

气液包裹体成分的研究方法及其应用

中国科学院地球化学研究所 李本超 施继锡

矿物中的气液包裹体(以下简称包裹体)是保存至今的成矿流体的样品。对于它的研究可以获得成矿流体的各种物理化学参数(温度、压力及成分),从而解决其来源及演化、矿床成因、成矿过程等重要课题。包裹体的研究结果还有助于地球化学找矿及某些机理问题的解决。

研究包裹体的方法有多种,但所得到的数据可归为两类:一是温度和压力,二是成分。前者在国内已普遍开展,无论在方法原理、仪器装置、数据的解释与应用等各方面都已取得一定成绩;但是在包裹体成分研究方面与国外相比差距较大。本文着重介绍我们近两年开展这项工作的初浅认识和体会。

一 包裹体成分分析特征

根据我们的体会,包裹体成分分析的特点是:

1. 分析的多样性 包裹体的组成极为复杂,在气相中既有无机气体又有有机气体;液相是含有各种离子的盐水溶液。包裹体成分分析包括三个方面:(1)气体分析。主要是 H_2O 和 CO_2 ,但有时还包括 CO 、 CH_4 、 H_2S 、 N_2 、 H_2 等气体。(2)液相中盐类的分析。阳离子一般主要分析 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 及其它微量元素;阴离子主要分析 Cl^- 、 HCO_3^- 、 F^- 、 SO_4^{--} 、 BO_3^{--} 等;(3)稳定同位素分析。利用包裹体中的 H_2O 进行 δO^{18} 和 δD 的分析,用 CO_2 进行 δC^{13} 的分析。

2. 分析的连续性 实践证明,不论是人工或天然矿物中,包裹体的大小、数量及分布都是十分不均匀的。因此包裹体中各种成分的分析不能像岩矿分析那样,采用分别取样进行单项测定,而必须是对同一样品进行

气体、同位素、盐类各种成分的连续分析,否则将会产生较大的误差。这样就使包裹体的成分分析具有更大的难度。目前这个问题国外亦尚未完全解决。

3. 属于微量或超微量分析的范畴 矿物中的包裹体非常微小,一般直径为 $1 \sim 10$ 微米。在这样微小的包裹体中所含的物质只有 $10^{-12} \sim 10^{-9}$ 克。因此对这种单个小包裹体中某些成分的定量必须利用超微量的分析技术,例如,用质谱仪分析少量气体,用激光拉曼光谱分析 H_2O 、 CO_2 、 HCO_3 及溶液中各种硫。但是目前更多的还是分析为数特多的小包裹体群,利用增加矿物的重量,使所提取的包裹体成分总重量 $\geq 10^{-3}$ 克。在这样的含量范围内,采用目前所有的微量化学分析方法,基本上可以完成。

4. 包裹体成分分析的主要任务是从矿物中定量地提取各种成分 包裹体成分分析,一般包括从矿物中定量地提取各种成分及各种成分的定量分析两个步骤,二者之间相互联系。没有定量地提取,定量分析就完全失去意义。但仅有定量地提取而无准确的定量分析,则将影响结果的可靠性。因此,作为包裹体成分分析更主要的任务,是要解决由于分析目的和对象的不同,采用不同的方法、流程,将所需要分析的成分,定量地(避免污染与损失)提取出来。而各种成分的定量分析,除气体、同位素需要某些专门的仪器和方法外,液体中各种盐类的分析可按照水分析的常规方法进行。

5. 包裹体成分分析应与包裹体镜下观测、测温以及盐度测定密切配合 分析之前必须将样品在镜下观察,了解包裹体的大小和数量,进行包裹体分类,并确定其爆破温度,在此基础上才能进行分析。成分分析的结果还需要与盐度结果相互对照。因此,包

