



编号: 0258-7106(2010)06-1017-12

单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析 及在矿床学中的应用*

李晓春, 范宏瑞**, 胡芳芳, 杨奎锋

(中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源研究重点实验室, 北京 100029)

摘 要 流体对于热液矿床成矿过程起着十分重要的作用, 而古成矿流体最直接的代表是流体包裹体, 流体包裹体研究是了解与成矿有关的一系列问题的重要钥匙。单个流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析是了解成矿流体成分特征的最重要手段之一。文章简要介绍了单个流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析技术, 及待测样品选取等方面的问题, 重点归纳了流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析在矿床学中的主要应用, 如成矿流体的特征、成矿流体的来源、成矿流体演化历程、诱发金属沉淀的原因、岩浆-热液矿床中金属的来源、元素在不同相中的分配、模拟计算。最后为 LA-ICP-MS 对单个流体包裹体成分测试的前景做了简单的展望。

关键词 地球化学; LA-ICP-MS; 单个流体包裹体; 矿床学; 应用

中国分类号: P599

文献标志码: A

An analysis of the individual fluid inclusion by LA-ICP-MS and its application to ore deposits

LI XiaoChun, FAN HongRui, HU FangFang and YANG KuiFeng

(Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract

Fluids, which play a significant role in the hydrothermal ore-forming system, are directly represented by fluid inclusions trapped during mineral growth. Fluid inclusions supply key source information on the ore-forming process, and LA-ICP-MS is a powerful tool for quantitative measurement of multi-element concentrations in the individual fluid inclusion. This paper briefly describes the process, characteristics and strategies of this analytical technique as well as some criteria for selection of fluid inclusions suitable for LA-ICP-MS analysis. The application of this technique to ore deposit is also discussed in such aspects as the properties of ore-forming fluids, the origin of ore-forming fluids, the evolution process of ore-forming fluids, the factors inducing ore metals precipitation, the genesis of ore metals, the partitioning of different elements during different phase separation processes, and the supply of data for ore-forming process simulation. A short outlook is given concerning the potential future of individual fluid inclusion analysis by LA-ICP-MS.

Key words: geochemistry, LA-ICP-MS, individual fluid inclusion, ore deposit, application

* 本文受国家自然科学基金项目(40625010 和 40702016)和国家重点基础研究发展规划项目(2006CB403503)资助

第一作者简介 李晓春, 男, 1986 年生, 研究生, 矿物、岩石和矿床学专业。Email: njulxc@163.com

**通讯作者 范宏瑞, 男, 1963 年生, 研究员, 岩石和矿床地球化学专业。Email: fanhr@mail.igcas.ac.cn

收稿日期 2010-06-28; 改回日期 2010-08-17。张绮玲编辑。

激光烧蚀等离子体质谱分析(LA-ICP-MS)用于单个流体包裹体成分定量测试是近十余年来发展起来的新技术(胡圣虹等, 2001)。这种方法能对单个流体包裹体成分进行原位分析, 克服了传统包裹体群体分析中多期次包裹体成分被同时检测的缺点, 同时具有高灵敏度、低检测限(可至 ng/g)、多元素同时分析的优点(Shepherd et al., 1995; Günther et al., 1998; Heinrich et al., 2003), 是当今分析单个流体包裹体成分最佳的手段之一(卢焕章等, 2004)。本简要介绍了单个流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析技术和待测样品选取应注意的问题, 重点总结了近年来国内外学者利用该方法在矿床学研究中获得的主要成果, 为在我国开展这项测试技术研究提供参考。

1 实验相关问题

LA-ICP-MS 主要由两大系统组成, 即激光烧蚀(LA)和等离子体质谱(ICP-MS)分析系统。分析时样品被置于密闭的烧蚀池中, 激光经聚焦后在样品表面烧蚀, 产生的气溶胶由氦气或氦气及氢气的混合气体载入等离子体质谱仪, 最后由检测器检测出不同离子的信号强度。

近年来, 人们采取了一系列措施完善此分析技术。例如在激光系统中采用短波紫外激光取代红外激光(Jeffries 等(1998)和 Graupner 等(2005)分别报道采用 213 nm 和 266 nm 的激光进行烧蚀, 获得了较好的烧蚀效果。相比于 Ar 气, 以 He 气或 He + Ar 气的混合气体作为载气, 能有效地减少被烧蚀的气溶胶在烧蚀坑表面的沉淀, 有效降低了不同元素的检测限(Günther et al., 1999)。在气溶胶进入 ICP-MS 之前增加一个动态反应池, 通过化学碰撞反应将

分子及分子团“打散”为原子, 从而能有效地减少一些质量干扰效应(Hattendorf et al., 2000)。通过采用产生小粒子的短波长激光器和运用 He 气作为载气来减少烧蚀坑附近的质量分馏效应(Eggins et al., 1998)。

值得指出的是, 为了避免烧蚀过程中样品碎片溅射的损失, 流体包裹体分析时一般采用激光“逐渐烧蚀”方法(Günther et al., 1998)。如图 1a~c 所示: 首先以较小烧蚀孔径、较低的激光功率烧蚀流体包裹体上层的寄主矿物, 之后增大烧蚀孔径, 打开包裹体(孔径常常为实际包裹体直径的一半), 此时气相及少量液相进入载流系统, 大量的液相及盐类矿物晶体仍保留在包裹体中, 最后以更大的激光功率及更大的烧蚀孔径(孔径应与实际包裹体直径相匹配)烧蚀整个流体包裹体, 所有相态的组分形成激光气溶胶进入 ICP-MS 分析系统。

流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析采用人工合成流体包裹体和玻璃标样(NIST)作为外标, 测试包裹体中 Na 作为内标, 基于以下公式:

$$\frac{C_{x \text{ incl}}}{C_{Na \text{ incl}}} = \left(\frac{C_{x \text{ std}} \times I_{Na \text{ std}} \times I_{x \text{ incl}}}{C_{Na \text{ std}} \times I_{x \text{ std}} \times I_{Na \text{ incl}}} \right)$$

式中 C 代表元素浓度、 I 代表元素信号的积分强度、 x 代表可以检测到的某种元素、incl 为流体包裹体、std 为外标, 以获得其他元素和 Na 元素的浓度比值。将元素重量的比值转换成绝对值, 需假设所有阳离子均以氯化物形式存在, 再根据经验方程:

$$NaCl_{\text{真实}} = NaCl_{\text{等效}} - 0.5 \times \sum XCl_n$$

NaCl 的等效浓度($NaCl_{\text{equiv}}$)由显微冷热台测定的流体包裹体的盐度计算获得(Heinrich et al., 1992), 计算出 NaCl 的真实浓度, 最后通过 NaCl 的真实浓度及其他元素和 Na 的浓度比值获得其他元

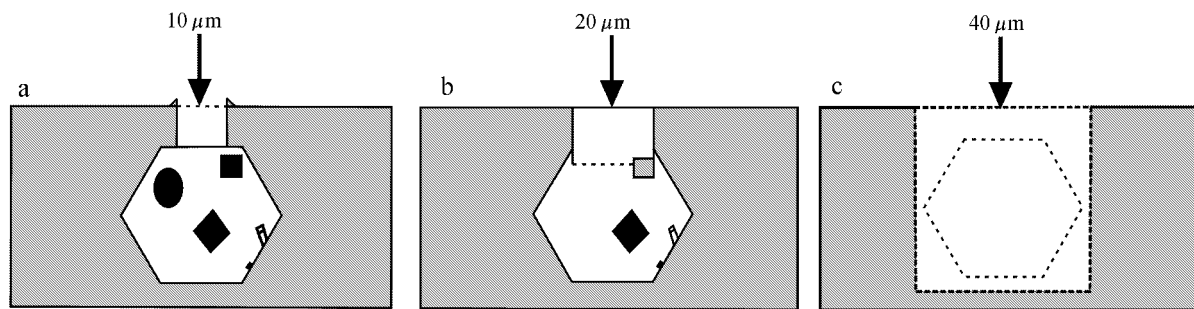


图 1 流体包裹体激光“逐渐烧蚀”示意图(据 Günther et al., 1998)

