

文章编号: 0254-5357(2015)05-0550-08

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.05.009

# 扫描电镜能谱与冷冻传输装置联用测试矿物中流体包裹体固液相成分的方法研究

杨德平<sup>1</sup>, 舒磊<sup>1</sup>, 熊玉新<sup>1</sup>, 王旭<sup>2</sup>, 刘鹏瑞<sup>1</sup>, 刘智<sup>3</sup>

(1. 山东省地质科学研究院, 山东省金属矿产成矿地质过程与综合利用重点实验室, 国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013;

2. 联合利华公司开发部, 上海 200131; 3. 美国 Gatan 公司北京办事处, 北京 100020)

**摘要:** 研究流体包裹体中子矿物种类、化学成分及分布特征, 对于确定热液成分和成矿物理化学条件、流体的演化规律和成矿机制等有非常重要的意义。但目前常用的各种测试研究方法存在测试目的物寻找困难、不透明子矿物难鉴定等局限性。本文采用冷冻传输装置首先将流体包裹体冷冻固定并打开, 然后用扫描电镜、能谱仪测试矿物中流体包裹体中的子矿物和液相成分, 该方法可解决扫描电镜下流体包裹体研究目标物不易寻找, 打开流体包裹体后子矿物易散失和碎屑易混入的问题, 可有效测试小颗粒( $1\sim2\mu\text{m}$ )、不透明子矿物及不透明矿物中的流体包裹体固液相成分。用该方法实测山东邹平王家庄铜矿流体包裹体液相中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  组分的质量分数分别为 5.85%、3.60%、16.18%, 计算的盐度为 35.35%, 并确定了其中不透明矿物子矿物为黄铜矿, 证明了黄铜矿是从高盐度热液中晶出的结论。本方法为矿物中流体包裹体研究提供了一种新的测试手段。

**关键词:** 流体包裹体; 固液相成分; 冷冻传输装置; 扫描电镜; 能谱仪

**中图分类号:** P571; P575.2      **文献标识码:** A

流体包裹体是矿物形成过程中捕获的地球内部流体的天然样品, 是原始成岩、成矿过程的液相遗存物。流体包裹体研究已广泛应用于岩石学、矿床学、地球化学等众多领域, 其基本任务之一就是尽可能地提供准确详细的古流体的物理化学信息, 建立古流体作用过程的地球化学模型<sup>[1-2]</sup>, 而通过各种测试方法获得原始流体的成分信息又是建立各种地球化学模型的基础。封存在矿物或岩石中的成矿流体, 在降温减压过程中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等成分达到过饱和时, 便结晶出固相(子矿物), 测试矿物中流体包裹体中的固液相成分是矿床成因研究的重要内容。研究流体包裹体子矿物种类、化学成分及分布特征, 对于确定热液成分、盐度、氧化还原性质、流体演化规律和成岩成矿条件等具有重要的意义<sup>[3]</sup>。

目前流体包裹体物相成分测试方法主要有显微镜和冷热台、电子探针(EPMA)、离子探针(SIMS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、激光拉曼光谱

(LRM)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)及扫描电镜(SEM)-能谱(EDS)等, 各种测试方法都有其优势及局限性<sup>[3-10]</sup>。其中用显微镜和冷热台鉴定包裹体中子矿物时, 有时寄主矿物的光学特性对子矿物的鉴定会产生干扰, 小于  $1\mu\text{m}$  的子矿物也很难鉴定, 不能鉴定不透明子矿物。红外显微镜和冷热台联用可以用来测试不透明矿物中的流体包裹体, 但冷热台记录的是热电偶测得的外加热温度, 而不能记录红外光的内加热温度, 因而会导致过高估计流体包裹体的盐度或过低估计均一温度<sup>[5-6, 9, 11]</sup>。应用显微激光拉曼光谱可以快速、有效地对矿物中流体包裹体成分进行测定。但拉曼光谱只能求出各相态中不同分子的相对含量, 并且拉曼散射强度除了与成分含量相关外, 还受包裹体的大小、形状、埋深及其主矿物透明度的影响, 该方法仅能测定包裹体中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、HS、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等有拉曼效应的离子团含量, 而对于  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、