裹体成分分析必须与整个包裹体研究工作相结合。

二 包裹体成分分析的主要方法

研究包裹体成分的方法很多,在有关文章中已有概述,但都是限于对气体和液体分别提取的方法。通过近年的实践我们体会到,过去所采用的研磨—电渗析法,或爆破—研磨—电渗析法均有一定缺点。对于前者来说,只能分析液体中的盐类,由于没有包裹体中水的定量数据,所以盐类的浓度无法计算。对于后者来说,虽然气体和液体的分析是在同一个样品中完成的,但气体的提取是采用爆破而盐类的提取又是研磨,这样包裹体打开的情况显然是不相同的,因此液体盐类浓度的计算也是不够合理的。基于这样的认识,我们力求建立一个更为完整合理的方法。

从国外文献来看,目前打开包裹体的方法不外是研磨、爆破、压碎三种。实践证明,研磨法由于矿物粉末具有很大的表面积,大量的表面吸附将造成某些成分较多的损失,如 H_2O 和 CO_2 。因此国外目前较多的是采用爆破法和压碎法。下面简要地介绍一下这两种方法的情况,然后重点介绍我们自己近年来建立的爆破—电渗析法。

1. 压碎法^[8] 此法由洛德在1963年建立使用,直到最近西方国家的包裹体成分分析多数仍然是利用它来完成。该法是挑选适当的样品,放在铜的样品管中,与真空系统连结,抽真空到 10^{-5} 托后进行压碎。压碎时释放出的 H_2O 和 CO_2 冷凝在液氮的冷阱中,以后恢复室温 H_2O 与金属铀反应生成氢气。用体积法测得 H_2O 及 CO_2 的含量,并搜集 H_2 和 CO_2 气体进行质谱同位素分析。然后,将压碎后的样品用去离子水快速淋滤,提取压碎后残留的盐类。淋滤物的阳离子分析是用原子吸收光谱,而阴离子的分析是微量化学分析或专门的X—荧光分析。

该法的最大优点是在同一样品中连续测定气体、盐类及同位素,而且可适合于多种矿物。不足的是需要有专门的一套压碎设备及真空系统,同时压碎时不同时期形成的包

裹体都被打开,使分析结果的解释和应用受到了限制。

2. 爆破法 是将分析样品置于真空或惰性气体中升温使包裹体爆破,释放出的气体,可以采用气体分析的各种方法进行分析。目前应用较多的是气相色谱法。

该方法的主要优点是能分别提取不同期的包裹体中的气体,且设备较为简单。问题在于高温下($800^{\circ}C$ 以上)可能引起气体之间的相互反应,另外,过去仅用来提取气体成分。

3. 爆破—电渗析法的建立及主要流程 近年来,我们在原有爆破—研磨—电渗析法的基础上,吸取了上述两种方法的某些优点,根据国内及我所的实际情况,建立了爆破—电渗析法。这个方法的特点是:能在同一样品中连续测定包裹体中主要气体 H_2O 及 CO_2 和各种盐类;能对各期包裹体进行分别测定;勿需复杂的真空系统及大型仪器,便于推广使用。现将主要流程分述如下:

(1) 样品的挑选 选择理想的样品对于获得准确的分析结果具有十分重要的意义。理想的样品具有三方面的要求:①要使分析的石英样品中完全没有含 H_2O 或 CO_2 的矿物和易溶于水的矿物。②样品的粒级适当,粒级太小包裹体将损失过多,但又要保证包裹体爆破后盐类易于提取。③含有足够量的包裹体,即矿物量不超过20克,而可以提取约10毫克的包裹体 H_2O 量。

(2) 样品的清洗 为了除去矿物表面或裂隙中吸附的离子,我们改在电渗析器中清洗^[2]。优点是不需要专门的清洗设备,操作简单,不必反复更换水,省时,并由于清洗样品与提取盐类的实验条件相同,使整个方法更为合理。

(3) 爆破测定 H_2O 和 CO_2 实验装置见图1。整个流程可分为载气净化、加热爆破及气体分析三部分。

①载气的净化:我们采用普通 N_2 气作载气,载气需进行如图所示的净化、脱水,以减低实验的本底值。

②爆破部分:样品装在特制的石英样品管中升温爆破,释放出的气体由载气带出而被吸收测定。所采用的爆破温度为镜下观测

的大量包裹体爆破的温度。爆破持续的时间是 25 ± 5 分钟。

③分析部分：包裹体中气体的主要成分是 H_2O 和 CO_2 ，目前它们在地质的应用最多，意义最大。因此，作为包裹体中气体

的分析首先必须解决 H_2O 和 CO_2 的分析。应用气相色谱分析 H_2O 、 CO_2 及其它气体成分当然更好，但需专门的设备、人员，因而目前我们建立了较为简便、易于普及推广的方法。

