



气相色谱法测定矿物气液包裹体中的 氢、氧、氮、甲烷和一氧化碳

冶金部地质研究所 庄丽亨

气相色谱法测定氢、氧、氮、甲烷、一氧化碳5种气体,在石油化工系统应用较多。对矿物包裹体中的这几种气体的测定,国内近年刚开始,一般只对成分较为简单的石英类矿物进行若干实验。

鉴于生产急需,我们对碳酸盐、硫化物和硅酸盐矿物中气液包裹体的气体成分进行了一些考查。由于设备、人员的限制,我们仅对一台较为简单的CXL-101气相色谱仪作了一些改装。实验表明,用这种改装的仪器,在较小称量(0.1克)的条件下,能较好地分离包裹体中的几种气体。灵敏度较高,氢 10^{-8} 克,甲烷等 10^{-7} 克。对同一矿样做精密度实验,变差系数 30% 。对几个样品在不同单位,用不同设备进行了外验,偏差不大,证实本法精密度及准确度符合要求。现将仪器改装及条件实验情况概述如下。

实验前的准备

1. 色谱柱的选择及前处理 目前多用分子筛代替硅胶及碳粉分离这几种气体。常用的分子筛有5A及13X两种型号,前者孔径较匀,对甲烷及一氧化碳分离效果好,受室温影响小,为本实验采用。

使用前,须对市售色谱专用分子筛进行活化处理,即将5A分子筛(30~60目)置于石英坩埚中,放入马弗炉,升温至450℃,恒温活化3~4小时;取下稍冷即放入干燥器内,不等全部冷却就装柱,接在色谱仪上(但先不接检测器);继续通氩气,在180℃下活化24小时后接检测器;再在100℃以下活化12小时即可使用。

2. 水、二氧化碳和硫化氢的消除 分子筛是一种强极性吸附剂,对水、二氧化碳和硫化氢等组分有不可逆吸附,影响分子筛使用效果,必须在进柱前将其除去。

本实验在裂解炉出口及气化室入口之间装有两节U型管,其一装固体铬酸银以除去矿样爆裂时可能产生的硫化氢;另一节装钠石灰,以除去水及二氧化碳。经200多次试验及近100个矿样检查,证明有效。

3. 对裂解炉的改装 仪器原带的裂解炉是一支长11厘米,直径6~8毫米的石英管。实验中发现死体积大,空气不易赶尽,不利于氧、氮分析。本实验中将石英管后半部改成内径1~2毫米、外径不变的石英管。矿样装在铂舟中,从进样口推入倒在石英管中部(可增加矿样至300毫克)。这样,矿样全暴露于载气流中,赶空气、水和二氧化碳时快而完全,进样可靠,石英管不易折断,灵敏度大有提高。

4. 标准气体的准备 采用北京分析仪器厂配气站制备的标准气体。各种气体分别配于氩气中,装入钢瓶。实验前将其转入球胆,用微量进样器分取,注入裂解炉,经六通阀送入气化室。各种标准气体的浓度分别为:CH₄—0.0135微克/微升, H₂—0.00172微克/微升, O₂—0.0225微克/微升, N₂—0.0205微克/微升, CO—0.0538微克/微升。

标准气体的条件实验

1. 仪器条件的确定 经对仪器的色谱柱柱温、桥流、载气流速诸条件进行实验,考虑各气体间的关系,选定仪器条件为:色谱柱长3.0米,填充剂5A分子筛,柱温60~80℃,桥流120毫安,载气流速40~50毫升/分。

2. 标准气体的保留时间 $t_{H_2} = 42$ 秒, $t_{O_2} = 55$ 秒, $t_{N_2} = 1$ 分15秒, $t_{CH_4} = 1$ 分40秒, $t_{CO} = 2$ 分20秒。

