

文章编号: 0254-5357(2007)06-0451-04

二维气相色谱法测定流体包裹体中气相成分

杨丹, 徐文艺, 崔艳合, 陈伟十, 连玉

(中国地质科学院矿产资源研究所成矿作用与资源评价重点开放实验室, 北京 100037)

摘要:建立了双柱、双检测器串联的二维气相色谱测定流体包裹体中气相成分 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 、 C_2H_2 、 C_2H_6 、 C_3H_8 的方法。方法经济、易行,灵敏度和精密度高,检出限在 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ (x , 摩尔分数) 精密度(RSD)小于 7%。所获得真实水量与同一缩分样的液相成分离子色谱测定结果相结合,可以得到包裹体溶液中的离子浓度。目前已应用于流体包裹体样品分析,分析结果符合地质研究的要求。

关键词: 二维气相色谱; 气相成分; 流体包裹体

中图分类号: O657.71; O659 文献标识码: A

Determination of Gaseous Components in Fluid Inclusion Samples by Two-dimensional Gas Chromatography

YANG Dan, XU Wen-yi, CUI Yan-he, CHEN Wei-shi, LIAN Yu

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

Abstract: A method for determination of gaseous components in fluid inclusions by two-dimensional gas chromatography was established. The gas chromatograph used in this work consists of double-column (stainless steel with two six-port valves) and double-detector (TCD and FID) connected in series. The gaseous components (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 , H_2O , C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_8) were extracted from fluid inclusions with thermal decrepitation method and then determined by two-dimensional gas chromatography. The detection limits of the method for the gaseous components are $10^{-4} \sim 10^{-6}$ (x , mol/mol) with precision of less than 7% RSD ($n = 6$). The method has been successfully applied to the determination of gaseous components in fluid inclusion samples with the advantages of high sensitivity and accuracy.

Key words: two-dimensional gas chromatography; gaseous component; fluid inclusion

流体包裹体是成岩成矿流体在矿物结晶生长过程中被包裹在矿物晶格缺陷或穴窝中、至今尚在主矿物中封存并与主矿物有着相界限的那一部分物质^[1]。通过分析研究矿物中的流体包裹体成分,可以深入了解古流体的性质和矿物结晶环境,追溯成岩成矿流体来源和运移路径,获取岩浆系统演化过程信息和岩石圈-地幔相互作用信息,探讨

矿床成因与成矿环境,并指导矿床勘查。

测定群体流体包裹体气相成分,最新技术采用四极杆质谱法^[2-5],但仪器价格昂贵,且仅能得到相对摩尔浓度,一般多采用气相色谱法^[6],但所用方法均为多次进样、多次检测,也就是说要通过至少两个群体才能分别得到流体包裹体有机、无机组分的含量,这并不能真正得到同一群体流体包裹体的气相成分

收稿日期: 2007-04-09; 修订日期: 2007-06-20

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(40303008); 国家科技支撑计划课题资助(2006BAB01B06);

国家重点基础研究发展规划(973)项目资助(2002CB412605)

作者简介: 杨丹(1976-),女,辽宁抚顺市人,助理研究员,从事实验地球化学研究。E-mail: yangd_2004@yahoo.com.cn。

含量,不可避免地会给数据的解释带来不确定性。

利用二维气相色谱法测定流体包裹体气相成分的方法国内未见报道。本文对气相色谱仪进行改装,从少量流体包裹体样品(0.1 g)中提取微量气体进行分析,经一次进样、一次爆裂即可测定 H₂、O₂、N₂、CO、CH₄、CO₂、H₂O、C₂H₂、C₂H₆、C₃H₈ 的含量。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

GC-2010 型气相色谱仪(日本岛津公司); PIU-F 型热爆裂炉(澳大利亚 SGE 公司)。

色谱柱(日本岛津公司北京分析中心提供): 13X 分子筛分离柱:粒径 178~250 μm(60~80 目) 2 mm×3 m; Porapak Q 分离柱:粒径 178~250 μm(60~80 目) 2 mm×2 m。

