

# 流体包裹体分析——序和跋

E. Roedder

**摘 要** 本文综述了用于测定矿物中流体包裹体（熔融包裹体除外）化学成分和同位素组成的定性、半定量和定量分析方法及其局限性。着重探讨这些方法的技术现状及其进一步发展的可能性。

## 引 言

虽然自然科学家们早已对矿物中特别是宝石中的包裹体作过广泛的介绍，但对其中捕获的成分进行有意义的研究却始于十九世纪Breislak(1818)、Davy(1822)、Brewster(1823)和Nichol(1828)的工作。这些早期工作一度被水成论者用作他们“所有岩石皆由水形成”理论的有力证据。但是早期的水成论者当时并未意识到该理论对于有一种岩石，即常含盐水包裹体的花岗岩，是很难作出解释的。因此，设想一下这一小小事实对水成论的一般接受程度和持久性所造成的影响是很有意思的。更有意思的是，即使水成论者了解包裹体，他们仍然会将它用作支持他们短命的病态理论的有力的（但却是无效的）证据。人们不得不迫切想知道，究竟有多少现代理论（虽然各自都得到无可争辩的事实的有力支持）具有相似的基础。

十九世纪早期通用的分析方法，按现代标准是极其有限的，只能用于研究极少数大的包裹体，并且只能对少数成分进行定性或半定量分析。近几年来化学分析方法有了惊人的发展，因此现在许多实验室日常就能对小于上述包裹体11个数量级的单个包裹体至少获得部分的定量分析结果。

在谈论一个关于科学家的古老话题时有这样一种说法，即“他学得越多，就感到懂得越

少，到最后竟感到什么都不懂了”。而今，想知晓一切的一切的目标虽然依旧不可能达到，但多年来稳步发展的对越来越小的包裹体的分析却已达到这样一种境地，即它能提供日益增多的信息。

很大的包裹体（ $\geq 1\text{mm}^3$ ）更适用于多成分的精确定量分析，乃至单一组分的重复分析，但这样的大包裹体在多数样品中是极少的或根本不存在的。包裹体分析的主要目的，在于了解岩石或主矿物所经历过的地质过程及其时空差异的原因。要达到这一目的，必须研究包裹体并对许多样品进行对比，因此努力分析丰富得多的较小的包裹体是正确的；所选择的包裹体越小，任一给定样品或其中的特定矿物就更有可能含有适于分析的包裹体。然而，随着所分析的包裹体粒度的减小，单个测定的误差和不确定性也增大，可测的成分也急剧减少。包裹体来源和产状变化莫测，这就可望从偶然达到理想条件（光性清晰、可测、颗粒大和已知来源）的那些少数包裹体中获得尽可能多的信息，但是这也就使得不可能获得完全相同的复份样品供破坏性方法分析。

因此，任一给定的包裹体必须作全分析才有最大价值。我们当然很想知道主要溶剂 $\text{H}_2\text{O}$ （有时还有 $\text{CO}_2$ ）的浓度，主要溶质离子（Na、K、Ca、Mg、Cl、 $\text{SO}_4$ 和 $\text{HCO}_3$ ）、少量溶质离子（Al、Fe、B、Ba、Br、Mn、 $\text{NH}_4$ 、P、F和Si）以及重金属（如Au、Ag、U等）的浓度，pH和Eh，存在的变价元素的化学形式〔（Fe、Mn、S

( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{HS}^-$ )、C ( $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )], “有机化合物”

(若存在,为醋酸盐、草酸盐、氨基酸等),其他气体化学形式( $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$ ),主元素(特别是H、C、N、O、S,还包括Sr、Ar和He)的同位素特征,然而,即使使用现在已知的最灵敏的分析方法,对给定的包裹体进行如此完全的分析是不可能的,对于解决大多数地质问题来说也是不必要的。大多数流体包裹体分析有助于解释特定的地球化学问题,而只需对上述分析项目中的少数几项进行测定。理想的是,可以从流体包裹体中获得成分和密度/压力的信息,其中密度/压力信息主要是来自显微测温 and 激光喇曼显微探针分析。本文只考虑成分分析。

非破坏性分析法明显优于破坏性分析法,因而在本文中首先论及。非破坏性分析法分为定性和定量分析两类,其中多数方法至少在现今技术条件下还不能精确地归入二者中的哪一类。破坏性分析法大体上包括三个连续的步骤:释出主矿物中包裹体的成分并将其与主矿物分离,继之进行化学分析。释放、分离和化学分析这三个步骤联合应用的形式很多,因此本文仅叙述常用的形式;此外,目前许多分析方法正处在快速发展和检验之中,将会很快更新。最后概述同位素分析。1984年以前分析方法发展的附加细节以及1984年以后未来发展的讨论是由Roedder(1984)总结的。

## 非破坏性分析

### 定性和半定量分析

可见光显微镜法 该法虽老但不应轻视。该法能提供变化范围很宽的定性乃至半定量的成分数据,而只需很少时间和经费。目前,该法的主要改进是显微镜质量和机械设备,这些方面的进展虽然不大,但光学显微镜仍是包裹体研究者的主要工具。今后,更精良的物镜也许可对更小的包裹体进行更有效的研究,但光的基本性质最终可能迫使人们不得不利用更短的波长,诸如紫外线或X射线,或者

甚至利用超声波。软X射线显微镜具有比可见光显微镜高出许多倍的、小至10nm(0.01 $\mu\text{m}$ )的分辨率,近代“桌上型”扫描软X射线显微镜已有介绍(Trail和Byer,1989)。

普通光学法在包裹体分析方面的一个新进展就是对包裹体流体折射率(流体成分的函数)的测定。Kalyuzhnyi(1982)提出了根据包裹体/主矿物界面全反射改进折射率测定精度的方法。该法尽管理论上完美无缺,但在应用上存在两个困难。一是对包裹体/主矿物界面要求平,这就妨碍了准确性;二是流体的折射率是所有成分的函数,它只能用来检查其他全分析,确定假定成分范围的极限,或者在少数实例中要求某些成分的参与(Iskandarov, 1985)。

