

· 方法与应用 ·

多种矿物流体包裹体中液相阴阳离子的同时测定

杨 丹, 徐文艺

(中国地质科学院 矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037)

摘 要: 地质流体研究是地球科学领域的研究热点, 矿物流体包裹体中成分是认识地质流体的关键。群体包裹体液相成分分析的传统方法大多采用单通道离子色谱分析阴离子, 原子吸收光谱或电感耦合等离子体原子发射光谱分析阳离子, 分析方法适用矿物种类少, 单矿物需要量大(3 g 以上)。本文使用双通道离子色谱仪, 经过大量条件实验, 优化了样品爆裂、提取等前处理分析条件, 确认了不同矿物可检测的离子, 并采用富集方法将样品需要量由常规的 3.00 g 减少到 300 mg, 实现了石英、方解石、萤石、闪锌矿、石榴子石、磁铁矿和黄铁矿等多种矿物流体包裹体液相成分中 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴阳离子的同时分析。所建立的离子色谱同时分析矿物流体包裹体液相微量成分分析方法简便、快速, 成本低, 用样量少, 扩大了矿物种类的分析范围, 为成矿流体研究提供了更加直接、有效的信息。

关键词: 流体包裹体; 离子色谱; 液相成分; 少量样品

中图分类号: O657.7; P599

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)03-0591-06

Ion chromatogram method for the determination of liquid composition of fluid inclusions in several common minerals by using a trace amount of sample

YANG Dan and XU Wen-yi

(MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The study of geological fluids is a focus of earth science. The compositions of fluid inclusions are the key to understanding the geological fluids. In traditional methods, the anions of liquid ingredients are detected by single-channel ion chromatography, and the cations of liquid ingredients are detected by AAS or ICP-AES. The traditional methods can only analyze a few mineral species and requires a larger amount of mineral (over 3 g). The dual-channel ion chromatography was used in this study. After a number of condition experiments, the authors optimized the pre-treatment analysis method (such as burst and extraction), and identified the detectable ions in different minerals. The weight of the sample was reduced from 3 g to 300 mg by using the concentration method. Quartz, calcite, fluorite, sphalerite, garnet, magnetite and pyrite were analyzed for their liquid phase compositions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- and SO_4^{2-}). The new ion chromatographic analysis method established by the authors is characterized by such advantages as simple operation, rapidness, low cost, and requirement of only a small weight of sample, thus expanding the scope of analysis of mineral species. In addition, this method can provide more direct and effective information for the study of

收稿日期: 2013-10-09; 修订日期: 2013-12-13

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K1017); 自然科学基金青年基金资助项目(41103005); 国家基础研究规划 973 项目(2011CB403106)

作者简介: 杨 丹(1976-), 女, 副研究员, 主要从事地球化学研究, E-mail: yangd.2013@163.com。

ore-forming fluids.

Key words: fluid inclusions; ion chromatograph; liquid phase component; a small amount of sample

地球各圈层内及各圈层间的能量与物质交换无不牵涉流体介质(Thompson, 1992; Bell and Rossman, 1992),因此,地质流体研究已成为地球科学领域的一个重要研究前沿和热点。矿物中的流体包裹体是地质作用过程中所能保留下来的唯一“化石”,是地质学家认识地质流体的直接窗口。通过测试分析流体包裹体的成分,可以获取地质流体作用过程中的多种示踪物质或指示组分的信息,进而得到一些重要物理化学参数,揭示地质流体的作用环境,帮助地质学家正确认识地质作用过程,从而更加科学合理地利利用自然资源(Hall and Friedman, 1963; Banks *et al.*, 2006; Leach and Macquar, 2006)。

目前,单个流体包裹体成分定量分析方法还不成熟,如 LA-ICP-MS(Rusk *et al.*, 2004),属于破坏性分析,主要用于包裹体微量元素分析,分析条件难以控制,分析结果易受包裹体的主矿物干扰,并且对包裹体大小要求苛刻(直径 50 μm 以上);再譬如 PIXE、SR-XRF、LRM 等原位非破坏性方法,由于不同样品甚至同一样品不同部位的包裹体其测试条件和环境都有较大的差异,因此,其方法仍停留在定性、半定量分析阶段,群体包裹体成分分析仍然是反映成矿流体性质的主要定量手段。

群体包裹体分析方法主要由包裹体气相和包裹体液相分析方法组成。矿物流体包裹体爆裂后的气相成分和水由气相色谱仪或四级杆质谱分析;液相成分中阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})由离子色谱仪分析,阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等)则由 AAS 或者 ICP-AES 来分析(陶恭益, 1996)。群体包裹体分析方法所需要的单矿物样品量大约 3~5 g,这给单矿物的挑选带来很大难度,操作方法也比较繁琐,所需设备多,成本较高,而且增加了样品污染的机会。

