

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

流体包裹体成分分析研究

王莉娟

(中国科学院矿物资源探查研究中心,北京,100101;
有色金属工业总公司北京矿产地质研究所,100012)

内容提要 笔者在日本研修期间学习和了解了先进的流体包裹体成分分析方法,其中包括分析群体包裹体液相成分的 ICP-MS 和 PIXE 分析方法;分析单个包裹体液相成分的 LA-ICP-MS 方法;LRM、FT-IR 单个包裹体气相成分分析方法等。这些方法极大地提高了包裹体成分分析的水平,促进了包裹体研究的发展。本文简要介绍这几种流体包裹体成分分析方法和其它包裹体研究方法以及笔者的一些研究成果,以供国内同行借鉴和共同探讨。

关键词 流体包裹体成分分析 群体包裹体 单个包裹体

在流体包裹体研究方面,包裹体成分分析一直是人们关注的焦点。包裹体中的流体作为原始成矿流体被保存下来,它能最真实、最直接地提供原始成矿时的信息,反映成矿时的物理化学条件,因此它的重要作用越来越被人们所承认和重视。但是由于测试仪器和测试手段的缺乏,人们对其成分分析的准确性和代表性还持怀疑态度。近年来,随着测试仪器不断更新,测试方法不断改进,流体包裹体液相成分分析已从仅仅测定流体中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 F^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等几种离子和离子团,发展到测定流体中的痕量、微量、稀有、稀土等元素及同位素组成;从群体包裹体成分分析发展到单个包裹体成分分析,这标志着包裹体成分分析跨入新的阶段,同时也促进了地质学的发展。但目前一些先进的方法仍处于尝试阶段,特别是在国内,这些方法甚少报道,表明人们对此不甚了解及方法不够完善,有待于进一步探索。

笔者受日本国际协力事业团(JICA)的邀请,于1997年3月~1997年9月在日本秋田大学和信州大学研修,学习了一套测定流体包裹体成分分析方法,包括群体包裹体液相、气相成分分析;单个包裹体的气相、液相成分分析;子矿物成分分析和其它一些包裹体研究方法。下面简要介绍这些方法及笔者的研究成果,便于与国内同行进行切磋,也便于同行们了解和借鉴。

1 群体包裹体成分分析

1.1 群体包裹体液相成分分析

目前,国内多采用液相离子色谱法测定流体包裹体中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子和离子团成分。笔者在日本秋田大学利用 ICP-MS(等离子质谱)和 PIXE(质子感应 X 射线分析)两种方法测定包裹体中的液相成分,其中 ICP-MS 是秋田大学新购置的仪器,灵敏度极高($\times 10^{-9}$),适用于测定包裹体液相中的 Na、Mg、Mn、Zn、Cu、Pb、Sr、Ba、Rb 等多种元素及稀有、稀

注:本文为中国科学院资源与生态环境重大项目(编号 KZ951-B1-404)资助。

本文1997年12月收到,1998年3月改回,刘淑春编辑。

土元素和同位素组分。由于氩气为仪器本身的携带气体,因而不能准确地测定与氩的质量有关的K、Ca等^[1]。PIXE分析仪器主要用于医学上测定脑组织病变及肿瘤等。笔者在日本盛冈的Japan Radioisotope Association Nishina Memorial Cylothron Center 尝试利用PIXE进行了流体包裹体样品的测试。该仪器准确性能很高,检测限度为 $\times 10^{-6}$,适用于测定包裹体液相中的Na、K、Ca、Cl、Br、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Co、Sn、As、Rb、Sr等多种常量元素和微量元素^[2,3]。使用ICP-MS和PIXE方法可以从包裹体流体中获得大量的地质信息,如根据流体中⁸⁶Sr/⁸⁷Sr值估算成矿年龄,Br/Cl值确定流体来源(石山大三,1997);根据成矿流体中多种化学成分的变化确定成矿流体在空间上、时间上的演化和成矿机制等。虽然该方面工作的报道尚不多见,但从目前的研究可以看出,这些先进的方法已把流体包裹体的研究水平提到了新的高度。

