

四极质谱流体包裹体气体成分测定技术

刘曼^{1,2}, 邱华宁^{2*}, 白秀娟³, 肖明^{2,4}, 何立言^{2,4}

(1.广东省有色金属地质局九四〇队, 广东 清远 511520; 2.中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 3.中国地质大学(武汉) 资源学院, 湖北 武汉 430074; 4.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 将四极质谱、分子泵和超高真空流体包裹体击碎装置联机, 利用冷阱与外置液氮去除部分水蒸气和杂气, 建立分阶段提取不同世代流体包裹体并测定其气体成分的实验平台。以锡田钨锡多金属矿床中石英脉型钨锡矿矿石为研究对象, 分阶段提取不同世代流体包裹体并测定其气体成分, 对比分析矿石中共生石英-黑钨矿矿物对不同阶段释气成分、气体百分含量特征。研究表明初始阶段和后期阶段提取的流体成分一致, 以 N_2 、 CO_2 和 CH_4 为主, 含少量 ^{40}Ar 、 C_2H_6 和 4He ; 但初始阶段 N_2 、 CO_2 和 ^{40}Ar 气体浓度高于后期阶段, 而 CH_4 、 C_2H_6 和 4He 气体浓度低于后期阶段, 指示初始阶段和后期阶段提取出不同期次的流体包裹体, 即初始阶段提取的主要是次生包裹体, 后期阶段提取的主要是原生包裹体, 而中间阶段是两者的混合, 表明四极质谱和超高真空流体包裹体提取装置联用能够实现分阶段提取不同世代流体包裹体且测定其气体成分。其中, 次生包裹体富 N_2 、 CO_2 和 ^{40}Ar , 而原生包裹体富 CH_4 、 C_2H_6 和 4He 。

关键词: 四极质谱; 分阶段提取; 原生流体包裹体; 次生流体包裹体; 锡田钨锡多金属矿床

中图分类号: P599 文献标志码: A 文章编号: 1001-1552(2018)02-0323-009

0 引言

20 世纪 90 年代, 国外已应用四极杆质谱(下面简称四极质谱)(朱和平和王莉娟, 2001)测定流体包裹体气体成分(Barker and Smith, 1986; Sasada et al., 1992; Norman et al., 1996; Moore et al., 1997; Lutz et al., 1999, 2002; Norman and Moore, 1999), 国内到 21 世纪初期也初步尝试该种流体包裹体气体成分分析方法(孙晓明等, 1999, 2000, 2004; 朱和平和王莉娟, 2001; Zhu and Wang, 2002; 朱和平等, 2003), 研究工作主要集中在利用热爆裂法或一次性击碎寄主矿物获取群体流体包裹体成分的分析, 是不同世代流体包裹体的混合, 并相应建立了 N_2 -Ar-He 体系、

$CO_2/CH_4-N_2/Ar$ 体系、 $CO_2-CH_4-H_2$ 体系和 $CH_4-C_2H_6-C_3H_8$ 体系等一系列体系以示踪成矿流体来源以及准确诠释地质成矿过程(Sasada et al., 1992; Norman and Musgrave, 1994; Norman et al., 1996; Williams, 1996; Sawaki et al., 1997; Norman and Moore, 1999; 孙晓明等, 1999; Moore et al., 2000, 2001)。

邱华宁等近十年流体包裹体 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 定年研究表明: 其自主研发的超高真空流体包裹体装置, 可分阶段提取次生、原生包裹体, 即击碎实验初始阶段主要提取矿物微裂缝中的次生包裹体, 击碎实验后期阶段以微小的原生包裹体释气占绝对优势, 中间击碎阶段是两者的混合(邱华宁等, 2004; 蒋映德等, 2006; Qiu and Jiang, 2007; Qiu and Wijbrans,

收稿日期: 2016-05-31; 改回日期: 2016-10-18

项目资助: 973 项目“华夏地块中生代陆壳再造与巨量金属成矿”(2012CB416706)和国家自然科学基金创新群体项目“岩浆过程中元素的地球化学性质与成矿”(41121002)联合资助。

第一作者简介: 刘曼(1989-), 女, 硕士生, 矿床年代学专业。Email: 18565242933@163.com

通信作者: 邱华宁(1963-), 男, 研究员, 主要从事 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 年代学的研究。Email: qiuhn@gig.ac.cn

2008; Jiang et al., 2012; Bai et al., 2013)。流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验不仅可利用等时线获取次生、原生包裹体的年龄信息,且 Ar 同位素特征在 K-Cl- ^{40}Ar 相关图解上也明显分成两组,并可获得对应年龄(邱华宁等, 1994, 2004; 蒋映德等, 2006; Qiu and Jiang, 2007; Qiu and Wijbrans, 2008; Jiang et al., 2012; Bai et al., 2013)。为进一步验证流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验中获取的两组包裹体是否在成分上存在差异,以及为科学地解释流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年结果提供依据,尝试将四极质谱与超高真空流体包裹体提取装置联用,建立测定流体包裹体气体成分的实验平台,试图分阶段提取不同世代流体包裹体并测量其气体成分,以探讨次生、原生包裹体气体含量与成分差异。

1 地质背景和样品特征

1.1 地质背景

锡田钨锡多金属矿床位于南岭钨锡铅锌多金属成矿带湖南段东部北缘,大地构造位置地处扬子板块和华夏板块的结合部位-钦(州)-杭(州)结合带的中部。区域出露地层主要为奥陶系、泥盆系、石炭系,其次为二叠系、白垩系、第四系,主要为砂岩、灰岩、泥灰岩、变质砂岩和板岩等。主要构造由一系列 NNE-NE 向复式向斜和断裂组成,区内岩浆岩活动强烈,主要表现为印支-燕山期锡田复式花岗岩岩体。锡田钨锡多金属矿床主要包括西部垄上、东部桐木山以及北部晒禾岭三个矿区,矿化类型主要为砂卡岩型,其次为破碎带蚀变型、石英脉-云英岩型、花岗岩蚀变型、冲积砂矿等,主要赋矿地层为中泥盆统旗梓桥组和锡矿山组的不纯碳酸盐岩。