3. 几种标准气体的灵敏度实验 根据仪器热导检测器对这几种气体检测灵敏度的差异,取不同含量的标准气体分别做标准曲线(图1)。由图1

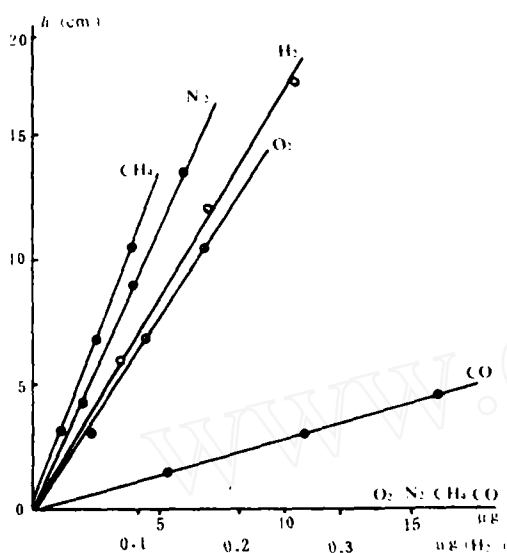


图1 各种气体的标准曲线

得知, 本仪器对各气体的检测下限绝对量为:

$H_2 = 0.01$ 微克 (峰高0.1厘米), CH_4 、 O_2 、 $N_2 = 0.2$ 微克 (峰高0.2厘米), $CO = 0.4$ 微克 (峰高0.2厘米)。氢灵敏度最高, 甲烷、氧、氮次之, 一氧化碳较差。

气体精密度的测定

本仪器在条件不变的情况下, 用微量进样器对同种气体准确抽取相同毫升数, 分别打入热解炉中。切换六通阀, 记录仪上出峰后测量其峰高, 并在图1中查出相对微克数; 如此过程重复10次, 计算相对偏差 S 及变差系数 v , 得表1。采用的气体 H_2 为50微升, 其他气体为100微升。

由表1可见, 测定的偏差系数均 $< 10\%$, 仪器精密度较高 (一般说, 色谱仪允许的相对偏差为 $5 \sim 10\%$)。因此, 改装后的仪器完全可适用于微克级气体分析。

仪器的精密度测定

表 1

标准气体	重 复 实 验 值 (微克)										标准偏差	变差系数(v)
H_2	0.085	0.090	0.092	0.085	0.085	0.08	0.088	0.085	0.089	0.086	0.0034	3.90
O_2	2.10	2.10	2.10	2.15	2.10	2.05	2.13	2.20	2.15	2.20	0.048	2.25
N_2	1.95	2.05	1.98	2.12	2.05	2.05	1.98	2.00	1.98	1.98	0.026	1.28
CH_4	1.35	1.20	1.20	1.30	1.25	1.20	1.20	1.27	1.29	1.30	0.055	4.30
CO	5.0	4.8	4.9	4.4	5.0	4.4	4.8	4.4	4.4	4.9	0.267	5.67

$$\text{相对偏差 } S = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}}; \text{ 变差系数 } v = S \cdot \bar{x} \cdot 100$$

其他因素对混合气体的影响

在包裹体气相成分的实际测试中, 除上述几种气体外, 还有较多的水、二氧化碳及微量硫化氢、二氧化硫、有机烷烃等; 包裹体爆裂过程中还要加温。在这样的混合体系中, 是否仍保持原状态, 有否变化, 变化多少, 如何用于实践? 这是本文研究的重点。

本实验着重对共存体系中存在的较大量水及二氧化碳进行了工作, 各因素对几种气体峰高的影响讨论如下。因分子筛柱对其他气体无特殊反应, 恕不讨论。

1、二氧化碳 实验时, 向裂解炉中引入固定量的氢、甲烷、一氧化碳的标准气体, 并依次混入 $7.6\mu g$ 、 $19.0\mu g$ 和 $38.0\mu g$ 的二氧化碳标准气

体, 在 $500^\circ C$ 下加热10分钟, 冷至 $200^\circ C$, 切换六通阀, 观察记录仪上氢、甲烷、一氧化碳的峰高变化情况 (图2)。