Fig. 1 Schematic illustration of laser “stepwise ablation” process for fluid inclusion (after Günther et al., 1998)

素的真实浓度。

为了获得更准确的结果,在选取待测流体包裹体时应注意以下 4 个原则(Thomas , 2008):① 待测流体包裹体的大小应在 5~80 μm 之间,最好在 20~50 μm 之间,以获得较低的检测限;② 流体包裹体最好是圆形或近圆形,以获得最高的“ 烧蚀效率 ”和最大的信噪比;③ 直径较小的流体包裹体到薄片表面的距离不超过 20 μm ,较大的流体包裹体到薄片表面的距离不超过 40 μm ,以避免已测流体包裹体的物质“ 污染 ”未测流体包裹体;④ 流体包裹体的寄主矿物要有比较高的强度,不易发生破裂,以避免在激光烧蚀时流体包裹体发生泄漏。

2 研究进展

2.1 成矿流体的特征

流体包裹体中金属元素的含量是了解与成矿有关的一系列基础问题的直接信息。通过 LA-ICP-MS 可以直接获得流体包裹体中金属元素的含量,为探讨

成矿机制及找矿提供重要的依据。

Wilkinson 等(2009)获得了爱尔兰(Ireland)及北美 Northern Arkansas 两个地区铅锌矿中的闪锌矿及石英中流体包裹体的金属元素的含量。结果显示,闪锌矿流体包裹体中的铅含量普遍偏高,甚至可以比石英中的流体包裹体高 2 个数量级,通过铅和锌含量的相关关系推测闪锌矿中的流体包裹体内也含有更高的锌(图 2)。据此并综合其他方面的信息,该文作者认为这 2 个矿床长期被贫金属的流体主导,在这种贫金属的流体中先沉淀出石英,而富含金属的流体突然涌入,造成金属矿物的沉淀。综上所述,这 2 个矿床的成矿流体异常富含金属,而形成大型矿床可能需要异常富集成矿元素的流体介入。

Su 等(2009)利用 LA-ICP-MS 获得了中国西南地区卡林型金矿成矿前、成矿期及成矿后的流体中的金属元素的含量。结果显示,成矿前及成矿期的流体中 $w(\text{Au})$ 有 $3.8 \times 10^{-6} \sim 5.7 \times 10^{-6}$,流体中 Fe、Cu、Pb 和 Zn 等金属的含量低于检测限。根据研究,这类金矿中的金赋存在含砷黄铁矿中,而形成含

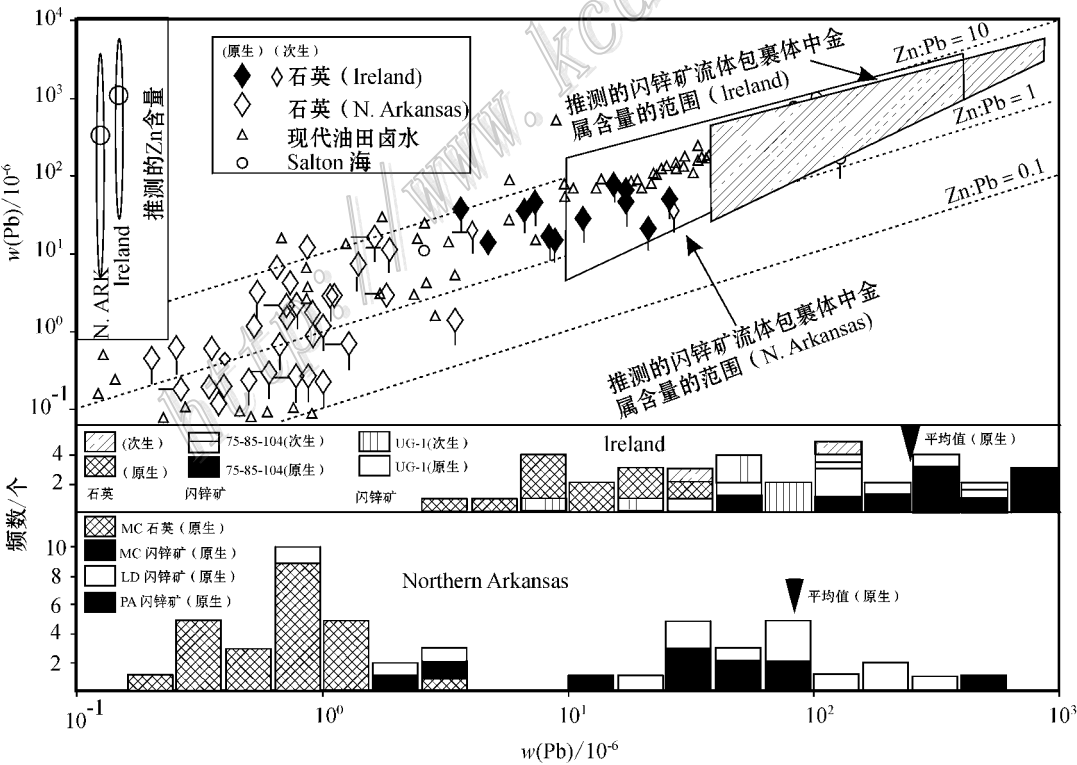


图 2 爱尔兰(Ireland)及北美 Northern Arkansas 两地区铅锌矿石英及闪锌矿流体包裹体中金属元素的含量 (闪锌矿流体包裹体中 Pb 和 Zn 比石英流体包裹体中 Pb 和 Zn 要高约两个数量级) 据 Wilkinson et al. , 2009)

Fig. 2 Concentrations of ore-forming metals in quartz-hosted and sphalerite-hosted fluid inclusions(contents of Pb and Zn in sphalerite-hosted fluid inclusions are much higher than those in fluid inclusions hosted by quartz)

(after Wilkinson et al. , 2009)

砷黄铁矿需要 Fe,但是含金流体中并没有足够的 Fe,那么形成含砷黄铁矿的 Fe 从何而来呢?结合野外观察及前人的实验,该文作者提出成矿所需要的 Fe 主要来自围岩中含 Fe 碳酸盐矿物的溶解。据此,又提出热液碳酸盐脉是寻找深部卡林型金矿体的地表标志之一,并将此成功地应用到水银洞金矿的深部找矿实践当中。

通过以上 2 个例子可以看出,利用 LA-ICP-MS 获得流体包裹体中金属元素的含量能使人们更深入、更精细地认识成矿过程,为理论及实际应用都提供了重要的信息。

2.2 成矿流体的来源

成矿流体来源是矿床学研究中最基本的问题之一,传统上判断流体源区往往是利用稳定同位素测试结果,但这种方法存在一定的问题。一方面,不同源区的同位素资料并不完善,同时不同源区的同位素存在重叠,所以对比起来有一定的不确定性;另一方面,流体演化过程中很多因素也会导致同位素的分馏,目前不可能精确计算出每一个流体演化过程对同位素分馏的影响。流体包裹体中某些微量元素的成分往往能直接或间接反映流体源区的信息,因而通过 LA-ICP-MS 获得流体包裹体中微量元素的成分能帮助我们更好地确定流体的来源,下面介绍 2 个最新研究实例。