1.2 样品特征

本次实验样品 13XT14 为石英脉型钨锡矿矿石,采自湖南锡田钨锡多金属矿床垄上矿区。其矿物组合为:以石英、白云母、黑钨矿和锡石为主,少量黄铜矿、黄铁矿、萤石和辉钼矿。选取样品中黑钨矿和与其共生的石英进行矿物对的流体包裹体气体成分对比研究。

根据卢焕章等(2004)提出的流体包裹体在室温下相态分类准则及冷却回温过程中的相态变化,石英中流体包裹体主要分为四类:(1) L 型包裹体:富液相或纯液相;(2) V 型:纯气相或富气相;(3) C 型:CO₂ 气液两相与液相 H₂O 并存;(4) S 型:含透明子晶,与气液两相并存。包裹体类型主要为 L 型, V 型

次之, C 型、 S 型均仅见数个。根据包裹体形成时间先后可分原生和次生,原生和次生包裹体主要类型均为 L 型。

L 型包裹体:富液相气液两相型包裹体,是石英中主要流体包裹体类型,普遍发育,占包裹体总数的 70%。原生包裹体粒径约 1~30 μm 不等,主要集中在 5~20 μm 之间,晶形多为负晶形,多呈成群状或孤立状分布(图 1a, e);次生包裹体粒径晶形多为不规则状,晶体大小较原生包裹体较小,多呈线状分布(图 1b)。

V 型包裹体:富气相气液两相型包裹体,主要由气液两相组成,大小约为 5~25 μm,主要为原生包裹体,呈串珠状分布或单个孤立分布(图 1f)。

C 型包裹体:CO₂ 气液两相与液相 H₂O 并存,较少发育,大小约为 3~35 μm,孤立分布于石英中,均为原生包裹体(图 1d)。

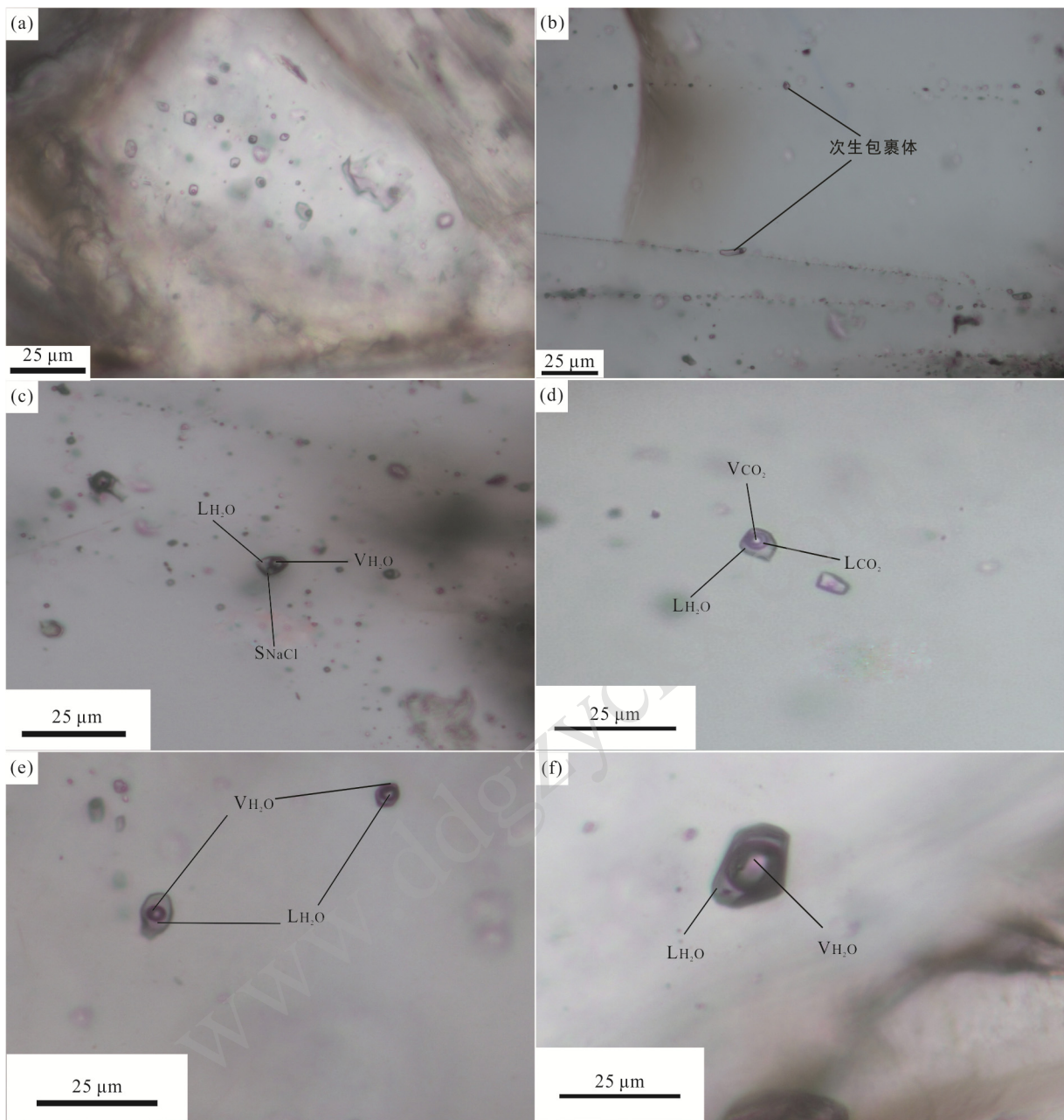
S 型包裹体:个别包裹体为 S 型,主要由 L_{H₂O}、V_{H₂O}、透明子晶三相组成,气相占 15%~40%,大小约为 10~30 μm。透明子晶为 NaCl 立方体子晶(图 1c)。