笔者使用ICP-MS和PIXE方法测定流体包裹体液相成分的样品均采自中国满州里地区斑岩型矿床。利用研磨法打开包裹体。为了便于对比和选择最佳方法,用3种不同的提取方法提取包裹体中的液相成分,制成PIXE分析所用的树脂薄膜,并用同一份溶液制成ICP-MS分析所用的稀释的样品溶液,分别用上述仪器分析测试。由于时间所限,目前仅得到部分PIXE分析数据和ICP-MS的半定量分析数据,大量数据正在进一步处理中。从初步得到的采自矿体不同位置样品中的Cu、Pb、Zn等元素的PIXE分析数据看,与地质规律相吻合。从ICP-MS分析中得到的半定量分析数据看,利用稀土元素绘制的球粒陨石标准化曲线显示出Eu亏损,也与利用其它方法所获得的矿石样品稀土元素分析结果相吻合。由此可以说明,上述两种方法进行包裹体液相成分分析是可行的。该方法直接测定包裹体液相中的金属组分和其它微量、痕量元素成分,对于研究成矿流体的演变、成矿的物理化学条件、成矿机制,乃至寻找新的矿床(体)将起到不可替代的作用。

本次工作,笔者从分选单矿物,清洗样品,到用不同方法制备样品,基本上由自己操作。笔者认为,这样可以更好地了解所得数据的可靠性,找出问题所在,进一步完善方法,使得分析数据能真实地揭示地质特征。例如,利用研磨法打开包裹体提取其中的液相成分时,如果研磨的粒度掌握不当,将对分析结果产生不可忽略的影响。粒度太细,则有可能使流体中的组分过多地被吸附于颗粒表面,即不能最大限度地提取出液相成分,且矿物晶格中的杂质容易进入溶液中去,影响分析质量;粒度太粗,则包裹体不易被打开,同样影响分析质量。此外,在研磨过程中稍有不慎就可能把外界杂质(如手上污物等)带入溶液,使得数据不能真实地反映包裹体中的流体特征等等。这些都是ICP-MS和PIXE方法在样品前处理过程中的苛刻条件。因此,应该选用各种不同的前处理方法进行尝试和比较,包括采用不同程度、不同粒度的研磨法及热爆法破碎样品,打开包裹体;以及不同条件的包裹体成分的提取方法,并在地质实践中加以检验,不断地进行修正,最终找出一套最佳的样品前处理方案,以能最大限度地体现流体包裹体液相成分的特征和最大限度地缩小各种不利因素的干扰。目前,笔者与有关同行正准备进行这方面的工作,试图建立一套完整的、切实可行的流体包裹体成分的ICP-MS分析方法,以满足流体包裹体研究的需要。

尽管ICP-MS和PIXE分析方法不失为先进的流体包裹体液相成分分析方法,但是它分析的是不同期次包裹体液相的综合特征,且在样品前处理过程中不可避免地要带入主矿物中的杂质。因此,这两种方法存在着一定的不可克服的局限性。

日本信州大学还利用荧光法和原子吸收法分析群体包裹体液相成分。这两种方法的原理基本相同,前者最适用于测定Na、K、Rb、Li等碱金属元素;后者更适于测定Fe、Ca、Mg等元素

(此类元素不发光,不能用荧光法)(森清寿郎,1997)。目前国内一些单位,如中国科学院地质研究所已利用原子吸收法测定群体包裹体中的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子成分。

1.2 群体包裹体气相成分及包裹体同位素组分分析

国内一般采用热爆法打开包裹体,用气相色谱法分析包裹体中气相成分。随着新型仪器的不断引进,已有单位用 MAT262型仪器直接测定包裹体中各种气相成分的比值。本次研修期间,笔者学习了其它两种测定群体包裹体气相成分及同位素组分的方法。

(1)利用 Capacitance Manometer Analysis(流容气流压力计分析)方法测定包裹体中的气相成分。先用热爆法打开包裹体,在真空系统中测定 H_2O 和 CO_2 压力值,得到 H_2O/CO_2 摩尔比值,再用干冰收集 CO_2 气体,液氮收集 H_2O ,从此水中再制取 H_2 气,使用 MAT250仪器测定 CO_2 气体中碳、氢同位素及 H_2 气中的氢同位素(森清寿郎,1997)。这样,不但得到了包裹体中 H_2O 和 CO_2 的摩尔比,还可以同时制取测定包裹体流体中碳、氢、氧同位素的样品。

(2)在 Capacitance Manometer Analysis 真空系统中,采用研磨法打开包裹体,首先用液氮收集 H_2O 和 CO_2 ,再用干冰把 CO_2 分离出来,移掉干冰后 CO_2 气体被释放,即可读出 CO_2 气体压力值;用 Hayeseg Q 收集 CH_4+N_2 ,移掉 Hayeseg Q 后, CH_4+N_2 气体被释放,可读出 CH_4+N_2 的合压力值,此时,可得到 $CO_2/(CH_4+N_2)$ 的摩尔比值,再把收集到的 CH_4+N_2 混合气体使用四重极质量分析仪(或 MAT252等)测得 CH_4/N_2 的摩尔比值,从而得到包裹体气相 $CO_2/CH_4/N_2$ 摩尔比值^[4]。

