

二道沟流纹质火山熔岩中的挥发份组成*

郭洪中 刘本立

(北京大学地质学系)

二道沟金矿区出露的火山岩,为一套准铝、弱碱性的英安-流纹质火山岩。其化学成分介于同熔与碱性系列之间。 $Rb-Sr$ 等时线年龄为 $155.07 \pm 17.74 Ma$, $[^{87}Sr/^{86}Sr]_0$ 为 0.7062 ± 0.0021 。火山熔岩中的挥发份,包括呈游离气体形式存在于岩浆熔融包裹体、流体熔融包裹体、空穴、空洞中的“物理”溶解,也包括与熔体中某些物质化合或缔合的“化学”溶解。笔者首次选择 $800^\circ C$ 的高温“热爆”和“热解”温度,利用气相色谱测得二道沟火山熔岩的 H_2O/CO_2 比值在 $3.975 \sim 7.93$ 之间, CO_2/CH_4 值在 $42.84 \sim 134.04$ 之间, CO/CO_2 值小于 0.04 ,具有较高的“干”气。 H_2O 含量及 H_2O/CO_2 值,随 SiO_2 含量增高而减小。与流体包裹体中气相成分有显著差别,反映了深源岩浆的特征。

关键词: 火山熔岩; 熔融; 流体; 包裹体; 气相色谱; 高温气体

综 述

火山熔岩中的挥发份,是指熔浆喷至地表固结成岩时,被封存于岩石中或“溶解”于熔岩中未散失的那部分气体。它可以提供原始熔浆中挥发份组成的珍贵信息。这对了解原始熔浆的性质及火山热液成矿有极重要的理论和实际意义。

利用电子探针、激光拉曼光谱及显微真空熔化方法测定熔融包裹体中的挥发份,已经有过许多研究,取得了一些成果^[1,2,3,4]。对于高温热爆和气相色谱法研究岩浆中的挥发份,因担心高温下气体会发生反应而研究甚少。

实际上,气体在硅酸盐熔体中的溶解度与水溶液相似,可以作为“物理”或“化

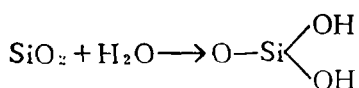
学”的溶解度来描述。物理溶解度基于如下概念:熔体结构包含有分子或原子大小的空穴或称之为“空洞”。Blander等(1959)^[5]给出的惰性气体在熔盐中的溶解度关系为:

$$-RT \ln(C_d/C_g) = KAr$$

式中, C_g ——气相中气体的浓度; C_d ——液相中气体的浓度; A ——球型空穴的总表面积; r ——原子半径。化学溶解度可以解释为:由于化学反应导致一种或多种络离子类型的形成而存在于熔融相,借用平衡常数可以确定其浓度。例如,在花岗质熔浆中,水除了以分子的形式呈“水包”存在或与阳离子水合而外^[6],还存在如下离解方式:

(1) 水分子进入氧化硅熔体内,破坏硅氧骨架的键:

* 国家自然科学基金资助项目。



由此引起熔体的退聚合作用，并导致熔体酸度减小。

(2) 水分子进入阳离子基团内，占据另外一种结构位置： $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}-\text{OH}+\text{HO}-\text{Me}-\text{O}$ ，因 $\text{Me}-\text{O}$ 键较 $\text{Si}-\text{O}$ 键弱，故水的溶解度在基性熔体中较酸性熔体要高。水溶解于熔体将导致熔体粘度明显降低。

伴随此类型溶解度的偏摩尔热效应，通常是放热反应，故水在熔体中的溶解度随温度的增高而减少（因为水的克分子熵和热焓在气相中要比在熔体中高），据质量作用定律，熔体中挥发份的量与其分压成正比。

一般来讲，活性气体在熔岩中的溶解度较高，惰性及稀有气体的溶解度较低。活性气体的溶解度随温度的增高而减小，相反地，惰性气体的溶解度却随温度的增高而增大^[5]。

综上所述，气体的原始量与温度的高低是控制气体在熔融相、气相和固相中分配量多少的主要因素。当选定分析测试的热爆和热解温度时，熔岩中的挥发份含量及组成就取决于原始气体的含量及组成。因此，利用高温“热爆”、“热解”和气相色谱测定火山熔岩中的挥发份气体，可避免其他方法仅以测定低温时气体组成的不足，而直接再现熔浆中高温气体的原始组成。这对于研究和对比物源、成因及演化，无疑是一种可资比较的、极有意义的原始信息。