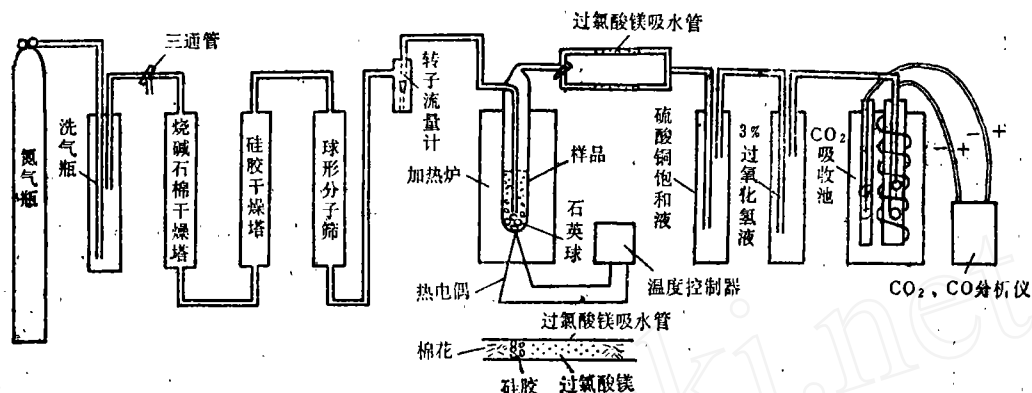


图1 包裹体爆破测量 H_2O 、 CO_2 装置示意图

H_2O 的分析：必须强调，包裹体中各种成分的定量均是以水作为基准，因此 H_2O 的分析准确与否，会引起包裹体各种成分浓度的改变。用于包裹体中 H_2O 的分析较为准确、灵敏的是体积法^[6]。但经我们实验证明，对于10毫克的 H_2O ，吸收称重法也能准确测定。为了便于观测，我们在吸收管中除了装有过氯酸镁外，还在管子进气的一端装有少量细粒变色硅胶，用以指示载气的含水情况。例如，当整个系统已经干燥，载气不含水时，硅胶呈纯蓝色。当包裹体爆破释放出水，载气将水带到吸收管，此时硅胶则逐渐变为红色。当水已全部到了吸收管，载气又逐渐恢复干燥而将硅胶吸收的水带到过氯酸镁中，这就说明包裹体已爆破完毕，释放出的水已全部被吸收，此时即可称量。由爆破前后管重之差计算 H_2O 的含量。该装置我们用微量注射器在样品管中注入5~10微升的去离子水均能定量回收，说明本方法是可靠的。

CO_2 的分析：包裹体中 CO_2 的含量往往要比水的量少得多。所以，对于 CO_2 的分析必须采用微量的分析方法。我们采用了电导法。实验装置由DD-1型电导式微量 CO 、 CO_2 分析器中的电导池及电桥组成。包裹体

爆破释放出的 CO_2 被电导池中的 $NaOH$ 溶液(0.01N)吸收后，溶液导电性能改变，电桥发生变化，由电桥变化的值查标准曲线求得 CO_2 含量。

(4) 包裹体液体中盐类的提取与分析
包裹体爆破后盐类的提取，主要是考虑两个问题：一是爆破时液体中的盐类是否会分解成气体而造成某些离子的损失；二是盐类如何定量地提取出来。

作为包裹体成分中的主要盐类，氯化钠、氯化钾、氯化钙等在 $1000^\circ C$ 以下，资料表明不会分解，只有碳酸氢钠或碳酸氢钾低温下可能分解。因此可以认为，除碳酸氢根外，其他离子是不会因爆破而损失的。