标准气体(国家标准物质研究中心,体积分数 φ, μL/L): CH₄ 1.05×10⁴; C₂H₂ 50.2; C₂H₆ 77.7; C₃H₈ 78.3; CO₂ 2.08×10⁴; O₂ 2.14×10³; N₂ 1.05×10⁴; CO 2.04×10⁴。

实验用水为 Mili-Q 水(电阻率 18 MΩ·cm)。

1.2 色谱工作条件

色谱柱柱温 50℃, 气化室温度 150℃, 热导检测器(TCD)温度 150℃, 氢火焰离子化检测器(FID)温度 150℃, TCD 桥电流 50 mA, 不分流进样。

1.3 样品前处理

在显微镜下,挑选出 0.5 g 纯度大于 98% 的石英单矿物样品(粒度 178~250 μm),放入 100 mL 烧杯中,加 20 mL 王水,在电热板上 80~90℃ 保温 3 h。倾去残余酸并用水清洗,洗至洗涤液电导与 Mili-Q 水电导一致,水浸泡过夜(除去吸附在样品表面及样品晶格内的残余酸)。倾去浸泡液,加入水,用超声波清洗器超声清洗样品数分钟,立即抽滤,并用水洗涤数次,样品置于瓷皿中,于 80℃ 烘干,放入干燥器中保存备用。

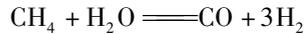
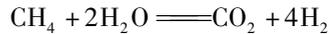
1.4 吹扫

处理后的样品仍然吸附少量的水和空气,影响 H₂、O₂、N₂、CO、CO₂、H₂O 的测定。在 100℃ 时,阀 1 打开(图 1 中阀 1 虚线位置),阀 2 关闭(图 1 中阀 2 实线位置),吹扫 15 min。在色谱工作站 TCD 通道观测到空气和 H₂O 出峰完毕,可认为所吸附的水和空气已赶尽。

1.5 爆裂

根据文献[7],当爆裂温度高于 500℃ 时,流体

包裹体中可能会发生如下反应:



流体包裹体中如果有机成分含量高时,情况将更加复杂。因此,在既确保各组分能完全释放又防止副反应发生的前提下,本文选定在 500℃, 阀 1 关闭, 阀 2 打开, 爆裂 15 min。

2 结果与讨论

2.1 GC-2010 型气相色谱仪的改装

较早的气相色谱法测定流体包裹体中气相成分是使用两台气相色谱仪。一台用分子筛分离柱接 TCD 检测器(柱前接干燥管),可测定 H₂、O₂、N₂、CO、CH₄; 另一台用 Porapak-Q 分离柱(或 GDX 分离柱)接 FID 检测器,可测定 CO₂、H₂O。此流程价格昂贵,有机成分仅能得到 CH₄ 的含量且灵敏度低,最重要的是不可避免地要通过两个群体才能分别得到流体包裹体有机、无机组分的含量,这并不能真正得到同一群体流体包裹体的气相成分含量。本实验将 TCD 检测器和 FID 检测器串联,并使用两个六通阀将 Porapak-Q 分离柱和 13X 分子筛分离柱串联,通过阀的切换来实现同一群体流体包裹体的气相成分含量的同时测定(图 1)。

系统中将热爆裂炉连接在阀 1 上,阀 1 关闭时(图 1 实线所示),升温爆裂,阀 1 打开时(图 1 虚线所示)吹扫或进样。爆裂出来的气体先经过 TCD 检测 H₂、CO₂、H₂O、O₂、N₂、CO,再经 FID 检测 CH₄、C₂H₂、C₂H₆、C₃H₈(TCD 为非破坏性检测器,已分离的 C-H 化合物经过 TCD 不发生变化)。