2 实验方法

2.1 实验平台的建立

依据流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年研究经验,构建实验平台建立的基本思路:将超高真空流体包裹体击碎提取装置与四极质谱联机,分子泵组保证整个体系的高真空, U 型冷阱外加液氮去除部分杂气和水蒸气;超高真空流体包裹体提取装置通过设置击碎时间和击碎频率控制每个阶段的击碎次数,设置初始阶段至后期阶段的击碎次数从数次逐渐增加至上千次,每个样品击碎次数达上万次,方可达到初始阶段释放次生包裹体,后期阶段释放原生包裹体;待一阶段击碎结束,四极质谱即可测量所释放包裹体气体成分的分压。因此,分析前后阶段气体成分并对比研究,可能获取不同世代流体包裹体的成分差异。

整个实验平台主要由四个部分组成:RGA200 四极质谱、全金属超高真空流体包裹体提取装置、冷阱和分子泵组超高真空系统,其间主要通过不锈钢管道、波纹管 and 全金属阀门连接(图 2)。RGA200 四极质谱可测定质荷比在 1~200 之间的气体成分,测量气体的分压(单位: Torr)。冷阱通过低温温度计控制温度范围,以去除部分水蒸气和杂气,并保持体系低本底。分子泵可保持整个体系的真空度达 10^{-5} Pa。



(a) 原生流体包裹体; (b) 次生流体包裹体; (c) 含子矿物三相流体包裹体(S型); (d) C型包裹体; (e) L型包裹体; (f) V型包裹体。

图 1 锡田钨锡多金属矿的石英流体包裹体显微照片

Fig.1 Microphotographs of fluid inclusions from the Xitian tin-tungsten polymetallic deposit

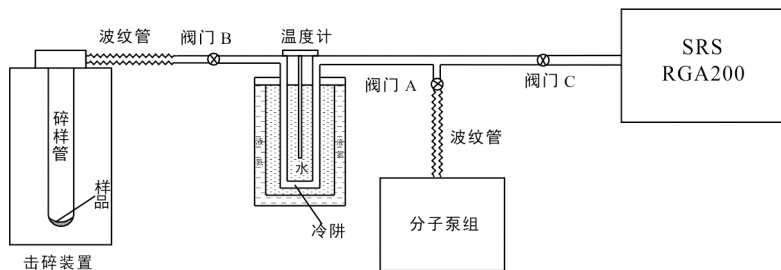


图 2 四极质谱阶段分析流体包裹体气体成分实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of quadrupole spectrometry mass for composition analysis of fluid inclusions

2.2 实验流程

岩石样品在不锈钢钵中破碎, 筛取粒径 30~60 目的颗粒, 先超声波清洗, 中温下烘干; 双目镜下挑选出石英和黑钨矿单矿物颗粒。挑选后用去离子水经超声波清洗、烘干, 单矿物纯度可达 99% 以上。

称取 50 mg 石英或 150 mg 黑钨矿样品, 装入碎样管, 密封整个体系。打开阀门 A、B 和分子泵, 抽气 10~30 min, 观察真空度, 并进行检漏工作。

第一次检漏: 在阀门及换样时操作过的部位注射甲醇进行初步检漏, 以判断系统是否存在大漏, 注射时观察分子泵组的真空显示; 若真空度变化幅度大, 表明注射部位漏气, 需寻找漏气原因并重新进行密封工作; 若真空度无大幅度变化, 表明系统不存在大的漏气。

第二次检漏: 确定体系不存在大漏的情况下, 待系统真空达 10^{-4} Pa 以上, 关闭阀门 A, 打开阀门 C, 开启四极质谱进行更严密检漏工作, 确定系统是否存在微漏; 利用四极质谱自带检漏功能 Leak Test 程序进行 ^{40}Ar 气体分压测量, 在可能漏气部位注射氩气, 若 ^{40}Ar 气体分压急剧变化, 表明注射部位漏气, 需重新密封; 若气体分压保持平稳无明显变化, 表明体系密封性很好。

待确定系统不存在漏气后, 打开阀门 A、B 和 C, 在外部缠上加热带并通过热耦控制温度在 150 加热烘烤 12~24 h 以上, 去除样品表面吸附的气体和降低实验体系本底。

加热烘烤后待整个体系降至常温, 实验前需再一次进行严密检漏工作, 以确保体系密封。确定体系密封好后, 关闭阀门 A, 开启四极质谱, 进行本底测量, 并设置单个阶段的击碎时间; 待本底测量结束后, 关闭阀门 B, 开始击碎样品, 待击碎结束后, 打开阀门 B(图 3), 气体进入四极质谱进行成分分析, 分析结束后打开阀门 A, 抽除残余气体, 待抽尽后方可进行下一个阶段的击碎实验。

整个实验过程均采用四极杆残余气体分析仪自带 RGA 软件中 P vs T Scan 模式(气体成分测量模式)进行气体分压测量, 击碎前需要打开 RGA 进行扫描测量本底, 击碎结束后气体进入质谱的瞬间, 气体分压迅速上升, 气体分压最高点与本底的差值则为击碎所释放的气体含量, 主要测量 N_2 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 ^4He 、 ^{40}Ar 、 H_2S 和 SO_2 等 8 种气体。

3 实验结果

本次实验主要针对石英-黑钨矿矿物对进行阶段气体成分测定实验, 击碎实验最初 3~5 个阶段(击碎次数未超百次)所测成分结果代表初始阶段释放

流体成分特征, 击碎次数达上千次的阶段所测成分结果代表后期阶段释放流体成分特征。实验所获得的结果以 $P-t$ 成分图表示, 表示每个时刻所获得的气体分压随时间的变化。

