矿物流体包裹体的氦同位素分析及地质应用*

Helium Isotope Measurement of Fluid Inclusions and Its Geological Applications

李延河 李金城 宋鹤彬 乐国良

（中国地质科学院矿产资源研究所，北京 100037）

Li Yanhe, Li Jincheng, Song Hebin and Yue Guoliang

（Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037,China）

摘 要 本文介绍了矿物流体包裹体氦同位素分析的压碎装置和实验方法。对一黄铁矿和绿柱石样品分别进行了 4 次和 6 次重复测量，分析精密度达到 5%~7%。对比分析了加热熔融法和压碎法分析矿物流体包裹体氦同位素组成的优缺点。压碎法设备简单，操作方便，本底低，结果基本不含后期积累的放射性成因氦，更能代表矿物结晶时热液流体的氦同位素组成。对中国几个重要金矿的氦同位素组成进行了初步研究，$^3He/^4He$ 比值普遍在 1×10^{-6} 以上，显示地幔流体参与了金矿的成矿过程。

关键词 氦同位素 流体包裹体 压碎法

氦是化学元素周期表中的零族元素。其化学性质不活泼，不参与各种化学反应过程，不受化学条件的制约。氦在太阳系乃至整个宇宙空间中的丰度均很高；在地球物质中的丰度普遍较低，但广泛分布于各种物质之中。氦具有极强的扩散和迁移能力，构造活动和热事件均可造成岩石中贮存的氦大量释放。氦同位素在自然界中的变化范围巨大，不同成因和来源的氦，其丰度和同位素组成明显不同，现已成为区分地壳和地幔物质，研究热液来源及其演化最有效的示踪剂。根据其成因可分为 3 种主要类型：

（1）元素合成阶段形成的原始氦。其 $^3He/^4He$ 比值相对较高，为 10^{-5} 左右。

（2）铀、钍等放射性元素衰变及由这些过程诱发的核反应产生的放射性成因氦。其 $^3He/^4He$ 比值很低，小于 10^{-8}。

（3）高能宇宙射线轰击陨石等物质引起散裂反应，产生 ^3He。宇宙成因氦的 $^3He/^4He$ 比值高达 $n\times10^{-1}$。

自然界各种物质中的氦实际上是上述 3 种不同成因氦不同比例的混合。如太阳风、宇宙尘、陨石中的氦主要是宇宙成因氦与原始氦的混合，其氦丰度和 $^3He/^4He$ 比值均很高。如宇宙尘的 $^3He/^4He$ 比值为 2.4×10^{-4}，^4He 含量为 1.25×10^{-1} cm^3 STP/g（Nier A O et al.,1992），是地球样品的 10^6~10^7 倍。地球样品中的氦主要是放射性成因氦与地球原始氦的混合。陆壳岩石富含 U、Th 等放射性元素，U、Th 衰变产生 ^4He，使陆壳岩石的 $^3He/^4He$ 比值普遍偏低，一般在 $n\times10^{-8}$ 以下；地幔中放射性元素含量很低，U、Th 衰变产生的 ^4He 很少，使其基本保持了地球形成时原始地幔的氦同位素特征，$^3He/^4He$ 比值为 $n\times10^{-5}$ 左右。不同类型和深度的地幔其 $^3He/^4He$ 比值也不尽相同。MORB 型亏损地幔的 $^3He/^4He$ 比值很稳定，$^3He/^4He$ 比值平均为 1.2×10^{-5}；下地幔的 $^3He/^4He$ 比值相对较高，如地幔热柱的 $^3He/^4He$ 比值一般均在 2.1×10^{-5} 之上。

* 本文为国土资源部重点科技项目的部分成果。

第一作者简介 李延河，男子汉 962 年生，研究员，矿床学博士，主要从事同位素地球化学研究工作。

大气的 $^{3}He/^{4}He$ 比值非常稳定，为 1.4 ×l0^{-6}。正常海水的 $^{3}He/^{4}He$ 比值比大气的 $^{3}He/^{4}He$ 比值低约 1.4%（0℃）。海底热液中的氦主要是地幔氦与大气氦的混合，其 $^{3}He/^{4}He$ 比值介于地幔氦和大气氦之间，为 *n* ×10^{-6}～n×10^{-5}。大陆热液中的氦主要是地幔、地壳和大气三者或其中二者的混合，其 $^{3}He/^{4}He$ 比值变化范围较大。

