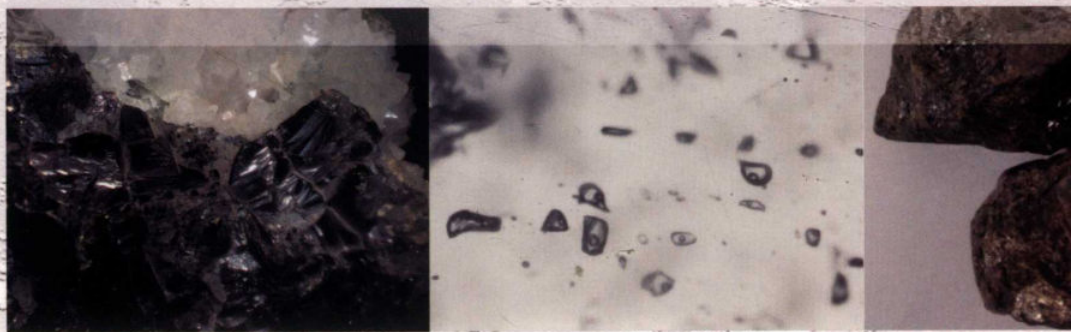


硫化矿物流体包裹体

活化浮选理论



文书明 刘 建 邓久帅 / 著



科学出版社

硫化矿物流体包裹体 活化浮选理论

文书明 刘 建 邓久帅 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

浮选是发生在固液界面的物理化学行为,矿物表面性质和溶液化学组分对浮选行为有着决定性的影响。矿物解离过程中,表面发生弛豫,硫化矿物表面呈现富硫状态。同时,矿物中的流体包裹体破裂,其中的成矿古流体向矿浆溶液释放,成为硫化矿物浮选矿浆溶液中“难免”离子的重要来源。这些离子在硫化矿物表面发生吸附,改变矿物表面的基本性质,从而影响硫化矿物浮选的物理化学过程。本书以硫化矿物为主要对象,从宏观到微观,详细介绍矿物流体包裹体的形态、分类及组分的分析检测方法,深入研究包裹体组分释放及溶液化学平衡、组分与硫化矿物表面及捕收剂间的相互作用以及对硫化矿物浮选的影响等内容。

本书可供矿物加工工程和地球科学领域的科技工作者参考,也可供环境化学、矿物材料等相关领域的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

硫化矿物流体包裹体活化浮选理论 / 文书明, 刘建, 邓久帅著. —北京: 科学出版社, 2019.7

ISBN 978-7-03-060586-3

I. ①硫… II. ①文… ②刘… ③邓… III. ①硫化矿物—流体包裹体—浮游选矿 IV. ①TD923

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 032635 号

责任编辑: 郑述方 / 责任校对: 杜子昂
责任印制: 罗 科 / 封面设计: 墨创文化

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

http: //www.sciencep.com

成都锦瑞印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 7 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2019 年 7 月第一次印刷 印张: 12

字数: 250 000

定价: 168.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

矿物浮选至今已有近百年的历史，是回收矿物最为主要的方法，其发生在固液界面的物理化学行为直接影响矿物浮选的基本过程，所以矿物表面性质、矿浆溶液组分及其相互作用成为人们研究的重要科学问题之一。经典的浮选理论认为，矿浆溶液中不可避免的“难免”离子来源于矿物的溶解、氧化，磨矿介质的磨耗及浮选用水，这些“难免”离子在矿物表面的吸附对浮选行为具有影响，特别是对金属硫化矿物的浮选与分离具有重要影响。

然而，金属硫化矿物属于难溶矿物，原生金属硫化矿物氧化速度慢，无论是溶解还是氧化，都需要比较长的时间，平衡溶解度为 $10^{-15} \sim 10^{-8}$ mol/L，在矿物解离和浮选的有限时间内，矿浆溶液中通过氧化和溶解形成的“难免”离子浓度是相当低的，如此低的离子浓度，对硫化矿物表面物理化学性质的影响是不显著的。在实际生产中，矿浆溶液中“难免”离子浓度远远高于这种溶解与氧化形成的离子浓度，“难免”离子对浮选的影响往往不可忽视，对硫化矿物的浮选分离有时起到决定性作用。

矿物晶体不可避免地存在各种缺陷，其中的原生裂纹、空隙、孔洞等问题在经典的浮选理论中尚未被深入研究，几乎被人们忽略。实际上，这些“空隙”和“孔洞”并不空，其中包含了数千万年前矿物形成时期被圈封的成矿古流体，即流体包裹体。地质科学领域对流体包裹体已开展了深入系统的研究，从中获取的成矿时期的部分原始信息，成为研究成矿机理的重要科学依据，大量而充分的研究使流体包裹体的地质科学分支学科已经形成。