3.1 石英中流体包裹体分阶段气体成分分析结果

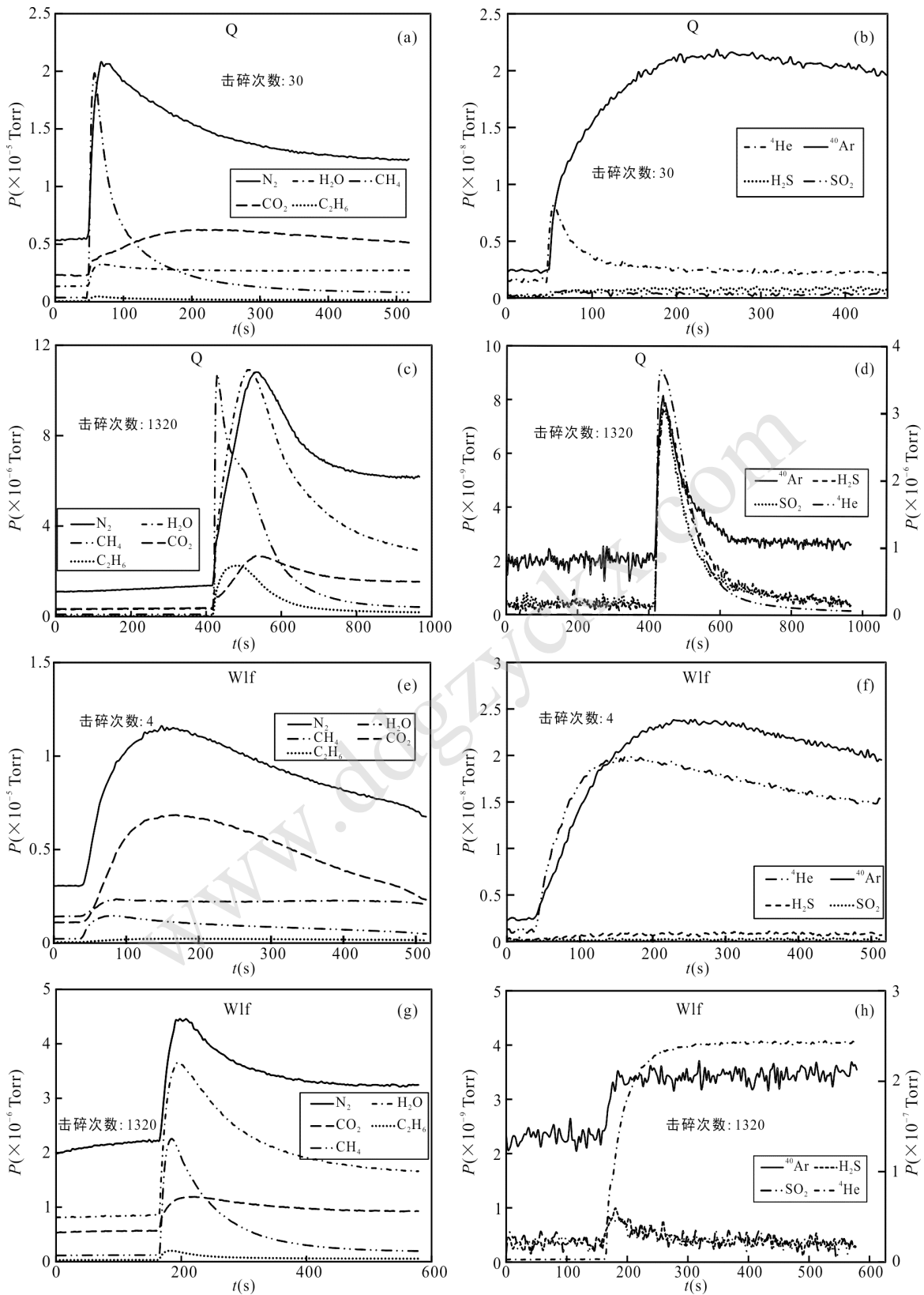
击碎石英分 21 个阶段进行, 总击碎次数达上万次。21 个阶段的 $P-t$ 成分图中 N_2 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 ^4He 和 ^{40}Ar 等 6 种气体在阀门 B 打开的瞬间均迅速上升, 后略有下降, 表明初始阶段和后期阶段提取的流体包裹体成分一致, 均以 N_2 、 CO_2 和 CH_4 为主, 含少量 C_2H_6 、 ^4He 和 ^{40}Ar , 甚至后期阶段含微量 H_2S 和 SO_2 。其中 N_2 、 CH_4 气体分压(10^{-5} Torr)比 CO_2 (10^{-6} Torr)高出一个数量级, ^4He 的气体分压(10^{-8} ~ 10^{-7} Torr)比 CH_4 和 CO_2 低 1~2 个数量级, ^{40}Ar 只达到 10^{-9} ~ 10^{-8} Torr(图 3)。

3.2 黑钨矿中流体包裹体分阶段气体成分分析结果

黑钨矿共进行 19 个击碎阶段, 所获结果与石英基本一致, 流体成分以 N_2 、 CO_2 和 CH_4 为主, 少量 C_2H_6 、 ^4He 和 ^{40}Ar , 不含 H_2S 和 SO_2 (图 3)。

4 讨论

原生包裹体与主矿物同时形成, 分布于主矿物晶格中; 次生包裹体是主矿物形成之后在重结晶过程中沿矿物裂隙进入的热液被捕获形成, 常沿愈合的裂隙分布。因此, 邱华宁等提出后期次生包裹体在击碎过程中更容易被提取, 位于矿物晶格中微小原生包裹体较难被提取(邱华宁等, 2004; 蒋映德等, 2006; Qiu and Jiang, 2007; Qiu and Wijbrans, 2008; Jiang et al., 2012; Bai et al., 2013)。其团队近十年流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年研究表明: 阶段击碎石英、锡石和黑钨矿获取的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 数据可分为明显不同的两组, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 数据及等时线图上显示初始阶段释放的次生流体包裹体气体成分含过剩 ^{40}Ar , $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄明显偏老; 后期阶段释放的气体源于原生流体包裹体, 且获得很好的等时线年龄, 与共生云母年龄一致, 且 Ar 同位素特征在 K-Cl- ^{40}Ar 相关图解上也明显分成两组(邱华宁等, 1994, 2004; 蒋映德等, 2006; Qiu and Jiang, 2007; Qiu and Wijbrans, 2008; Jiang et al., 2012; Bai et al., 2013)。综合表明, 阶段击碎可分阶段释放不同世代流体包裹体, 初始若干阶段释放后期次生流体包裹体, 后期阶段释放原生流体包裹体。因此, 本实验初始阶段的气体成分结果可代表次生流体包裹体气体成分, 后期阶段释放的气体成分为原生包裹体气体成分。