可见光显微镜法的另一个新进展是纵列扫描反射光显微镜(tandem-scanning reflected light microscope),它在流体包裹体研究中有相当前途。虽然这种光学仪器在20多年前已被采用,但只是在最近才成为商品。这种光学方法有时称为共焦显微镜法,是借助反射光观测样品。样品的垂直照明来自快速旋转的扫描孔盘上的小光源孔,光线向下穿过一薄膜照到样品上。样品的反射光向上反射,沿着同一光程到达该薄膜,经一反射镜折射90°后,通过该扫描孔盘上完全相反的观测孔到达眼睛。因为只有来自聚焦面的光才对视图像有重要贡献,故净效应是聚焦深度极浅和图像反差很大。

为了通过解决实际包裹体问题来检验这种方法,我用TNC(Tracor Northern Confocal)光学显微镜对沃利尼亚(Volynian)黄玉中饱含子矿物的包裹体进行该法试验,上下聚焦使一些重叠的子矿物相显示出第三维轮廓,在反射光下显示出一个在透射光下不易看见的大而扁薄的子矿物图像。极短的聚焦深度在更精确地定量时也可成为包裹体相体积测定(第三维)不准确的主要原因。

紫外光显微镜法 该法已广泛用于生物学研究,对发荧光的烃类包裹体的研究也有应

用价值。Burruss(1981)、Burruss等 (1985)、Bodnar(1989) 和 Guilhaumou 等 (1989) 指出, 用该法研究这种石油包裹体的与其成分和成熟度有关的紫外荧光颜色的差异, 能提供关于岩石中烃类运移时间的信息。因此, 该法的应用预计会得到推广。

**红外吸收光谱法** 该法已提供了一些有关流体包裹体成分的有用数据。起初该法要求样品必须有个完整的抛光面, 但现在许多显微光谱法均可用于小包裹体分析, 特别是显微傅里叶转换红外光谱仪 (FTIR或FTIRM)。实际上, 该仪器是个多道红外光谱仪, 可累积大量扫描, 从而改进了信/噪比。该仪器最终可对烃类包裹体中一些有机分子和分子团的化学形式和数量进行定量分析 (Barres等, 1987; O'Grady 等, 1989; Guilhaumou等, 1989), 但是Pironon和Barres (1989, 1990) 指出, 该法是有严格限制的。Vry等(1987)报道了该法的特殊用途, 他指出, FTIR可以测定包裹体中的 $H_2O/CO_2$ 比值, 甚至可测出 $CO_2-H_2O$ 混合包裹体中 $\leq 10-20 \text{ mol}\%$ 的 $H_2O$  (这在显微镜下是看不见的)。然而, 对所有吸收研究都适用的是, 样品中吸收体 (即包裹体) 的大小、分布及其光谱性质都可能妨碍定量测定, 有时甚至妨碍检测 (例如, Roedder, 1984年, 83—84页)。

红外光谱法未来必将继续采用的另一用途, 是测定石英结构中呈羟基和水等形式存在的氢的化学形式和数量 (例如, Kronenberg等, 1986; Rovetta等, 1986)。这些资料有助于澄清某些重要的基本问题: 在变质作用过程中水的出溶或溶解作用 (例如, 水解作用减弱) 除对石英的物理性质有影响外, 还有可能使石英中水溶液包裹体的体积和成分发生重大变化。

红外光谱另外几个值得继续研究的方向是: Kuznetsova和Kulik (1986)报道的热液矿床流体包裹体中含氯烃的证据; Dahan和Couty (1987) 指出的包裹体中 $CO_2$ 和 $H_2O$ 的吸收频率变化与内压的关系。因此, 预料随着

分辨率和灵敏度的提高而压力测定将愈加精确是有道理的。

**显微测温法** 虽然早先科研人员只测包裹体的均一温度, 但是只要花很少力气, 根据加热或冷却状态下包裹体中发生的其他各种相变化, 特别是再结合该包裹体的其他资料, 便能提供大量成分资料和密度资料 (例如, V. Kerkhof, 1990)。通过子矿物 (如NaCl) 的加热溶解, 既可提供最低捕获温度, 也可获得包裹体成分的原始估算值。后者的精度取决于子矿物成分实验溶解度的有效性以及对流体中组分的假设 (现举一个恰当的例子, 二价阴离子氯化物浓溶液中NaCl的溶解度低于纯水中NaCl溶解度的1/10)。由于在高温和低温条件下已能提供包括最常见主要组分( $H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl-KCl-CaCl_2-MgCl_2$ ) 的各体系的 $P-V-T-X$ 实验资料, 本法可望获得很大进展 (例如, Oakes等, 1990; Hall等, 1988; Sterner等, 1988; Vanko等, 1988; Knight和Bodnar, 1989; Seitz和Pasteris, 1990; Spencer等, 1990)。

由于低温显微测温法已用作定性-半定量测定法, 它在短时间内已取得较大发展 (Roedder, 1962)。冷冻包裹体的相变很复杂, 温度变化范围小, 难以观察, 常与持久存在的亚稳相组合有关 (Davis等, 1990)。美、英、法三国靠热台测试设备的改进, 大大扩大了温度测定范围, 提高了测定准确度和精度, 这些都超过了早先的丙酮循环台, 但是更重要的是, 允许采取更具灵活性的操作方式, 使得在低温下有效地区别包裹体中相的组成。因此, 气流热台 (美国地质调查局设计) 稳定性高, 响应时间特别快以及视域宽, 就使得能有效地获得高精度的数据 (参见Roedder, 1984年, 196—198页)。在一相变过程中频繁的温度循环有时甚至使我们能精确测定细小而难测的包裹体。精细的热循环还能在其他方法难以鉴定的粒状集合体中形成单相或多相的较大的子晶 (Kozłowski, 1984; Haynes 1985年称为“连续冰冻作用”)。低温子矿物大单晶对于这些多组分体