1　引起矿物流体包裹体氦同位素变化的主要因素

根据现代矿物或矿物流体包裹体的氦同位素组成研究其形成时的元素和同位素组成，示踪其来源，必须满足一个基本假设：矿物形成以后一直保持封闭体系，没有物质的加入和丢失。在有些情况下，这个假设常常面临严重的挑战，引起氦含量和同位素组成变化的主要因素有 3 个：① 扩散丢失;② 原位放射性衰变、核反应和散裂反应产生的放射性成因氦的加入;③ 捕获和提取过程中发生的同位素分馏。

1.1　扩散丢失

氦的化学性质惰性，半径小，在矿物晶格中的扩散丢失速度较其它核素要高得多（Lippolt ,1988）。氦在矿物和流体包裹体中的扩散系数与其在矿物中的溶解度有关，氦在硅酸盐熔体中的溶解度直接与矿物的离子空隙度近似成正比。Lippolt（1988），Trull（1991；1993）指出不同矿物同一状态的氦扩散系数从大到小的排列顺序为：石英＞长石＞白云母＞角闪石＞辉石＞橄榄石。在同一矿物中不同状态的氦其扩散系数是不一样的，流体包裹体中氦的扩散系数较矿物晶格中放射性成因氦和宇宙成因氦的扩散系数低几个数量级，即矿物流体包裹体更好地保持了矿物形成时的原始氦。大量研究表明，尽管氦在石英中的扩散系数较大，但石英流体包裹体中氦的丢失也是不明显的（Norman et al.，1994；Simmons et al.，1986）。另外，氦的扩散丢失对其 $^{3}He/^{4}He$ 比值影响不大。Stuart 等（1994）指出，当流体包裹体中的氦扩散丢失＞70% 时，对 $^{3}He/^{4}He$ 比值才产生可观测的影响。

与氦相比，其它惰性气体的扩散系数较低。即使对氦“ 漏 ”的矿物，对其它惰性气体也能很好的保存。

1.2　原位产生的放射性成因氦的加入

矿物中的放射性元素铀、钍、钾等衰变产生 ^{4}He 和 ^{40}Ar 等，结果使富含放射性元素的矿物的初始同位素比值迅速被改变。但在大多数情况下，热液流体中放射性母体元素的浓度较低，产生的放射性成因的 ^{4}He 和 ^{40}Ar 等很少，对矿物流体包裹体初始同位素比值的影响可以忽略不记（Norman et al.，1994）。Graham et al（1987）从理论上模拟了原位产生的放射性成因惰性气体对流体包裹体中惰性气体的影响：

$$f=v.\pi/6.\{[(r+(DT)^{-1/2})^3/r^3]-1\}$$

f 进入流体包裹体的放射性惰性气体分数，*v* 流体包裹体的%含量，*r* 流体包裹体的直径（cm），D 扩散系数（cm^2/s），*T* 形成年龄（秒）。惰性气体在矿物中的扩散系数越大，矿物的形成年龄越长，流体包裹体的直径越小，矿物晶格中放射性成因惰性气体对流体包裹体中惰性气体的影响越大。这个模型是根据玄武岩玻璃建立起来的，用到含流体包裹体的矿物中时受到一定限制。有时放射性成因氦的影响是不能忽略的。如在压碎斜长石和白钨矿时发现了放射性成因氦（Stuart et al.，1994）；在压碎钾长石时则发现了放射性成因和反应堆产生的氩。

1.3　同位素分馏

同位素分馏对矿物和流体包裹体中惰性气体同位素的变化影响较小，如在东太平洋中脊 21 ° N 硫化物流体包裹体的 $^{3}He/^{4}He$ 、$^{38}Ar/^{36}Ar$ 比值与同期热液的 $^{3}He/^{4}He$ 、$^{38}Ar/^{36}Ar$ 比值在误差范围内完全相同（Turner et al.，1992）。

综上所述，矿物流体包裹体中的惰性气体较矿物晶格中的惰性气体更好地代表了矿物形成时热液流体的初始同位素比值。

2　分析方法

提取矿物流体包裹体的方法主要有 2 种：① 加热爆裂法;② 机械压碎法。加热爆裂法主要是根据流体包裹体的爆裂温度，通过加热的方法使包体爆裂释放出惰性气体。该方法脱气彻底，需要样品量少，但释放出的气体成分复杂，杂质气体多，不易纯化，本底相对较高。用加热爆裂法提取流体包裹体中惰性气体时，矿物晶格中放射性成因惰性气体也不可避免地部分加入，从而影响流体包裹体的惰性气体同位素组成。压碎法设备简单，本底水平低，可将矿物中放射性成因惰性气体的影响降到最低，但压碎的效率不高，释放出的气体不多，需要较多的样品。

