

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

南京大学地质系 李兆麟 赵梅芳 蒋浩深 吴启志

研究表明:不同成岩成矿作用不但与温度、压力有关,而且微量气体成分及其含量也有明显的规律变化。例如某爆发岩筒中,酸性气体(HCl 、 HF 、 H_2S)含量一般高于不活泼气体(N_2 等);随着温度的下降,酸性气体含量减少,而后者增加。在某些地区远离花岗岩体矿物包裹体中 CO_2 含量有规律地增加,对矿物包裹体中微量气体成分及其含量的研究,有助于解决成岩作用机制,成矿阶段划分及矿床成因。同时,对地球化学找矿,隐伏矿体的揭露也有指导意义。包裹体中微量气体的变化可以作为一个地球化学指示剂。

我们在自行研制真空爆裂微量气体测量分析仪的基础上,1979年春,首次成功地使用带热解炉的色谱仪测定了矿物包裹体中 H_2O 和 CO_2 等微量气体组分。同时对该色谱仪进行了改装,使该仪器更适合于矿物包裹体微量组分的测定及研究。通过近400多个样品的分析,获得了满意的结果。这一分析方法与当前国内外同类分析玻璃热解系统相比,在技术上有较大改进。它具有样品用量少,分析速度快,操作简便和灵敏度高的优点。本文对这一方法的介绍,旨在推动我国矿物包裹体中微量气体分析的研究工作。

矿物包裹体中微量气体分析方法

1. 矿物包裹体中微量气体的热解离
气-液相包裹体或固化包裹体在形成过程中都可以捕获成岩成矿作用的原始成岩射气或成矿过程中的挥发分。为了获取这部分微量气体,可通过微钻提取,或用真空爆裂法即热解离法,也可把样品放在惰性气氛中热解获得;而以在惰性气体中热解较方便。实验时将经过精选的矿物(粒度为0.5~0.25毫米或0.25~0.1毫米)先经酸洗等预处理。然后称取20~30毫克样品装入样品管,以100℃

低温烘烤样品,同时通入载气,让流动的载气带走样品管壁和样品表面吸附的水和气体。数分钟后,关闭样品管的载气,再加高温,让样品在惰性气体中爆裂。把包裹体打开,使其中的气体释放在样品管中。最后再让载气通过样品管把包裹体中释放的气体导入色谱仪进行分离和鉴定。

2. 气相色谱分析 此法具有高选择性,高分离效能,高灵敏度等特点,其分析原理主要分为两部分:

(1) 分离过程 当矿物包裹体在一定温度下热解释放出来的混合气体随流动相(氢、氮等)带入装有GDX-502的色谱柱时,由于样品各组分在色谱柱内的流动相和固定相之间分配系数的微小差异,使两相产生相对移动;经过反复多次分配,使原来只有微小差异的组分产生很大的分离效果。最后使样品各组分彼此达到分离。

(2) 检测过程 经过色谱柱分离的各组分,逐一通过热导池鉴定器,依次进行检测。由于导入热导池中各组分的导热系数与载气的导热系数不同,通过热导池的组分及浓度发生变化时,臂钨丝元件散热条件发生变化而引起钨丝元件电阻值的变化。利用惠斯登电桥将此转化为电压讯号,经过放大自动记录。在记录仪上反映出各组分含量的相应色谱峰,而色谱峰高低与进样量中物质组分的多少成比例。根据这个原理利用峰面积或峰高度就能定量地分析样品中各组分的含量。

3. 实验条件 鉴定器:热导池。载气:氩气。流速:48毫升/分。桥电流:100毫安。色谱固定相:GDX-502(60~80目)。色谱柱尺寸: $\phi 3 \times 1600$ 毫米不锈钢柱。柱温度:65℃。热导池温度:100℃。气化室温度:110℃。进样量:20~30毫克。记录仪:FWC-01型0~5毫伏。

分析结果讨论

我们分别选用华南不同时代花岗岩及与花岗岩有关的某些稀有、有色金属矿床进行了分析研究。通过对10多个不同时代花岗岩体及5个不同类型矿床共400余样品的分析,获得了初步成果*。现分述如下:

1. 不同时代花岗岩包裹体中 CO_2 及 H_2O 含量的变化 为了探讨华南不同时代花岗岩形成过程中 CO_2 及 H_2O 等微量气体的含量变化,我们分别选用加里东前、加里东、海西、印支及燕山期10多个岩体的样品进行分析(表1)。