系中形成的多相的单值光学鉴定或喇曼鉴定是必不可少的。

一个有限的标准不透明矿物组合在一定波长的红外线下是透明的,因而可用显微镜法和显微测温法测试其包裹体(Campbell等,1984; Campbell和Robinson-Cook,1987; Campbell和Panter,1990)。显微测温法未来可望得到进一步发展的是:扩大红外摄影机的波长范围和提高将红外信号变为可见光的转换屏的分辨率。

可以预料,显微测温法在仪器设备和方法等方面还会有另外一些改进。将显微测温数据转换为成分数据时,最需要的是合适的多组分体系的更完整的 $P$ - $V$ - $T$ - $X$ 资料。并非是更精确、更准确的显微测温仪。就此而论,最近取得的一项特别重要的进展是人工合成出已知成分的流体包裹体,这在流体包裹体组成研究的许多方面已取得了明显的效果(Sterner和Bodnar,1984;特别是Bodnar和Sterner,1987)。包裹体人工合成法对多种显微测温法和各种微束分析法可提供有效的校正,对于其他一些难测的侵蚀体系还能确定高温溶液的 $P$ - $V$ - $T$ - $X$ 性质、溶解度和相平衡图。这些人工合成包裹体,除了在流体包裹体组成研究方面有多种用途以外,还提供了流体包裹体组成研究中某些可能对组成有影响的物理问题的有价值的信息,例如产生再平衡和/或漏失的条件和速率(Sterner等,1988; Sterner和Bodnar,1989)。

#### 半定量和定量分析

**激光喇曼显微探针** 它是流体包裹体研究中唯一最重要的新进展,常称为激光喇曼光谱(LRS),或称激光喇曼探针(LRM),在包裹体研究中所起的作用很大,现已成为标准测试工具之一。虽然它不是解决所有分析问题的“灵丹妙药”,但却能测定小到直径几微米的包裹体,给出它们大量的定性、半定量数据,一定的努力还能提供它们的定量数据。自从通过1928年发现这一物理现象以来,人们对大而透明的固、液、气包裹体样品一直在进行喇曼光

谱研究。新的进展是,强激光辐射的应用以及研究级光学显微镜与光谱仪的联用,可以从显微样品(例如单个流体包裹体)中或甚至从其特殊相中获得喇曼光谱。美国和法国的两个实验室曾同时研制出彼此略有区别的仪器类型(Rosasco等,1975; Delhaye和Dhamelincourt,1975;还可参见Roedder,1984年,104—108页)。从那时以来就有这类商品仪器问世。

该方法主要应用于多原子气体(如 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 等)和溶液中较有限化学形式(如 $\text{SO}_4^{2-}$ ; Rosasco和Roedder,1979)的鉴定和定量分析。虽然溶液中简单阳离子所发出的光谱是无用的,但可以用低温下不同固态水合物的水峰差异来鉴别它们。虽然 $\text{H}_2\text{O}$ 在室温下产生的谱峰很宽,但当其在低温下化合成水合盐(Dubessy等,1982; Schiffries,1990)或气体笼形水合物(Naumov等,1986; Seitz等,1987)时,水峰就变尖,因而可以鉴定和量化。此外,水溶液喇曼谱的O-H伸缩区( $2800$ — $3800\text{cm}^{-1}$ )对盐度的变化很敏感,故可以在室温下测定盐度(Mernagh和Wilde,1989)。

固体中的多核化学形式(如硬石膏子晶中的 $\text{SO}_4^{2-}$ )也可发出尖锐而频繁的特征谱(Rosasco和Roedder,1979),某些基本不透明的、甚至在可见光显微镜下看不清数量的矿物也能测出来(Pasteries和Wanamaker,1988)。各种矿物的数据库正在不断扩充,因此上述这种数据若能组织发表,可使定性鉴定更加快速(例如,Maestarti等,1986a、b)。固体的喇曼测定与子矿物体积的光学测量相结合,就能确定原始流体总成分的某些半定量分析的界限。对于其他后续的试验来说,最为重要的是,这些子矿物还可再用,不会受到破坏。

喇曼光谱分析的量化在气相和偶尔在液相的研究中最为有效。采用合适的标准对仪器效应进行校正(所有定量分析仪器都必须这样做)并对密度/压力效应进行校正后,激光喇曼显微探针能够提供极精确的气体分析数据,精度达到 $\pm 1\text{ mol}\%$ (Pasteris,1988)。但是该

仪器的使用者还会碰到一个难题,就是主矿物或伴生有机化学形式发出的荧光:特别麻烦的是大多数粘合剂和浸渍树脂发出的荧光会有效地掩盖喇曼信号,从而妨碍了这些材料的使用。

Purcell 和 Heihz(1988) 及 Wopenka 等(1990)对LRM和FTIR这两种方法的应用进行了对比。对比结果表明,FTIR略优,但LRM在分析流体包裹体方面明显优于FTIR。像FTIR一样,某些喇曼谱线也随气压的变化而飘移,故可进行测定,例如 $\text{CH}_4$ (Rosasco等,1975; Fabre 和 Couty, 1986) 和  $\text{CO}_2$  (Pasteris和Wanamaker, 1988, 用于定性)。

Rosasco等(1975)提出的另一用途,若仪器得到改进,将具有很大潜力。这就是用喇曼光谱仪测定同位素比值。虽然首次测定( $\text{CO}_2$ 中的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值)精度低,但重要的是注意到该测定为非破坏性的,所用样品比正规质谱测定所用样品小5个数量级。