Stoffell 等(2008)利用 LA-ICP-MS 对北美 Tri-State 和 Northern Arkansas 两个地区 MVT 型铅锌矿的成矿流体来源进行了研究。多数造岩矿物中不含 Cl 和 Br 元素,所以在水/岩作用过程中流体中的 Cl 和 Br 元素的含量基本不发生变化,意味着流体包裹体中这 2 种元素的含量和源区流体中的含量基本一致,这样就可以通过流体包裹体中 Cl 和 Br 元素的含量推测流体的源区。LA-ICP-MS 的分析结果显示,石英及闪锌矿内流体包裹体中 Cl 和 Br 元素的含量落在蒸发浓缩的海水趋势线上(图 3),说明其来自于蒸发浓缩的海水。值得注意的是,闪锌矿中 Br 元素的含量比石英中 Br 元素的含量更高,表明沉淀闪锌矿的流体来自浓缩程度更高的海水。

Samson 等(2008)利用 LA-ICP-MS 研究了洪都拉斯 El Mochito 地区矽卡岩型铅锌矿的成矿流体来源。该地区矽卡岩型铅锌矿远离与成矿有关的侵入体,传统观点认为与成矿有关的初始岩浆热液在远距离迁移过程中会经历水/岩作用,也可能与大气降水混合。为研究成矿热液的来源,作者利用 LA-ICP-MS 获得了此矿床中石榴子石、辉石、闪锌矿(这些矿物中的流体包裹体代表了成矿前或成矿期的流体)内流体包裹体中微量元素的含量,然后将获得的数据和矿区附近与花岗岩有关的矿床中的流体及盆地流体的成分进行对比。结果显示,除 Ca 元素之外,

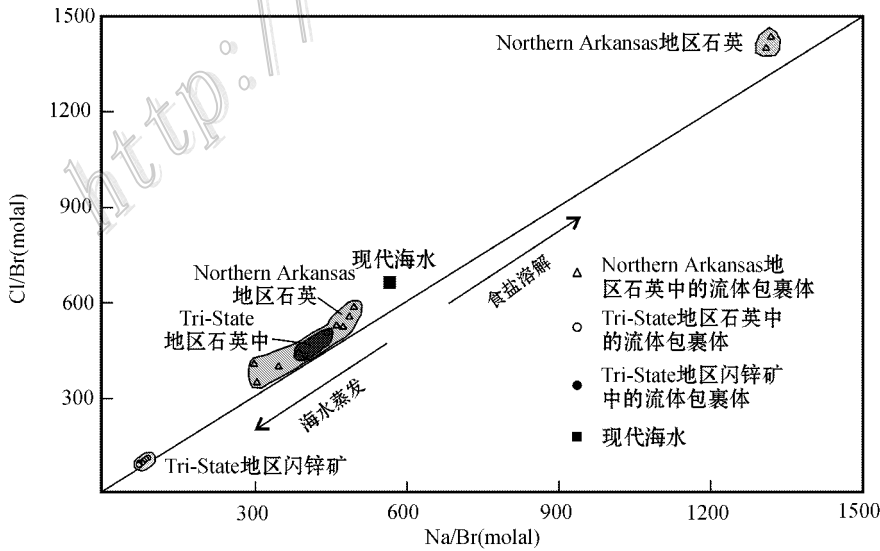


图 3 北美 Tri-State 和 Northern Arkansas 两地区石英及闪锌矿流体包裹体中 Cl 和 Br 元素的含量多落在蒸发浓缩的海水的趋势线上(据 Stoffell et al., 2008 修改)

Fig. 3 Cl-Br-Na systematic of measured inclusion fluid compositions from the Tri-State and Northern Arkansas districts (their contents are on the seawater evaporation trajectory)(modified after Stoffell et al., 2008)

该矽卡岩矿床中多种金属元素的含量和比值与花岗岩矿床流体中金属元素的含量和比值非常相近,但与盆地流体中金属元素的含量和比值差别较大。说明形成此铅锌矿床的流体为岩浆热液,岩浆流体在运移过程中,水/岩作用对其成分改变不大,几乎没有经历与大气降水混合的过程。较高的 Ca 元素含量可能是淋滤围岩中的 Ca 所致,从而对远离侵入岩体的矽卡岩型矿床成矿流体的性质得到一个新的认识。

总之,通过 LA-ICP-MS 获得流体包裹体中微量元素的成分,为推断成矿流体的来源提供了一种新的、在某些情况下更准确的途径。

2.3 成矿流体演化历程

了解流体的温度、压力、化学成分等物理化学参数随时间的演化能帮助我们识别地质过程,并且能解决很多基础问题,诸如流体运移的历程、是否发生过相的分离和混合、诱发元素沉淀的原因、成矿元素的来源、相关矿床的成因联系等,因而,通过 LA-ICP-MS 获得流体包裹体中微量元素的成分能更精

细地刻画出流体演化的历程。

Pudack 等(2009)对阿根廷 Nevados de Famatina 地区斑岩型 Cu-Mo-Au 矿及浅成低温热液型 Cu-Au 矿的流体演化进行了系统的研究,并据此探讨了两者之间的关系。结合岩相学及阴极发光(CL)观察,作者共划分出 9 期石英,各期石英中存在不同类型的流体包裹体。通过流体包裹体的成分可揭示出诸多地质过程,如流体沸腾和流体混合等。结合不同期次流体包裹体的温度、压力、成分及野外地质现象,作者对该地区斑岩及浅成低温热液型矿床流体的演化做了详细的总结(图 4)。早期阶段,斑岩体侵入到地下约 2.5 km 的位置,在这个阶段形成一定量的斑岩 Cu-Mo-Au 矿;随着岩体的冷却及上部地层的不断剥蚀,从岩体中析出的流体较之前的流体温度、压力减低,随着流体上升其压力不断下降,当压力降低至 L-V 曲线时发生了相的分离,分离的气相携带了大量 Cu 和 Au,随着分离气体的上升,温度逐渐减小,从而其密度增大,性质接近液体。当这些被浓缩的气体 and 地表水相遇时,温度和 pH 值都发生改