上述两种包裹体气相成分测试方法在国内未见尝试,但它们具有着独特的优越性。特别是第二种方法,采用真空研磨释放出包裹体气相成分,避免了在热爆法过程中包裹体气相成分的相互反应,从而能真实地反映包裹体各种气相成分的含量及同位素组分特征。

2 单个包裹体成分分析

群体包裹体成分分析在流体研究中虽然提供了非常有用的流体活动信息,但是它反映的是不同期次包裹体的综合特征,而不是同一世代的包裹体信息,因而使其结果变得模棱两可。同时在打开包裹体和提取流体成分时又不可避免地混入了其它杂质,更增加了数据解释的不确定性,因此促使人们发展了单个包裹体成分分析技术。LA-ICP-MS(激光消融等离子质谱)和 LRM(激光拉曼显微光谱)分析是目前先进的单个包裹体成分分析方法,它基本克服了群体包裹体成分分析的缺陷。

2.1 LA-ICP-MS 分析方法

该方法是激光消融与 ICP-MS 联机的一种破坏性的单个包裹体液相成分分析方法^[1,5]。它首先利用激光在所测定包裹体上方打个锥形洞通到该包裹体,把包裹体中的液相成分提取出来,使其与主矿物分离而成为样品送入 ICP-MS 进行多元素及同位素组分分析。由于 ICP-MS 灵敏度极高,足以测定小到 $10 \mu m$ 左右的包裹体内的液相成分。因此对于包裹体研究来讲,是很实际和适用的。仅从一个包裹体就可以探测到大量的流体成分信息,这在以前是难以想象的,这充分体现了包裹体研究的飞速发展。LA-ICP-MS 方法虽然克服了块状样品群体包裹体成分分析的复杂性和数据解释的不确定性,但在实际操作中仍存在着一些问题。最突出的是在激光打洞过程中,其热量有可能使主矿物产生裂隙,从而发生流体的泄漏以及在提取流体过程中,把部分主矿物组分也提取出来,随同包裹体液相成分一并进入 ICP-MS 进行分析,使得结果产生误差^[2]。目前,正在进一步努力提高消融效率以及其它可以抵消误差的方法,以

期进一步提高分析的精确度。

2.2 LRM 分析方法

这是一种非破坏性单个包裹体气相成分分析方法^[6]。笔者在西日本技术开发株式会社地热部实验室使用 T64000型仪器测定包裹体中 CO₂、CH₄、H₂S 和 N₂气相成分。其操作程序:首先在显微镜下找到预测定的包裹体,然后用激光束对准该包裹体气相,从计算机中可以得到每种气体的激光拉曼数据;再根据标准气体测得的数据计算 *F* 值,据 *F* 值计算出每种气体成分占总量的百分含量,即摩尔分数。其中计算 *F* 值是比较关键的一步,表1给出该地热实验室利用标准气体计算 *F* 值的方法,以供参考。该仪器还可以测定包裹体中的液相成分和子矿物成分。由此可见,对于包裹体研究来讲,LRM 方法无疑是一种既方便又快速有效的方法,尤其是它不需要破坏包裹体,这是其它方法所不能比拟的。在西日本技术开发株式会社地热部主要用 LRM 方法进行断裂深度的研究,因深度不同,其包裹体中气相成分也不相同。