**质子显微探针** 高能质子聚焦光束穿入主矿物数十微米达到封闭的包裹体内,在那里质子可能与存在的原子反应,引起特征的X射线辐射,即质子诱发X射线辐射(PIXE),或者质子与原子核反应,引起 $\gamma$ 射线辐射(PIGE)。率先将PIXE用于分析包裹体的是Horn(1983)。虽然该法可用于测定 $Z \geq 11$ 的元素(如Na),但最适用于测定 $Z \geq 30$ 的元素(如Zn),因为主矿物对辐射X射线的吸收率较低。该法的灵敏度为ppm级(Horn和Traxel, 1987; Johansson 1987)。较轻的元素,诸如Li、Be、B、F、Na和Mg,可用PIGE进行分析。这两种方法都可进行定性和半定量分析,为了能对包裹体真正进行定量分析,各种样品以及仪器和原子核参数正处在研究之中(Anderson等,1989),这两种方法将来有希望解决多种问题。

**电子显微探针** 有时称作电子探针显微分析——EPMA。一电子束,若其具有穿透主矿物几微米深度的高能量,便可用来激发靠近主矿物表面的封闭流体包裹体中存在元素的特征X射线。率先这样做的是Dolomanova等

(1966),他们用这种方法检测了石英中包裹体矿物的Fe、Cu、Ti、Ca、Zr和Cr。虽然在Dolomanova等发表的这篇文章中对此未作阐明,但其在私人通信中则详细说明这项研究的对象是封闭流体包裹体。Maaskant(1986)用该法研究了橄榄石中表面以下 $7\mu\text{m}$ 深度的包裹体。

**同步加速辐射** 据表明,由电子同步加速辐射发出的高强度X射线束(约为X射线管发射强度的 $10^6$ 倍)对于多种矿物样品的X射线荧光(XRF)分析(即X射线光谱分析)具有很大潜力。Prewitt等(1987)概述了X射线束强度的快速改进。直径 $5\mu\text{m}$ 那纤细的入射X射线束甚至能为流体包裹体中各相提供适当的空间分辨率。主矿物石英表面以下 $80\mu\text{m}$ 深处包裹体( $15 \times 25\mu\text{m}$ )中Zn的测定灵敏度为几个ppm,因此该法对热液矿床中大量包裹体的研究是很有用的。此外,该法对矿物中从Ti到Sn等元素的检测限是:碳酸盐和硅酸盐中的为0.5—1.0 ppm,硫化物中的为3—5 ppm。随着更大强度的X射线束的获得,该法可望得到进一步发展。X射线激光最终被采用甚至也是可能的; Motthews和Rosen(1988)指出,现今光泵X射线激光的功率约为电子同步加速器(世界上仅次于强的X射线源)的 $10^8$ 倍。

**核磁共振(NMR)** 类似于顺磁共振(PMR)。此法已用于包裹体中液态水的测定(Kalinichenko等, 1985a、b; Klemm, 1986<sup>a、b</sup>)。Poty等(1987)指出:包裹体中的自由水是可见的,虽然不同pH的溶液共振频率的变化很大,但是正如所预料的,特纯石英晶格中的 $\text{H}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 离子并无任何信号显示。Sherriff等(1987)也指出过NMR法可以测定石英和绿柱石样品中流体包裹体的 $^{35}\text{Cl}$ 和 $^{23}\text{Na}$ 谱。Kohn等(1988)用NMR测定了硅酸盐玻璃中的挥发份。NMR光谱的最新进展(Chmelka和Pines, 1989)表明,该法作为一种分析工具将会在各种科学领域发挥巨大作用。

**透射电子显微镜(TEM)** 该法在流体包裹体研究中的应用受样品性质的严格限制,

要求样品为小于几 $\mu\text{m}$ 厚的“薄片”。因此只有很薄的包裹体方可进行测定。该法主要用于研究水饱和石英中新鲜微细包裹体的出溶作用 (Gerretsen等, 1987), 将来也许完全可能用于其他类型细小包裹体的研究。该法还被用于鉴别拉伸或爆裂包裹体周围的变形 (Bodnar和Bethke, 1974, 154页; Reeder和Ward, 1985) 和鉴定金刚石中的次显微固体包裹体 (Guthrie等, 1989) 和橄榄石中的流体包裹体和固体包裹体 (Green和Gueguen, 1983)。

## 破坏性分析

### 释出和分离 (即提取)

**大量样品** 多年来对流体包裹体溶液中气体和离子组分的所有分析都是用大量样品做的。取100g或1000g矿物样品清洗至一定程度, 然后置入玛瑙研钵或球磨机中研磨至多数包裹体被打开的粒度。在许多 (尽管并非大多数) 这些研究中存在着一种隐含的 (和无充分根据的) 推测, 即样品中只存在一个世代的包裹体。然而, 除了包裹体成因这个问题以外, 还存在潜在的严重问题: 在样品研磨过程中和在随后使包裹体与主矿物及其污染物分离的过滤过程中存在着污染和损失 (参见Roedder, 1972)。这些问题虽然通过采用爆裂法 (以减少新表面产生) 可以减少, 但不会消除。Kozłowski (1978) 用 $\text{NH}_4^+$ 滤液作阻化剂, 将其涂在新产生的表面上使损失减至最少; 这种阻化剂事后很容易除去。Botrell和Yardley (1987) 采用,  $\text{La}^{3+}$ , Shepherd等讨论了浸滤过程中其他一些实际问题。

尽管破碎浸滤法有缺点, 但该法在苏联仍在发展并广泛应用。一般认为三次水浸滤的程序是合理的。第一次浸滤提供包裹体的离子并使主矿物有一定溶解, 第三次浸滤用来校正溶解度 (Myaz, 1985)。包裹体离子 (例如 $\text{Fe}^{3+}$ ) 经水解而形成氢氧化物, 欲再溶解, pH必须低。Kozłowski (1978) 用 pH 2—2.5 HCl 浸滤液防止由沉淀带来的损失。Naumov等把 2N  $\text{HNO}_3$  用在爆裂的石英样品上, 获得了流

