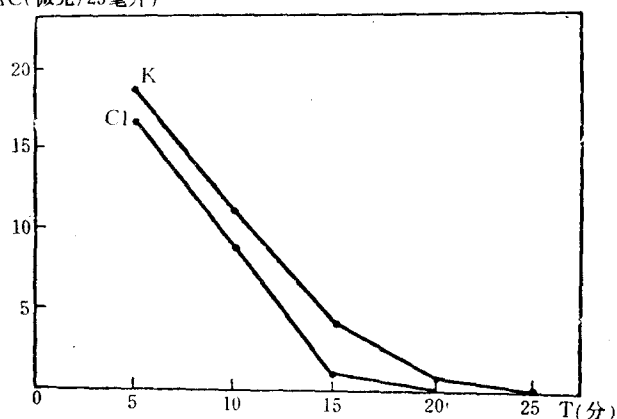


图2 采用不同超声波处理时间，从打开的石英包裹体中提取钾和氯的浓度变化情况

表1 用两种不同提取方法测得包裹体液相成分中钠钾氯离子的结果对比

样品号	样品重 (克)	一般搅拌水提取法测得量 (微克)			搅拌水提取后再用超声波法提取测得量 (微克)		
		Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
1	5	137.5	70.5	112.5	13.8	11.3	8.8
2	5	11.5	10.0	6.5	7.5	12.0	2.0
3	10	4.8	1.8	2.0	8.0	3.0	2.0

(四) 双份平行样品测定

操作步骤：称取5—10克事先制备好的石英样品于铂坩埚中，放入马弗炉内，从低温升至550℃（根据样品爆裂温度而确定），保持30分钟，使样品充分爆裂，取出，冷却，转入石英烧杯中，加入25毫升无离子水，然后放进超声波器的清洗槽中（超声波清洗器为624-3A型。经试验后选用的工作条件：屏压1250伏，屏流240毫安，栅流41毫安），振动五分钟，立即用倾泻法过滤，用无离子水洗数次，样品尽量留在杯内，然后又加入25毫升无离子水，超声波震动、过滤，依此提取三次，第四次提取作为空白。将所得到的提取液浓缩至25毫升，然后测定其钠、钾和氯离子的含量。钠、钾用原子吸收法，氯用硫氰酸汞

比色法。其结果见表 2。

表 2 用热爆裂-超声波水提取法测得包裹体液相成分中钠、钾、氯离子的结果

样品号	样品重 (克)	Na ⁺ (微克)	K ⁺ (微克)	Cl ⁻ (微克)
1	5	151.3	81.8	121.3
1	5	141.5	81.6	141.7
2	5	8.3	5.5	9.0
2	5	9.2	6.0	10.5
3	10	12.7	4.8	4.0
3	10	12.0	5.0	4.0

从表 2 中三个样品的双份平行测定结果来看, 其中双份结果相差最大的是 1 号样品的氯离子, 其相对误差为 $\frac{141.7-121.3}{121.3} \times 100 = 16.2\%$, 而一般用研磨水提取法所得结果往往相差很大, 双份结果的相对误差 100% 也不足为奇, 因此, 这一方法是比较满意的。

三、结 语

(1) 实验证明用热爆裂-超声波水提取法打开矿物包裹体和提取其液相成分比研磨水提取法好, 它不但大大减少了离子吸附及微小矿物杂质污染而引起的分析误差, 同时对已打开的包裹体中盐类提取得也比较完全。此法对包裹体较微小的样品更为适用。并能分期测定包裹体的成分。研磨水提取法虽然会产生较大误差, 但仍然可以采用, 因为此法设备简单, 容易掌握。为了减少误差, 在使用时要根据包裹体的大小来掌握样品研磨粒度, 不要太细。

(2) 用热爆裂法打开包裹体所采用的温度要适当, 因为温度过低包裹体爆裂不完全, 温度过高某些盐类会引起变化, 而影响分析结果。

(3) 用超声波振动提取打开包裹体中盐类时, 振动后要立即过滤, 不能放置时间太长, 否则被振动下来的离子又会再吸附到样品上去, 这就失去了超声波振动的作用。

参 考 文 献

[1] Reodder E., Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid-filled inclusions from minerals, «Econ. Geol.», 1958, V. 53, №. 3.

[2] Reodder E., Studies of fluid inclusion in the milligram rang, «Econ. Geol.», 1963, V. 58, №. 3.