图中横坐标代表时间(以 s 为单位), 纵坐标代表气体成分在每个时刻的分压大小, (d), (h)左侧纵坐标代表 ^{40}Ar , H_2S , SO_2 , 右侧纵坐标代表 ^4He 的分压大小。图中气体快速上升的时刻即为样品在砸碎结束后打开阀门的瞬间, 打开阀门的瞬间图中气体均会快速上升至最高点, 而后因灯丝消耗气体和冷阱造成缓慢下降, 下降的缓慢程度代表不同气体消耗程度不一。

图 3 13XT14 样品石英和黑钨矿共生矿物对流体包裹体不同阶段 $P-t$ 图解
 Fig.3 $P-t$ diagrams of different steps for quartz and wolframite of 13XT14

4.1 包裹体中流体成分特征

石英和黑钨矿初始和后期阶段 $P-t$ 成分结果图都表现为 N_2 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 4He 和 ^{40}Ar 等气体分压在阀门 B 打开瞬间迅速上升至最高点后下降趋于平稳(图 3), 说明击碎过程中释放的流体包裹体气体成分存在这些成分, 石英样品后期阶段含微量 H_2S 和 SO_2 , 黑钨矿流体包裹体成分无 H_2S 和 SO_2 , 表明石英和黑钨矿流体包裹体成分并无明显差异, 流体成分均以 N_2 、 CO_2 和 CH_4 为主, C_2H_6 、 4He 和 ^{40}Ar 次之。

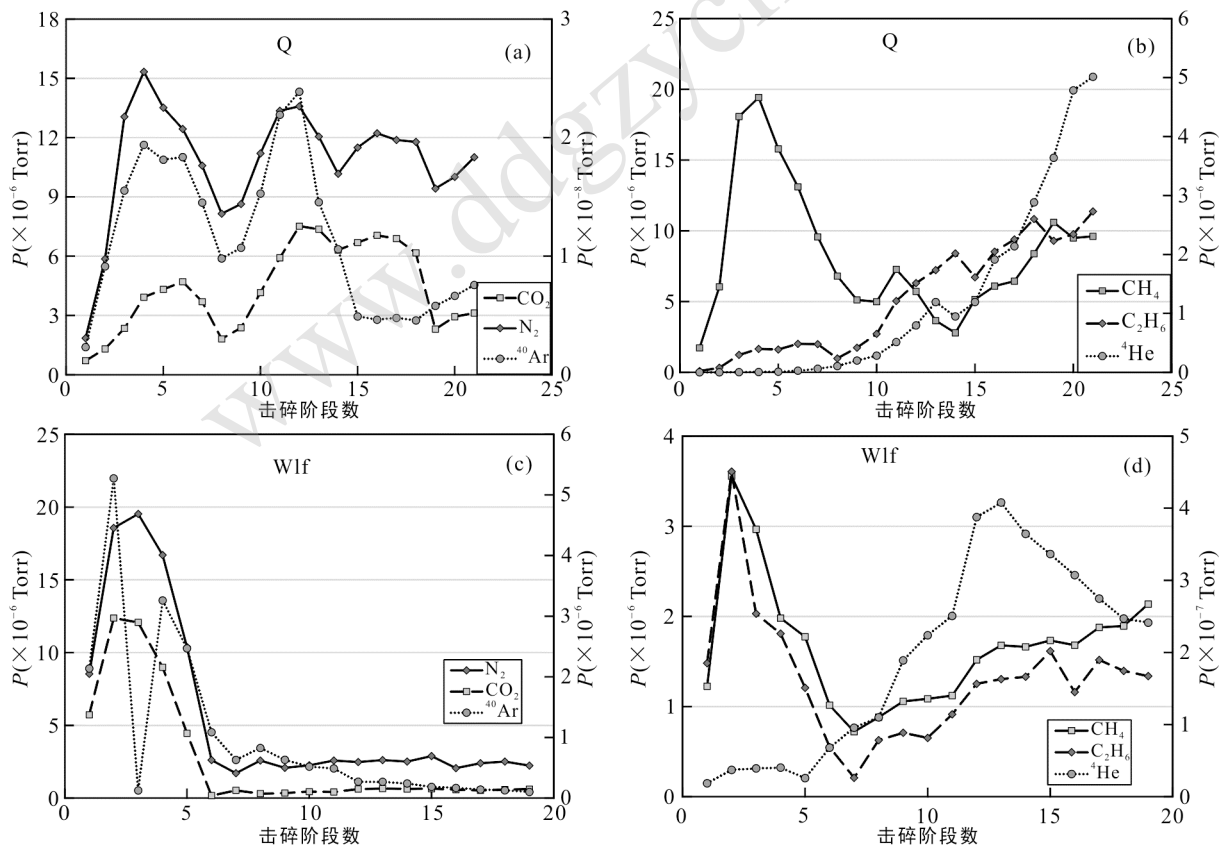
因 H_2S 和 SO_2 易被不锈钢吸附, 且发生化学反应(Sasada et al., 1992), 本文未对此进行详细讨论。

4.2 次生包裹体和原生包裹体成分差异

根据不同阶段 $P-t$ 成分结果图, 石英次生包裹体(前期阶段气体分压) ^{40}Ar 气体分压达 10^{-8} Torr, 4He 分压为 10^{-9} Torr, 原生包裹体(后期阶段气体分压) ^{40}Ar 分压为 10^{-9} Torr, 4He 分压高达 10^{-6} Torr; 黑钨矿样品中 ^{40}Ar 、 4He 气体分压变化与石英一致, 变化多达一个数量级, 表明石英和黑钨矿样品中次生