矿物流体包裹体理论与实践表明，矿物、岩石中广泛存在流体包裹体，天然矿物中流体包裹体的数量巨大，其中含有丰富的化学组分，如重金属、碱金属、氯盐和硫酸盐组分等。碎矿磨矿过程中，这些包裹体被破坏，包裹体中古流体向矿浆中释放。金属硫化矿流体包裹体释放的重金属离子浓度远高于其自身氧化溶解释放的浓度，成为矿浆溶液中“难免”离子的重要新来源。这些古流体中的金属离子组分，将会在新生的矿物表面发生强烈吸附，改变矿物表面的物理化学性质，对矿物产生自活化或抑制作用，从而影响硫化矿物浮选的物理化学过程。

本书由浅入深，主要介绍了流体包裹体的形成与分类、包裹体的检测与组分分析、金属硫化矿流体包裹体组分释放及其表面吸附机制以及浮选影响等内容，形成了硫化矿物流体包裹体活化浮选理论体系。希望本书能起到抛砖引玉的作用，

同时希望对硫化矿物浮选的基础理论进行补充和完善。此外，本书相关研究得到中国工程院孙传尧院士的指导和帮助，得到南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室等部门的支持，获得国家自然科学基金委员会的支持，在这里一并表示衷心感谢！

由于作者水平所限，不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

文书明

2018年11月22日

目 录

第 1 章 矿物流体包裹体	1
1.1 矿物流体包裹体的定义	1
1.2 包裹体的形成过程和机理	2
1.2.1 矿物晶体生长及缺陷	2
1.2.2 包裹体流体捕获	3
1.3 包裹体流体捕获后的变化	6
1.3.1 相变	7
1.3.2 物理变化	9
1.4 流体包裹体存在的必然性和普遍性	11
参考文献	12
第 2 章 流体包裹体分类	13
2.1 包裹体成因分类	14
2.1.1 原生包裹体	14
2.1.2 次生包裹体	15
2.1.3 假次生包裹体	15
2.1.4 变生包裹体	15
2.2 包裹体物理相态分类	15
2.2.1 流体包裹体	16
2.2.2 岩浆包裹体	17
参考文献	19
第 3 章 流体包裹体的检测与组分研究方法	20
3.1 流体包裹体的普通光学显微镜研究	20
3.1.1 包裹体片的制备	21
3.1.2 流体包裹体的识别	22
3.1.3 流体包裹体偏光显微镜下的形貌特征	24
3.1.4 流体包裹体中物质的相态	28
3.2 流体包裹体现代分析研究技术	29
3.2.1 紫外显微技术	29
3.2.2 红外显微成像技术	29

3.2.3	扫描电子显微镜分析	31
3.2.4	高分辨 X 射线断层成像分析	33
3.3	包裹体盐度的测定	34
3.4	流体包裹体组分的提取与分析	36
3.4.1	包裹体组分分析需要注意的问题	37
3.4.2	群体包裹体的化学组分分析	38
3.4.3	单个包裹体的化学组分分析	43
	参考文献	51
第 4 章	矿物流体包裹体内部物质组成	53
4.1	包裹体气相组成	53
4.2	包裹体液相组成	56
4.3	包裹体固相组成	58
4.4	流体包裹体中金属组分研究	60
4.4.1	成矿流体中重金属元素含量的分析计算	60
4.4.2	铜金矿中流体包裹体金属组分研究	62
4.4.3	铅锌矿中流体包裹体金属组分研究	64
4.4.4	石英黄铁矿中群体包裹体金属组分研究	66
	参考文献	69
第 5 章	硫化矿流体包裹体组分释放	71
5.1	矿物原料分析	72
5.1.1	黄铜矿及连生矿物	72
5.1.2	闪锌矿及石英	73
5.1.3	方铅矿	74
5.1.4	黄铁矿	75
5.2	硫化矿流体包裹体研究方法	77
5.3	黄铜矿流体包裹体形貌学及组分释放	78
5.3.1	黄铜矿流体包裹体红外光学显微分析	78
5.3.2	黄铜矿流体包裹体位域 SEM-EDS 分析	79
5.3.3	高分辨率 X 射线微断层扫描分析	82
5.3.4	黄铜矿流体包裹体组分释放	83
5.4	黄铜矿连生矿物流体包裹体组分释放	85
5.4.1	黄铜矿连生矿物石英和方解石流体包裹体组分释放	85
5.4.2	铜锌共生矿物流体包裹体组分释放	88
5.5	闪锌矿及石英流体包裹体形貌学及组分释放	92
5.5.1	闪锌矿及石英中流体包裹体的形貌及类型	92