致于定量地提取盐类，初步试验采用与样品清洗相同的方法提取。即将爆破测了 H_2O 和 CO_2 的样品，转入电渗析仪的中室，并在各室中分别加入适量的去离子水（电阻在1兆以上）进行电渗析，待电流下降至与清洗样品时的最终电流一样，或中室里水的电导率下降至与去离子水的电导率接近为止，提取盐类即可完成。随即分别将电渗析仪阴、阳极室中的溶液转入塑料瓶中，待测。

用原子吸收测定K、Na、Ca、Mg、Cu、

Zn等阳离子的含量,用比色法测定Cl、F,用比浊法测定SO₄,而HCO₃的测定目前还有困难。

上述爆破—电渗析法分析包裹体成分,虽然设备简单,但只要操作严谨,所得到的结果,无论从总浓度与盐度的对比、平行样的检验都是较为满意的。

三 包裹体成分在地质上的应用

包裹体成分在地质上主要用于讨论成矿流体的来源、性质、矿床成因、地球化学找矿以及对成矿时物理化学参数推算等方面。

1. 用于讨论热液来源、性质、矿床成因及地球化学找矿方面

(1) 包裹体液体成分的应用 液体中某组分浓度的对比,可以用来划分热液演化的阶段及指导找矿。有人认为,早期石英脉Na高,中期Al高,而晚期Ca高。Cl的浓度作为地球化学找矿或圈定矿体储量,已经在多种矿床中得到证实。美国用Cl来圈定与黑云母花岗岩及二云母花岗岩有关的稀有元素矿床。与日本黑矿型矿床有关的花岗岩、交代的铁矿床、某些铜矿床侵入体以及含金石英脉包裹体中均具有高的Cl量。

液体中某些元素的比值应用更为广泛。霍维尔利用K/Na比值来讨论矿液的沉淀环境。洛德用Cl/Na、Ca/Na的比值来研究闪锌矿晶体的分带现象。国内曾有人利用石英包裹体中的钨及铁的含量来划分含钨与不含钨的石英脉。最近,我们利用包裹体液体中K/Na、Cl/SO₄、Cl/F、Sr/Ba原子比讨论了鞍山弓长岭铁矿热液的来源。

此外,由于包裹体液体中各种离子的总浓度近似于冷冻法所测得的包裹体的盐度,因此利用盐度所能讨论的问题,也同样可以用总浓度来研究,这方面的例子就不一一列举了。

(2) 包裹体气体成分的应用 这里仅将包裹体中某些气体成分,特别是H₂O的应用作一些介绍。

利用包裹体中气体成分可以划分岩石类型。一般认为,变质岩包裹体中的CO₂及

CH₄含量高,伟晶岩中CO₂含量>H₂O含量;碱性岩中CH₄、CO₂含量高而H₂O含量低。也有人用CH₄及H₂S指示寻找低温矿床,如密西西比型层状铅锌矿包裹体中CH₄和其它碳氢化合物为常见成分。含金石英脉中包裹体含CO₂高,H₂O/CO₂克分子比低。包裹体中除H₂O以外的气体总量多,可以指示寻找某些锡矿床。

包裹体中H₂O的应用愈来愈引起人们的重视。利用包裹体的失水量可以划分包裹体的类型及指导找矿。失水量少的为气体包裹体,失水量大的为液体包裹体。对同一矿区同一类型的包裹体而言,样品中失水量最多的地方,必然是包裹体最多,借蒸发晕的原理同样可以指导找矿。如宾厄姆斑岩铜矿的Cu—Mo核心部分的样品中失水量最多。科斯蒂列娃利用与各种金属相伴生的石英进行包裹体爆破,观察在何种温度下,包裹体中的H₂O出来最多。结果说明,与低温汞、锑矿伴生的石英在200~250℃时H₂O大量出来;与钨矿、钼矿、锡矿伴生的石英在250~450℃时H₂O大量出来;某些造岩石英、未云英岩化的文象花岗岩中的石英及重结晶石英,则是在400℃以上H₂O才大量出来。我们也利用包裹体爆破失水量确定了两期包裹体的存在,并证明富磁铁矿中H₂O量最多。