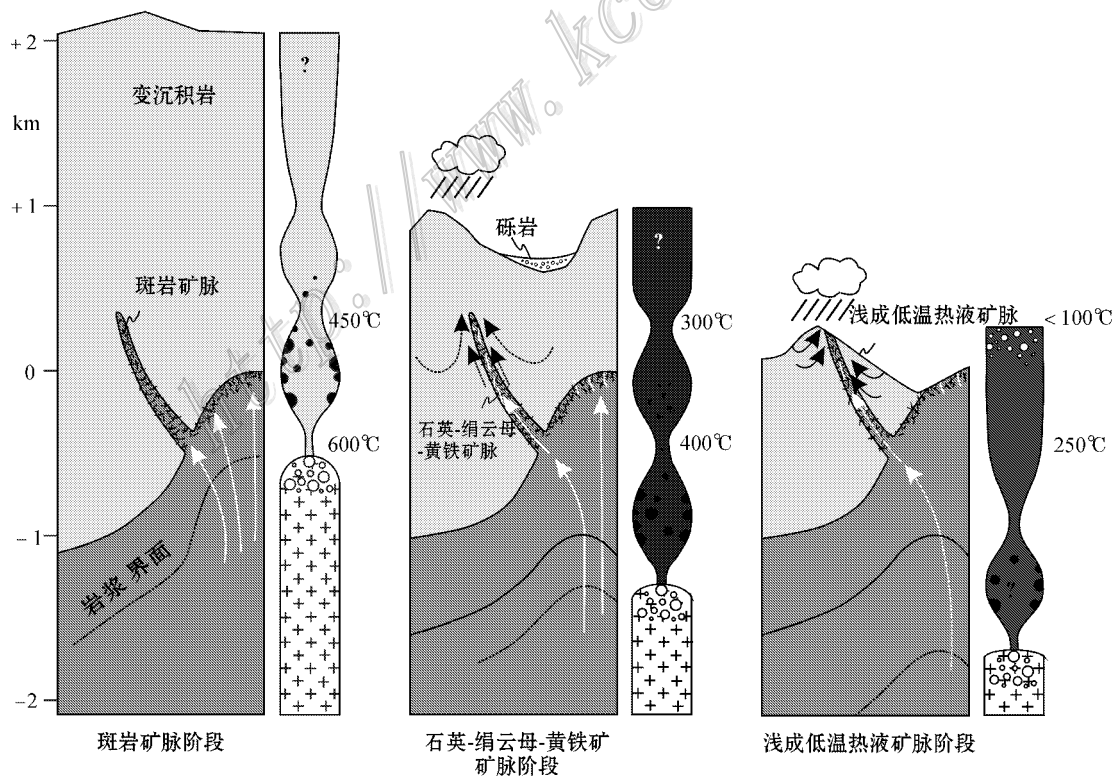


图 4 阿根廷 Nevados de Famatina 地区斑岩型 Cu-Mo-Au 矿及浅成低温热液型 Cu-Au 矿的成矿过程及流体演化示意图 (据 Pudack et al., 2009)

Fig. 4 Schematic illustration of ore-forming process and fluid evolution paths from porphyry Cu-Mo-Au to epithermal Cu-Au at Nevados de Famatina (after Pudack et al., 2009)

变 Cu 和 Au 发生沉淀,形成浅成低温热液型 Cu-Au 矿床。将 LA-ICP-MS 与传统的显微测温技术结合起来,能对成矿流体的演化做出更明确、更精细的认识。

2.4 诱发金属沉淀的原因

多种因素能诱发流体中的金属沉淀,如外界温度、压力、氧逸度等物理条件的改变,流体 pH 、 E_h 、成分的改变,流体相的分离和混合等。可以结合 LA-ICP-MS 获得的成矿前、成矿期、成矿后的流体包裹体中的成分变化信息和流体包裹体的均一温度、压力、盐度等数据,探讨造成金属沉淀的原因。

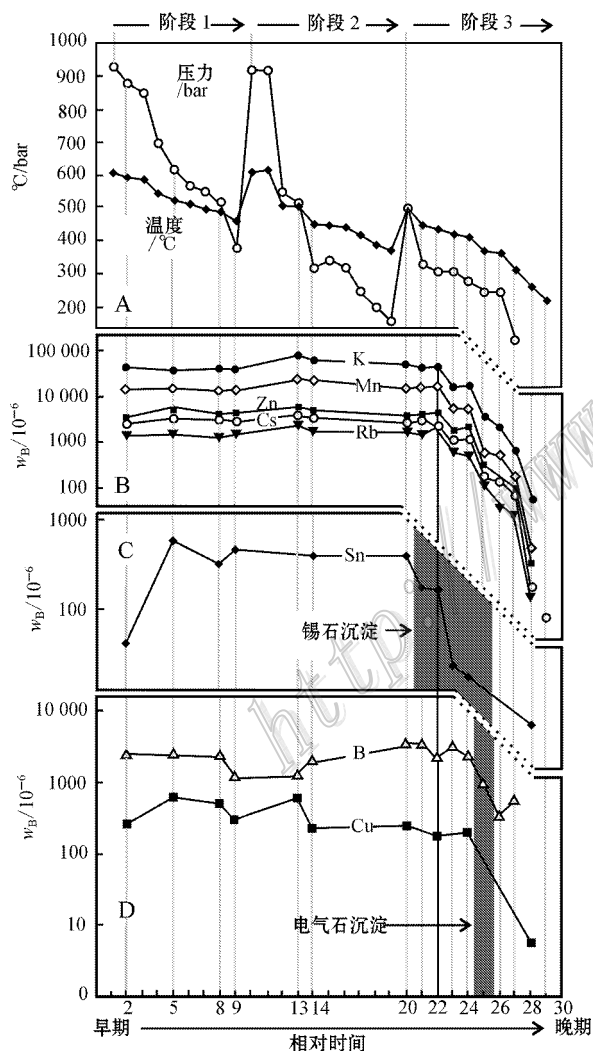


图5 澳大利亚 Yanlee Load 锡矿床流体的均一温度、压力、金属元素的含量随时间演化示意图(据 Audétat et al., 1998)

Fig. 5 Schematic illustration for the evolution of temperature, pressure and chemical composition of ore-forming fluids (after Audétat et al., 1998)

Audétat 等(1998)对澳大利亚 Yanlee Load 锡矿的沉淀原因进行了详细的研究。石英-锡石-电气石矿脉中存在保存完好的粗大石英晶体,其中可以识别出 29 期流体包裹体捕获事件。有多期流体包裹体存在液相包裹体和气相包裹体共存的现象,表明它们是在沸腾的条件下被捕获的。作者利用传统的显微测温技术获得不同期次流体包裹体的均一温度并推算出压力,此外利用 LA-ICP-MS 获得流体包裹体中金属元素的含量。结果显示(图 5),在第 21 期之前流体中 K 、 Mn 、 Zn 、 Cs 、 Rb 等元素的含量基本不变,但是从第 21 期开始这些元素的含量与 NaCl 的含量同时降低,这暗示高金属含量的岩浆热液被淡水稀释。值得注意的是,由 20 期至 23 期, Sn 的含量明显降低,而其他元素的含量缓慢降低,这与锡石的沉淀相对应;24 期至 26 期 B 的含量显著降低,这与电气石的沉淀相对应。由于系统一直存在沸腾,相分离不是导致锡石及电气石沉淀的原因。尽管 21 期之后温度逐渐降低,但温度的降低可能不是诱发矿物沉淀的主要原因,因为从第 13 期到第 18 期同样存在温度的降低,但是流体包裹体中元素的含量基本不变。排除了以上原因后,作者认为是岩浆卤水与低温、低金属含量的大气降水混合导致了锡石及电气石的沉淀。

Landtwing 等(2005)借助 LA-ICP-MS 对美国 Bingham 斑岩铜矿中 Cu 的沉淀机制进行了详细的研究。生成顺序上早于矿石矿物的石英中捕获了一系列流体包裹体,在 $425\sim 350^\circ\text{C}$ 的温度区间内,这些流体包裹体中 Cu 的含量下降了 2 个数量级,值得注意的是,这些流体包裹体中 Cu 的含量和均一温度有很好的正相关关系(图 6)。实验证明,在 400°C 附近,黄铜矿的溶解度急剧下降,石英的溶解度却增大。作者认为随着成矿流体温度的下降,早期石英被溶解,同时 Cu 以硫化物的形式沉淀下来,被溶解的早期石英捕获了成矿流体形成流体包裹体,这些流体包裹体保留了伴随着流体温度下降时 Cu 含量下降的信息。因此,流体温度下降是导致 Cu 沉淀的主要因素。