我们采用的是手动真空压碎法。该手动真空压碎装置是由超高真空阀门改造而成。每个压碎单元由不锈钢钵和不锈钢锤两部分组成。将样品放置在钢钵和钢锤之间，通过一螺纹杆加压，将样品压碎。为了减少无用空间，保证了密封良好，整个压碎装置由一整块不锈钢掏制而成的。该压碎装置共有 6 个相互串联的压碎单元组成，一次可装 6 件样品。适用对象为硫化物等硬度低的易压碎矿物。样品的粒度一般为 40~60 目。挑选好的单矿物样品首先用蒸馏水在超声波中清洗 15 分钟，然后再将样品放进丙酮溶液中超洗 15 分钟。清洗完毕后，将样品放在烘箱中于 105℃烘干。

每件样品称取 1~2 g，装入压碎装置，接回制样系统。压碎之前，于 100~150 ℃在线加热去气 24 小时。在真空系统通过手动拧紧波纹管螺杆压碎矿物提取流体包裹体中惰性气体。从流体包裹体中释放出的惰性气体首先通过用 780 ℃海绵钛泵和 300℃的 Zr-Al 泵，纯化 20 分钟，H_2、N_2、O_2、CO_2、CH_4、H_2O 等活性气体和有机质均被纯化掉。剩余的气体通过一个冷的 Zr-Al 泵，纯化 10 分钟。然后，再通过一个活性炭液氮冷阱，冷冻 10 分钟。Ar、Kr、Xe 均被冷冻。较纯净的 He、Ne 等液氮不冻气体进入质谱分析系统。随 He、Ne 进入分析系统的微量 H_2、Ar 经过位于离子源附近的钛升华泵再次纯化去掉。惰性气体同位素用乌克兰生产的 MI-1201IG 惰性气体同位素质谱仪分析。^4He 离子用法拉第杯接收，^3He 离子用电子倍增器接收。使用电子倍增器时仪器的分辨率为 1200，可将 ^3He 峰 $HD+H_3$ 峰完全分开，勿须 $HD+H_3$ 校正。工作标准气体是由大气纯化制成的，并在使用过程中进行定期检查。所有测量结果均以国际上通用的大气为标准，大气的 $^3He/^4He$ 比值为 1.40×10^{-6}。所有氦同位素结果均以 $^3He/^4He$ 比值和 R/Ra 比值形式给出，Ra 为大气的 $^3He/^4He$ 比值。^4He 的本底水平为 2×10^{-11} cm^3 STP ，本底的 $^3He/^4He$ 比值为 1×10^{-6}。在绝大多数情况下，本底对样品测量结果的影响可以忽略不记。对工作标准的测量精度为 1%，样品的测量结果见表 1。

表 1 真空压碎法分析绿柱石、硫化物的氦同位素分析结果

实验号	样品号	样品名称	样品重量/mg/	$^4He\ cm^3STP/10^{-8}$	$^3He/^4He/10^{-6}$	备注
1	8	绿柱石	523	8.45	0.69	20~40 目
2	8	绿柱石	526	8.25	0.78	20~40 目
3	8	绿柱石	511	8.74	0.63	20~40 目
4	8	绿柱石	515	5.39	0.73	20~40 目
5	8	绿柱石	752	8.70	0.70	20~40 目
6	8	绿柱石	508	6.35	0.74	20~40 目
		平均			0.71±0.05	
1	J1	黄铁矿	1319	24.6	5.0	20~40 目
2	J1	黄铁矿	1540	13.3	5.8	20~40 目
3	J1	黄铁矿	1452	8.7	5.4	20~40 目
4	J1	黄铁矿	1438	12.6	5.5	20~40 目
		平均			5.4±0.3	
5	J1	黄铁矿	752	8.5	4.4	60~80 目
6	J1	黄铁矿	508	3.3	3.9	＜160 目