2.2 成分分析流程

爆裂完毕后,色谱分析流程开始。

0.10 min 阀 1、阀 2 均打开,柱 1、柱 2 将组分 H₂、O₂、N₂、CO 依次分离出来。

1.50 min 阀 2 关闭,将组分 O₂、N₂、CO 封闭在柱 2 中。目的是由于样品经过柱 1(Porapak-Q 分离柱),O₂、N₂、CO 不能分离,仅能出现一个空气峰,柱 2(13X 分子筛分离柱)能分离 O₂、N₂、CO,但后面即将到来的 H₂O 会使柱 2 失效,CO₂ 在柱 2 中也会发生不可逆吸附。经实验选定 1.50 min 关闭阀 2,此时 H₂、CH₄、CO₂ 还未进入柱 2。

其余组分 H₂、CH₄、CO₂、H₂O、C₂H₂、C₂H₆、C₃H₈ 依次出峰, TCD 检测器检测 H₂、CO₂、H₂O, FID 检测器检测 CH₄、C₂H₂、C₂H₆、C₃H₈。

20.0 min 阀 2 打开, TCD 检测器检测 O₂、N₂、CO。

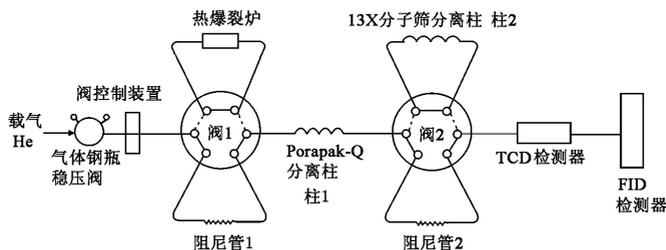


图 1 GC-2010 型气相色谱仪改装示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the modified GC-2010 gas chromatograph

图中虚线位置为阀打开 实线位置为阀关闭。

2.3 标准气体分析

混合标准气体的色谱分离图见图 2。

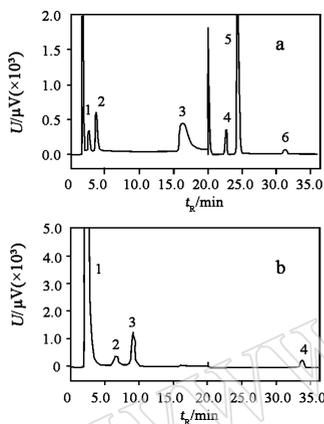


图 2 标准气色谱图

Fig. 2 Chromatograms of standard gas

a 为 TCD 检测器：1—H₂；2—CO₂；3—H₂O；4—O₂；5—N₂；6—CO。

b 为 FID 检测器：1—CH₄；2—C₂H₂；3—C₂H₆；4—C₃H₈。

2.3.1 线性范围^[8]

分别选定实际流体包裹体中 CH₄、C₂H₆、C₃H₈、C₂H₂ 含量变化范围的标准气体考察方法的线性，由表 1 结果可见，在优化的实验条件下，在选定范围（按照实际包裹体样品各成分含量范围选定）内各组分含量与峰面积具有良好的线性关系，因此可以用外标法来定量计算样品中所含组分的浓度。

2.3.2 检出限及精密度^[8]

在优化的实验条件下，各组分按选定浓度组成的混合标准气 500 μL 进行 6 次平行测定，计算其色谱峰面积的相对标准偏差（RSD），以 3 倍信噪比定义为方法的检出限（L_D）。从表 2 结果可见，该法具有较好的精密度和较低的检出限，能较好地满足流体包裹体中成分的测定要求。

表 1 线性回归方程

Table 1 Linear regression equations

组分	线性范围 φ _B /(μL·L ⁻¹)	线性回归方程	相关系数
CH ₄	9.8 ~ 980	y = 1312x - 2283	0.9999
C ₂ H ₆	0.16 ~ 981	y = 2718x - 16094	0.9999
C ₃ H ₈	0.14 ~ 981	y = 4249x - 25956	0.9999
C ₂ H ₂	0.21 ~ 100	y = 2325x - 2487	0.9997