样品的地球化学特征

辽宁省二道沟金矿区处于华北地台北缘，二级构造单元内蒙地轴东段的海西期花岗岩体为围岩的火山岩断陷盆地中。所采集的样品是该区出露的中侏罗统兰旗组（J₂l）火山岩。其Rb-Sr等时线年龄为156.07±17.74Ma，(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀为0.7062±0.0021^①。其岩石化学全分析数据及计算的某些岩石化

辽宁二道沟金矿火山岩平均化学成分及有关参数

表 1

岩 性	氧化物重量百分含量 (wt%)													参 数		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O + Na ₂ O	Na/K	A/NKC
流纹岩	72.04	13.70	2.02	0.85	0.12	0.34	4.13	5.75	0.65	0.28	0.24	0.13	0.06	9.88	1.08	1.001
流纹英安岩	71.73	14.29	1.70	0.45	0.03	0.05	4.50	6.25	0.45	0.32	0.22	0.12	0.06	10.75	1.10	0.996
英安岩	63.68	16.09	2.22	1.36	1.21	1.77	4.50	5.20	1.24	0.32	0.73	0.28	0.06	9.70	1.33	0.991
诺科斯流纹英安岩平均值	70.15	14.41	1.68	0.55	0.63	2.15	3.65	4.50	0.68		0.42	0.12	0.06	8.15	1.23	0.975

岩 性	参 数								CIPW 标准矿物 (wt%)									
	NKA	OX	Al'	D.I	S.I	A.R	σ	F.M.C	ap	il	mt	or	ab	an	cou	ha	hy	Q
流纹岩	0.956	0.704	0.2	81.07	0.93	5.75	3.36	3.10	0.31	0.46	2.25	34.12	35.11	1.61	0.10	0.48	0.30	25.27
流纹英安岩	0.996	0.791	-1	55.86	0.23	6.99	4.02	2.19	0.29	0.42	0.88	37.1	38.27	0.17	0.06	0.10	0.08	21.64
英安岩	0.810	0.487	-2.8	87.67	7.8	3.37	4.54	6.07	0.67	1.4	3.25	31.01	38.44	8.68	0.52		4.46	11.57
诺科斯流纹英安岩平均值	0.758	0.52	-7.3	83.62	4.5	4.17	3.79	4.62	0.28	0.8	2.44	26.59	30.88	9.64			2.35	26.15

注：A/NKC = $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ (分子数)；NKA = $(\text{Na} + \text{K}) / \text{Al}$ (原子数)；

OX = $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$ (分子数)；Al' = $\text{Al} - \text{Na} - \text{K} - 2\text{Ca}$ (原子数)；

F.M.C = $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \frac{1}{2}(\text{MgO} + \text{CaO})$ (分子数)。

仪器工作参数

表 2

气 体	柱温	进样器温度	检测器TCD温度	热释温度	基 线	基流	衰减	灵敏度系数	柱子填料	柱子长度	柱子材料	载气
CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O	50℃	100℃	120℃	250℃	70.3mV	112mA	8	0.05	GDX-105	21cm	φ ₃ 不锈钢管	Ar
H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO	48℃	100℃	120℃	250℃	-71.3mV	112mA	8	0.05	5A分子筛	18cm	φ ₃ 不锈钢管	Ar

学参数列入表1。从表1中可知,二道沟出露的火山岩与诺科斯流纹英安岩的平均值基本相似。其主要特征为:①富碱, K₂O+Na₂O平均值为10.11%, Na/K平均值为1.17;②准铝, A/NKC平均为0.996;③碱铝比值高, NKA平均为0.981;④氧化系数OX较高, 平均为0.66。属准铝质弱碱性英安-流纹质火山岩, 成因上介于徐克勤(1989)^[7]划分的重熔系列和碱性系列之间。