[3] Н. И. Савельева, Г. Б. Наумов, Анализ методов изучения солевого состава флюидных включений в минералах. «Геохимия», 1979, №. 5.

[4] В. Г. Моисеенко, В. В. Малахов, Физико-химические условия эндогенного рудообразования, Издательство «Наука», Москва, 1979, С. 48—57, 68—71.

气液包裹体成分分析方法试验

喻铁阶 罗宗端 庄丽亨

(冶金部地质研究所)

目前,国内外对气液包裹体成分分析已有多种方法,如美国 E. 洛德在 1958 年提出的真空压碎系统和毫克级的包裹体成分分析方法;采用电渗析分离样品;苏联 1973 年曾提出包裹体气体成分的气相色谱分析流程等。近年来由于显微探针、扫描电镜等新技术的应用,可以作单个包裹体的成分测量。国内也有不少单位使用了各自的包裹体成分分析方法。本文论述的方法吸取了国内外多种方法的优点,并利用我所现有的各种分析手段,经过试验确定了最佳工作流程。主要试验结果如下:

一、包裹体液相成分“爆裂-超声浸取-离心分离-定量分析方法”的试验

密封在矿物中的包裹体,其大小一般几微米或更小,单个质量在 10^{-9} — 10^{-11} 克之间,大小相差极大。但是矿物中包裹体的数量常常是极多的,据统计 1 立方厘米的乳白石英中有 10^9 个包裹体。显然,一般微量分析方法对这样小的包裹体的分析很困难。一是不能直接取样,要用专门的方法打开包裹体;二是必须收集大量的包裹体才能达到微量分析所需的最低样品量;三是不同类型的包裹体混在一起,不易分开测量;四是样品量极少,容易污染。本方法根据这些特点,采用爆裂法打开包裹体、超声波浸取样品、离心分离法分离样品并利用我所最有效的分析手段,经过试验,提出了较合理的分析流程。试验分析步骤如下:

(一) 样品制备

包裹体成分分析样品要求矿物易挑选、成分简单、在水中溶解度小。本方法用石英作代表,挑选斑岩铜矿含矿石英脉中的石英作分析对象,样品制备过程如下:

1. 样品加工

矿样经人工挑选后,破碎至 0.2—0.5 毫米,用标准筛筛分。一般要求单矿物纯度 98% 以上,不能混有易溶于水的矿物,每个样品重 25 克以上。

2. 样品清洗

(1) 酸洗:加工好的样品放入烧杯用稀盐酸浸泡搅拌 30 分钟,倾泻法去掉灰尘和污物后用蒸馏水冲洗至洗液近中性。

(2) 去离子水浸泡加超声波清洗(超声波清洗条件见本文超声波清洗条件试验),样品经酸洗后加入去离子水,置入超声波清洗槽中加超声波清洗,洗去所有表面杂质。然后

用去离子水冲洗样品至空白（规定去离子水的电导率为小于 $1\mu\Omega^{-1}/\text{厘米}$ 即为空白值）。

3. 烘干:

洗净的样品在 $80-100^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱内烘干后存入瓶中备用。

(二) 包裹体爆裂及重量法测水

包裹体测定的第一步是爆裂法打开包裹体，包裹体在实验装置（图1）的加热炉中加热爆裂，并用称重法测定放出的水量。测水的步骤如下：

1. 过氯酸镁吸收管的安装（图2）

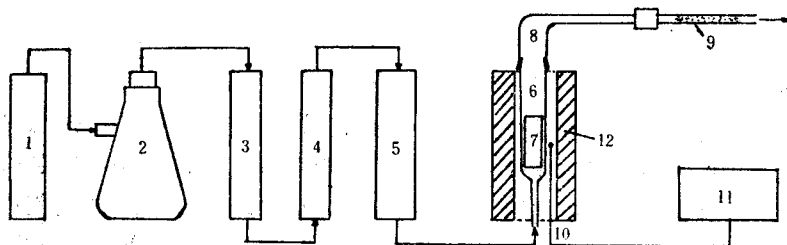


图 1 包裹体爆裂及测水装置示意图

1—氢气瓶；2—缓冲瓶；3—5A分子筛干燥器；4—硅胶+过氯酸镁干燥器；5—流量计；6—加热管；7—样品杯；8—石英玻璃密封罩；9—过氯酸镁吸收管；10—热电偶；11—控温仪；12—加热炉