水在不同时代花岗岩包裹体中含量变化

在0.1~0.6%。时代较老的混合岩比正常花岗岩含水高。山东泰山花岗岩、福建南平混合岩及栗木印支期花岗岩包裹体中水的含量为0.25~0.61%。燕山晚期花岗岩中水一般含量较低;尤其是一些岩浆成因的花岗岩中,如福建魁岐花岗岩、苏州花岗岩包裹体中水的含量为0.06~0.07%。这些变化规律与成岩作用或硅铝层物质成分的不同有关。混合岩化形成的花岗岩,成岩作用受到原来地槽沉积所含水分的一定影响,一般在混合岩中水含量较高。岩浆成因的花岗岩中包裹体水含量较少。这与高温时水处于超临界状态下产生逸散有关。苏州花岗岩及魁岐花岗岩中

* 刘鸣娟和张淑贞两同志参加了本文的实验工作。

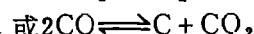
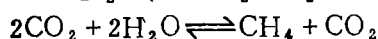
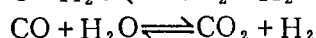
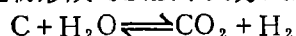
花岗岩中包裹体微量气体 H_2O 及 CO_2 的分析结果

表 1

样 号	地 点	岩 性	时 代	矿 物	$\text{H}_2\text{O}, \%$	$\text{CO}_2, \%$
摩-1	摩 天 岭	混 合 岩	前加里东	全岩	0.04	微量
摩-2	"	"	"	石英	0.106	"
泰山-1	泰 山	"	"	"	0.61	0.048
武-1	武 功 山	"	加 里 东	"	0.05	0.066
武-2	"	"	"	"	0.084	0.099
上犹-2	上 犹	花 岗 岩	"	长石	0.23	0.0824
上犹-1	"	"	"	石英	0.10	0.064
蕙竹-1	蕙 竹	均质云英闪长岩	"	"	0.10	0.066
大宁-1	大 宁	花 岗 岩	"	"	0.15	0.0498
大宁-2	"	"	"	长石	0.30	0.2030
南平-1	南 平	混 合 岩	海 西	石英	0.61	微量
$\gamma\text{A}0027$	"	斑状花岗岩	"	"	0.61	0.11
青州-2	南 平	"	"	"	0.14	0.090
LM-10	栗 木	花 岗 岩	印 支 期	"	0.25	0.058
姑婆山-1	姑 婆 山	"	"	"	0.26	0.07
山东-1	新 城	"	燕山早期	"	0.17	0.08
Bk019	"	花岗闪长岩	"	"	0.18	0.089
T-371	西 华 山	花岗岩 γ_6^{2a}	"	"	0.20	0.623
T-122	"	花岗岩 γ_6^{2b}	"	"	0.20	0.0311
T-1001	西 华 山	花岗岩 γ_6^{2c}	"	"	0.18	0.0438
T-303	"	花岗岩 γ_6^{2d}	"	"	0.30	0.0739
T-121	"	花岗岩 γ_6^{2b}	"	"	0.21	0.0426
T-1001	"	花岗岩 γ_6^{2c}	"	"	0.20	0.0687
T-374	"	花岗岩 γ_6^{2d}	"	"	0.28	0.2008
LI011	千 亩 田	花 岗 岩	燕山晚期	"	0.11	0.1282
LI0093	"	"	"	"	0.11	0.0892
LI0051	"	"	"	"	0.13	0.1196
千-1	"	"	"	"	0.07	0.0868
魁岐-1	魁 岐	"	"	"	0.07	0.05
苏州-1	苏 州	"	"	"	0.06	微量
LML-6	栗 木	"	"	"	0.19	0.082

熔融包裹体均化温度分别为 920~940℃ 和 1050~1230℃, 这些岩体形成过程中水大量逸散, 导致包裹体中水的含量相对减少。因此包裹体中水含量的变化在某种程度上反映着不同的成岩机制。

不同时代花岗岩中CO₂的含量: 碳在地球中含量为0.13%, 地幔中达2×10²⁴克, 在地表(大气圈及水圈)少于2.5%。可见, 碳是地球中比较广泛分布的一个元素。许多地质作用中都有碳参与。在不同氧化还原作用下, 碳的氧化物发生明显的变化。地壳深部碳的氧化物形成可以按下列方式进行:



从上式可见, 不同成岩成矿作用条件中都可形成CO₂。因此分析包裹体中CO₂的含量可以帮助我们了解矿物岩石的形成条件及演化规律。

CO₂于不同时代花岗岩包裹体中的含量为微量至0.2%。其中前加里东期含量为0~0.084%, 加里东期和海西期则升高, 达0.066~0.20%。印支期为0.05~0.07%, 比海西期略低。燕山早期为0.040~0.201%, 燕山晚期为微量~0.128%。上述资料表明: CO₂在不同时代花岗岩中含量虽有不同, 但总的变化规律不十分明显。从所研究的岩体看, 似乎加里东前的花岗岩中含量较低, 到加里东及海西期有回升的趋势。而印支期又略有下降。到燕山期有所升高。典型岩浆成因的花岗岩中CO₂含量较低(福建魁岐、苏州花岗岩), 这可能与高温状态CO₂含量减少有关。同一岩体中晚期阶段花岗岩CO₂含量较早期高(福建西芹岩体早阶段CO₂含量甚微, 而晚阶段的斑状花岗岩中达0.11~0.15%。随着成岩温度的下降, CO₂含量增加。看来, 花岗岩中CO₂含量的变化不仅与其形成时代有关, 而主要应是决定于花岗岩形成时的区域成岩物质成分及温度、压力等条件。

2. 某些稀有、有色金属矿床矿物包裹体中CO₂含量的测定 为了探讨矿物包裹体中CO₂含量变化与成矿的关系, 对某含铌钽花岗岩矿床、某铌钽伟晶矿床, 山东焦家式金矿床、西华山钨矿床、千亩田钨矿床进行了

研究(表2)。现分述如下:

稀有、有色金属矿床
包裹体中CO₂含量

表 2

样 号	地 点	岩 性	矿 物	CO ₂ , %
LML-5	某 地	花 岗 岩	石 英	0.080
LML-6	"	"	"	0.082
LML-4	"	含铌铁钠长石化花岗岩	"	0.11
LML4-2	"	"	钠长石	0.31
LML1-1	"	似 伟 晶 岩	石 英	0.218
LML1-1	"	"	长 石	0.162
西芹-1	南 平	混 合 岩	石 英	微量
青州-1	青 州	花 岗 岩	"	0.090
XG-31	某伟晶岩矿床	块状微斜长石伟晶岩	微斜长石	0.072
XBW-63	"	强钠长石化伟晶岩	石 英	0.11
XBW-79	"	钠长石化绢云母化伟晶岩	"	0.0819
T-555	西华山	黑钨矿石英脉299(底板)	"	0.0347
T-554	"	黑钨矿石英脉299(中部)	"	0.0562
T-544-1	"	黑钨矿石英脉299(顶部)	"	0.0592
T-212	"	632中段黑钨矿石英脉-286	"	0.0201
T-243	"	黑钨矿石英脉583-286中段	"	0.0341
T-441	"	黑钨矿石英脉299-538中段	"	0.0599
T-299	"	黑钨矿石英脉-286脉270中段	"	微量
T-130	"	"	"	"
T-45	"	钾长石石英脉	"	0.2142

(1) 某含铌钽花岗岩矿床 岩体由印支及燕山期花岗岩组成, 后者与古生代地层成侵入接触, 围岩普遍热变质。花岗岩形成后曾产生强烈的钠长石化、白云母化, 使Nb、Ta、W、Sn富集。

为了确定CO₂与成岩成矿的关系, 分别对正常花岗岩及含矿钠长石化花岗岩进行了分析。花岗岩中CO₂含量为0.058~0.082%, 含铌钽钠长石化花岗岩中高达0.11~0.31%, 说明随着成矿温度下降CO₂含量增加, 并与铌钽矿化密切相关(图1)。

(2) 某铌钽伟晶岩 该伟晶岩产于建瓯群变质岩中, 据同位素年龄测定为海西期。成矿带两侧分布有片麻状黑云母花岗岩、粗粒花岗岩。据交代作用之强弱, 矿化特征及空间分布规律, 伟晶岩可分5个类型。各矿化阶段形成的长石、石英中CO₂含量见表2。