总之,通过 LA-ICP-MS 获得不同期次流体包裹体中的成分,并结合温度、压力等信息,能有效地探讨诱发金属沉淀的因素。

2.5 岩浆-热液矿床中金属的来源

与岩浆有关的热液矿床(如斑岩型和矽卡岩型矿床)中的金属可能有多种来源,例如,来自于岩浆

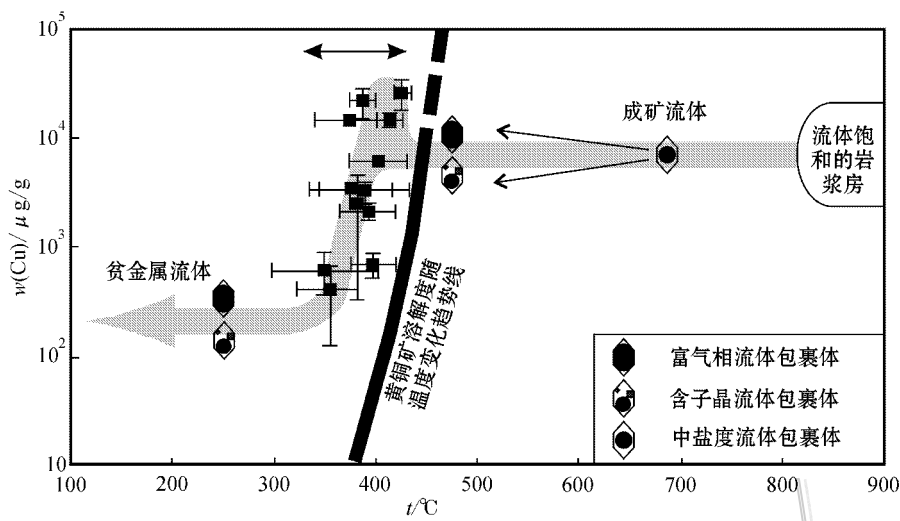


图 6 在一个很窄的温度范围内(420~350℃)美国 Bingham 斑岩铜矿 Cu 的含量随着流体包裹体的均一温度降低而急剧下降, 和实验确定的黄铜矿的溶解度降低的温度区间较为吻合, 暗示流体温度降低导致沉淀成矿 (据 Landtwing et al. , 2005 修改)

Fig. 6 In a narrow temperature range (420~350℃), the content of Cu in fluid inclusion decreases sharply along with the decline of homogenization temperature ; moreover , the content of Cu follows a correlation trend parallel to the temperature-solubility curve . These facts indicate that fluid cooling tends to be the inducing factor of Cu 's precipitation (modified after Landtwing et al. , 2005)

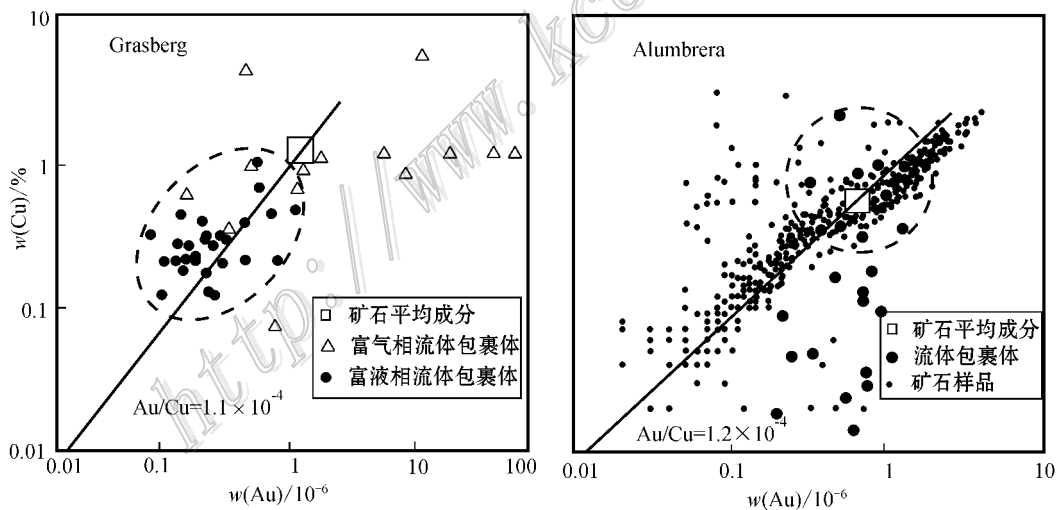


图 7 印度尼西亚 Grasberg 及阿根廷 Alumbra 两个矿区富液相流体包裹体中 Cu 和 Au 的含量和整个矿区矿石 Cu 和 Au 的平均含量基本一致(Alumbra 矿床一部分富液相流体包裹体除外, 作者认为这些流体包裹体代表经历了明显的气液分离或硫化物沉淀之后剩余的流体)(据 Ulrich et al. , 1999)

Fig. 7 The Au/Cu ratio of primary high-temperature brines is identical to the bulk Au/Cu ratio in Grasberg and Alumbra copper-gold ore bodies (Some Cu/Au in brine inclusions are lower than those in ore bodies in Alumbra . This is interpreted to be due to preferential partitioning of Cu into the vapor phase , or to partial precipitation as a Cu-Fe sulfide) (After Ulrich et al. , 1999)

或热液淋滤地壳中的成矿元素, 或者同时有岩浆和地壳的贡献。通过 LA-ICP-MS 获得某些特殊类型、特殊期次的流体包裹体中的元素数据, 能帮助我们确定成矿元素的来源。

Ulrich 等(1999)利用 LA-ICP-MS 研究了印度尼西亚 Grasberg 和阿根廷 Alumbra 两个超大型斑岩铜矿中成矿元素的来源。作者在 2 个矿床的热液成矿系统中心最深的位置获取流体包裹体, 而这些

流体包裹体被认为只经历了最小程度的后期变化(如水/岩相互作用、流体混合作用),所以最能代表从斑岩体中析出的初始流体。利用 LA-ICP-MS 获得了这些“初始”流体包裹体中 Cu 和 Au 元素的含量,然后与矿石中这 2 种元素的含量进行比较。在 Grasberg 地区,富液相流体包裹体中 Au/Cu 比值和整个矿区矿石的 Au/Cu 平均值基本一致(图 7)。在 Alumbra 液相流体包裹体分为 2 类:其中一类流体包裹体的 Au/Cu 比值和整个矿区平均的 Au/Cu 比值相似,也基本落在矿区不同矿石样品 Au/Cu 比值的趋势线上;另一类流体包裹体中 Au 的含量和矿区平均值接近,但 Cu 的含量偏低,作者将这种流体包裹体解释为经历了明显的气液分离或硫化物沉淀之后剩余的流体,所以不能代表最初形成矿床的流体。由于地壳中 Au/Cu 比值在一个很大的范围内波动,如果初始的流体和淋滤过地壳中金属元素的流体发生过混合,这些初始流体包裹体中的 Au/Cu 比值和矿床的 Au/Cu 比值不大可能有如此明显的相关性。所以作者认为这 2 个超大型矿床中的 Au 和 Cu 来自于岩浆热液,岩浆热液是控制这 2 个矿床总体化学成分的主要因素。

2.6 元素在不同相中的分配

从岩浆阶段到从后期流体中沉淀成矿往往经历了多期次相的分离,例如,岩浆与部分熔融的晶体的分离、流体从岩浆中分离、单相流体与 L-V 曲线相交发生沸腾、矿物从流体中沉淀。每个相分离的过程都涉及到元素的分配,因此分配系数的研究是探讨成矿过程的基础。有些矿物能同时捕获共存的不同相的流体与熔体,利用 LA-ICP-MS 获得天然矿物中共存的流体/熔体流体包裹体中的成分,便可了解一定条件下元素的分配行为。