5.5.2	闪锌矿流体包裹体冰点温度及盐度	95
5.5.3	闪锌矿表面流体包裹体位域 SEM-EDS 分析	96
5.5.4	闪锌矿及石英中流体包裹体组分释放	98
5.6	方铅矿流体包裹体形貌学及组分释放	101
5.6.1	方铅矿流体包裹体的红外光学显微分析及 SEM-EDS 分析	101
5.6.2	方铅矿流体包裹体组分的释放	102
5.7	黄铁矿流体包裹体形貌学及组分释放	104
5.7.1	黄铁矿流体包裹体红外光学显微分析	104
5.7.2	黄铁矿表面流体包裹体位域的 SEM-EDS 分析	105
5.7.3	黄铁矿微断层的 X 射线三维成像分析	108
5.7.4	黄铁矿流体包裹体组分的释放	109
5.7.5	黄铁矿矿床中石英流体包裹体组分的释放	111
5.7.6	大坪掌地区多金属硫化矿矿床中黄铁矿流体包裹体组分的释放	112
5.7.7	大坪掌地区多金属硫化矿矿床中石英流体包裹体组分的释放	115
	参考文献	116
第 6 章	硫化矿溶解特性及包裹体组分释放后的溶液化学行为	118
6.1	硫化矿溶解特性	118
6.1.1	研究方法	118
6.1.2	黄铜矿表面溶解特性	119
6.1.3	闪锌矿表面溶解特性	121
6.1.4	黄铁矿表面溶解特性	122
6.2	硫化矿溶解平衡理论计算	125
6.2.1	纯水中硫化矿的溶解度	125
6.2.2	不同 pH 下硫化矿的溶解度	129
6.3	矿浆溶液金属离子化学平衡计算	131
6.3.1	Cu^{2+} 的配衡反应及组分分布	131
6.3.2	Zn^{2+} 的配衡反应及组分分布	133
6.3.3	Pb^{2+} 的配衡反应及组分分布	136
	参考文献	138
第 7 章	硫化矿流体包裹体组分与矿物表面及捕收剂作用	140
7.1	包裹体释放组分在矿物表面吸附的 Zeta 电位研究	140
7.1.1	Zeta 电位测试方法	141
7.1.2	黄铜矿包裹体组分的表面吸附	141
7.1.3	闪锌矿包裹体组分的表面吸附	145
7.1.4	黄铁矿、方铅矿包裹体组分的表面吸附	147

7.2 流体包裹体组分与矿物表面作用的 DFT 计算	148
7.2.1 晶体模型与计算方法	148
7.2.2 硫化矿表面弛豫与重构	153
7.2.3 黄铜矿表面与包裹体铜组分的作用	165
7.2.4 闪锌矿表面与包裹体铜组分的作用	167
7.2.5 黄铁矿表面与包裹体铜组分的作用	172
7.3 硫化矿表面-流体包裹体组分-捕收剂间的相互作用	174
7.3.1 黄铜矿表面-铜组分-黄药作用	175
7.3.2 闪锌矿表面-铜组分-黄药作用	177
7.4 硫化矿物流体包裹体浮选效应	180
参考文献	182

第1章 矿物流体包裹体

1.1 矿物流体包裹体的定义

矿物流体包裹体的研究最初来源于地质学领域,19世纪中期,人们首先在石英和黄玉等矿物中发现了包裹体,拉开了人们对矿物中各种包裹体研究的序幕,随后经过大量而深入的研究,逐渐形成了较为全面和科学的流体包裹体定义,即:矿物流体包裹体是指成岩成矿溶液在矿物晶体生长过程中,被捕获在矿物晶体缺陷,如空穴、晶格空位、位错及微裂隙之中,而且至今尚在主矿物中完好封存并与主矿物有着相界限的独立封闭体系。为了准确理解以上定义,地质学中作了如下几点说明:

(1) 定义中的成岩成矿流体,是指包裹体捕获时主矿物周围的流体介质,如岩浆、溶液或气体,一般不包括介质中的碎屑物质,如晶屑、岩屑、晶体等。

(2) 主矿物,即含有包裹体的矿物,它是圈闭包裹体的矿物且几乎与包裹体同时形成。

(3) 当包裹体捕获的流体属于过饱和溶液时,温度降低,溶液中会结晶出子矿物固体相,并封存于包裹体中,与气泡和液体等共存,即形成含子矿物的流体包裹体,如图1-1所示。