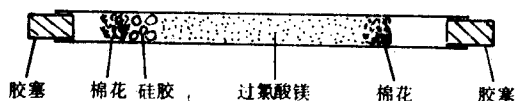


图 2 过氯酸镁吸收管

2. 系统的干燥和检查

管路按图1接通以后，打开氢气瓶，氢气流速控制在105毫升/分，接通电源，用温度控制器控制炉温在 110°C 左右，系统试漏后，将过氯酸镁吸收管接入图1所示位置，仔细观察吸收管左端的硅胶的颜色变化，开始颜色变浅或变白，然后逐渐变蓝，这时表示系统已干燥，取下吸收管。

3. 系统空白值测量

将准备好的过氯酸镁吸收管称重后立即装入干燥好的系统，通气30分钟后取下称重，两次测量管重之差即系统的空白值。如此连续操作三至四次，空白值应稳定在某一数值，否则系统应重新干燥。

4. 样品测定

将20克制备好的石英样品装入样品杯，并将样品杯放入加热管，盖好密封罩（如图1），升温至 200°C （已知样品的爆裂温度为 200°C ），通氢气去吸附水，约30分钟待吸附水去尽后，装上称好重量的过氯酸镁吸收管，将炉温升至 500°C （此温度从爆裂曲线上确定），使包裹体爆裂。观察吸收管左端硅胶由蓝变白再变蓝，表示由氢气带出的包裹体爆裂释放的水全部被吸收，取下吸收管称重，减去原来的重量与空白值之和，即是包裹体爆裂释放水的重量。

(三) 超声波浸取-离心分离-定量提取和分析包裹体中液相成分

1. 标准加入法回收试验

为了试验本方法对爆裂包裹体成分的测量效果, 首先模拟包裹体成分分析的条件进行标准回收试验, 其步骤如下:

(1) 空白样品制取: 按样品制备的方法, 用纯的石英玻璃制成空白样品。

(2) 标准加入: 称取20克空白样, 置于 250 毫升烧杯中, 加入 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 标准溶液, 并加入适量去离子水搅拌均匀后蒸干, 使标准溶液中的阴、阳离子沾附在空白样表面。这样处理后的空白样相当于包裹体爆裂后各种离子所处的状态。称为标准样。

(3) 加热: 按矿物包裹体样品爆裂的温度条件, 将标准样放入加热炉中加热30分钟。

(4) 超声波浸取: 经加热的石英标准样转入烧杯, 加去离子水50毫升, 在超声波清洗槽中以 200 mA 的电流超声浸泡一小时。

(5) 离心分离: 经超声波清洗后的石英标准样, 连同洗液转入离心管中, 离心分离15分钟, 取出用吸管吸取清液于 100 毫升容量瓶中。加去离子水多次淋洗标准样, 并离心分离洗液, 直至洗液接近空白为止, 每次分离的洗液全部移入烧杯, 浓缩后并入 100 毫升容量瓶, 稀释至刻度, 瓶中之 100 毫升清液便是含 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 的标准回收液。

(6) 标准回收液定量分析: 分取标准回收液分别用原子吸收分光光度计测定 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 用离子选择电极测定 F^- 、 Cl^- 。

表 1

样 号 分 析 元 素		标50	标100	标500	标1000
K_2O	加入量(mg)	0.05	0.10	0.50	1.00
	回收量(mg)	0.046	0.093	0.459	0.974
	回收率(%)	92	93	92	97
Na_2O	加入量(mg)		0.159	0.80	1.59
	回收量(mg)		0.125	0.732	1.519
	回收率(%)		79	92	96
CaO	加入量(mg)	0.053	0.105	0.525	1.050
	回收量(mg)	0.037	0.100	0.500	1.025
	回收率(%)	71	95	95	98
MgO	加入量(mg)	0.039	0.078	0.391	0.781
	回收量(mg)	0.041	0.069	0.312	0.600
	回收率(%)	105	88	80	77
F	加入量(mg)	0.05	0.10	0.50	1.00
	回收量(mg)	0.048	0.091	0.486	0.963
	回收率(%)	96	92	97	96
Cl	加入量(mg)	0.038	0.076	0.377	0.755
	回收量(mg)	0.035	0.063	0.350	0.700
	回收率(%)	92	83	93	93

(7) 按上述程序分别在四组石英空白样(每样20克)中加入不同量的标准溶液,测定标准回收液的结果如表1。从表1可见,除少数样品偏差较大外,绝大部分标准回收率达90%以上,可满足包裹体成分分析的要求。