体包裹体中的铀浓度 (还用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液浸滤方解石样品)。除苏联外, 美国的Norman (1987) 也用 $\text{HNO}_3$ 浸滤法分析包裹体中Rb、Sr、Sm和Nd等元素。Norman等 (1987) 和Wan等 (1989) 用 $\text{HNO}_3$ 浸滤, 再用仪器中子活化分析法 (INNA) 和其他方法测定了达38种元素。在英国, Moore (1980) 用水浸滤爆裂样品, 分析12种元素。在民主德国, Klemm (1986a、b) 分析了水浸滤物中17种成分。苏联的许多研究涉及用真空球磨机打开含气包裹体供分析; 但是各研究表明 (例如, Barkar和Torkelson, 1975): 正如溶液中的离子一样, 新表面上的差式气体吸收也会影响剩余气体样品中的化学组成和同位素组成。随着样品粒度规格的减小, 样品和仪器表面的污染和吸附将加剧。

**单个包裹体** 硬矿物中的单个包裹体可用碳化钨钻在真空系统中打开 (例如, Kalyuzhnyi, 1982, 图43), 而软矿物中的包裹体则很容易钻穿 (Lazar和Holland, 1988)。Zolensky和Bodnar (1982) 研制出一种供子矿物研究的打开单个包裹体的专用器械; 许多研究者用扫描电镜研究了打开后包裹体的新鲜破碎面。在包裹体打开过程中, 尤其是如果有压缩气体 (如 $\text{CO}_2$ ) 存在, 只要包裹体在液氮温度下裂开, 就可使子矿物的损失减至最小。至于化学分析, 单个大包裹体则是在真空系统的折叠式金属管中用爆裂法打开 (Roedder等, 1963), 该技术后来被不同研究者用来打开大量细小的包裹体样品。

聚焦到一个包裹体上的强烈激光脉冲可使主矿物爆裂和包裹体成分释出。一些研究者就是采用这种方法将包裹体成分释入压力计、质谱仪或氦气流中供气体分析的 (例如, Sommer等, 1985)。这一程序既干净又简便, 而且只要小心操作也可成为包裹体的有效分析程序, 但是包裹体流体在激光激发和释出过程中可能出现的变化则不应忽视, 特别是由于任何特定包裹体流体所遇到的 $P$ - $T$ 瞬变均可因样品特殊和激光参数不同而变化很大。

单个或多个包裹体的热爆裂也被用作另外

两个释放、分离分析方法的基础。当一包裹体在加热状态下因内压恢复而爆裂时,其成分可在几毫秒或几微秒时间内迅速膨胀。如此瞬间发生的不甚了解的物理过程为这两种分析方法提供了样品材料:一部分流体通过爆裂呈细雾状(雾化作用)喷出,进入载气并分析(首次描述者是:Alderton和Rankin,1981;Alderton等,1982),另一部分流体可能在样品表面发生分馏,剩下供分析的那些在上述条件下基本上未挥发的组分的固体残留物(首次描述者是Eadington,1974)。

对于这两种完全不同的方法,某些研究者采用的术语是“爆裂”和“爆裂分析”,意义含糊,因此我建议用“雾化分析”和“气化分析”取而代之。由这两种不同类型样品所决定的,原始包裹体成分之间可能存在的差异讨论于下。

#### 分析方法

由上述明显可见,不同的释放和分离方法(即“样品提取”)的范围必须很宽,这部分地取决于主矿物。所提取的包裹体在总流体样品大小的规格和待测特定元素的期望浓度值的变化范围为几个数量级。此外,由于导致包裹体流体形成的地质作用必然使多种元素富集而远远超过它们通常在岩石中的浓度,因此周期表中的一部分元素可能存在于特定的包裹体中,这就会在一些分析中引起干扰并使其他人得出歧义的解释。最终的结果是,对于包裹体来说存在着一个未知的简单的系统,而且由于涉及许多变数,因此要建立一种适用于绝大多数样品的分析方法是是不可能的。

**气相分析** 对于用热爆裂、破碎和真空(用热爆裂法、破碎法和真空系统球磨法释出)的分析文章已发表了几百篇,其中大多数是苏联发表的。最常用的分析方法是气相色谱法(GC):虽然这种方法可能很准确,但所获得的气体的来源以及因释放而带来的损失、变化和污染等问题却很少详细地论及。

单个包裹体的气体分析要求极高的灵敏度。压碎台(由Deicha,1950,首次描述)提

供了一种检测包裹体中不凝气体存在的简单而灵敏的方法。12亿个分子那么少的气体很容易测出,用选择的试剂与样品一起压碎可获得气体中可能存在的成分的定性范围(Roedder,1970)。

气体的定量分析,通常采用气相色谱测定,要求样品量大而粒细,特别是采用高灵敏氮离子化检测器测定时更是如此(Andrawes等,1984)。气相色谱-质谱(GC-MS)联用能更有效地鉴定洗提剂峰(参见Novotny,1989)。Burruss(1987)描述了一种位于色谱仪进样部位的碎样装置,能给出1 mg主矿物中包裹体成分的精确数据。无机包裹体气体的范围需要用多个色谱柱并采用其他方法来测定,才能避免结果的多值性(Bray和Spooner,1989)。Brower等(1987)报道,用GC-MS分析,样品在达500℃温度下热爆裂时所产生的C-H化合物(包括同分异构体)与破碎法获得的相同。