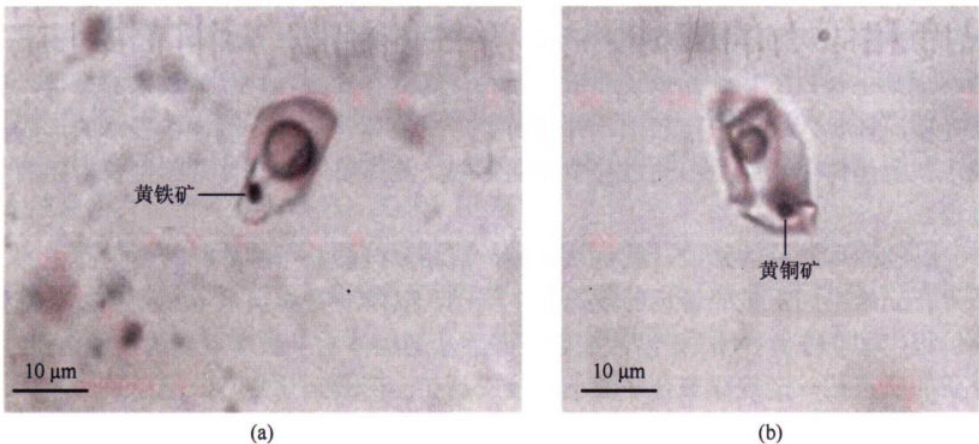


图 1-1 云南香格里拉巴迪铜矿床含矿石英脉中含子矿物的流体包裹体(苏杰, 2014)

(a) 含黄铁矿子晶的包裹体; (b) 含黄铜矿子晶的包裹体

(4) 关于包裹体与主矿物之间相界限问题, 显微镜下看到的包裹体外形轮廓即为包裹体与主矿物的相界限。在主矿物形成过程中, 成矿压力、温度等的变化致使主矿物晶体产生各种形式的洞穴、裂隙等晶体缺陷, 这些缺陷捕获流体并封闭愈合, 因此包裹体外形轮廓即为包裹体与主矿物之间的平衡界面层。

(5) 在主矿物结晶生长过程中, 当包裹体被捕获之后, 它与外界便不存在物质交换, 且与主矿物有着相的界限, 并成为独立体系, 包裹体与主矿物共存, 一直保留至今。

地质学上的研究结果表明, 流体包裹体的大小与其形成时的地质作用和条件密切相关, 不同矿物和同种矿物中流体包裹体的大小都存在差别, 包裹体长径通常为 $10\ \mu\text{m}$ 左右, 大多小于 $100\ \mu\text{m}$ 。由包裹体的定义可知, 矿物流体包裹体可以看成是包含特定地质时期成岩成矿流体样品的独立地球化学体系。该体系具有以下三个重要特征: 一是具有封闭性, 一般认为包裹体形成后没有物质进入或逸出; 二是为均一体系, 包裹体形成时捕获的物质为均匀相; 三是为等容体系, 包裹体形成后体积没有发生变化。但是, 近年来研究表明也存在非均匀体系捕获的包裹体。

1.2 包裹体的形成过程和机理

1.2.1 矿物晶体生长及缺陷

众所周知, 自然界中并不存在完美无缺的理想晶体, 即使在最严格的实验条件下, 也难以产生。事实上, 任何一种干扰完整晶体生长的作用, 都可造成晶体缺陷的产生, 从而导致包裹体的形成。在任何种类的流体介质中, 由于矿物晶体的不规则生长, 矿物结晶生长或重结晶时, 必然会导致各种晶体缺陷的产生, 少量介质流体贯入这些缺陷之中, 并被封存形成流体包裹体。流体包裹体的形成机理, 就是晶体生长或重结晶过程中缺陷形成、流体贯入和晶体继续生长封闭的全过程。

矿物固体结晶的形成, 就是从气相、液相和硅酸盐熔融体相转变为固相的, 质点在三维空间上按照特定的规律发生堆砌, 其本质是质点从不规则到规则排列的过程。理想情况下, 成矿溶液或岩浆硅酸盐熔融体由于温度下降达到过饱和时, 介质的质点按一定规律聚合成微小晶核或晶芽, 形成结晶中心, 然后长成晶体。通常, 当晶核形成后, 质点会按照既定的晶体结构不停地向晶核上黏附使其持续生长。以图 1-2 理想晶体生长过程为例, 图 1-2 中 1 对应三面凹入角的部位对质点的吸引力最强, 因此质点首先被黏附到该位置, 最大限度地释放晶体能量使晶体内能达到最低而保持稳定状态。然后, 质点黏附在图 1-2 中 2 对应的二面凹入