由图2可知, 二氧化碳存在量达 38.0 微克

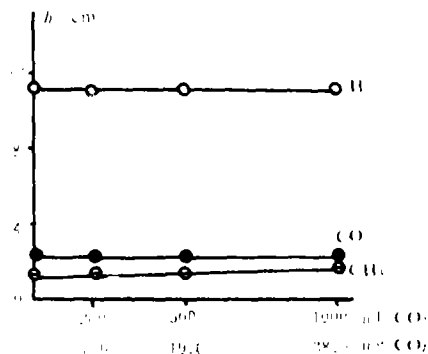


图2 二氧化碳对几种气体的影响

(以高于一般包裹体存在的最大量计),对氢、甲烷、一氧化碳峰高没有影响。因二氧化碳标准气体中存在空气,故未做氧、氮气体的影响。

2. 水 实验过程同上,结果见图3。水是导致二次反应的主要介质,但在本实验条件下,并不影响几种气体的峰高。若体系中炉温升至650℃、750℃,有表2的现象。

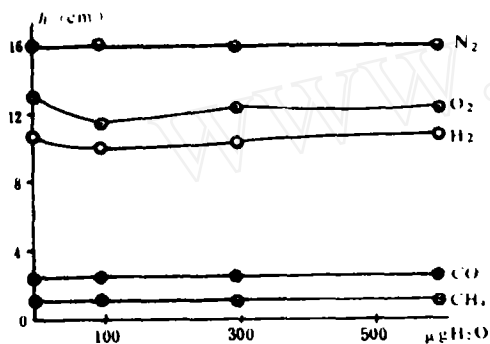


图3 水对几种气体峰高的影响

加水量 (μg)	峰高, cm 温度, ℃	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
0	500	11.00	13.20	17.00	1.65	2.35
300	500	10.60	11.60	15.10	1.60	2.20
300	650	13.40	10.20	12.00	1.60	2.50
300	750	16.80	8.85	12.50	1.55	2.50

由表2可见,有水存在时,温度过高对几种气体峰高均有影响。氢峰高明显增高,这与气体来源的考查一致。石英和长石在爆裂温度为600~700℃时,氢峰高明显增加(详后);但若无水,升温或加热时间延长,氢峰高降低。这说明水的存

在,在温度过高时对几种气体有可能产生二次反应,实验过程必须严格控制温度。

3. 矿样 实验时,将已爆裂过的各种单矿物放入石英管中。在仪器条件稳定的情况下,分别加入相同量的各种气体(氢、氮分别为50微升,氧、甲烷、一氧化碳为100微升),按操作规程进行,观察峰高变化(表3)。

峰高, cm 矿物	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
不加矿物	5.10	6.00	5.50	2.60	1.15
石英	1.40	5.50	7.00	2.60	1.40
石榴石	6.00	5.00	7.30	2.60	1.10
方解石	5.10	5.00	5.50	2.60	1.00
闪锌矿	6.00	1.90	1.00	2.40	1.00
辉锑矿	4.00	1.00	6.20	2.60	1.50
黄铁矿	4.00	1.50	5.40	2.60	0.50
磁铁矿	0.60	5.50	7.00	2.60	1.00

由表3得出,①硫化矿物存在于裂解炉中,氧峰高明显降低;②磁铁矿存在时,氢峰高明显降低;③黄铁矿存在时,一氧化碳峰高明显降低。产生这种现象的原因,可能是矿物晶体表面的正负离子参与或催化了几种气体的反应。因此,在进行矿样测定时,标准曲线的绘制必须尽量模拟矿样的真实情况,即预先将爆过的单矿物放入石英管中。