(3) 包裹体中稳定同位素的应用 这方面国外已取得很大成效。由于雨水、大洋水、混合岩浆水、变质水及原生岩浆水都有一定范围的氧、氢、碳同位素值特征,因此,可以根据分析的同位素结果确定出与矿床有关的热液来源。例如赖伊对墨西哥察卡塔卡斯地区的方解石和石英包裹体中δO¹⁸和δD的研究,说明原始溶液是与Providencia岩株有关的晚期分异物。

2. 包裹体成分在某些成矿物理化学参数计算中的应用

(1) 用于成矿温度的间接推导 怀特和罗森堡在某花岗岩地区,曾利用包裹体中K/Na和Mg/Ca比值和温度作出比值与温度的曲线图。根据包裹体中的K/Na比值可以求得相对应的温度。赖伊用K/Na比值在上述曲线图上求得温度,一般比直接测定的

均一温度高100℃左右〔1〕。

(2)用于成矿压力的推算 用包裹体中CO₂的浓度可以求得成矿时的近似压力。其原理是当温度一定时,包裹体中CO₂的量愈大其压力就愈大。这样即可借助于H₂O—CO₂体系相图,用测定的均一温度及CO₂的重量,求得相应的压力。如均一温度为250℃,CO₂的重量为21.3%,则压力约为1000巴〔8〕。

(3)用于计算成矿溶液的酸度、氧化—还原电位、组分活度及分压等物理化学参数 例如,根据CO₂和HCO₃的浓度,可以计算溶液的pH值,用CO₂、CH₄的浓度及pH值又可计算流体的氧化—还原电位。国内有人利用气体的分析结果,根据有关相图确定了鞍山弓长岭铁矿成矿的氧逸度为10⁻²⁵~10⁻²⁸巴。

3.应用实例

结合我国富铁矿资源的寻找,利用包裹体的研究方法,特别是包裹体成分分析,我们对鞍山弓长岭的磁铁富矿进行了研究。

对该矿的成因争论很多,目前多数学者认为是沉积变质经后期热液叠加而成。但后期热液来自混合热液还是变质热液(变质水)有不同看法。

三年来,我们在野外地质观察的基础上,通过研究获得了该区热液的盐度、成分、温度等若干数据,对该矿区热液活动的特征、性质、来源及成矿过程提出了以下看

法:

(1)该区热液活动主要有两期,利用逐级升温爆破测定本矿区及鞍山群中部分石英及磁铁矿包裹体中H₂O或CO₂的含量,结果证明,它们都有两个高峰,一个峰值在300~400℃,另一个峰值在600℃左右,说明主要有两期包裹体,也就是本区热液活动有两期(或是同期的两个阶段),如图2。

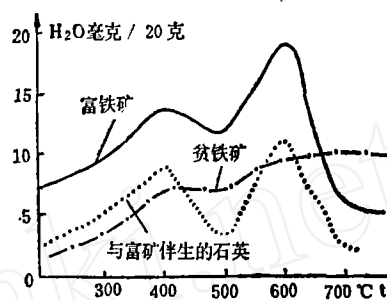


图2 不同矿物中包裹体在不同温度下释放的水量曲线

(2)由于富矿在300~400℃时失水量最多,约占矿物量的千分之一(贫矿及其它岩石中仅在万分之五以下),这说明与富矿成因有关系的热液是300~400℃的这期热液。

(3)根据两期包裹体的温度差别,用我们建立的爆破—电渗析法分别测定了两期包裹体的成分(表1)。说明与富矿有关的热液为具有较高盐度,主要由Ca、Na、Cl、SO₄所组成的弱碱性的高温热液。

与富矿伴生的石英中两组包裹体成分(ppm)对比

表1

温度 (℃)	水量 (毫克)	CO ₂ (ppm)	盐 类 主 要 成 分						总浓度
			K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	F ⁻	
400	12.7	26700	11100	24200	59000	4600	94600	4740	198,520
600	13.3	35500	3750	13400	42000	4150	18700	4500	86,500

(阳离子由我所中心分析室燕金寿等同志完成)