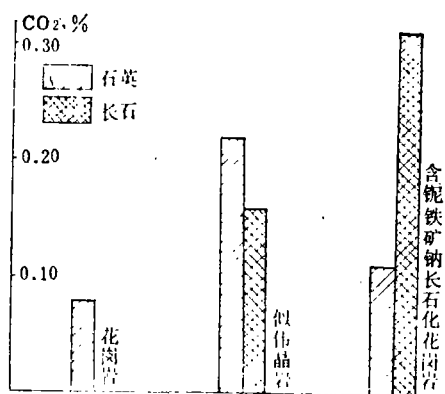


图1 某含铌钽花岗岩矿物包裹体中CO₂含量变化

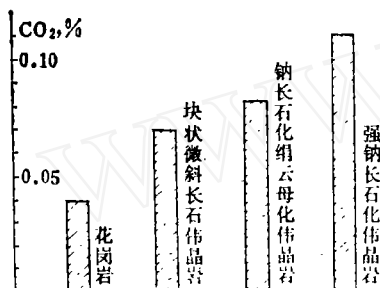


图2 某伟晶岩矿物中包裹体CO₂含量变化

从表2可见, 该区较早阶段形成的片麻状花岗岩中CO₂含量较低, 而晚阶段花岗岩中明显升高, 达0.04~0.11%。在伟晶岩阶段, 早期形成的块状微斜长石伟晶岩长石中的CO₂含量为0.027%, 晚阶段含铌钽钠长石化伟晶岩石英中的含量已达0.082~0.110%。显然, 随着成矿温度下降, 钠长石化的增强, CO₂在成矿溶液中的含量明显增加(图2)。

(3) 山东焦家式金矿 区内花岗岩主要由片麻状黑云母花岗岩和似斑状黑云母花岗岩组成, 时代属燕山早期。CO₂在花岗岩中含量为0.08~0.089%。伟晶岩中含量与母岩近似。含金黄铁矿绢英岩及长石石英脉中CO₂含量为0.054~0.081%。与母岩含量接近。部分含量高达0.54%, 为母岩的4~5倍。在热液阶段CO₂增加与金矿化有密切关系。这一规律与国外某些金矿床中CO₂与金矿化成正相关规律一致。例如列恩斯基金矿中自然金含CO₂达0.011~0.07毫升, 占所

有气体总量的79.8%。在别里库斯基金矿中含金的石英黄铁矿毒砂组合及碳酸盐硫化物组合中CO₂含量较高, 占气体总量60.6~45.4%, 而成矿后碳酸盐组合则为41.1%, 即金矿床包裹体中CO₂含量与成矿溶液中金之含量成正相关。因此CO₂的含量变化可作为金矿床找矿指示剂。

(4) 西华山钨矿 钨矿产于花岗岩体中, 区内花岗岩时代为燕山早期, 具有同源同期多阶段活动的特点。按形成先后可划分为五个阶段: γ_5^{2a} —斑状中粒黑云母花岗岩; γ_5^{2b} —中粒黑云母花岗岩; γ_5^{2c} —斑状中细粒黑云母花岗岩; γ_5^{2d} —细粒石榴石二云母花岗岩; γ_5^{2e} —花岗斑岩。花岗岩与震旦、寒武系地层成侵入接触关系。花岗岩中CO₂含量变化为0.0311~0.2008%。在 γ_5^{2a} 中含量为0.0623%, γ_5^{2b} 中为0.031~0.0426%, γ_5^{2c} 中为0.0438~0.0687%,

γ_5^{2d} 中为0.0739~0.2008%。可见, 花岗岩中CO₂的含量除早阶段(γ_5^{2a})较高外, 由 γ_5^{2b} 至晚阶段 γ_5^{2d} CO₂的含量有增加(图3)。在石英脉及钾长石石英脉中CO₂的含量为0.013~0.214%。一般石英脉中CO₂含量与母岩石英中含量近似, 这与成矿溶液来源于具熔体——溶液性质的花岗岩浆凝固时存在的粒间溶液相关。石英脉中的CO₂含量在不同的空间位置上有着明显差异。在本矿区下部中段含量偏低, 为微量~0.0401%; 上部中段较高, 为0.059~0.128%。即往上部

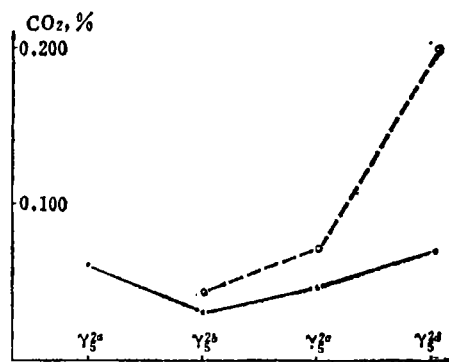


图3 西华山钨矿不同阶段花岗岩石英包裹体中CO₂含量变化

CO₂含量增高(图4)。在同一矿脉中,底部CO₂含量为0.0347%,中部为0.0562%,顶部为0.0592%,亦有往顶部CO₂含量增加的趋势。这些规律与热液运移过程中挥发分一般往上部及顶部迁移富集有关。本区黑钨矿在石英脉中亦有往上部及顶部富集的规律。因此,本区黑钨矿石英脉矿床中CO₂含量的变化可作为一个地球化学指示剂。