4. 加热温度及时间 上述实验表明,某些矿物的存在对气体峰高的影响与加热温度及时间有关。现以今年工作的主要矿物——闪锌矿为例,作些考查。

实验中将已爆过的闪锌矿放入石英管中,加

加热温度, ℃	150	250	350	450	550	650	750	850
加热时间, 分	5	5	2	5	2	5	15	20
峰高, cm								
H ₂	13.50	12.30	13.10	10.10	12.30	9.30	7.60	6.60
O ₂	4.70	4.85	4.40	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00
N ₂	5.10	4.50	4.40	3.90	1.55	3.65	3.30	3.50
CH ₄	2.90	2.80	2.80	2.65	2.85	2.75	2.75	2.00
CO	1.30	1.28	1.33	1.10	1.30	1.10	0.85	0.70

入相同量的各种气体(各种标准气体均为100微升),控制加热温度及时间,观察各种气体峰高变化情况(表4)。

由表4可见,①温度升高,加热时间增长会加速几种气体相互间的反应,因此在矿样测绘标准曲线时要与矿物的实验条件严格一致,以系统消除二次反应引起的误差。②气体间的相互反应有一定速度,高温接触时间越短影响越小。所以,若能在刚爆裂之后,将气体马上带离高温区,则相互间的一些反应将可避免。这为今后方法的改进提供了方向。

5. 气体来源的考查 本文考查了石英、长石、方解石、闪锌矿等四种矿物气体释放量随加热温度增加的变化情况。

实验过程是取相同量的同种矿物,按完全相同的操作,分别在200、300、400、500、600℃下,保持温度10分钟后降至200℃,切换六通阀,观察记录仪上各气体峰高变化。在标准曲线上找出相对浓度($\mu\text{g/g}$),作浓度(C)—温度(T)关系曲线,然后,与该矿样的爆裂曲线比较(图4~11)。

实验表明,①氧绝大部分不是来源于包裹体。从图4、6可知, O_2 在200~300℃大量产生;而从图5、7看来,在此温度下包裹体并未开始大量爆裂,而在300~400℃下包裹体才大量爆裂,但 O_2 的变化极少。它的变化规律与爆裂曲线不相符,可见大量 O_2 来源是晶体表面及孔隙吸附的空气。②氮大部分来源于包裹体。在200~300℃时,现象与 O_2 在同等温度下情况相同,而在300~500℃时,有较多的 N_2 产生,认为这部分产生于爆裂曲线较高处的 N_2 来源于包裹体。据此,矿样测定中每个样品均做300℃和500℃的 O_2 、 N_2 峰,两次峰高之差即为包裹体中 O_2 、 N_2 值(为使与成分分析中其他元素的爆裂条件一致,赶吸附水的温度均采用200℃)。③氢、甲烷、一氧化碳的浓度随温度的变化情况与爆裂曲线一致,认为这三种气体源于包裹体。④氢在600~700℃时,有副反应,氢峰明显增高,但不同矿样情况并不相同,似不能一概而论。

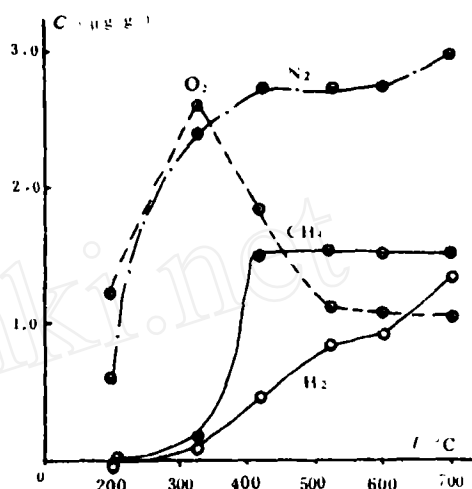


图4 T₄石英矿样T—C变化曲线

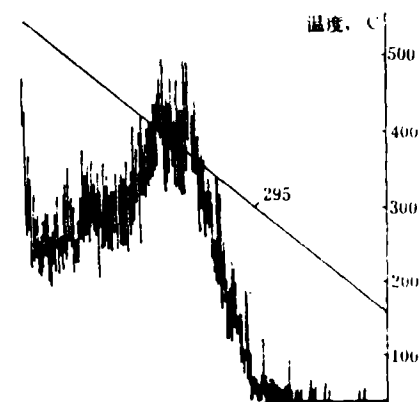


图5 T₄石英爆裂温度曲线

矿样实验

1. 实验前的准备 对已制备好的纯度为90%以上各单矿物样(粒度:40~60目),先用水洗去碎样中可能引入的灰份,再以20%盐酸浸10分钟,最后用蒸馏水倾泻法洗5次,放入80℃烘箱中烘干,转入干燥器中保存待用。