表 2 方法的精密度和检出限

Table 2 Precision and detection limits of the method

组分	浓度 φ/(μL/L)	RSD/%	L _D / (μL/L)	组分	浓度 φ/%	RSD/%	L _D / (μL/L)
C ₂ H ₆	72.0	2.12	2.67 × 10 ⁻⁶	CH ₄	0.986	0.72	2.44 × 10 ⁻⁶
C ₃ H ₈	75.8	1.42	2.84 × 10 ⁻⁶	H ₂	0.487	6.90	1.46 × 10 ⁻⁴
C ₂ H ₂	49.1	2.73	3.72 × 10 ⁻⁶	CO ₂	1.96	4.81	7.84 × 10 ⁻⁴

3 实际样品测定^[9]

图 3 显示实际石英样品（DX-15）的色谱图。

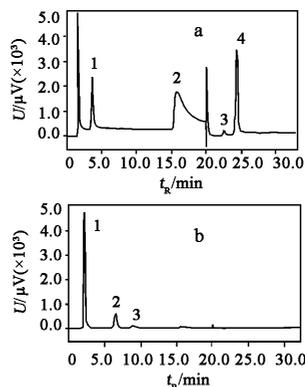


图 3 实际石英样品 XD-15 色谱图

Fig. 3 Chromatograms of gaseous compositions in practical quartz sample XD-15

a 为 TCD 检测器：1—CO₂；2—H₂O；3—O₂；4—N₂；

b 为 FID 检测器：1—CH₄；2—C₂H₂；3—C₂H₆。

表 3 列出了西藏冈底斯中段雄村铜金矿床石英英包裹体样品测定结果^[9]。其中 XZ3-16 为金(银)多金属矿化阶段石英脉,其他均为铜矿化阶段石英脉。分析结果显示,金(银)多金属矿化阶段石英脉和铜矿化阶段石英脉中流体包裹体气相组成成分基本一致,但前者 CH₄和 C₂H₆含量显著高于后者,CO₂远低于后者,显示出金(银)多金属矿化阶段成矿流体较铜矿化阶段处于更为还原的环境。

表 4 列出了与表 3 同一缩分样的液相成分离子色谱测定结果。通过气相色谱分析获得的单位质量样品中所爆裂包裹体的水量,可以换算出包裹体溶液中的离子浓度。计算结果显示,雄村矿区包裹体溶液总离子浓度为 7.5%~46.2%,单个包裹体显微测温获得的盐度[$w(\text{NaCl})_{\text{eq}}$]为 1.23%~36.61%。计算所得结果略高,可能是由于非均匀捕获造成,单个包裹体显微测温结果中不含非均匀捕获晶体溶解对浓度的贡献,而离子色谱测定结果可能含有这部分。尽管如此,单个包裹体显微测温的结果很好地证明了该方法的可行性。总之,两者均一致地显示出雄村成矿流体盐度变化范围较大,流体系统较为复杂,存在高盐度流体端员。

4 结 语

本文建立了双柱、双检测器串联的二维气相色谱测定流体包裹体中气相成分的方法。使用本法可以定量分析流体包裹体中的气相成分 H₂、O₂、N₂、CO、CH₄、CO₂、H₂O、C₂H₂、C₂H₆、C₃H₈。方法经济、易行,灵敏度高、重现性好。与以往方法相比最突出的特点是,除了能得到各组分的相对摩尔浓度之外还可得到其绝对含量,其中真实水量可与流体包裹体液相成分相结合得到各个离子在流体包裹体中的真实浓度,这将为流体包裹体研究提供更为精确、直接的数据。目前已应用于流体包裹体样品分析,实践中也证明了该方法是测定流体包裹体中气相成分的一种有效方法。

致谢:感谢日本岛津公司北京分析中心张道平、王仕强高级工程师对本工作的指导和帮助,感谢国家地质实验测试中心孙青研究员对本文提出了宝贵的修改意见。

5 参 考 文 献

[1] 卢焕章,范宏瑞,倪培,等. 流体包裹体[M]. 北京:科学出版社,2004:19-20.
[2] 朱和平,王莉娟. 四极质谱测定流体包裹体中的气相成分[J]. 中国科学,2001,45(2):586-590.