角部位，最后才是黏附到无凹入角的一般位置（图 1-2 中的 3 位置）。对于晶体的理想生长过程，首先在晶芽基础上先长满一层面网，接着生长相邻层，再逐渐向外平移。每两个相邻面网相交的公共行列，形成晶棱；整个晶体为晶面所包围，最终形成结晶多面体。

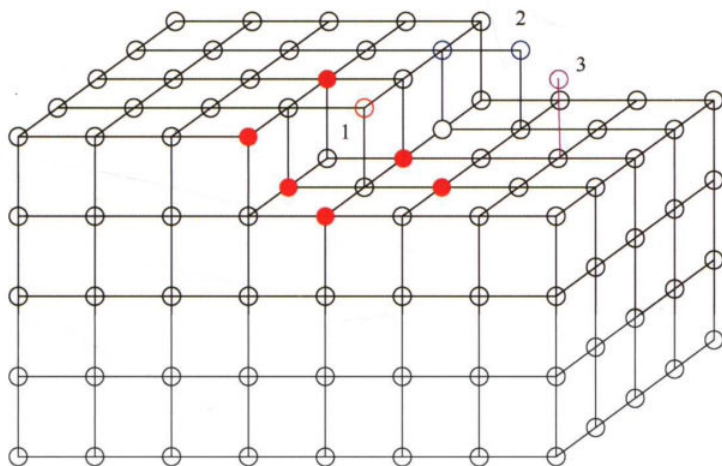


图 1-2 理想晶体生长过程中质点堆积顺序（潘兆槽，1985）

1. 三面凹入角；2. 二面凹入角；3. 一般位置

正确认识和理解包裹体的成因和生成机制对人们解释包裹体的化学组分、压力、体积、温度等相关信息至关重要。晶体生长不仅受成岩成矿溶液自身物理化学性质及相互间的复杂作用控制，也受生长环境外界的压力和应力、温度等的影响。晶体发育完成后，随着地质作用的演变，晶体也不可避免地受到影响。在整个地质作用过程中，晶体生长很大程度上受客观环境的影响，表现出偏离理想条件的生长，在晶体结构局部范围内产生某种形式的缺陷。根据缺陷在空间范围内的延伸，可以分为以下几种情况：①点缺陷：晶格杂质原子、空位、空隙原子等；②线缺陷：位错；③体缺陷：裂隙、孔洞等。

包裹体的形成与上述晶体生长过程中的多种缺陷密切相关，尤其是体缺陷。体缺陷成为矿物晶体捕获成岩成矿流体的主要空间，相当一部分包裹体形成于体缺陷。除了一次性形成的体缺陷外，点缺陷、线缺陷在晶体生长过程中也可溶解、扩展、浸蚀，从而形成体缺陷。

1.2.2 包裹体流体捕获

矿物形成过程中，任何影响、阻碍或抵制晶体生长的因素，都可以引起矿物

晶体缺陷，这些晶体缺陷为流体捕获创造了前提条件，缺陷捕获流体后继续生长发育进而形成包裹体，归纳起来有以下几种情况。

1. 晶体不规则生长

矿物晶体发育过程中，会产生如镶嵌结构、晶簇中各晶体随机取向、螺旋位错等大量不规则结构，形成多种空隙，导致包裹体的产生。显微研究表明，两个相邻的大的生长螺旋之间或生长螺旋中心，常常容易捕获流体形成包裹体[图 1-3 (b)]。同时，处于生长期的晶体产生裂隙后往往导致其后续不规则生长，容易在原裂隙的基础上形成新的缺陷，进而捕获流体形成包裹体，如图 1-3 (c) 所示。

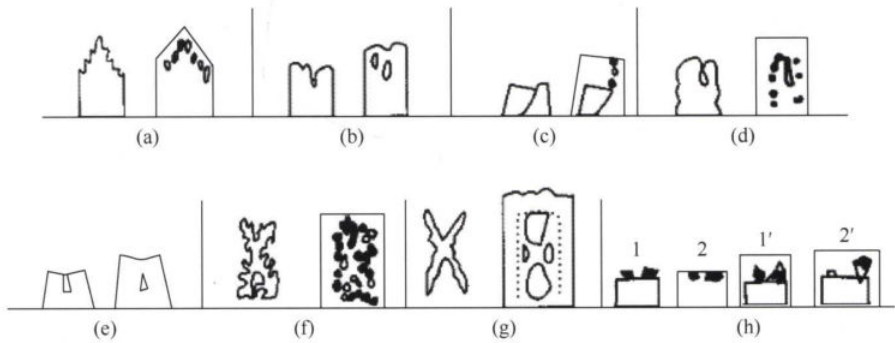


图 1-3 原生包裹体的形成机理 (Roedder, 1984)