制样及分析

将野外采集的新鲜岩石样品, 用玛瑙研钵捣碎, 过60~80目套筛, 反复上述操作, 直至样品全部制成粒径0.25~0.177mm的人工重砂, 然后用10~20%的盐酸清洗, 除去其中的碳酸盐矿物。经蒸馏水洗净后再在低温烘箱中烘干备用。

有关花岗质熔浆的熔融温度, 许多学者进行过实验^[8,9,10], 证明其熔融温度多数在700~1100℃之间。考虑到熔融包裹体均一法测定熔浆的形成温度时, 由于存在CO₂气体的散失^[11]导致其测定温度偏高的问题, 结合该区矿物流体包裹体均一及爆裂温度均在600℃以下(张立东, 1988^①; 辽宁地矿局第三地质大队, 1989^②), 选择热爆热解的温度为800℃。预先在700℃时分离排出次生的低温流体包裹体中的挥发份。分析仪器为美国VISTA6000/6500气相色谱系统和VISTA数据处理系统。经实验, 选择的仪器工作参数列入表2。

讨 论

二道沟金矿区火山熔岩的高温气体成分

及花岗岩、闪长岩、金矿体中石英的流体包裹体气相成分的分析结果列于表3。为了对比, 表中还列入北威尔士(英国)Dolgellau金矿带石英的气相成分^[12]。上述结果表明, 火山熔岩中的挥发份有如下特征。

(1) 挥发份含量的排列顺序为, 流纹岩与流纹英安岩: H₂O>CO₂>N₂>CO>CH₄>H₂; 英安岩: H₂O>CO₂>H₂>CH₄; 斑状流纹岩和含砾流纹岩: H₂O>CO₂>N₂>CO>CH₄>H₂。以上排列顺序与Я.А.科萨尔斯(1976)^[6]、H.A.舒古罗娃(1966)^[6]、B.B.马拉霍夫(1977)^[13]研究花岗质熔体中的气体的溶解度顺序基本相同。与矿体中石英流体包裹体的气体排列顺序相比, 火山岩中CH₄<N₂, 而石英中N₂<CH₄。顺便指出, 含金石英脉的不同深度上, N₂和CH₄含量及其比值往往有显著变化, 笔者正在深入研究。

(2) H₂O/CO₂比值特征为: 流纹岩3.975, 流纹英安岩4.535(剔除了弱高岭土化、绢云母化的A15号样品), 英安岩5.6, 含砾流纹岩和斑状流纹岩9.3。И.Т.巴库维科(1976)^[8]计算的苏联上阿尔丹系麻粒岩相的深熔花岗质熔浆中H₂O/CO₂值为4~5, 与二道沟火山熔岩相当接近。从流纹岩到英安岩, H₂O/CO₂比值增高, H₂O有规律地增高: 流纹岩546ppm, 流纹英安岩550ppm, 英安岩1200ppm。还表明, H₂O/CO₂

① 郭洪中等, 二道沟金矿成因研究(特刊), 1990年。

② 张立东, 金厂沟梁地区金矿床地质特征及成因, (硕士论文), 1988年。

③ 辽宁地矿局地质三队, 二道沟金矿床地质科研报告, 1989年。

表 3

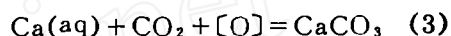
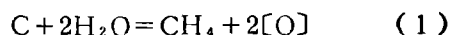
火山岩及石英包裹体中的挥发份