流体从岩浆中分离出来是一次重要的元素分异的过程,因此,获得元素在共存的岩浆及流体中的分配系数很重要。Audétat 等(2000a)利用 LA-ICP-MS 对澳大利亚 Mole 花岗岩中黄玉晶体中共存的熔体包裹体和超临界流体的成分进行了测定,结果显示, Rb、K、Cs 倾向于进入熔体, Mn、As、B、Cl、W、Li、Pb、Bi 倾向于进入流体。反映了一定条件下岩浆热液从岩浆中析出时携带各个元素的能力。

流体“沸腾”也是一次重要的元素分异的过程,很多成矿过程与其相关。Audétat 等(1998;2000a;2000b)、Heinrich 等(1999)对天然样品中气/液分配系数做了大量的工作,其中以 Heinrich 等人(1999)

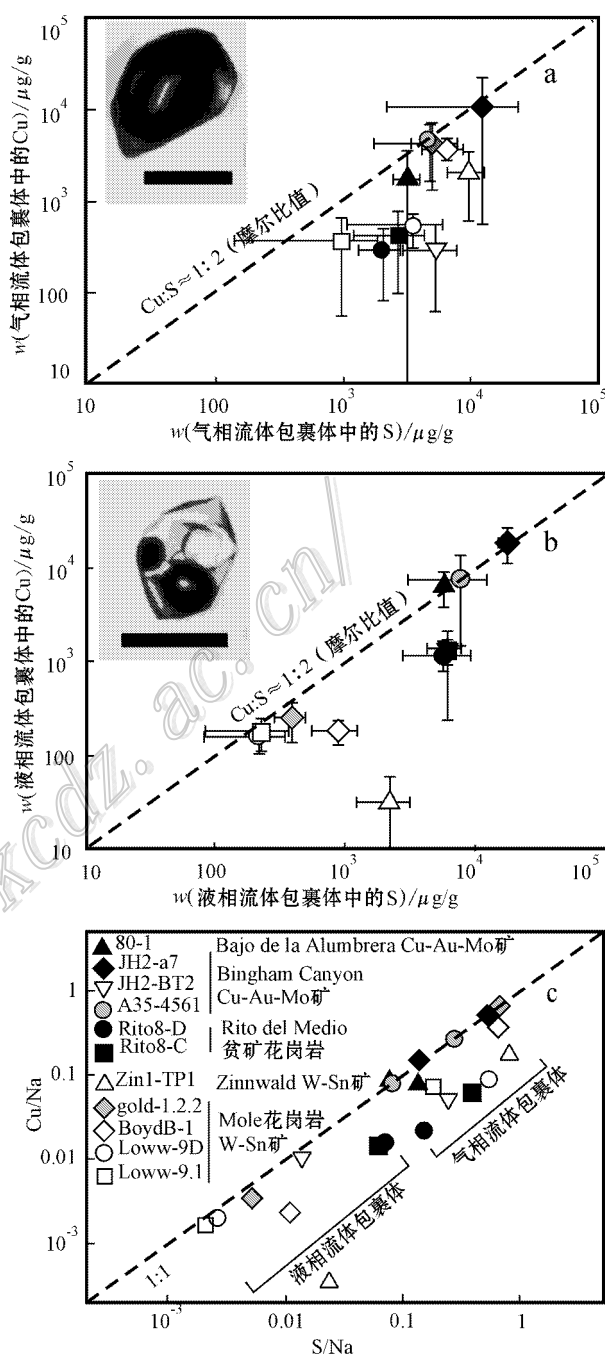


图 8 气相流体包裹体(a)和液相流体包裹体(b)中的 Cu 和 S 的摩尔比都接近 1:2, S/Na 与 Cu/Na 比值图(c) (据 Seo et al., 2009)

Fig. 8 Molar ratio of Cu and S is approximately 1:2 in both vapor inclusions (a) and brine inclusions (b); (c) S/Na vs. Cu/Na (after Seo et al., 2009)

的工作最为系统。Heinrich 等(1999)利用 LA-ICP-MS 获得了 13 个天然样品内共存的气相和液相流体包裹体中金属元素的成分,结果显示, Na、K、Fe、

Mn、Zn、Rb、Cs、Ag、Sn、Pb 和 Tl 倾向于在液相中富集 ,Cu、As 和 Au 倾向于在气相中富集 ,气体对这些元素的携带能力比之前人们预想的要高得多。作者推测富集在液相中的元素可能和 Cl 形成络合物 ,富集在气相中的元素可能和 S 形成络合物。

Seo 等 (2009) 利用 LA-ICP-MS 获得了 11 个天然样品中共存的气相和液相包裹体中微量元素的成分 ,从而验证了 Cu、As 和 Au 等富集在气相中的元素与 S 形成了络合物的推测。他们的分析结果显示 (图 8) ,在气相和液相中 Cu 与 S 原子质量比值约为 1:1 (摩尔比值约为 1:2 ,图 8a、8b) ,S/Na 与 Cu/Na 也基本存在 1:1 的关系 (图 8c) 。此外 ,实验还证明 Cu 和 S 的络合物比 Na、K、Fe 和 Cu 的络合物要稳定。这些结果说明 ,在气相及液相中 Cu 和 S 都极有可能形成摩尔比值为 1:2 的络合物 (可能是 HS-Cu-SH₂、HS-Cu-SO₂ 或 HS-Cu-SH⁻) 。因此 ,S 对于 Cu 和 Au 的运移及后期沉淀起到了至关重要的作用。

2.7 模拟计算

随着计算机技术的发展和热力学数据的不断增

多完善 ,模拟计算成矿过程的工作越来越多。模拟计算需要诸多边界条件 ,LA-ICP-MS 可以为模拟计算提供流体中微量元素含量方面的约束 ,使成矿过程的精细模拟成为可能。

Bertelli 等 (2009) 利用 LA-ICP-MS 获得了墨西哥 Bismark 地区矽卡岩型铅锌矿中流体包裹体数据 ,结合温度、压力、盐度及前人获得的热力学数据 ,利用 GWB 软件对 Pb 和 Zn 沉淀的过程进行了模拟计算。结果显示 ,流体降温及水/岩相互作用是 Pb、Zn 沉淀的主要原因 (图 9) 。

3 思考与展望

3.1 透明脉石矿物中的流体包裹体能否代表成矿流体

矿石矿物中的流体包裹体最能反映古成矿流体的性质 ,因为它们是矿石形成过程中被捕获的流体。但是受传统的偏光显微镜及显微测温技术的限制 ,现在很难研究不透明矿石矿物中的流体包裹体。通