表 1 激光拉曼 *F* 值的计算

Table 1 Calculation of *F* value of LRM

成分	测定日	峰面积			(A+B+C) 3	<i>F</i> 值	<i>F</i> 值 (平均)
		1回目(A)	2回目(B)	3回目(C)			
CO ₂	测定日	95/10/2	95/10/4	95/10/6			
	3.95×10 ⁵ Pa	3.44	3.70	3.57	3.57	1.39	
	2.97×10 ⁵ Pa	2.70	2.76	2.79	2.75	1.42	1.42
	2.48×10 ⁵ Pa	2.23	2.28	2.36	2.29	1.44	(1.52) ^①
	1.99×10 ⁵ Pa	1.77	1.79	1.90	1.82	(1.36)	
N ₂	测定日	95/10/2	95/10/4	95/10/9			
	3.95×10 ⁵ Pa	2.59	2.48	2.65	2.57	1.00	
	2.97×10 ⁵ Pa	1.88	1.90	2.00	1.93	1.00	1.00
	2.48×10 ⁵ Pa	1.55	1.63	1.58	1.59	1.00	(1.0) ^①
	1.99×10 ⁵ Pa	1.26	1.39	1.38	1.34	(1.00)	
CH ₄	测定日	95/10/2	95/10/4	95/10/9			
	3.95×10 ⁵ Pa	18.29	17.78	18.58	18.22	7.09	
	2.97×10 ⁵ Pa	13.42	13.67	13.98	13.69	7.09	7.11
	2.48×10 ⁵ Pa	10.78	11.57	11.74	11.36	7.14	(6.7) ^①
	1.99×10 ⁵ Pa	8.50	9.40	9.40	9.10	(6.79)	
H ₂ S	测定日	95/10/29					
	3.95×10 ⁵ Pa	18.47				7.19	
	2.97×10 ⁵ Pa	13.50				6.99	7.10
	2.48×10 ⁵ Pa	11.33				7.13	(7.0) ^①
	1.99×10 ⁵ Pa	8.75				(6.53)	

①Wopenka & Pasteris, 1987. 资料来源:西日本新技术开发株式会社地热部实验室。

国际上激光拉曼探针分析已有近二十年的历史,在我国也有人尝试用它来分析包裹体中气、液相成分^[7],特别在有机包裹体研究上,相对应用的更为广泛(谢奕汉,1997)。目前,随着该仪器的不断更新和改进,LRM 方法已逐渐成为研究包裹体气、液相成分的重要方法之一。它的不足之处在于它所能测定的流体成分是有限的,特别是不容易建立标准样品,限制了该方法的应用。但它仍不失为研究包裹体成分的最先进方法之一。

2.3 FT-IR(红外光谱)分析方法

该分析方法是另一种非破坏性的包裹体气相成分分析方法^[8]。笔者在信州大学使用该仪器测定了包裹体中的气相成分,并尝试进行半定量包裹体气相的 H₂O/CH₄/CO₂值分析。该方

法简便,易于操作,又不破坏包裹体。如果有标准气体数据且操作得当的话,则是一种非常有效的包裹体气相成分分析方法。

2.4 使用压碎台定性分析单个包裹体中 CO₂成分分析方法

压碎台是世界著名包裹体专家 E. 洛德教授发明的^[9]。本次在日本地质调查所地壳部实验室了解了使用该仪器定性分析包裹体中 CO₂气体的方法。其分析过程:首先把样品放入压碎台,在显微镜下找到所要测定的包裹体,加入显微镜油后,用压碎台压碎,在显微镜下仔细观察,当压碎包裹体时,包裹体中的气泡扩大,表明 CO₂含量 > 0.1 摩尔;当气泡缩小乃至消失,表明 CO₂含量 < 0.1 摩尔;当气泡不变,则表明 CO₂含量等于 0.1 摩尔(佐胁贵幸,1997)。此方法虽然仅定性地分析包裹体中 CO₂气相的含量,但设备简单,易于操作,有着独特的优点。

3 包裹体中子矿物成分分析方法

该方法为使用扫描电镜确定包裹体中子矿物方法,是目前确定包裹体中子矿物成分的重要方法之一,国内也见有一些报道^[10]。该方法的关键是在显微镜下能够找到所要测定的子矿物,这就需要样品中的含子矿物包裹体数量足够多,且事先应在显微镜下详细地观察子矿物的形态、大小等特征,才能在随机地破开样品后,比较容易地在扫描电镜中找到所要测定的子矿物。因此,使用该方法具有一定的局限性。

另外一种确定子矿物成分的方法是前面已经提到过的激光拉曼光谱分析方法。

笔者在日本研修期间,除了学习测定包裹体成分分析方法外,还学习和了解了其它一些包裹体研究的方法,主要介绍以下两方面:

(1)制造人工合成流体包裹体。主要过程:先把预先制好的纯净小石英柱加热后冷却,使其表面产生许多细小裂隙,然后置其于空心金管中,加入些纯净 SiO₂粉末和预先配制好的化学成分(相同于拟制作的人工包裹体成分)的溶液;将该金管封闭,放入高压釜中加压约 1000×10^5 Pa 和加热约 500℃,在此条件下持续 2 个星期左右;取出石英柱,切成包裹体薄片,就可以看到新生成的人工合成流体包裹体,它的成分就是加入的人工配制的溶液的成分。笔者参与制造的人工合成流体包裹体是作为标样,准备标定用 LA-ICP-MS 方法分析的单个包裹体液相成分样品。