样号	岩石类型	分析对象	气 体 含 量 (μg/g)							比 值					备 注
			H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂ O/CO ₂	CO ₂ /CH ₄	CO/CO ₂	CH ₄ +N ₂ +H ₂ +CO ₂ +CO		
012	流纹岩	全岩	0.662	—	4.266	1.078	—	137.4	540	3.98	127.43	—	143.6	斜长石斑晶含有岩网 弱高岭土、绢云母蚀变	
004'	流纹类安岩	全岩	1.410	—	9.794	1.433	1.892	130.8	593	4.55	88.17	0.014	145.3		
004	斑状流纹岩	全岩	0.663	—	11.599	1.895	1.734	67.7	1700	10.14	88.5	0.01	183.6		
A15	流纹类安岩	全岩	0.129	—	4.818	1.065	1.988	45.6	517	11.33	42.8	0.04	53.8		
020	英安岩	全岩	7.397	—	—	2.126	—	285.1	1600	5.61	134.1	—	294.5	角砾以流纹质成分为主	
015	含砾流纹岩	全岩	0.138	—	4.802	1.464	1.927	148.4	1256	8.46	101.4	0.013	157		
F 03	闪长岩	石英	0.395	—	1.187	2.218	1.802	15.06	232	15.47	6.78	0.12	20.64		
D 01	斑状花岗岩	石英	0.132	—	0.608	1.457	1.916	14.62	220	15.05	10.04	0.13	18.7		
M-3-01	金矿	石英	0.158	—	0.495	1.150	—	22.04	184	8.35	19.17	—	23.92	火山岩型金矿 火山岩型金矿	
Dolgelau	金矿	石英	<0.1	—	11.2	22.56	—	12.76	1762	138.10	0.56	—	46.82		
红石砬子	金矿	石英	0.128	—	0.876	2.79	0.351	15.05	644.47	42.81	6.91	0.03	18.59		
治岭头	金矿	石英	0.13	—	1.57	0.65	11.00	7.86	940	119.59	12.89	1.4	21.17		

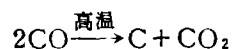
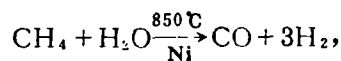
① 数据引自“张绍崇, 1989, 辽宁红石砬子金矿地质特征, 硕士论文” ② 数据引自“何杰, 1986, 浙江龙泉八宝山矿区火山岩及金矿成矿作用的研究, 硕士论文”

与H₂O含量同SiO₂含量呈反比, 与F.M.C值呈正比。符合前述熔岩中挥发份溶解的规律。火山岩中比石英中低得多的H₂O/CO₂值, 反映了岩浆气体组份特征。

(3) 火山岩中具有很高的CO₂/CH₄比值, 变化在42.84~134.08之间, 多数大于100, 而石英流体包裹体中的CO₂/CH₄比值仅在0.56~19.17之间。表明火山熔岩中“干”气组成显著区别于石英中流体包裹体内的“干”气组成。S. H. Bottrell等(1988)^[12]将石英流体包裹体中高CH₄、低CO₂的现象归因于后期热液与围岩中的石墨和钙的反应结果, 反应式如下:



此外, 高温时还可产生CH₄的分解和卤代反应^[14]。



(4) 分析资料表明, 火山熔岩的挥发份中, “干”气的含量较高, 除弱蚀变的A15样为53.8ppm外, 其余样品的“干”气含量全部超过140ppm, 最高达294.5ppm。相比之下, 石英流体包裹体中“干”气的含量要低近一个数量级。除Dolgelau金矿达到46.62外, 二道沟金矿、红石砬子金矿、治岭头金矿均在20ppm左右。火山熔岩中CO/CO₂比值比起石英流体包裹体中的值要低近一个数量级。这两种数量级的差别, 有可能提供物源、演化以及环境的重要信息。

几点认识

(1) 火山熔岩中的气体, 如同在水中观察到的气体存在形式一样, 既有象水中气泡那样以游离气体形式存在的“物理”溶解, 也有如CO₂与水反应的“化学”溶解。两者都代表气体的原始成分。

(2) 气相色谱法研究火山熔岩中的挥发份, 是通过“热爆”“热解”使固相中的挥发份还原出来, 真空收集并分析其组成。这不同于岩浆熔融包裹体中的挥发份。研究熔浆结晶的相图, 知其气相线、液相线及固相线是随温度而变化的。在岩浆矿物中除存在岩浆熔融包裹体外, 还有流体熔融包裹体^[15,16]。就是说, 岩浆熔融包裹体中的挥发份只是代表经过分异演化的呈“物理”形式存在的部分。气相色谱法测定的也仅是火山熔浆中挥发份的相对含量, 并非原始挥发份的绝对含量, 但是挥发份的组成及其比值可以代表原始熔浆中气体的特征。

(3) 利用真空高温“热爆”“热解”的方法, 还原岩浆中的气体成分, 不必担心气体高温反应。因为所要观测的本来就是“熔浆”中的高温气体组成。某些气体的分解反应恰恰是必要的, 只有经历过高温反应的挥发份, 才再现了原始熔浆的气体组成。