送入爆裂仪,做包裹体爆裂曲线,了解爆裂过程,确定爆裂温度。

做温度与释放气体浓度变化曲线($C-T$),确定赶赶吸附水、空气以及爆裂时所需的温度和时间(可在同类同批中有代表性地做1~2个,并尽量与液相统一,而不必每个矿样都做)。

2. 实验 准确称取300.00mg已处理好的单

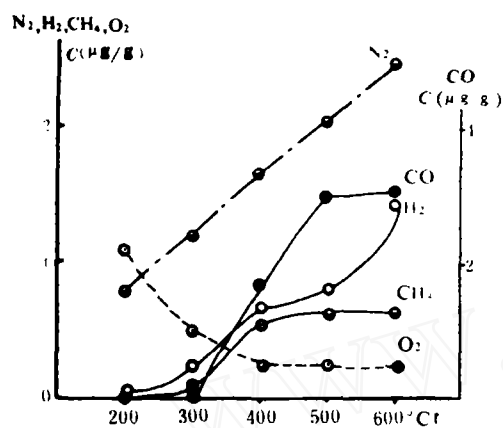


图6 长石矿样 $T-C$ 变化曲线

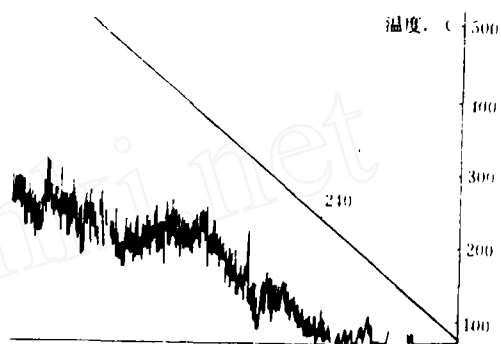


图7 长石爆裂温度曲线

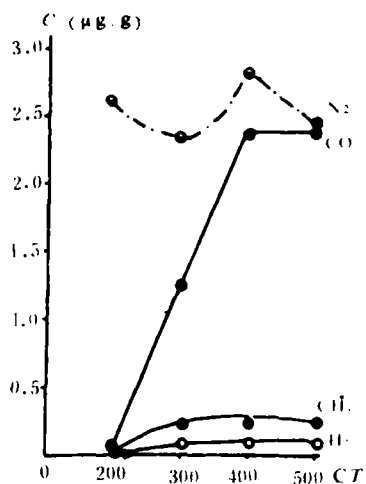


图8 闪锌矿(16-1) $T-C$ 变化曲线

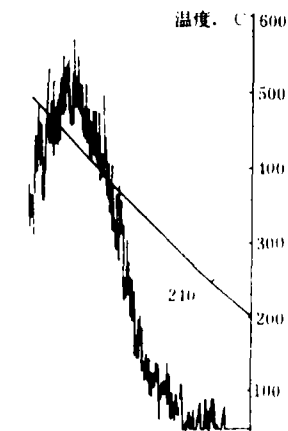


图9 闪锌矿爆裂温度曲线

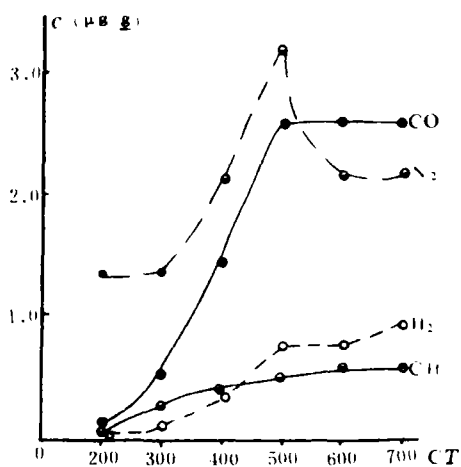


图10 方解石(ZK37) $T-C$ 变化曲线

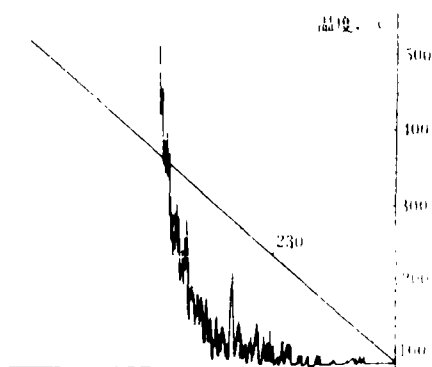


图11 方解石爆裂温度曲线

矿物置于铂舟中, 推入裂解炉的石英管内; 倾倒样品, 取出铂舟, 使矿样完全暴露于载气流中; 将裂解炉温度升至200℃(参考爆裂曲线及C—T曲线), 10~15分钟, 赶走可能吸附于矿样表面的吸附水及空气等。在仪器基线稳定的情况下, 切换六通阀, 观察几种气体残存情况, 直至与基线差为一小格。这时可认为管内空气已基本赶走, 关闭六通阀, 升温至450℃(据爆裂曲线确定), 保温10分钟, 冷至200℃, 切换六通阀, 记录各气体峰高, 并在已绘制的标准曲线上查出相对含量。

3. 绘制标准曲线 取同种类已爆过的欲测矿