(a) 致密晶层覆盖了枝蔓快速生长层，形成层状包裹体群；(b) 各生长螺旋之间或生长螺旋中心捕获的包裹体；(c) 晶面裂纹导致晶体的不良生长，形成包裹体；(d) 晶体部分溶解，产生蚀坑和弯曲晶面，因晶体的再生，捕获包裹体；(e) 晶体结构单元的亚平行生长捕获的包裹体；(f) 因温度降低，岩浆对某相呈过饱和状态，但未能成核，当最后出现晶核时，则生长迅速，并形成骨架状或树枝状微晶，直至过饱和程度降低形成致密层，将其包围，形成包裹体；(g) 晶体隅角和晶棱快速生长，形成凹坑，可以捕获大包裹体；(h) 固体碎屑落在生长着的晶面上，固体碎屑或被包裹，或被推向生长前缘，形成包裹体，其中 1 和 1' 为在固体质点被生长着的晶面掩埋时形成的包裹体，2 和 2' 表示固体质点在推移的轨迹上所形成的包裹体

2. 晶体内部各部分生长不平衡

晶体生长发育是通过流体介质对生长面源源不断地补给完成的，一种是通过流体的扩散作用补给，另一种是通过流体的质量流动补给，但不可否认的是这两种形式的流体补给在晶体的横切面不同部位都存在一定的浓度差异，即浓度梯度。显而易见，晶体棱角和角顶部分容易得到流体中溶质的补给，而位于晶体中心位置的部分则与流体接触较困难，容易补给不足。Wilkins 和 Barkas (1978) 的研究也证实，特定条件下晶体的过饱和度存在差异，晶体晶面中心最小、角顶最大，导致晶体不同部位生长速率存在差异，在晶棱、角顶形成较大的凹坑，有利于捕获成矿溶液或成岩熔体形成包裹体，见图 1-3 (g)。

3. 介质浓度差异导致包裹体形成

各种矿物生长于特定的成岩成矿母液中，这些母液具有一定的压力、温度和浓度，生长中各种物理、化学参数不断变化并相互制约。生长介质的浓度不是一成不变的，例如，温度下降会引起介质浓度的变化，溶液过饱和度增加。通常溶液过饱和度的增加能够加快晶体的生长，容易引起带有凹入角的枝蔓状生长。此外，已有研究显示，溶液中的某些次要组分浓度，也能对晶体生长的完美性产生极大影响。

4. 晶体生长间断

晶体的生长有时可能是分阶段完成的，甚至可能是多个阶段间歇性生长，具有一定周期。主要生长条件的某种暂时中断和变化，也可导致晶体缺陷的产生。例如，由于晶体的间歇再生长，早期生成的矿物晶面容易被溶解、浸蚀进而形成蚀坑，一些较深的凹陷坑在流体再次充填时，形成沿晶面分布的流体包裹体[图 1-3 (d)]。

5. 固相物质及杂质的影响

造成晶体缺陷的原因之一，是固相物质或杂质在正在结晶出的晶体上发生附着[图 1-3 (h)]。固体物质的附着占用了原来的生长空间，阻碍了成矿溶液的补给；成矿流体不得不绕过固体物呈流线式运动，这就造成固体物后方溶液流动不平衡、流速减慢，进而产生缺陷，捕获成矿溶液形成包裹体。

6. 温度、压力条件的影响

成矿过程中，温度、压力等物理化学条件的改变是引起晶体缺陷和空穴产生的重要原因之一。温度、压力的变化将诱发如溶液浓度、溶解度、饱和度及结晶速率等的一系列连锁变化。毫无疑问，这些变化必然造成晶体的不规则生长和缺陷的形成，导致大量包裹体[图 1-3 (f)]的产生。

综合以上分析，矿物中包裹体产生的主要机制可归纳为四大类：①晶体生长机制的变化；②溶液中某些组分浓度的变化；③晶体生长速率的改变；④固、液或气相微粒与晶面生长作用之间的相互影响。不同的包裹体形成机制导致不同类型的包裹体，其中机制①、②和③往往导致流体包裹体群的形成，因此显示出晶体中的生长带；而机制④常导致孤立状包裹体的产生，有些孤立状包裹体中在显微镜下可见到杂质捕获物。