(4) 二道沟金矿区火山熔岩中的挥发份, 其 H_2O/CO_2 在4~5之间(含斑、含砾火山岩除外)。从流纹岩到英安岩, 随着 SiO_2 含量的降低及暗色矿物指数F.M.C的增高, H_2O 及 H_2O/CO_2 值相应增高。

(5) 火山熔岩中的挥发份与石英流体包裹体中的挥发份相比, 具有“干”气含量高, CO_2/CH_4 比值大, H_2O/CO_2 和 CO/CO_2 比值很低的特点, 这些规律符合气体的

化学特性和岩浆中挥发份组合的特征。

本研究得到沈阳黄金学院、北京大学地质学系刘振刚、于志凯、张招崇等同志的大力协助。笔者谨向以上单位和同事表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] 夏林圻, 地球化学, 1990, 第3期, 197—206页。
- [2] D. M. Harris et al., Contrib. Mineral. Petrol., 1982, V. 87, pp. 120—128.
- [3] A. T. Anderson, Geol. Soc. Amer. Bull., 1974, V. 85, pp. 1485—1492.
- [4] B. O. Mysen, Amer. J. Sci., 1976, V. 276, pp., 455—479.
- [5] S. N. Flengas and A. Block-Bolten, Advances in Molten Salt Chemistry, 1973, V. 2, pp. 27—81.
- [6] Я. А. 科萨尔斯(袁忠信译), 《花岗岩类熔体和溶液中稀有元素地球化学的主要特征》, 地质出版社, 1981年。
- [7] 徐克勤等, 南京大学学报(地球科学), 1989, 第3期, 1—17页。
- [8] И. Т. 巴库姆科等(陈安福等译), 《矿物中包裹体》, 科学出版社, 1976年, 99—104页。
- [9] B. B. 纳乌莫夫等(陈安福等译), 《矿物中的包裹体》, 科学出版社, 1976年, 104—106页。
- [10] M. И. 什瓦杜斯等(陈安福等译), 《矿物中的包裹体》, 科学出版社, 1978年, 107—110页。
- [11] E. B. Watson, et al., Earth and Planetary Science Letter, V. 61, pp. 356—358.
- [12] S. H. Bottrell, et al., J. Geol., Soci., 1988, V. 145, pp. 139—145.
- [13] B. B. 马拉霍夫(陈安福等译), 《矿物中的包裹体》, 科学出版社, 1977年, 362—366页。
- [14] R. T. 莫里森等(复旦大学译), 《有机化学》(上册), 科学出版社, 1980年, 34—35页。
- [15] 卢焕章, 地球化学, 1999, 第3期, 225—229页。

Volatile Gaseous Components from Rhyodacitic Volcanic Rocks in the Erdaogou Gold Mining District

Guo Hongzhong Liu Benli

The rocks exposed in the Erdaogou gold mining district is a suite of rhyodacitic volcanic rocks with a substandard Al_2O_3 value and a weakly alkalinity. Their chemical compositions are variable within a range between syntectic and alkali series and an average age (calculated by the isochrone method) of 156.07 ± 17.74 Ma, with an initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio 0.7062 ± 0.0921 . In the volcanic rocks two kinds of volatile components are distinguished: “physical” solution, as free gas stored in magma molten inclusions, fluid molten inclusions and voids or the so called holes; and “chemical”’s solution, as a result from the volatile gaseous components reacted with some of the substance within the molten mass. Samples were collected and their gaseous components were measured using a VISTA 6000/6500 chromatograph at a ‘thermo-expulsion’ and ‘thermodissociation’ temperature of $800^\circ C$. Following results were obtained: $H_2O/CO_2 = 3.975 \sim 7.93$, $CO_2/CH_4 = 42.84 \sim 134.04$, CO/CO_2 less than 0.04, with a large content of ‘dry gas’. The H_2O and the H_2O/CO_2 ratio decreases with the increase of SiO_2 content. All these results are quite different from the components of the gaseous phase in the fluid inclusions and reflect the characteristics of deep-seated magma sources.