分析这些很少量的物质时,设备和样品的清洁度十分重要。标准的预清洗法之一是将样品在乙腈中煮沸,除去有机污染物(Baranov等,1985)。现已建立了多种用来解决包裹体打开和将由此产生的气体输入入色谱仪载气中的方法(例如,Voznyak等,1985;Andrawes等,1984)。GC的水峰一般很宽;Bie和Liu(1984)报道了一种产生窄峰的方案。Blazhko(1985)在GC分析前采用液氮冰冻分离。这些气相色谱法已广泛取代了不可靠的选择吸收法。选择吸收法自20年前由Shugurova(1968)以及Dolgov和Shugurova(1968)介绍以来一直在苏联被广泛应用,其基础是:释出的气体可形成气泡,它们可灵敏地从一液体吸收剂中转入另一液体吸收剂中(参见Roedder,1984,121页;Grishina,1985)。

激光已应用到单个流体包裹体的一些分析方法中。激光用来使包裹体物质汽化并激发出光谱(例如,Portnyagin和Kovyazn,1985)。Eloy(1985)用高强度激光照射包裹体物质,使之汽化和离子化,然后直接输入质谱仪分

析。这种仪器现称激光显微探针质谱分析仪(LAMMA)或激光诱发质谱分析仪(LIMA)。激光在流体包裹体分析中的主要用途只是释出包裹体流体,而不是对其进行分析。因此Sommer等(1985)用激光释出包裹体中的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,再用电容流体压力计系统进行分析。该压力计系统类似于Harris(1981)为研究熔融包裹体气体所研制的压力计系统。一些研究小组也用激光使主矿物爆裂,然后用质谱分析,获得 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 的含量(Loucks等,1978)和稀有气体的含量(Bohlke等,1989)。

业已证明,质谱法(在色谱分离之前或不在色谱分离之前,而且甚至在质谱仪本身离子化室中爆裂包裹体, Cuba 和Gagnon, 1990)是用于包裹体分析的最有效的方法。Barker和Smith(1986)建立了计算机控制的电子仪器与质谱仪联用的方法(参见Barker, 1987)。该方法可对每个单个包裹体随温度升高而连续爆裂出的气体进行质谱分析。Landis等(1987)报道了一种类似的气体定量分析方法,它具有更精密的计算机数据处理程序,从包裹体破碎开始或热爆裂开始进行分析。

**液相中溶质的分析** 大多数近代化学分析法,特别是光度计法近年来已用于流体包裹体的分析中。虽然这些新方法和仪器都很灵敏,但是流体包裹体分析的重要参数则是为获得这种灵敏度所需的样品数量。换言之,就是满足分析需要的元素或分子化学形式的含量如何?因此一种(往往超过一种)方法的选用将受控于许多变数,其中最重要的是样品本身的性质。

由于主要化学成分一般是Na、K、Ca、Mg、Cl和 $\text{SO}_4^{2-}$ ,常将这六种成分的分析视为“全”分析,但是现在正探究许多其他成分。最常用的分析方法有原子吸收光谱(AAS)或火焰原子吸收光谱(FAAS),火焰原子发射光谱(FAES,也称EEP或FES),离子色谱(IC)(Lazar和Holland,1988)和原子发射光谱(AES)。原子发射光谱法通常是将液体样

品注入电感耦合等离子体(ICP-AES)中完成分析的(例如,Dangelo等,1984;还可参见Brenner等,1987)。

热爆裂法业已用来使包裹体流体雾化,以便使包裹体溶质输入电感耦合等离子体(ICP)载气流中(Thompson等,1980)。用于这种雾化分析的样品不是单个包裹体,而是大量的细小包裹体,其分析结果取平均值,尽管该法未来可能会发展到用于单个包裹体的分析。但是,每次爆裂至少在爆裂样品中留下了一些蒸发残余,而且一些包裹体的分析研究就是以这些大量爆裂样品的溶液产物的分析为基础的。同样,单个包裹体的蒸发残余也常用SEM分析。这就提出了一个仍需详细回答的重要问题:雾化物组分与蒸发物组分有何不同?可以想像,从快速爆裂的包裹体中喷射出的流体,在刚爆裂前至少是一种接近于原始包裹体流体含量的有效样品,但是由于至少有一些爆裂包裹体明显留下了一种主要由这些低蒸汽压的溶质组成的残余,故肯定会发生分馏作用。

ICP在包裹体爆裂法中的另一应用是电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)。Viets等(1985)及Roman和Viets(1986)用ICP-MS研究了密西西比河谷型矿床。Meier和Lichte(1987)评述了该技术的可能用途。该技术的灵敏度很高,检测限很低( $0.02-0.1\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ ,即 $0.00002-0.0001\text{ppm}$ )。Chenery和Rankin(1989)将激光打开和汽化与ICP联用,Horn和Tye(1989)将激光打开与ICP-MS联用。

含水化学形式的一些更为特殊的分析方法(其中每一种方法对包裹体分析都有专门用途)是薄膜阳极解析伏特计(thin-film anodic stripping voltammetry),用于测Pb(Miller和Shepherd,1984);库伦计,用于测 $\text{H}_2\text{O}$ (Gerler,1987)和碳酸氢盐(Lazar和Holland,1988);辐射计,用于测Rn(Shan等,1985);发射光谱,用于分析盐中大包裹体的碱金属和碱土金属元素(Krumhansl和Stein,1987);分光光度计,用于测Cl(Klemm 1986a、b)。专属性离子电极(即电位测量法)



业已用于其他方法难测的硫的化学形式 (Zamokina等,1985; Baranova,1986; Sushchevskaya等,1989) 以及 $\text{NH}_4$  (Mironyuk等,1985) 和F (Bottrell 和 Yardlay,1987)。Bottrell 和 Miller (1989) 用荧光测定法测定爆裂释出的 $\text{H}_2\text{S}$ 或 $\text{COS}$ (碳硫化物)。