包裹体释放的气体成分富 ^{40}Ar 贫 4He , 原生包裹体富 4He 贫 ^{40}Ar , 黑钨矿样品两者的差异更明显; 但原生和次生包裹体中 N_2 、 CO_2 、 CH_4 和 C_2H_6 气体分压的高低很难判断(图 3)。

为更直观地讨论次生包裹体和原生包裹体气体成分差异, 将每个阶段气体分压与阶段数进行投图, 其中 N_2 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 4He 和 ^{40}Ar 等 6 种气体分压与阶段数的关系图如图 4 所示。黑钨矿样品中 N_2 、 CO_2 和 ^{40}Ar 气体分压随阶段数的增加而降低, 且以第 6 个阶段为分界, 基本可分成两组, 第 6 个阶段后 3 种气体分压基本稳定不变, 前 6 个阶段主要释放次生包裹体, 后期阶段释放原生包裹体, 因此可明显分成两组, 表明次生包裹体气体成分 N_2 、 CO_2 和 ^{40}Ar 气体分压高于原生包裹体; 但石英中 N_2 、 CO_2 和 ^{40}Ar 气体分压随阶段数增加的变化趋势不明显, 略显高低起伏变化不定, 可能由于石英中次生包裹体较多, 且可能存在更多期次流体包裹体; 石英样品的 4He 、 C_2H_6 和黑钨矿样品的 4He 分



(a)、(c)左侧纵坐标表示 N_2 、 CO_2 气体分压, 右侧纵坐标表示 ^{40}Ar 气体分压; 图(b)、(d)左侧纵坐标表示 CH_4 气体分压, 右侧纵坐标表示 4He 、 C_2H_6 气体分压。

图 4 13XT14 样品石英-黑钨矿样品 N_2 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 4He 、 ^{40}Ar 分压-击碎阶段图解

Fig.4 Plots of partial pressure and crushing step of N_2 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 4He and ^{40}Ar at different steps for quartz and wolframite from 13XT14

压变化趋势均随击碎阶段增加而上升; 但石英中 CH₄ 和黑钨矿中 C₂H₆、CH₄ 气体分压总体随击碎阶段次数增加呈上升的趋势, 但初始阶段逐渐增加, 随后下降紧接着逐渐增加, 可能是由于初始阶段随击碎阶段增加, 释放的次生包裹体越多, 因而气体成分的绝对含量(气体分压)增加, 后因次生包裹体释放殆尽, 原生包裹体释放增加, 气体分压开始上升。初步表明黑钨矿中次生包裹体富 N₂、CO₂ 和 ⁴⁰Ar, 石英和黑钨矿中原生包裹体富 CH₄、C₂H₆ 和 ⁴He。

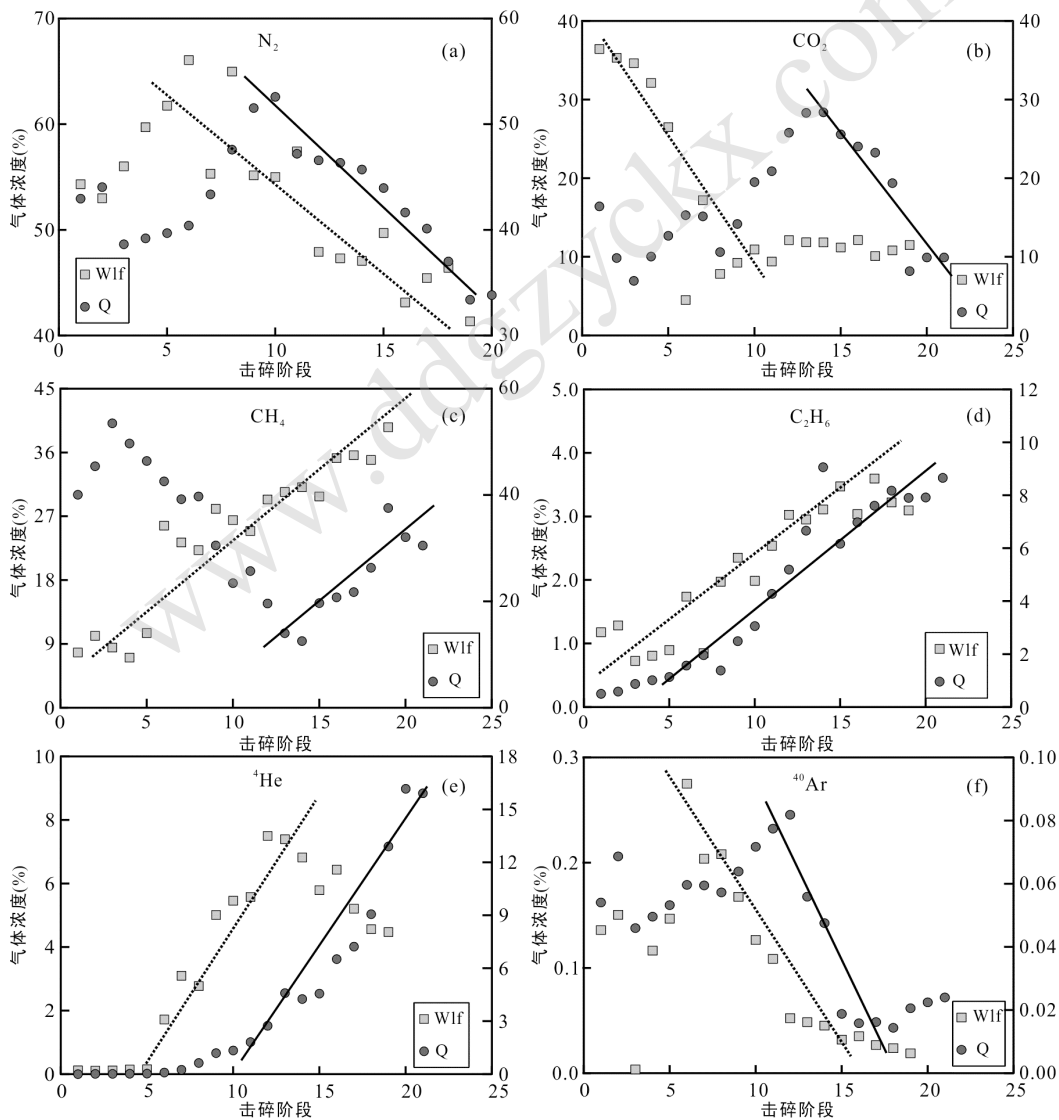
P-t 图解表示每个阶段释放气体分压大小, 表示气体的绝对含量, 因此受击碎所释放包裹体数量影响, 即提取包裹体数量越多, 气体分压越高, 为排除包裹体数量的影响, 尝试研究 N₂、CH₄、CO₂、