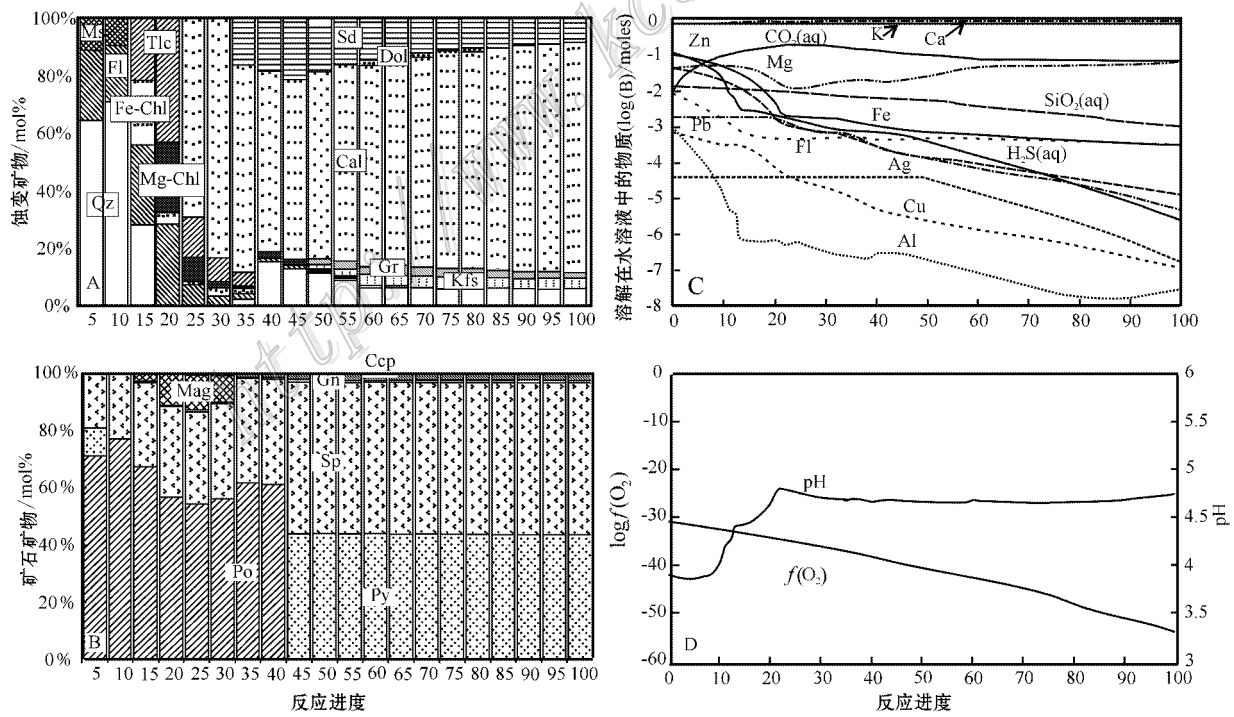


图 9 模拟的过程存在水/岩相互作用 ,同时系统温度降低。蚀变矿物、矿石矿物及系统物理化学条件的变化和实际情况最为吻合 ,说明流体降温及水/岩相互作用是 Pb 和 Zn 沉淀的主要原因 (据 Bertelli et al. , 2009)

Fig. 9 During simulation , ore fluid-host rock interaction and cooling of the system are supposed. In this case , alteration minerals , ore minerals and physical and chemical properties of the system are most similar to the realities , which implies that fluid-rock interaction and cooling are most probably inducing factors of precipitation of Pb and Zn (After Bertelli et al. , 2009)

常的做法是通过研究与矿石矿物在世代上“共生”的脉石矿物中的流体包裹体来推测成矿流体的性质,那么透明的脉石矿物中的流体包裹体能否代表成矿流体呢?

Stoffell 等(2008)、Wilkinson 等(2009)对几个大型铅锌矿中石英和闪锌矿中的流体包裹体研究都表明,石英和闪锌矿中流体包裹体的均一温度及盐度差别不大,但闪锌矿中流体包裹体内金属元素的含量偏高,甚至比石英流体包裹体中的金属元素含量高 2 个数量级。有些闪锌矿中的流体包裹体不仅含有更多的金属元素,还含有更多的 Br 元素。Kouzmanov 等(2010)获得了罗马尼亚 Rosia Poieni 地区浅成低温热液型铜矿中近乎同期次的石英、黄铁矿及硫砷铜矿中流体包裹体成分:石英流体包裹体中的 $Cs/(Na + K)$ 及 $Cu/(Na + K)$ 的数值比黄铁矿及硫砷铜矿中流体包裹体的相应值低一到两个数量级。但是 Samson 等(2008)对洪都拉斯 El Mochito 地区矽卡岩型铅锌矿的研究结果显示,石榴子石、单斜辉石及闪锌矿中的流体包裹体具有差别不大的均一温度、盐度及金属含量。

以上结果说明,利用透明脉石矿物中的流体包裹体代表成矿流体并不是完全稳妥的。事实上,利用矿石结构往往很难提供确切的证据来判别矿石矿物和脉石矿物的沉淀序列,即通过结构关系判断的同世代透明和不透明矿物并不一定是同时沉淀的,这样,透明矿物中的流体包裹体并不能代表不透明

矿物中的流体包裹体。即使透明矿物和不透明矿物是同时沉淀的,有可能因为元素倾向于聚集在已成晶核的周围使得不透明矿物周围的流体中具有更高的金属元素含量,那么,透明矿物和不透明矿物中的元素含量也可能是不同的。

3.2 流体包裹体被捕获后其成分是否发生改变

进行流体包裹体研究的一个重要前提是将其看作封闭体系,即包裹体被捕获后不会与外界发生物质交换。但包裹体的寄主矿物后来可能产生了破裂或变形,这时,包裹体中的物质可能发生渗入或流失。即使包裹体的寄主矿物不产生裂隙或变形,很多因素也可能促使包裹体与寄主矿物及寄主矿物之外的环境发生物质交换。尽管物质交换的速率是缓慢的,但是考虑到地质过程的漫长性,这种“缓慢”的变化可能会对流体包裹体的成分产生巨大的影响。

Zajacz 等(2009)先利用 LA-ICP-MS 获得了石英中熔融包裹体及流体包裹体的平均成分,然后在一定的温度、压力范围内,将石英放入不同成分的溶液中反应,再利用 LA-ICP-MS 获得反应后石英中熔融包裹体及流体包裹体的平均成分。通过对比实验前、后,流体包裹体的成分是否发生了改变,结果显示(图 10),反应前、后,熔融包裹体及流体包裹体中的 Na、Li、Ag 和 Cu 的含量发生了比较大的改变。这些元素的原子半径较小($<1.00\text{\AA}$),多为 +1 价,作者认为在实验中这些元素的离子与 H^+ 发生了交换。因此,在对于包裹体的成分分析中要特别留意

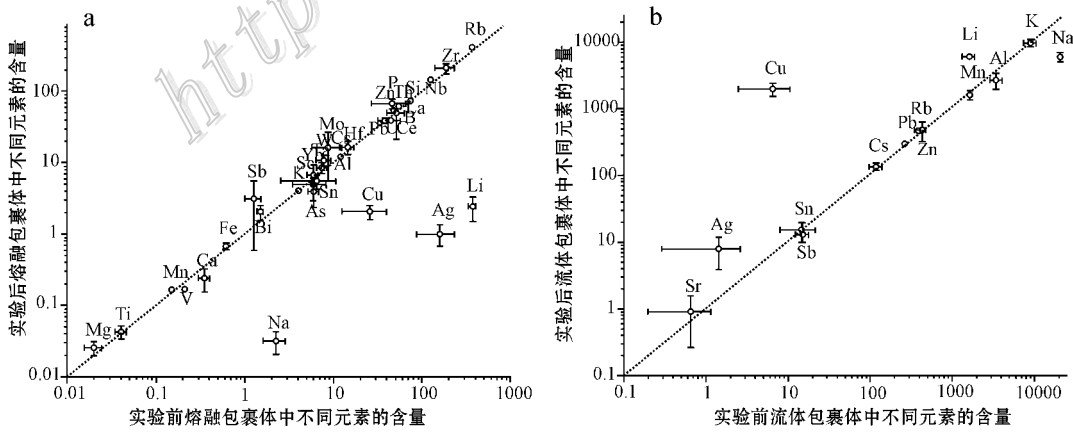


图 10 实验前、后熔融包裹体(a)及流体包裹体(b)中的 Na、Li、Ag 和 Cu 的成分关系(据 Zajacz et al., 2009)
主量元素的单位为%,微量元素单位为 $\mu\text{g/g}$
Fig. 10 Comparison of the compositions of Na, Li, Ag and Cu in melt inclusion (a) and fluid inclusion (b) before and after the experiment (After Zajacz et al., 2009)