水流体阴离子部分的分析以往存在许多难题,但离子色谱有助于解决不少这些难题。因此,D'Angelo等(1984)及Lazar和Holland (1988) 用离子色谱分析了石盐中单个大包裹体的F、Cl、Br和 $\text{SO}_4$ ,此后许多研究者用此法分析了爆裂样品中的溶滤物(例如,Savelyava等,1988)。但是,有两种阴离子仍会引起难题。碳酸氢盐的分析由于常出现游离 $\text{CO}_2$ 而特别不稳定, $\text{CO}_3^{2-}$ 的分析也有类似的问题。硫在其可能存在的许多形式方面也存在分析难题:氧化态的鉴别和许多方法的灵敏度相对较低。

自Czarnaske等(1963)首次报道包裹体的仪器中子活化分析(INAA或NAA)以来,该法一直用于群体包裹体的研究,例如测Cl和Br (Moore,1980; Sabouraud,1986),测Au和Sb (Baranova,1986),测B (用快速 $\gamma$ 射线中子活化分析和 $\alpha$ 射线径迹绘图; Truscott等,1986)。Gerler (1987) 报道,用INAA检出的石英中的一些微量元素与用库仑计测出的水的数量相关,因此认为这些微量元素是流体包裹体中的。Kirschbaum等(1987)和Bohne (1989) 通过检测包裹体中K、Ca、Se、Br、Te、I、Ba和U等元素向Ar、Kr和Xe等的同位素的辐射转变,分析了这些元素。Norman等(1987) 主要用INAA测定了热爆裂石英中汽化的 $\text{HNO}_3$ 溶滤物,分析了流体包裹体中38种主元素和痕量元素。

用SEM分析子矿物时有一个有趣的变化:在包裹体破碎打开之前用液氮冷冻时,以及在用SEM分析包裹体成分过程中使包裹体保持冷冻状态;整个包裹体就变成了“子矿物”

(Kelley和Burgio,1983)。这一原理在理论上很简单,但在实际应用中却很复杂,费用昂贵(W.C.Kelley私人通信,也可参见Ayra和

Fontarnau,1989);如果实际应用获得成功,它就会成为一种极有价值的分析方法。采用类似的冰冻方法就可以用离子探针(有时称为二次离子质谱——SIMS)分析流体包裹体。SIMS对熔融包裹体玻璃中氢的研究有着巨大潜力,但很少用于流体包裹体研究。然而,在Nambu等的研究中有一个例外,他们用离子束穿透用液氮冷冻的石英中的包裹体,获得了包裹体中11种元素的有意义的信号。以后的一些文章(Nambu 和 Sato,1981; Sato等,1984)报道过其它包裹体的分析。虽然该法难以定量化,但很有发展前景。非冷冻法的研究(Diamond等,1990)才刚刚起步。

包裹体中固体的分析 包裹体中子矿物的成分可提供原始流体的定性及半定量的范围,因而成为广泛研究的对象。自从不同外来子矿物的一次电子散射图像(SEM)发表以来,采用能散光谱(EDS)的SEM(即SEM-EDS)已成为子矿物分析的标准方法。许多稀有矿物和某些新矿物(例如,London等,1987)都是以子矿物相的形式存在的,由于包裹体流体的成分很复杂,预料会有更多这种子矿物出现。据不同研究的报道,一组特别有意义的子矿物明显是由多元的富钾和富铁矿物组成的,诸如红钾铁盐( $\text{K}_2\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、K-碱铁盐( $\text{K}_3\text{NaFeCl}_6$ )、红铁矾( $\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、水铁盐( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )等(例如,Lebel,1976; Grant等,1980; Quan等,1984,1987; Kwak,1986)。大多数子矿物的SEM分析基本上是定性的。定量分析很困难,因为有来自包膜和相邻相的干扰和其自身形状不规则的干扰。但Anthony等(1984)的研究表明,用吸收法和荧光法校正,许多子矿物均可获得精确的计算式,给出明确的鉴定。

如上所述,SEM对包裹体热爆裂过程中留在抛光面上的蒸发沉淀和包裹体贮存期间泄漏物中的蒸发沉淀,可进行有效的半定量分析(Kozlowski,1978)。虽然蒸发分析具有一些内在的不确定性来源,如物理的不均匀性、易挥

发组分的部分丢失或全部丢失等,但这些分析能提供有用的成分数据,特别是离子比(例如, Haynes和Kesler,1987)。利用已知成分的人工合成包裹体,可以获得有意义的经验校正值。

还有不少其他技术偶尔也用于子矿物分析。电子衍射用于鉴定某些提取的子矿物相,如石墨(Kulikov和Boyarskaya,1984),X射线衍射尤其在50—60年代苏联用于获得细小子矿物的粉晶谱(参见Roedder,1984,392页),Coveney和Kelly(1971)提取并用X射线衍射法鉴定了子矿物碳钠铝石,还获得了非旋转性石英片中未打开包裹体的子矿物碳钠铝石粉晶的X射线衍射谱。Zolensky和Bodnar(1982)指出,用Gandolfi照相机,提取的细小的单晶可以显示X射线粉晶谱(在不破碎情况下),这种粉晶谱适用于准确鉴定。

**提供水溶液浓度的分析** 虽然不同溶质离子的比值很有用,但如果能确定同一种包裹体的溶质和溶剂(例如 $H_2O$ ),那么也可计算出溶质的浓度。非破坏性显微测温法一般只能提供溶质总浓度的估算值,而某些所谓的定量方法也不会比它更好。因此,苏联的大量分析结果就是根据溶滤破碎的溶质样品和“代表性”样品中包裹体总体积的目测估算值而得出的。真空系统中球磨,继之溶滤的方法也被广泛应用;大量新生的表面会吸附很多水,引起溶质的污染和大量损失(Roedder,1972)。真空系统中爆裂以提取水,继之以溶滤的方法肯定要好得多,但会使爆裂未打开的包裹体中保留的某些溶质的浓度略有偏低。真空系统中粗破碎,主要打开大的包裹体,继之小体积溶滤,可使溶质和溶剂的各种损失和污染的来源减至最少。这一方法首先为Roedder等(1963)所应用,他们选用单晶切片中的很大的包裹体(流体总量约1 mg),得到了最大的流体/主矿物比值。此后,这一方法在单晶、多晶乃至不透明矿物的研究中得到了广泛的应用。一个最基本的前提是,滤液可溶解所有露出的子矿物,这可能并非真实。还可假定,在真空系统中蒸发的过程中沉淀的固体在快速的水过滤时