C₂H₆、⁴⁰Ar 和 ⁴He 等 6 种气体成分分压占总压的百分含量随击碎次数增加的变化趋势, 即气体浓度, 以更准确对比分析初始和后期阶段提取流体包裹体的成分差异。气体浓度计算公式为:

$$W_i = \frac{P_i}{\sum(P_{N_2} + \dots + P_{H_2S})} \times 100$$

其中 W_i 为某一气体浓度, P_i 为某一气体分压, $\sum P_{N_2} + \dots + P_{H_2S}$ 为 N₂、CH₄、CO₂、C₂H₆、⁴⁰Ar、⁴He、H₂S 和 SO₂ 等 8 种气体分压之和。

本文针对石英和黑钨矿的 N₂、CH₄、CO₂、C₂H₆、⁴⁰Ar 和 ⁴He 等 6 种气体的浓度随击碎阶段增加的变化特征进行对比研究。石英和黑钨矿样品的变化规律一致(图 5), 随击碎阶段增加, N₂、CO₂ 和 ⁴⁰Ar 气



左纵坐标代表黑钨矿样品中流体包裹体的气体百分含量; 右纵坐标代表石英样品中流体包裹体的气体百分含量。

图 5 13XT14 样品中石英-黑钨矿矿物对流体包裹体成分百分含量-击碎阶段关系图

Fig.5 Relationship between proportion and crushing step of fluid inclusion for quartz and wolframite of 13XT14

体浓度下降, CH_4 、 C_2H_6 和 ^4He 气体浓度增加, 且黑钨矿样品的规律更为明显, 是因为黑钨矿样品中次生包裹体的期次和数量均少于石英样品。表明次生包裹体流体成分富含 N_2 、 CO_2 和 ^{40}Ar , 原生包裹体流体成分富含 CH_4 、 C_2H_6 和 ^4He 。

综合表明: 石英-黑钨矿矿物对初始和后期阶段提取的流体气相成分存在差异, 即次生和原生流体包裹体成分存在差异, 次生流体包裹体富 N_2 、 CO_2 和 ^{40}Ar , 原生流体包裹体富 CH_4 、 ^4He 和 C_2H_6 。

5 结 论

(1) 将 RGA200 四极质谱与超高真空流体包裹体提取装置联用, 建立阶段提取并分析不同世代流体包裹体气体成分的实验平台。实验装置包括: RGA200 四极质谱、全金属超高真空流体包裹体提取装置、分子泵组、冷阱、金属阀门和不锈钢连接管道等。

(2) 以锡田钨锡多金属矿床石英脉型钨锡矿矿石中共生石英-黑钨矿矿物对为研究对象, 分阶段击碎以逐步提取不同世代流体包裹体, 采用 RGA200 四极质谱 P vs T Scan 模式测定每个阶段击碎前后的气体成分变化, 主要测量的气体成分: N_2 、 CH_4 、 CO_2 、 ^4He 、 ^{40}Ar 、 C_2H_6 、 H_2S 和 SO_2 等 8 种气体。实验结果表明: 石英和黑钨矿中流体包裹体成分一致, 均以 N_2 、 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 为主, 其次为 C_2H_6 、 ^4He 和 ^{40}Ar , 石英还含微量 H_2S 和 SO_2 。

(3) 对比分析初始和后期击碎阶段石英和黑钨矿样品中流体包裹体气体含量及气体浓度, 综合实验表明石英和黑钨矿气体成分含量变化特征一致, 且初始阶段和后期阶段气体含量及浓度均存在明显差异, 即次生和原生包裹体流体成分不同, 次生包裹体富 N_2 、 CO_2 和 ^{40}Ar , 原生包裹体富 CH_4 、 C_2H_6 和 ^4He 。初步实现利用四极质谱与超高真空流体包裹体击碎装置联用以分阶段提取不同世代流体包裹体并测定其气相成分。

致谢: 野外样品的采集工作得到湖南有色锡田矿业有限公司刘雪文工程师的大力支持; 在实验平台的建立过程中得到同位素地球化学国家重点实验室蒲志平、周继彬老师的大力帮助; 加拿大魁北克大学 Chicoutimi 分校卢焕章教授和中国科学院地质与地球物理研究所朱和平研究员提出了宝贵的修改意见。在此致以最诚挚的感谢。

参考文献(References):