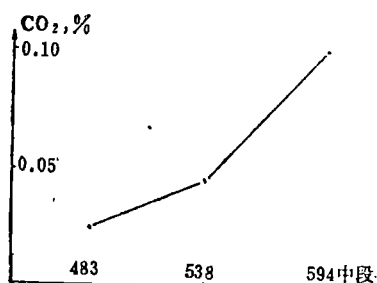


图4 西华山 195号脉不同中段矿脉CO₂含量变化

(5) 千亩田钨矿 钨铍矿石英脉产于花岗岩中,后者为黑云母花岗岩,属燕山晚期,岩体与震旦、寒武系地层成侵入接触关系。

CO₂在花岗岩中的含量为0.128~0.0868%,在云英岩及含钨铍矿石英脉中为0.0688~0.1037%。成矿溶液具较高含量之CO₂。这一事实与本区石英脉包裹体研究中经常发现有含CO₂的气液包裹体相符。由此可以推

测在成矿作用中某些元素如铍可成碳酸化合物进行运移。

简单结论

(1)应用包裹体微量气体分析的色谱仪热解装置,进行矿物包裹体中H₂O及CO₂等微量气体成分分析,与当前国内外同类分析玻璃热解炉相比,在技术上有较大的改进。它具有样品用量少,分析速度快,操作简便和灵敏度高的优点。这为我国广泛开展包裹体中微量气体分析创造了良好的条件。

(2)不同时代花岗岩中CO₂含量不同。随时代变化,CO₂含量无明显变化规律,但同期者则晚阶段较早阶段高。

(3)包裹体中微量气体的变化,与一定成矿阶段相关。本文述及之Nb、Ta、Au、W矿床中CO₂含量往晚阶段增加,与矿化有矿切关系。

(4)黑钨矿石英脉中含量在空间上具有规律性的变化。一般矿体上部较下部高,矿脉顶部较底部高。这与成矿溶液运移过程中挥发分往上部集中有关,并与钨矿化有一定联系。

(5)在不同成岩及成矿作用中包裹体微量气体CO₂的含量不同,故可利用包裹体中微量气体含量的变化作为地球化学指示剂。

本文工作得到刘英俊副教授及蒋考中同志的帮助,在此表示感谢。

光学仪器防霉



光学仪器受潮长霉,会影响仪器本身的性能及其使用效果,甚至完全丧失使用能力。

光学零件生霉,主要是由于微生物孢子进入仪器内部生长繁殖的结果。光学零件表面的霉菌是空气中大量存在的曲霉和青霉。仪器防霉的方法有以下几种:

1. 空气去湿法:用空气去湿机除去空气中的水分,以降低空气的相对湿度。此法的效果取决于仪器库密封的程度,即切断库外湿源的程度。

2. 紫外线杀菌法:在有限空间内,紫外线可使空气产生有杀菌能力的臭氧。将仪器置于玻璃柜内,开启紫外灯熏烘,时间可稍长些,以使臭氧能进入仪器内部。同时玻璃柜又可遮挡紫外线对人体的损害。仪器库内亦可按装数盏紫外灯杀菌。有的单位在用紫外灯熏仪器之前,先用红外灯烘烤仪器,如同在阳光下暴晒一样,容易造成脱胶、流油,使水油雾沾附于光学部件表面,故不妥。

3. 药物杀菌法,用对-硝基苯甲醛和对-硝基苯混合

制成药片(或单独制成药片),用双层纱布包裹,沾固于仪器内或放于仪器箱内。此法简单易行,效果显著,唯药物对人体稍有刺激。

4. 外封内爆法:外壳为金属罩的仪器,可将上述药物和变色硅胶置入箱内,用白蜡熔后涂于金属盒接口处封死。此法适于长期存放或使用间歇期较长的仪器。

对于木箱装的仪器,鉴于木材易于受潮生霉,故仪器与木箱不宜一起封存。此时,可将仪器放在长筒塑料袋内,同时加放上述药片及硅胶,排出袋内气体,将塑料袋多层卷口烫封(野外也可用绳子绑紧)。要注意的是:①塑料袋烫封后要检查是否漏气;②袋中的干燥剂一定要烘干;硅胶与纱布袋应分别烘烤,并要勤烘(野外要天天烘烤)。

5. 其他方法:例如,使用接触性杀菌剂作为辅助手段处理有机材料的方法等。此法重点是为了排除光学零件表面及其附近10mm以内金属部件内壁、小零件上的有机脏物。具体做法是在光学零件毗邻的10mm以外的金属件内壁涂上含1%五氟酚苯汞的防尘帽,同时所有有机垫片需用1%五氟酚苯汞的丙酮-苯溶液浸泡处理。

(广西冶金地质272队 雷定荣)