将会重溶;然而,来自碳酸氢钙溶液中的钙既不会重溶,也不会使Fe和Al的氢氧化物沉淀。

## 同 位 素 测 定

流体包裹体(及其主矿物)中稳定元素H、O、C、S的同位素特征研究提供了许多地质过程的崭新认识,并已成为包裹体研究的重要组成部分。与化学分析一样,同位素测定无论在技术还是设备方面都有了巨大发展,由于数据精确度和准确度的成倍提高,对样品大小规格的要求大大降低[例如,超高分辨率离子显微探针(SHRIMP),加速器质谱(AMS);还可参见上述喇曼光谱研究]。同样,在同位素交换动力学和平衡的认识方面以及在不同相间同位素分馏系数的实验测定方面也有了很大进步。这些资料对了解样品制备过程中可能出现的各种变化也有重要价值(例如,Ohba和Matsuo,1988)。每年除了有几百篇文章报道一组或多组关于包裹体中H、O、C和S的同位素数据以外,研究包裹体中He、Ne、Ar、Kr、Xe、Pb、Sr、Rb、Sm和Nd的同位素文章也在不断增多。

除了把包裹体中的同位素用作地质过程的示踪剂以外,以流体包裹体分析为基础的同位素年龄测定也显示具有重要意义。Rama等(1965)指出,某些包裹体中,特别是变质石英中存在有大量过剩放射成因氩。York等(1982)利用等时线法确定了不透明矿物中流体包裹体的 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 年龄,Bannon等(1987)报道了“流体包裹体的第一批可靠的K-Ar年龄测定结果”。Norman(1978)、Shepherd和Darbys-hire(1981,1986)以及Horn等(1983)指出,用等时线法也可获得包裹体的有效的Rb/Sr年龄。利用更小包裹体的组成测定年龄,确实具有光辉的前景。鉴于一个单个小包裹体中可供测定的原子很多,因此样品需要量的进一步减少可望会打开新的大门;然而,与化学分析一样,未来同位素分析中的主要问题可能也是必不可少的提取方法问题。

# 半定量傅里叶变换红外显微分析的限制: 钾石盐中合成烃类流体包裹体的证据

J. Pironon O. Barres

**摘 要** 红外显微光谱测定法是一种用于单个荧光性烃类包裹体直接分析的重要方法。为了对这种方法进行标定,在大气压力和低于100℃的条件下在钾石盐晶体中合成了烷烃和苯包裹体,研究表明,合成的纯烷烃包裹体的红外光谱与同样组成的标准物的光谱不同。正烷烃和环己烷包裹体的光谱表现出明显的变形,以宽而平且具波状结构为其特征。这种光谱变形出现在C-H伸缩振动和弯曲振动红外谱段内,并影响到CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>峰的面积比值测量。而苯包裹体的C-H伸缩振动谱则不产生光谱变形。喇曼光谱表明,在捕获期间组成未曾变化。当烷烃在溶剂中被稀释时,所观察到的包裹体红外光谱变形现象消失。在纯烷烃标准中未观察到这种稀释效应。

用下式可估计烷基链的碳原子数X,该值位于纯正烷烃标准的值与合成包裹体的值之间:

$$(\text{面积}[\Sigma\text{CH}_2]/\text{面积}[\Sigma\text{CH}_3]+0.1)/0.27 < X < (\text{面积}[\Sigma\text{CH}_2]/\text{面积}[\Sigma\text{CH}_3]-0.8)/0.09$$

这些结果能应用于天然环境,但应考虑流体包裹体的FT-IR(傅里叶变换红外)显微分析的限制。

## 引 言

在各种岩类中,天然烃类流体包裹体是十分普遍的。它们常见于花岗质的(Konnerup-Madsen等,1979)、热液成因的(Gigashvili和Kalyuzhnyi,1973)和沉积成因的(Murray,1957;Burruss,1981)各种岩石中。烃类包裹体已被作为含油盆地中石油运移条件的生物化

学和温度压力的标志物(Horsfield和McLimans,1984;Pagel等,1986;McLimans,1987;Jensenius和Burruss,1988)。

烃类包裹体的组成可以通过气相色谱和质谱进行总体分析,或者用激光显微探针质谱、显微测温、紫外线-荧光光谱、显微红外喇曼光谱等显微分析技术进行单个测定。红外及喇曼光谱检测分子功能团的振动方式,并具有不破坏样品的优点。然而,由于514.5nm激发波

## 结 论

过去几十年中,特别是最近几年中,上述所用的分析方法以及供流体包裹体化学分析和同位素分析的仪器设备都有了明显改进。样品大小规格的要求和灵敏度的极限显著降低,而准确度则提高了。许多以前从未探究的元素和分子化学形式(如NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>及许多HC化学形式),现在随着出现率和精度的提高也进行了分析。虽然现有的方法和设备必将得到进一步改进,但是现今完全未知的新方法将来肯定

也会得到发展。然而,世上没有能够解决包裹体分析中所有问题的“万应灵药”,一种方法无止境的发展也是令人怀疑的。将来的大多数分析方法,也会完全和现在的一样,不是“十全十美”的,而是仅限于对某一问题具有特殊意义的几种成分的分析。

译自《Geochimica et Cosmochimica  
Acta》1990, V.54, 495—507

张兴春译 程 辛校