通常人们认为包裹体是从均匀流体中捕获形成的，包裹体中流体可代表成矿时的地球化学体系。然而，多年来的包裹体研究资料显示，也有相当一部分包裹

体并非是从均匀流体体系中形成的。换句话说,包裹体形成时捕获的是非均匀流体相。这种从非均匀流体相中形成包裹体的情况主要有以下几种。

(1) 从液体 + 气体 (L + G) 的体系中捕获流体形成包裹体。液体 + 气体的非均匀体系产生的原因有多种,如温度降低引起原来的均匀流体发生不混溶,压力减小或温度升高引起流体沸腾,也有的是由表生作用造成的。研究发现,部分石灰岩溶洞钟乳石中的包裹体就是从非均匀或不混溶体系捕获流体而形成的。钟乳石形成时,环境中既存在液体又存在气体,包裹体就是在这种气液的混合体系中形成的。包裹体形成时,同时把气体和液体捕获包裹进去。

(2) 从液体 + 固体 (L + S) 的体系中捕获流体形成包裹体。通常矿物的生长流体环境中除了流体外还充满了晶体或一些微小固体物质,当这种富含固体的流体被封存在矿物中时,就形成了液体 + 固体的非均匀相包裹体,被包裹进去的晶体或固体物质我们通常称之为子矿物,这种包裹体也被称为含有子矿物的包裹体。

(3) 从两种不混溶的液体 ($L_1 + L_2$) 中捕获流体形成包裹体。两种不相混的流体可以完全不混溶,也可以部分不混溶,如油和水、水和 CO_2 、熔融体和流体。人们在研究密西西比河谷型铅锌矿床时发现,萤石中含有油和水的流体包裹体,这表明形成铅锌矿的流体在通过密西西比盆地时与油田的油和水混合在一起,然后形成铅锌矿床。这种含油的包裹体对于寻找石油来说是一个很好的指示标志。

此外我们知道,热液是从岩浆中分异出来的,热液从岩浆中分异出来后与熔融体共存。在这个阶段捕获的包裹体就包含两个不相混的相,即流体相和熔融体。卢焕章在研究西藏的花岗岩时曾发现流体相的熔融包裹体,这种类型的包裹体的存在为从岩浆分异出流体提供了直接的证据。

1.3 包裹体流体捕获后的变化

包裹体捕获流体介质之后绝大多数发生了一定的改变,它的形状以及物理和化学性质都与捕获时有明显的差别,最容易被人察觉的是物相的变化。在高温下捕获的均匀相包裹体流体,当自然冷却时必然会发生相变,这种相变可以通过实验室冷热台加温而复原,即这种过程是可逆的,因而可以提供捕获包裹体流体时的温度、压力和成分等有价值的数据。然而,包裹体流体捕获后的物理变化却难以复原,是不可逆的。物理变化在地质领域的包裹体研究上具有重要作用,因为它在很大程度上影响到从物相研究中所获得的压力 (p)、温度 (T)、流体组成 (X),即 pTX 数据的解释,但这对于矿物加工领域意义不大。下面我们将具体阐述包裹体流体捕获后的相变和物理变化。

1.3.1 相变

矿物晶体中封存的少量流体,可发生相和物性的各种变化,原来封存的单相均匀流体,在室温下可变成多相的包裹体。包裹体中新形成的相我们称之为子相,如果新相是晶质的,则称之为子晶或子矿物。

1. 体壁上的结晶作用

自然界中很多固体物质的溶解度随温度的升高而增加。因此,当高温条件下捕获的包裹体流体发生自然冷却时,必然会发生主矿物的结晶作用。这是因为当包裹体形成时,流体中的主矿物成分是饱和的,否则主矿物就不能从这种流体中形成。通常这种结晶作用是在包裹体流体壁上进行的并且不能在包裹体中形成单独的主矿物晶体。对于液体包裹体,通常在体壁上晶出的主矿物数量很少,因为在中低温条件下,大部分矿物的溶解度很低,尤其是石英,其在溶液中的溶解度是很低的。多数液体包裹体在加温时,在包裹体壁上没有溶解现象;降温时,也没有晶出现象,只有在较高的温度($>500^{\circ}\text{C}$)下,才偶然有溶解现象。因此,在液体包裹体中,一般不存在包裹体壁上的结晶作用,因而也不存在由升温使体壁溶解而引起的体腔体积的增大现象。但对于易溶矿物,如石盐来说,在升温过程中其溶解度剧烈增大,包裹体体壁溶解、体腔体积增大明显。