3 分析结果及讨论

我们对 1 粒度 20~40 目的绿柱石样品进行了 6 次重复分析(表 1),$^3He/^4He$ 比值为 6.3×10^{-7}~7.8×10^{-7}，

平均（7.1±0.5）×10^{-7}，测量精度 7%。对另一粒度 20～40 目的黄铁矿样品进行了 4 次重复分析（表 1），$^3He/^4He$ 比值为 5.0×10^{-6}~5.8×10^{-6}，平均（5.4±0.3）×10^{-7}，测量精度 5%。上述两个样品并不是标样，其均匀性未经检验。另外，我们还对不同粒度的黄铁矿的氦同位素组成进行了对比分析。由表 1 可以看出，随着样品粒度逐渐变细（20~40 目→60~80 目→160 目），其 $^3He/^4He$ 比值逐渐降低（5.4×10^{-7}→4.4×10^{-7}→3.9×10^{-7}）。矿物的粒度越细，矿物中的流体包裹体含量越低，剩余主要是一些直径较小的流体包裹体。而流体包裹体的直径越小，含量越低，越容易受到原位产生的放射性成因氦的影响。所以在分析矿物流体包裹体的氦同位素组成时，尽量选用粗粒矿物，不要把样品碎的太细。另外我们还研究了流体包裹体的 $^3He/^4He$ 比值与 ^4He 含量和 U、Th 含量之间的关系。萤石、方解石、氟碳铈矿等 $^3He/^4He$ 比值较低，U、Th 含量较高的样品，$^3He/^4He$ 比值与 ^4He 含量和 U、Th 含量之间具明显的负相关关系。这说明压碎法虽可将放射性成因氦的影响降到最低，但对于那些 U、Th 含量较高的样品，放射性成因氦的影响仍不可忽略。与此相反，黄铁矿等 $^3He/^4He$ 比值较高，U、Th 含量较低的样品，其 $^3He/^4He$ 比值与 ^4He 含量无关，放射性成因氦的影响可忽略不记。

4　地幔流体在成矿中作用

笔者用手动真空压碎法对胶东、冀北、小秦岭等几个金矿富集区含金硫化物流体包裹体的氦同位素进行了分析，大部分样品的 $^3He/^4He$ 比值均在 1×10^{-6} 以上，最高达 7 ×10^{-6}。该值较大气和地壳的 $^3He/^4He$ 比值明显偏高，在 ^4He-$^3He/^4He$ 图上，含金硫化物的 ^4He 含量变化较大，$^3He/^4He$ 比值变化较小，二者之间不存在明显的相互关系，与放射性成因 ^4He 加入引起的变化明显不同；在 ^4He-^3He 图上含金硫化物的氦同位素数据点位于地幔氦与地壳氦或大气氦的混合部位。这说明：① 后期产生的放射性成因氦对流体包裹体氦的影响是微不足道的，分析结果基本代表了硫化物形成时成矿流体的氦同位素特征;② 地幔流体确实参与了金矿的形成过程。当然，氦来自地幔并不代表成矿流体中的水和金等成矿物质也来自地幔。

参　考　文　献

Graham D W., Jenkins W J., Kurz M D., et al. 1987. Helium isotope disequilibrium and geochronology of glassy submarine basalts[J]. Nature, 326:384～386.

Lippolt H. J and Weigel E. 1988.　^4He diffusion in Ar-retentive minerals. Geochim[J]. Cosmochim. Acta, 52: 1449~ 1458.

Nier A O and Schlutter D J. 1992. Extraction of helium from individual interplanetary dust particles by step-heating[J]. Meteoritics, 27: 166~173.

Norman D I and Musgrave J A. 1994. N_2-He-Ar composition in fluid inclusion: indicators of fluid source[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 58:1119~1132.

Simmons S F., Swakins F J and Schlutter D J. 1986..Mantle-derived helium in two hydrothermal ore deposits, Peru[J]. Nature, 329: 429~432.

Stuart F.,Turner G. and Taylor R. 1994.He-Ar isotope systematics of fluid inclusion: resolving mantle and crustal contributions to hydrothermal fluids[A]. In Noble gas geochemistry and cosmochemistry[C], edited by Matsuda J., Terra Scientific Publishing Company, Tokyo,

Trull T W. and Kurz M D. 1993.Experimental measurement of ^3He and ^4He mobility at magmatic temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta, 57:1313~1324.

Trull T W., Kurz M D and Jenkins W　J. 1991.Diffusion of cosmogenic ^3He in olivine and quartz: implications for surface exposure dating[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 103:241~256.

Turner G. and Stuart F M. 1992.He/heat ratios and the deposition temperature of ocean-floor sulphides[J]. Nature, 357: 581~583.