这几种元素的含量是否真正代表包裹体被捕获时的含量。

3.3 展望

除本文列举的矿床学上的应用之外, LA-ICP-MS 对于流体包裹体成分的测试在其他领域也逐渐发挥作用。例如, 盆地流体运移(Luders et al., 2005) 变质流体(Scambelluri et al., 2004) 地幔交代作用(Tomlinson et al., 2009) 矿物溶解度研究(Simon et al., 2005 ; Duc-Tin et al., 2007) 等。通过近十余年的探索和发展, 此分析技术已显示出很强的活力和生命力。但同时, 此分析技术还存在一些有待解决的问题: ① 激光烧蚀效率的提高、分辨率的提高及检测限的降低; ② 准确测试矿床学中很关注的 S、Cl、F、Au 等元素含量; ③ 测试流体中的稳定同位素; ④ 通过系统的测试进行流体包裹体定年; ⑤ 广泛测试各种大小、形状及寄主矿物中的流体包裹体。

以上问题有的在不断完善中被解决, 而有些比较困难的问题还需要人们长期的研究。随着流体包裹体研究的快速发展及测试技术的进步, 相信以上问题最终会被解决。

References

- Audétat A, Günther D and Heinrich C A. 1998. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: Insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. *Science*, 279: 2091-2094.
- Audétat A, Günther D and Heinrich C A. 2000a. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: A micro chemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 3373-3393.
- Audétat A, Günther D and Heinrich C A. 2000b. Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: Fluid inclusion LA-ICP-MS evidence from the Mole Granite, Australia[J]. *Econ. Geol.*, 95: 1563-2094.
- Bertelli M, Baker T, Cleverley J S and Ulrich T. 2009. Geochemical modeling of a Zn-Pb skarn: Constraints from LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 102: 13-26.
- Duc-Tin Q, Audétat A and Keppler H. 2007. Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700 degrees C, 140 MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 3323-3335.
- Eggins S M, Kinsley L P J and Shelley J M G. 1998. Deposition and element fraction processes during atmosphere pressure laser sampling for analysis by ICP-MS[J]. *Applied Surface Science*, 129: 278-286.
- Graupner T, Bratz H and Klemd R. 2005. LA-ICP-MS micro-analysis of fluid inclusions in quartz using a commercial Merchantek 266 nm Nd:YAG laser: A pilot study[J]. *Eur. J. Mineral.*, 17: 93-102.
- Günther D, Audétat A, Frischknecht R and Heinrich C A. 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively couple plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13: 263-270.
- Günther D and Heinrich C A. 1999. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14: 1363-1368.
- Hattendorf B and Günther D. 2000. Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15: 1125-1131.
- Heinrich C A, Ryan C G, Mernagh T P and Eadington P J. 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis[J]. *Econ. Geol.*, 87: 1566-1583.
- Heinrich C A, Günther D, Audétat A, Ulrich T and Frischknecht R. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions[J]. *Geology*, 27: 755-758.
- Heinrich C A, Pettke T, Halter W E, Aigner-Torres M, Audétat A, Günther D, Hattendorf B, Bleiner D, Guillong M and Horn I. 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass spectrometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 3473-3496.
- Hu S H, Hu Z C, Liu Y S, Lu Y, Lin S L and Gao S. 2001. New techniques of major and minor elemental analysis in individual fluid inclusion-Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)[J]. *Earth Science Frontiers*, 8: 434-440 (in Chinese with English abstract).
- Jeffries T E, Jackson S E and Longerich H P. 1998. Application of a frequency quintupled Nd:YAG source ($\lambda = 213 \text{ nm}$) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13: 935-940.
- Kouzmanov K, Pettke T and Heinrich C A. 2010. Direct analysis of ore-precipitating fluids: combined IR microscopy and LA-ICP-MS study of fluid inclusions in opaque ore minerals[J]. *Econ. Geol.*, 105: 351-373.
- Lu H Z, Fan H R, Ni P, Ou G X, Shen K and Zhang W H. 2004. Fluid inclusions[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Luders V, Reutell C, Hoth P, Banks D A, Mingram B and Pettke T. 2005. Fluid and gas migration in the North German Basin: Fluid inclusion and stable isotope constraints[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 94: 990-1009.
- Pudack C, Halter W E, Heinrich C A and Pettke T. 2009. Evolution of magmatic vapor to gold-rich epithermal liquid: The porphyry to ep-

- othermal transition at Nevados de Famatina, Northwest Argentina [J]. *Econ. Geol.*, 104: 449-473.
- Samson I M, Williams-Jones A E, Ault K M, Gagnon J E and Fryer B J. 2008. Source of fluids forming distal Zn-Pb-Ag skarns: Evidence from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of fluid inclusions from El Mochito, Honduras [J]. *Geology*, 36: 947-950.
- Scambelluri M, Muntener O, Ottolini L, Pettker T and Vannucci R. 2004. The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 222: 217-234.
- Seo J H, Guillong M and Heinrich C A. 2009. The role of sulfur in the formation of magmatic hydrothermal copper-gold deposits [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 282: 323-328.
- Shepherd T J and Chenery S R. 1995. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 3997-4007.
- Simon A C, Frank M R, Pettker T, Candela P A, Piccoli P M and Heinrich C A. 2005. Gold partitioning in melt-vapor-brine systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 3321-3335.
- Stoffell B, Appold M S, Wilkinson J J, McClean N A and Jeffries T E. 2008. Geochemistry and evolution of Mississippi Valley-Type mineralizing brines from the Tri-State and Northern Arkansas Districts Determined by LA-ICP-MS microanalysis of fluid inclusions [J]. *Econ. Geol.*, 103: 1411-1435.
- Su W C, Heinrich C A, Pettker T, Zhang X C, Hu R Z and Xia B. 2009. Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: Products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids [J]. *Econ. Geol.*, 104: 73-93.
- Thomas P. 2008. Analytical protocols for element concentration and isotope ratio measurements in fluid inclusions by LA(MC)-ICP-MS. In: Sylvester P, ed. *Laser Ablation ICP-MS in the earth sciences: Current Practices and Outstanding Issues* [M]. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 40: 189-218.
- Tomlinson E L, Müller W and Eimf. 2009. A snapshot of mantle metasomatism: Trace element analysis of coexisting fluid(LA-ICP-MS) and silicate(SIMS) inclusions in fibrous diamonds [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 279: 362-372.
- Ulrich T, Günther D and Heinrich C A. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits [J]. *Nature*, 399: 676-679.
- Wilkinson J J, Stoffell B, Wilkinson C C, Jeffries T E and Appold M S. 2009. Anomalously metal-rich fluids from hydrothermal ore deposits [J]. *Science*, 323, 764-767.

附中文参考文献

- 胡圣虹, 胡兆初, 刘勇胜, 罗彦, 林守麟, 高山. 2001. 单个流体包裹体元素化学组成分析新技术——激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS). *地学前缘* [J], 8: 434-440.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社.