近年来出现了双通道离子色谱仪,一次进样可以同时测定阴阳离子,分析效率大大提高,其微量样品分析更接近于微区分析,能更好地反映成矿流体运移过程中成分的变化趋势。目前该技术已经用于不同水样的分析(高建国等, 2004; 史亚利等, 2005; 葛璐等, 2006; 张明等, 2012; 杨兰玲等, 2012),但未见应用于矿物流体包裹体液相成分的分析。另外,现有分析方法适用的矿物种类仅为石英、方解石和

萤石等,而闪锌矿、石榴子石、黄铁矿和磁铁矿等几种重要热液成因的矿物是成矿流体研究中的重要指示矿物,急需建立其矿物包裹体分析方法。鉴于此,本文利用双通道离子色谱仪建立了石榴子石等多种矿物包裹体微量液相成分中阴阳离子同时分析的方法,以为地质流体研究提供更为直接、有效的信息。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

HIC-10A Super 型离子色谱仪(日本岛津公司); LP-10ADSP 型输液泵、SIL-10ASP 型自动进样器、DGU-12A 型脱气装置、CDD-10ASP 型电导检测器。

色谱柱(日本岛津公司):阴离子柱 SHIM-PACK IC-SA3(250 mm \times 4.0 mm i. d.)和阳离子柱 SHIM-PAC IC-SC1(150 mm \times 4.6 mm i. d.)

标准溶液(国家标准物质研究中心): F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} (均为 100 $\mu\text{g/g}$)。阴离子混合标准溶液: F^- 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、 Cl^- 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、 Br^- 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、 NO_2^- 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、 NO_3^- 0.10 $\mu\text{g/mL}$ 、 SO_4^{2-} 1.00 $\mu\text{g/mL}$;阳离子标准溶液: Li^+ 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、 Na^+ 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、 K^+ 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、 Mg^{2+} 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 、 Ca^{2+} 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

实验室用水为 Simplicity 纯水系统产出的纯水(Milipore 公司),电阻率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$,溶解氧浓度小于 5×10^{-9} ,总有机碳浓度小于 10^{-9} 。

1.2 离子色谱工作条件

阴离子流动相:3.6 mmol/L Na_2CO_3 ,流速 0.8 mL/min。阳离子流动相:3.5 mmol/L H_2SO_4 ,流速 0.8 mL/min。柱温箱 45 $^\circ\text{C}$ 。进样量:1 000 μL 。

2 结果与讨论

2.1 矿物表面的净化

2.1.1 石英样品

在显微镜下,挑选出纯度大于 98% 的石英单矿物样品,粒度 60~80 目(178~250 μm),放入 100 mL 烧杯中,加 20 mL 王水,在电热板上 90 $^\circ\text{C}$ 保温 3 h。倾去残余酸并用纯水清洗,洗至洗涤液电导与纯水电导一致(此时可认为没有样品上的任何离子溶

表6 常见矿物不同样品量浓缩液离子色谱测试结果

Table 6 Ion chromatographic analyses of a variety of minerals with different weights