表 3 雄村矿区脉石英中流体包裹体成分的气相色谱分析
Table 3 Analytical results of fluid inclusions in vein quartzes from the Xiongcu deposit by gas chromatography

成分	摩尔分数 $x_B/\%$			
	XD-15	XD-16	XZ3-1	XZ3-16
CH ₄ ($\times 10^{-6}$)	153.723	78.805	378.208	1654.226
C ₂ H ₂ ($\times 10^{-6}$)	30.991	21.522	52.349	37.420
C ₂ H ₆ ($\times 10^{-6}$)	3.333	微量	6.818	13.169
CO ₂ ($\times 10^{-2}$)	2.943	5.693	2.017	1.680
H ₂ O($\times 10^{-2}$)	91.802	60.688	94.953	95.771
O ₂ ($\times 10^{-2}$)	0.228	3.048	0.159	0.112
N ₂ ($\times 10^{-2}$)	5.008	30.561	2.827	2.266
CO($\times 10^{-2}$)	0	0	0	0

成分	质量分数 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			
	XD-15	XD-16	XZ3-1	XZ3-16
CH ₄	0.584	0.282	1.013	5.761
C ₂ H ₂	0.422	0.283	0.478	0.464
C ₂ H ₆	0.024	微量	0.036	0.098
CO ₂	90.942	160.315	129.077	47.705
H ₂ O	276.497	67.121	559.004	269.484
O ₂	1.346	17.164	29.294	0.606
N ₂	18.942	109.519	8.941	7.878
CO	0	0	0	0

表 4 雄村矿区脉石英中流体包裹体成分的离子色谱分析
Table 4 Analytical results of fluid inclusions in vein quartzes from the Xiongcu deposit by ion chromatography

样号	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$							H ₂ O $w_{\text{总离子}}$ (GC) /%		
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
XD-15	3.543	2.359	0	10.806	0.067	13.605	0.573	17.289	276.4	14.9
XD-16	2.879	1.487	0.262	9.976	0.047	11.732	0.262	30.903	67.12	46.2
XZ3-1	2.936	2.344	0	12.006	0.066	14.139	0.738	13.372	559.0	7.5
XZ3-16	3.232	1.676	0.712	26.103	0.093	8.533	1.037	6.059	269.5	15.0

[3] 朱和平,王莉娟,刘建明. 不同成矿阶段流体包裹体气相成分的四极质谱测定[J]. 岩石学报,2003,19(2):314-318.
[4] Joseph R G, Stephen E K. Factors Affecting Gas Analysis of Inclusion Fluid by Quadrupole Mass Spectrometry [J]. *Geochimica et Acta*,1995,59(19):3977-3986.
[5] Masakatsu S, Takayuki S, Naoto T. Analysis of Fluid Inclusion Gases from Geothermal Systems, Using a Rapid-scanning Quadrupole Mass Spectrometry [J]. *Eur J Mineral*,1992,4:895-906.
[6] 卢焕章,江邦杰,孙新一. 无机气相色谱仪在气液包裹体成分研究中的应用[J]. 地球化学,1980,9(1):106-110.
[7] 吉林化学工业公司研究院. 气相色谱实用手册[M]. 北京:化学工业出版社,1977:339.
[8] 饶竹,王亚平,李松,等. 海洋沉积物中吸附轻烃的气相色谱分析[J]. 岩矿测试,2004,23(4):256-259.
[9] 徐文艺,曲晓明,侯增谦,等. 西藏冈底斯中段雄村铜金矿床成矿流体特征与成因探讨[J]. 矿床地质,2005,25(3):243-251.