对硅酸盐熔融包裹体加温时,体壁有一定溶解,这是因为当冷却时,包裹体中的硅酸盐熔体晶出了相当多的主矿物沉淀在体壁上,构成一层厚厚的衬里。Roedder (1984)在其研究中对这种现象进行了阐述,如图1-4所示,它很好地说明了包裹体流体被捕获后,硅酸盐熔融包裹体体壁上衬里形成的痕迹。包裹体流体刚被捕获时包裹体体壁假设在 x 处,一个不混溶的硫化物小球 a 、气泡 b 和两个子矿物 c 和 d 在体壁上成核;衬里厚度为 z ,子晶 c 是在衬里形成之前结晶的,它受到了体壁上主矿物层结晶作用的影响,而子晶 d 在成核后生长,没有受到主矿物层在体壁上结晶作用的影响,它生长为板状晶体后,主矿物才开始在体壁上沉淀。边界 x 通常是看不见的,因此,如果没有被包围在衬里中的子相,就很难确定这个边界。但由于能够确定衬里存在的包裹体普遍存在,即使有一些硅酸盐熔融包裹体没有衬里存在的证

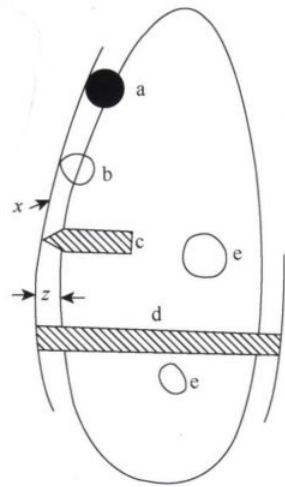


图1-4 流体捕获后硅酸盐熔融包裹体体壁上主矿物层(衬里)的结晶作用(Roedder, 1984)

据,如缺乏子相埋在体壁中的现象,也可以肯定包裹体体壁上有主矿物层的结晶作用。这一点在研究硅酸盐熔融包裹体成分时是很重要的。

此外,在玄武岩橄榄石中的包裹体内,常可看到体壁上有不混溶的硫化物小球或子晶的成核现象,主矿物则围绕它们生长。气泡与硫化物小球不同,气泡虽然也在壁上成核,橄榄石却可在气泡下继续生长,并将它推入残余熔融体中,因此,气泡 e 很少包裹在体壁中。

2. 子矿物

包裹体中原来均匀的流体,在降温过程中,既可以发生主矿物成分的饱和,也可以发生其他成分的饱和。当某种成分达到饱和时,则会析出晶体,这种晶体被称为子晶或子矿物。在实验室对包裹体进行加温时,易溶的子晶会在流体中重新溶解,子晶完全溶解的温度即为溶解温度。最常见到的子晶是立方体石盐(NaCl),其次是钾盐、碳酸盐、氧化物、硅酸盐、硫酸盐和硫化物等矿物。绝大多数含易溶子矿物的流体包裹体只含有各种子相的单晶;如果流体包裹体中子矿物是多晶的,那么这种子矿物在液相中的溶解度通常是很低的。例如,巴西伟晶岩石英中的大包裹体含有几个黄铁矿小立方体,黄铁矿在液相中的溶解度是很低的。

3. 收缩和不混溶

包裹体内的均匀相流体在冷却过程中,其收缩率大大超过主矿物。大多数矿物的热膨胀系数比水的热膨胀系数小 1~3 个数量级,当冷却到室温时,包裹体内挥发分集中,形成气泡。这种气泡的内压依包裹体流体性质而变化,非挥发性流体中气泡的蒸气压较低,无挥发分的硅酸盐熔融体中的气泡,其内压接近真空;富含挥发性物质(如 CO_2 、 CH_4 等)的包裹体,因挥发分容易集中在气泡中,所以气泡又可能是浓稠的流体。如果气泡的密度大于液体密度,可以看到气泡沉入液体的现象。如果分离出来的富 CO_2 流体的密度足够大,在冷却时可分离为两种流体——液态 CO_2 和气态 CO_2 。这种情况通常发生在低于纯 CO_2 的临界温度(31.1°C)的条件下。如果流体密度偏离 CO_2 的临界密度或有其他气体(如 N_2 、 CH_4)存在,都可使 CO_2 临界温度降低。

在冷却过程中,如果硅酸盐熔融包裹体中的熔融体是饱和了铁的硫化物熔融体,就可形成硫化物小球,则在包裹体中除气体不混溶外,又发生了硫化物熔融体的不混溶,这种不混溶硫化物熔融体从硅酸盐熔融体中富集了镍和钢。这一发现提供了岩浆硫化物矿床形成的线索。含挥发分的硅酸盐熔融包裹体在降温过程中,可因不混溶作用形成几种流体相,如硅酸盐熔融体(玻璃)、盐水溶液、液态 CO_2 或其他气体。它们在包裹体内是按最小表面能的顺序排列的,