2. 矿样试验测定

按照重量法测水和标准回收试验的步骤和方法,测定斑岩铜矿床含矿石英样品,测定步骤如下:

- (1) 包裹体爆裂:称样20克,爆裂温度500℃;
- (2) 重量法测定水;
- (3) 超声波清洗浸取;
- (4) 离心分离;
- (5) 定量分析。

以上各步骤具体工作程序均按前面叙述的内容进行,按此步骤测定几十个斑岩铜矿样品的结果(另文发表)基本上符合实际地质情况,与国外某些同类矿床测定结果基本一致。因此本方法测定矿物样品的结果基本上是可靠的。

3. 包裹体液相中其他金属元素的光谱半定量测定

样品按上述方法测定阴、阳离子后,剩下的清液用发射光谱作半定量测定,确定包裹体中可能存在的其他离子。其方法是:量取剩液体积,在石英坩埚中将其浓缩至接近干燥后,加入20毫克光谱纯炭粉吸取浓缩液,调匀烘干,用发射光谱分析炭粉中各元素的含量,并换算成20克石英中各元素的总量。

二、气相色谱法定量测定包裹体中的水和二氧化碳

(一) 仪器及试剂

CXL-101型气相色谱仪略加改进其进样系统,色谱固定相为401有机担体。主要的标准试剂有以下几种:

水:采用自制去离子水。

二氧化碳:北京分析仪器厂配气站配制含二氧化碳4.45%的标准气。

岩石标样:矿Q及岩₁—岩₉等矿物样是地矿部及我所分析室的内部管理样,各样品含水和二氧化碳的量,经其他方法多次测定为一定值,用加热的方法可以使其全部释放,在本试验中暂用作标样。

(二) 色谱条件的选择

按色谱法对各主要试验条件进行试验,确定主要的色谱条件如下:

- (1) 柱温:115—120℃;
- (2) 载气流速:35—40毫升/分钟;
- (3) 桥流:100毫安;
- (4) 进样时间:当仪器选定上述条件,并取热导池温度120℃,汽化室温度130℃的情况下,选取试验进样时间为55秒。

(三) 定性和定量参数的选定

1. 定性

直接用保留时间定性。经多次试验,在选定的试验条件下,水的保留时间确定为1分20秒。二氧化碳的保留时间为45秒。

2. 定量

峰高定量。

(四) 标准曲线的确定

按以上条件开动仪器,同时加入水和二氧化碳标样,不同进样量的结果见表2,根据表2的数据可以作出水及二氧化碳的标准曲线,根据标准曲线可以对所测样品中的水和二氧化碳含量进行定量测定。

表 2

加入水量 (μ l)	30	50	80	100
峰高 (cm)	4.50	9.83	17.03	22.40
加入二氧化碳量 (μ g)	50	100	150	200
峰高 (cm)	4.20	8.50	12.40	16.00

(五) 标准矿样测定试验

对某些含水和二氧化碳数量固定的矿样用上述方法测定的结果列于表3,从表看出本方法测定的结果与标准值相比,绝大部分数据比较接近,误差在10%以下。可见仪器测定水和二氧化碳是基本可靠的。

表 3

样 品 编 号	H ₂ O (%)		CO ₂ (%)	
	色谱分析结果	标 准 值	色谱分析结果	标 准 值
超基性岩 Q	1.52	1.55	0.546	0.670
中性闪长岩 1	0.140	0.143	0.428	0.440
超基性岩 2	4.25	4.05	0.710	0.920
碱性岩 4	2.16	2.11		
碱性岩 5	1.64	1.52	0.184	0.220
绿泥石岩 6	10.20	10.25		
酸性岩 7	1.00	0.94	0.288	0.140
酸性岩 8	1.16	1.03	0.537	0.350
酸性岩 9	0.60	0.67	0.301	0.440

(六) 含包裹体样品测试

1. 加温幅度及爆裂时间确定

加热幅度一般根据爆裂曲线确定。根据爆裂时间与峰高的关系确定石英中包裹体的爆裂时间为10分钟。

2. 样品重复性试验

同一样品在条件完全相同的情况下重复试验结果,经数学分析认为每个样品应作三次平行试验即可满足测定需要。

3. 含包裹体样品测试

按上述测试程序对斑岩铜矿的石英样做了大量测试(测试数据略),这些数据在解释