原编号	矿物名称	样品量/g	浓缩液 体积/mL	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	μg/g
LY26-2	石英	5.021 0	30	-	13.294	1.697	0.430	17.015	0.143	15.756	0.160	0.085	16.405	24.778	
		2.507 8	15	-	12.633	1.201	0.388	12.441	0.203	11.402	0.156	0.167	12.447	23.401	
		1.018 7	6	-	11.049	1.686	0.330	12.233	0.389	13.835	0.177	0.153	16.125	22.511	
DSG-10-3	方解石	0.519 8	3	-	14.357	1.888	0.243	15.285	0.450	14.759	0.119	0.181	18.930	21.787	
		0.256 7	3	-	10.230	1.171	0.190	11.095	0.309	15.466	0.104	0.109	10.498	18.796	
		0.112 0	3	-	10.554	1.969	0.188	10.214	0.491	14.893	0.186	0.111	15.571	23.670	
B1	萤石	5.017 1	30	-	14.034	1.730	0.610	*	0.712	14.327	0.147	0.326	4.353	*	
		2.508 3	15	-	11.733	1.712	0.431	*	0.843	13.360	0.121	0.339	4.126	*	
		1.037 5	6	-	16.437	1.955	0.977	*	0.740	16.516	0.098	0.307	4.889	*	
ZJD-19	閃鋅矿	0.510 2	3	-	10.698	1.993	0.764	*	0.664	10.847	0.141	0.335	4.425	*	
		0.269 4	3	-	8.775	1.118	0.626	*	0.746	12.472	0.101	0.357	4.535	*	
		0.124 2	3	-	4.372	-	-	*	0.108	2.604	-	0.107	-	1.507	*
ZJD-38	黄铁矿	5.002 0	30	2.063	2.795	6.279	0.078	*	*	2.051	0.218	0.013	0.318	*	
		2.506 1	15	1.861	2.783	5.782	0.162	*	*	2.484	0.234	0.021	0.425	*	
		1.042 1	6	2.087	2.372	6.045	0.299	*	*	2.722	0.209	0.075	0.662	*	
ZJD-19	石榴子石	0.505 0	3	1.705	2.529	5.121	0.362	*	*	2.719	0.142	0.083	0.438	*	
		0.253 1	3	1.520	2.282	6.514	0.316	*	*	1.967	0.107	0.061	0.321	*	
		0.104 4	3	0.603	0.339	-	-	*	*	0.408	-	-	-	0.039	*
ZJD-19	石榴子石	5.047 2	30	0.369	9.299	12.345	1.141	21.914	0.250	11.575	-	0.324	0.654	*	
		2.510 0	15	0.291	9.245	10.273	0.801	22.193	0.227	12.026	-	0.378	0.699	*	
		1.065 8	6	0.392	9.683	17.812	0.929	21.049	0.270	13.192	-	0.379	0.811	*	
ZJD-19	石榴子石	0.502 8	3	0.298	9.103	15.979	0.805	26.408	0.274	11.325	-	0.349	0.730	*	
		0.258 5	3	0.281	9.659	17.854	0.849	22.865	0.210	15.742	-	0.313	0.716	*	
		0.110 3	3	0.026	3.260	8.031	0.082	7.525	0.090	3.985	-	0.054	0.057	*	
ZJD-19	石榴子石	5.035 2	30	0.137	25.131	5.666	0.352	79.570	1.847	20.603	-	-	1.883	*	
		2.527 7	15	0.154	24.146	7.465	0.374	88.640	1.863	20.491	-	-	2.018	*	
		1.003 3	6	0.160	28.072	6.997	0.329	86.050	1.818	20.471	-	-	1.621	*	
ZJD-19	石榴子石	0.509 4	3	0.135	27.633	5.607	0.277	88.875	1.695	23.822	-	-	1.429	*	
		0.254 0	3	0.149	27.484	6.138	0.339	85.925	1.378	24.307	-	-	1.894	*	
		0.110 5	3	0.181	28.534	6.140	0.369	86.425	1.348	28.090	-	-	1.765	*	
ZJD-19	石榴子石	4.030 1	30	0.161	28.347	4.258	7.169	197.355	0.901	9.610	-	-	0.945	*	
		2.035 5	15	0.199	28.556	3.795	6.772	161.186	0.538	11.842	-	-	1.481	*	
		1.011 6	6	0.189	28.215	3.233	6.109	128.743	0.533	10.528	-	-	1.370	*	
ZJD-38	黄铁矿	0.524 2	3	0.197	27.484	3.090	6.305	169.185	0.512	12.453	-	-	1.048	*	
		0.261 3	3	0.192	27.038	3.095	6.537	178.944	0.540	11.033	-	-	1.622	*	
		0.122 6	3	-	8.165	1.701	0.496	33.483	0.108	4.478	-	-	0.091	*	
ZJD-38	黄铁矿	5.040 0	30	3.327	17.125	14.321	78.092	14.250	7.982	4.429	-	-	0.577	*	
		2.512 5	15	3.263	19.158	13.385	75.576	14.615	7.690	3.785	-	-	0.786	*	
		1.015 2	6	3.578	20.047	14.888	73.806	18.587	7.579	4.391	-	-	0.632	*	
ZJD-38	黄铁矿	0.502 8	3	3.202	21.217	17.082	75.346	14.875	7.581	3.716	-	-	0.579	*	
		0.252 1	3	3.737	23.534	11.646	77.152	12.503	6.344	3.795	-	-	0.532	*	
		0.130 6	3	0.161	6.263	0.306	23.521	4.173	2.412	1.155	-	-	-	*	

* * 为受影响的离子,不予给出含量。

下浓缩富集后所测得的 Na^+ 含量有明显的下降。为了保守起见,本文所考察的这几种单矿物测量样品量定为 300 mg 能够保证测量结果不会受样品量以及浓缩富集的影响。

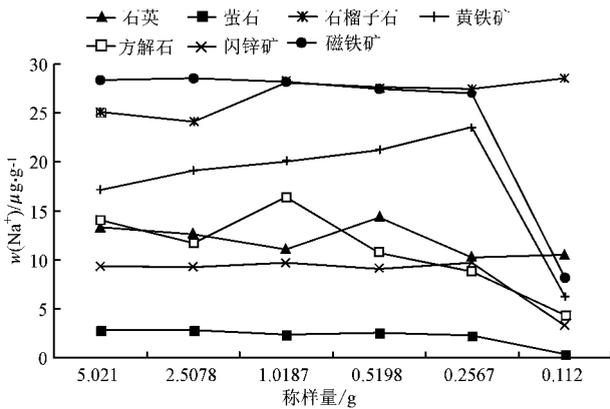


图 1 常见矿物不同样品量提取液浓缩后 Na^+ 含量测定结果

Fig. 1 The concentration of Na^+ in the concentrated extract from several kinds of minerals