样置于石英管中, 同上加温至450℃, 保温10分钟(以赶走由于放置而又吸附于孔隙间的空气及水), 至与基线差一小格, 准确加入适量的各种气体。同上操作, 在450℃保温10分钟, 冷至200℃, 切换六通阀, 测量记录仪上各气体的峰高, 做峰高(h)—含量(μg)曲线。

4. 方法精密度及准确度检查 取同一样品(用我所自备的伟晶石英单矿物), 按完全相同的操作进行实验, 并送外单位以不同方法检验, 结果如表5。

矿样精密度与准确度检查											表 5
气 体	本 方 法										中南矿冶学院
	检 查 结 果 , μg/g							平均 $\bar{x}$	标准偏差 S	变差系数 $v, \%$	检查结果, μg/g
H ₂	0.32	0.34	0.31	0.38	0.43	0.35	0.73	0.36	0.041	11.3	0.32
O ₂	微	微	微	微	微	微	微	微	微	微	微
N ₂	3.70	2.87	6.15	5.74	5.13	1.72	3.08	1.48	1.29	28.79	1.85
CH ₄	5.50	5.40	5.40	5.40	5.40	4.73	5.40	5.32	0.262	4.92	5.50
CO	微	微	微	微	微	微	微	微	微	微	微

从表5可见, ①本法在条件实验中出现的一些现象, 诸如气体在封闭体系中的行为与矿样的种类、加温的高低、加热时间的长短等密切相关, 采用标准气体外标, 严格控制在完全相同的操作过程中, 是可以消除可能引起的误差的。从所得

结果与外单位以不同设备取得的结果比较来看, 氢、甲烷、一氧化碳、氧与中南矿冶学院测得的很相近, 只有氮相差较大。因此, 可认为本方法基本可靠。②包裹体中几种气体的含量均在 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 克, 最大偏差 $<30\%$, 这种偏差是允许的。