人工合成流体包裹体对于标定包裹体成分,以及研究流体包裹体在后期地质改造作用中的变化等方面起着非常重要的作用^[11]。

(2)不透明矿物中包裹体研究。在日本从文献中了解一些有关不透明矿物中包裹体温度、盐度的测定方法。该文献报道了使用红外显微镜和 U. S. G. S 冷热台测定黑钨矿、辉铋矿、车轮矿中的包裹体均一温度和冷冻温度,测定结果与其共生的脉石矿物石英中的包裹体均一温度和冷冻温度有一定差异^[12],这表明要准确地了解成矿的温、压等物理化学条件,应尽可能找直接相关的金属矿物进行分析测定,而不是与其共生的脉石矿物。因此可以看出,直接测定不透明金属矿物中的包裹体方法是非常重要的,它比测定脉石矿物更能直接地、真实地反映成矿条件。但是目前该方面的工作报道较少,特别是国内,还没有人做这方面的工作。此外,笔者还学习使用扫描电镜观察不透明矿物中的包裹体丰度、大小、形态特征等。虽然我们对于不透明矿物中包裹体研究的较少,有关方面的文献也不多见,但是笔者认为这是非常有意义的工作,值得进一步探索。

对日本国际协力事业团的邀请和精心安排,日本秋田大学、信州大学的大力支持,山东省

地质矿产局沈昆等的协助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Shephfrd T J, Chenery S R. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions; An evaluation study. *Geochimical et Cosmochimica Acta*, 1995,59(19):3997~4007.
- 2 石山大三,佐藤比奈子,水田敏夫,世良耕一郎,ニシ川章二. PIXE 法による流体包有物の化学分析. NMCC 共同研究成果发表会论文集,1997.
- 3 Heinrich C A, Ryan C G, Mernagh T P, Eadington P J. Segregation of ore metals between megmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Economic Geology*, 1992,87:1566~1583.
- 4 Sommer M A, Yonover R N, Bourcier W L, Gibson E K. Determination of H₂O and CO₂ concentrations in fluid inclusions in minerals using laser decrepitation and capacitance manometer analysis. *Americal Chemical Society*, 1985,57:449~453.
- 5 Ghazi A M, Mccandless T E, Vanko D A, Ruiz J. New quantitative approach in trace elemental analysis of single fluid inclusions; Applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996,11:667~674.
- 6 Pastepis J D, Wopenka B, Seitz J C. Practical aspects of quantitative laser raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988,52:979~988.
- 7 魏家秀,王立华,陈克樵. 流体包裹体的激光拉曼探针研究与宝玉石成分检测. *矿床地质*, 1996,15(增刊):129~132.
- 8 Pironon J, Barres O. Semi-quantitative FT-IR microanalysis limits: Evidence from synthetic hydrocarbon fluid inclusions in sylvite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990,54:509~518.
- 9 Roedder E. 著. 流体包裹体. 卢焕章,王卿铎等译. 长沙:中南工业大学出版社,1984. 214页.
- 10 谢奕汉,王英兰,张汝藩. 白云鄂博矿床流体包裹体中稀土矿物的发现. *科学通报*, 1995,40(20):1870~1872.
- 11 Bakker R J, Jansen J B H. Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations. Reprinted from *Nature*, 1990,345(6270):58~60.
- 12 Lüders V. Contribution of infrared microscopy to fluid inclusion studies in some opaque minerals (wolframite, stibnite, bournonite); metallogenic implications. *Economic Geology*, 1996,91:1462~1468.

Analysis and Study of the Composition of Fluid Inclusions

Wang Lijuan

(Research Center of Mineral Resources Exploration, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100101)

Abstract

This paper introduces a set of analytic methods of fluid inclusion composition, including mainly the ICP-MS and PIXE methods for analyzing the liquid-phase composition of bulk fluid inclusions, the LA-ICP-MS methods for analyzing liquid-phase the composition of separate inclusions and the LRM and FT-IR methods for analyzing the gaseous-phase composition of separate inclusions. These methods greatly raise the level of analyzing the fluid inclusion composition. But there are still some problems.

Key words: analysis of fluid inclusion composition; bulk fluid inclusion; separate fluid inclusion

作者简介

王莉娟,女,1948年生。1982年毕业于中南矿冶学院地质系。现任中国科学院矿物资源探查研究中心、中国有色金属工业总公司北京矿产地质研究所高级工程师,主要从事矿物流体包裹体研究。通讯地址:100101,北京朝阳区大屯路甲11号中国科学院矿物资源探查研究中心。