3 结论

(1) 通过样品表面净化实验,确定了方解石样品中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} , 萤石样品中 Ca^{2+} 、 F^- 、 SO_4^{2-} , 闪锌矿、石榴子石、黄铁矿和磁铁矿中 SO_4^{2-} , 采用方法处理是不能准确测定的;

(2) 确定了爆裂温度为 500°C , 爆裂时间为 30 min 提取优化次数为 5 次(每次 6 mL)。

(3) 建立的色谱分析方法可以同时分析 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴阳离子。

(4) 拓展了方法的使用范围,可以适用石英、方解石、萤石、闪锌矿、石榴子石、磁铁矿和黄铁矿等矿物分析。

(5) 通过提取液的浓缩与富集将样品需要量由常规的 3.00 g 降低到 300 mg。

经过大量实验条件的优化,本文建立了离子色谱同时测定石榴石等矿物流体包裹体中微量液相成分方法,并已应用于实际样品分析,为研究不同阶段、不同世代的流体特征、流体包裹体成分定量提供了技术支撑。

References

Banks D A, Boyce A J and Samson I M. 2006. Constraints on the Origins of Fluids Forming Irish Zn-Pb-Ba Deposits: Evidence from the

Composition of Fluid Inclusions[J]. *Economic Geology*, 97(3): 471~480.

Bell D R and Rossman G R. 1992. Water in earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals[J]. *Science*, 255: 1391~1397.

Gao Jianguo, Wang Yingjie, Chen Shishan, et al. 2004. Determination and Identification of Anions and Cations in Cosmetics[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, (1): 68~71(in Chinese).

Ge Lu, Yang Tao, Yang Jinghong, et al. 2006. Ion chromatogram method for analyzing anions and cations in pore water from marine sediments[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, (4): 125~130(in Chinese).

Hall W E and Friedman I. 1963. Composition of fluid inclusions, Cave-in-Rock fluorite district, Illinois, and Upper Mississippi Valley zinc-lead district[J]. *Economic Geology*, 58(6): 886~911.

Leach D and Macquar J C. 2006. Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valleytype deposit at Tre' ves, Ce' vennes region of southern France[J]. *Geofluids*, 6: 24~44.

Rusk B G, Reed M H, Dilles J H, et al. 2004. Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte[J]. *Chemical Geology*, 210(1~4): 173~199.

Shi Yali, Liu Jingsheng, Cai Yaqi, et al. 2005. Determination of trace anions and cations in the citric acid by ion chromatography[J]. *Chinese Journal of Analysis laboratory*, 24(4): 60~63(in Chinese).

Tao Gongyi. 1996. Determination of Liquid Compositions in Quartz Inclusion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 15(2): 143~146(in Chinese).

Thompson A B. 1992. Water in the earth's upper mantle[J]. *Nature*, 358: 295~302.

Yang Lanling, Tian Haifeng, Zhang Haomin, et al. 2012. Determination of anions and cations in mineral water by dual channel ion chromatography[J]. *Environmental Protection Science*, 38(6): 44~47(in Chinese).

Zhang Ming, Yang Lanling, Jiang Minghong, et al. 2012. Simultaneous determination of anions and cations in bottled water by dual channel ion chromatography[J]. *Beverage Industry*, 15(3): 39~42(in Chinese).

附中文参考文献

高建国,王英杰,陈世山,等. 2004. 化妆品中阴阳离子的快速测定及其用于化妆品鉴别的研究[J]. *色谱*, 22(1): 68~71.

葛璐,杨涛,杨红等. 2006. 海洋孔隙水中阴阳离子含量的离子色谱法分析方法[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 26(4): 125~130.

史亚利,刘京生,蔡亚岐,等. 2005. 柠檬酸试剂中痕量无机阴阳离子的离子色谱法测定[J]. *分析实验室*, 24(4): 60~63.

陶恭益. 1996. 石英包裹体中液相成分的测定[J]. *岩矿测试*, 15(2): 143~146.

杨兰玲,田海峰,张浩民,等. 2012. 离子色谱双通道同时分析矿泉水中的阴阳离子[J]. *环境保护科学*, 38(6): 44~47.

张明,杨兰玲,姜明洪,等. 2012. 离子色谱双通道自动进样同时分析瓶装水中阴阳离子[J]. *饮料工业*, 15(3): 39~42.