- 蒋映德, 邱华宁, 肖慧娟. 2006. 闪锌矿流体包裹体 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法定年探讨——以广东凡口铅锌矿为例. 岩石学报, 22(10): 2425-2430.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社.
- 邱华宁, 戴撞漠, 蒲志平. 1994. 滇西上芒岗金矿床石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 成矿年龄测定. 科学通报, 39(3): 257-260.
- 邱华宁, Wijbrans J R, 施和生, 李发麟. 2004. 大别山碧溪岭榴辉岩 450 Ma 年龄信息: 石榴子石流体包裹体 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年初步结果. 地球化学, 33(4): 325-333.
- 孙晓明, Norman D I, 孙凯, 陈炳辉, 陈敬德. 1999. 粤中坑金银矿成矿流体 N_2 -Ar-He 示踪体系及来源. 中国科学, 29(3): 240-246.
- 孙晓明, Norman D I, 孙凯, 陈敬德, 陈炳辉. 2000. 一种新的成矿流体示踪法——流体包裹体 N_2 -Ar-He 示踪体系. 地质论评, 46(1): 99-104.
- 孙晓明, 王敏, 薛婷, 孙凯. 2004. 流体包裹体中微量气体组成及其成矿示踪体系研究新进展. 地学前缘, 11(2): 471-478.
- 朱和平, 王莉娟. 2001. 四极质谱测定流体包裹体中的气相成分. 中国科学(D辑), 31(7): 586-590.
- 朱和平, 王莉娟, 刘建明. 2003. 不同成矿阶段流体包裹体气相成分的四极质谱测定. 岩石学报, 19(2): 314-318.
- Bai X J, Wang M, Jiang Y D and Qiu H N. 2013. Direct dating of tin-tungsten mineralization of the Piaotang tungsten deposit, South China, by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114: 1-12.
- Barker C and Smith M P. 1986. Mass spectrometric determination of gases in individual fluid inclusions in natural minerals. *Analytical Chemistry*, 58: 1330-1333.
- Jiang Y D, Qiu H N and Xu Y G. 2012. Hydrothermal fluids, argon isotopes and mineralization ages of the Fankou Pb-Zn deposit in south China: Insights from sphalerite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 369-379.
- Lutz S J, Moore J N, Adams M C and Norman D I. 1999. Tarcng fluid sources in the COSO geothermal system using fluid-inclusion gas. *Geothermal Reservoir Engineering*, 162: 1-8.
- Lutz S J, Moore J N, Blamey N J F and Norman D I. 2002. Fluid-inclusion gas chemistry of the dixie valley(NV) geothermal system. *Geothermal Reservoir Engineering*, 171: 1-11.

- Moore J N, Norman D I and Kennedy B M. 2001. Fluid inclusion gas compositions from an active magmatic-hydrothermal system: A case study of the Geysers geothermal field, USA. *Chemical Geology*, 173: 3–30.
- Moore J N, Powell T S, Heizler M T and Norman D I. 2000. Mineralization and hydrothermal history of the Tiwi geothermal system, Philippines. *Economic Geology*, 95: 1001–1023.
- Moore J N, Powell T S, Norman D I and Johnson G W. 1997. Hydrothermal alteration and fluid inclusion systematics of the reservoir rocks in Matalibong-25, Tiwi, Philippines. *Geothermal Reservoir Engineering*, 155(27–29): 447–456.
- Norman D I and Moore J N. 1999. Methane and excess N₂ and Ar in geothermal fluid inclusions. *Geothermal Reservoir Engineering*, 162: 1–7.
- Norman D I, Moore J N, Yonaka B and Musgrave J. 1996. Gaseous species in fluid inclusion: A tracer of fluid and indicator of fluid processes. *Geothermal Reservoir Engineering*, 151: 233–240.
- Norman D I and Musgrave J A. 1994. N₂-Ar-He compositions in fluid inclusions: Indicators of fluid source. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(3): 1119–1131.
- Qiu H N and Jiang Y D. 2007. Sphalerite ⁴⁰Ar/³⁹Ar progressive crushing and stepwise heating techniques. *Earth and Planetary Science Letters*, 256: 224–232.
- Qiu H N and Wijbrans J R. 2008. The Paleozoic metamorphic history of the Central Orogenic Belt of China from ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of eclogite garnet fluid inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 268: 501–514.
- Sasada M, Sawaki T and Takeno N. 1992. Analysis of fluid inclusion gases from geothermal systems, using a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer. *European Journal of Mineralogy*, 4: 895–906.
- Sawaki T, Sasada M, Sasaki M and Goko K. 1997. Fluid inclusion study of the Kirishima geothermal system, Japan. *Geothermics*, 26(3): 305–327.
- Williams A E. 1996. Mass spectrometric analysis of volatiles in fluid inclusions: Aliquot calibration valve to simulate inclusion rupture. *Chemical Geology*, 131(1): 155–165.
- Zhu H and Wang L. 2002. Determining gaseous composition of fluid inclusions with quadrupole mass spectrometer. *Science China: Earth Sciences*, 45(2): 97–102.

Quadrupole Mass Spectrometer Method in Analysis of the Gas Compositions of Fluid Inclusions

LIU Man^{1,2}, QIU Huaning^{2*}, BAI Xiujuan³, XIAO Ming^{2,4} and HE Liyan^{2,4}

(1. Team 940 of Geology Bureau for Nonferrous Metals of Guangdong Province, Qingyuan 511520, Guangdong, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 3. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, Hubei, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Stepwise crush can be used to distinguish the secondary and primary fluid inclusions, and therefore can be used in ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of quartz, sphalerite, cassiterite, and wolframite. Secondary and primary fluid inclusions will mainly be released during the initial and the final crushing steps respectively, while a mixture of the two endmembers will be released in between the above mentioned steps. The quadrupole mass spectrometer has been applied to gas composition analysis of fluid inclusions since the early 1990s. However, the research has mainly focused on the compositions of bulk fluid inclusion by one-step crushing or heating. In this paper, we try to use the RGA200 quadrupole mass spectrometer connected to a crusher to extract fluid inclusions for gas composition analysis. The fluid inclusions were extracted by stepwise crushing of the paragenetic mineral pairs of quartz and wolframite. The results showed that fluid inclusions are similar in gas compositions, but they are different in gases proportion at different stages. In the initial crush steps, there are mainly secondary fluid inclusions with higher contents of N₂, CO₂ and ⁴⁰Ar, while primary fluid inclusions are dominated in the final crush steps with higher contents of CH₄, C₂H₆ and ⁴He.

Keywords: quadrupole mass spectrometer; stepwise extraction; primary fluid inclusions; secondary fluid inclusions; Xitian tin-tungsten polymetallic deposit