矿样分析结果 (μg. g)						表 6
矿 样 号	分 析 单 位	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
标 一	本方法	0.53	微	2.00	9.18	微
	中南矿冶学院	0.50	微	1.05	9.50	微
标 二	本方法	0.27	微	2.73	4.50	微
	中南矿冶学院	0.32	微	1.85	5.50	微
晋 一	本方法	0.34	微	4.10	0.14	微
	湖南冶金地质研究所				0.13	
二 脉 2	本方法	0.23	微	7.33	0.33	微
	中南矿冶学院	0.12	微	7.40	0.28	微
7 11 1	本方法	0.15	微	14.00	0.27	微
	中南矿冶学院	0.06	微	12.00	0.22	微
两江 6 号	本方法	0.014	微	2.39	1.80	微
	中南矿冶学院	0.040	微	1.50	1.10	微

③氮的变差系数比氢、甲烷大很多,可能是仍有少部分氮吸附于孔隙深部而未赶尽造成的(同一矿样的不同颗粒吸附情况也不一致)。

5. 矿样分析 本法与兄弟单位分析的结果见表6。

结果与讨论

1. 本仪器经简单改装后,对5种标准气体进行的精密实验,相对偏差均 $<10\%$ (色谱分析允许误差 $5\sim10\%$)。这说明此色谱柱对这几种气体的分离效率是高的,灵敏度也较好。

2. 本方法属封闭体系爆裂提取包裹体的气体成分,矿样种类、加热温度、加热时间均对几种气体的存在有干扰;采用纯标准气体与矿样条件近于相似的外标法可系统消除以上影响。经采用内标2号伟晶石英单矿物进行包裹体气体成分分析的方法重现性实验,并送具有不同设备的外单

位外验,结果其准确度、精密度均较好。

3. 采用本方法详细地对锡石、石榴石、长石、闪锌矿、方铅矿、辉锑矿、黄铁矿、磁铁矿进行了试验,确定了这些矿物在测定试验中对标准曲线的影响。

4. 本方法对分析 O_2 、 N_2 不够理想,对CO的灵敏度也欠缺,有待今后完善提高。

5. 在完成本报告的过程中,得到中南矿冶学院何禄卿、刁培良及我所喻铁阶、刘月星、罗宗端、袁梅瑶诸同志的协作和帮助,在此一并致谢。

参考文献

- [1] 中南矿冶学院科技情报室,矿物包裹体中气体成分的测定与研究(内部资料),1979年9月
- [2] 周兴汉,矿物包裹体中水和气相成分的色谱分析,地质科学研究院矿床所八室包体组内部资料,1980年10月
- [3] [美] R. A. 小戴, A. L. 安德伍德,定量分析,上海科学技术出版社,1978年10月

(上接第15页)阶段性,可概括为以下的演化序列,三个不同特征的成岩成矿阶段,也是进而划分钾

长—碱长花岗岩岩石亚种的基础。

细晶石、铌钽锰矿

白云母(锂白云母、锂云母)富钠长石花岗岩

铌铁矿、钽铌铁矿

黑鳞云母(锂黑云母、白云母)钠长石花岗岩

磷钇矿、独居石(褐钇铈矿)

黑云母更长石花岗岩

岩浆分异演化不同阶段的成岩成矿特征和固结环境,必然反映在岩石的岩性和结构构造等方面上,从而为应用通常的岩矿鉴定方法,提供岩石的某种成矿信息成为可能。综合岩石的矿物共生组合,含量变化,结构构造及某些矿物的标型特征,用以预测花岗岩中稀土、稀有元素成矿可能性、矿化类型及强度的有效性,已被普查找矿的实践所证实。

主要参考文献

- [1] 广东省冶金地质935队综合研究组,1979,广东省花岗岩型铌钽矿床成矿规律及找矿方向的初步研究(内部资料)
- [2] 中国科学院贵阳地球化学研究所,1979,华南花岗岩类的地球化学,科学出版社
- [3] 全国稀有元素地质会议论文集汇编组,1975,全国稀有元素地质会议论文集(第一集),科学出版社
- [4] 孙鼎等,地质科技,1978, No 2