(4)由各类岩石石英中包裹体成分分析结果(表2)可看出,富矿热液、混合热液及贫矿热液各有其特征,但富矿热液的性质更接近于贫矿热液,二者均以Ca、Na为

主。K/Na、Cl/SO₄、Sr/Ba比值相近,而混合热液以K为主。上述比值相差较大,因此富矿热液主要不是来源于混合岩。而各种热液的元素特征与其围岩的元素特征基本一

弓长岭铁矿各类岩石石英中包裹体液相化学分析结果

表 2

分析号	名称	提取水 pH	K ⁺		Na ⁺		Ca ⁺⁺		Mg ⁺⁺		HCO ₃ ⁻		Cl ⁻		F ⁻		SO ₄ ²⁻		原 子 比			
			毫克 /20克	当量 %	毫克 /20克	当量 %	毫克 /20克	当量 %	毫克 /20克	当量 %	毫克 /20克	当量 %	毫克 /20克	当量 %	毫克 /20克	当量 %	毫克 /20克	当量 %	K/ Na	Cl/ SO ₄	Cl/ F	Sr/ Ba
10	混合岩	7.00	2.66	53.80	0.37	12.70	0.75	29.60	0.06	3.90	0.71	18.71	1.11	50.50	0.10	8.50	0.66	22.14	4.2	5.0	6	0.5
1	与富矿伴生的石英	7.42	1.24	14.61	1.37	27.51	1.82	41.90	0.42	15.90	0.34	16.32	2.3	18.40	0.04	1.62	18.33	3.7	0.5	2.9	30	0.25
8	磁铁贫矿	8.06	0.33	4.20	0.52	11.23	0.27	80.90	0.09	3.64	0.27	32.12	0.86	37.00	0.14	3.32	2.60	27.1	0.4	2.7	11	0.3

(阳离子由我所中心分析室燕金寿等同志完成)

* 某离子的当量% = $\frac{\text{某离子的毫克当量}}{\text{阴(或阳)离子的毫克当量总和}} \times 100$

阳离子测定用原子吸收光谱。

阴离子的分析方法 HCO₃⁻—酸碱滴定法；

Cl⁻—硫氢酸汞比色法；

F⁻—锆素茜比色法；

SO₄²⁻—比浊法。

致。如富矿的围岩斜长角闪岩Na>K、Ca、Mg、S、CO₂高，而富矿热液中也是Na>K、Ca、Na、Mg、Cl、SO₄、CO₂高。这进一步说明热液是围岩本身变质作用的产物。

根据上述资料，结合测温结果，在整个矿区水平及垂直方向，温度变化不大，说明与富矿有关的热液是变质热液。

(5)经我们对该矿包裹体成分研究之后，认为这种富矿床包裹体中具有失H₂O量

多，Ca、Na浓度大，盐度较高，弱碱性等特征。

结 语

包裹体成分分析工作在我国刚刚开始，分析结果的应用也尚处于尝试阶段，我们虽然做了一些工作，仅是初步的，文中难免有不妥之处，请批评指正。

参 考 文 献

- (1) 李本超、卢焕章，国外气液包裹体成分分析简介，《地质地球化学》1977年第1期。
- (2) 李本超、施继锡，气液包裹体成分分析方法的初步研究，《包裹体研究论文集》，1977年。
- (3) Roedder E., 1963. Studies of fluid inclusions I: Extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range, 《Econ. Geol.》, V.58, pp.353—374.
- (4) Мироньва О. Ф., 1973, Хрома-мографическое определение концентрации газов во включениях минералообразующих сред, 《Геохимия》№10.
- (5) Малахов В. В., 1977, Исследование газово-жидких включений в минералах методом газовой хроматографии, АН СССР.
- (6) Piperov N. B. and Penchev N. P., 1973, A study on gas inclusions in minerals, Analysis of the gases from micro-inclusions in allanite Geochimica et Cosmochimica Acta, V.37, pp. 2075—2093.
- (7) Rye R. O., and Haffty J., Chemical composition of the hydrothermal fluid responsible for the lead-zinc deposits at Providences Zacatecas, Mexico 《Econ. Geol.》, V.64, pp. 629—643.
- (8) 中国科学院地球化学研究所包裹体实验室，《矿物中的包裹体及其在地质上的应用》，地质出版社，1977年。