收稿日期: 2015-04-29; 修回日期: 2015-07-18; 接受日期: 2015-09-05

基金项目: 国土资源部金矿成矿地质过程与资源利用重点实验室开放课题(2013011)

作者简介: 杨德平, 研究员, 从事地质矿产及岩石矿物研究工作。E-mail: ydpingyks@sina.com。

$\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 等离子含量则无法测定<sup>[11-12]</sup>,也无法测定不透明子矿物及不透明矿物中流体包裹体的物相成分,而这些组分对于解译成岩成矿环境、流体演化过程具有十分重要的作用。拉曼光谱分析中某些寄主矿物、薄片粘结剂及有机包裹体的荧光干扰也是目前难以解决的问题<sup>[11-12]</sup>。应用扫描电镜能高倍放大并给出清晰、立体感强的图像,克服了光学显微镜的放大极限,同时结合能谱可以半定量地给出子矿物的成分信息,在流体包裹体研究中得到了很好的应用<sup>[1-4,13-16]</sup>。扫描电镜、电子探针、离子探针等测试流体包裹体中的子矿物必须使其暴露在外表,目前常用的方法一是在光学显微镜下选择含子矿物且靠近薄片表面的流体包裹体,用手工细磨,并在显微镜下观察,直到子矿物暴露,该方法适用于子矿物个体较大且不溶于水的流体包裹体;二是将岩石矿物样品随机破碎,挑选可能存在包裹体的碎块,并将其放置在干燥器内,以防止石盐和钾盐等子矿物的潮解及污染。在扫描电镜测试之前,将样品粘结在电镜样品座上,表面喷涂金或碳<sup>[4]</sup>。这2种方法必然会造成流体包裹体中气液相及子矿物的散失和碎屑的混入,寻找和确定测试目的物十分困难,还存在不能直接获得流体包裹体中的液相成分等问题。

为解决流体包裹体成分测试中存在的问题,本次研究尝试利用扫描电镜、能谱、冷冻传输装置联用的方法测试矿物中流体包裹体中子矿物及液相成分。研究目标是开发出一套扫描电镜下流体包裹体中子矿物及液相成分分析的新方法,包括装置选取、样品制备、测试条件、测试步骤及方法的局限性评价等,以解决扫描电镜下矿物中流体包裹体测试目标物不易寻找,以及打开流体包裹体后其中的子矿物易散失、碎屑易混入等问题,实现采用扫描电镜能谱直接测试小颗粒(小于1~2  $\mu\text{m}$ )、不透明子矿物及不透明矿物中的流体包裹体固液相成分,为流体包裹体研究提供一种新的测试手段。

## 1 实验装置

根据要达到的实验目的和设想,采用的仪器由场发射扫描电镜、X射线能谱仪、冷冻传输设备三部分组成。

### 1.1 场发射扫描电镜

因为要测试流体包裹体液相和细小子矿物成分,应采用具有低束流和高空间分辨率的扫描电镜。

实验采用的扫描电镜型号:Hitachi S-4800场发射扫描电镜(日本日立公司),其二次电子分辨率

为1.4 nm(1 kV,减速模式),1.0 nm(15 kV);电子枪为冷场发射电子源,加速电压0.5~30 kV,放大倍率为20~800000。

### 1.2 X射线能谱仪

流体包裹体中的子矿物一般体积都非常小,且位于特定的基体中,要分析其成分,同时避免受到基体成分的影响,需要降低加速电压减小束流来减小电子束与样品的作用体积。然而,作用体积减小就意味着X射线的产额将大大降低,以往唯一的途径是延长图谱的采集时间,但会造成图像漂移而影响分析结果。采用大面积能谱探头及电子陷阱,能实现低束流低电压下的高计数率,可以在保证计数率的同时减小电子束的作用体积,使测试数据真正代表细小子矿物的成分(最小粒度30 nm)。

实验采用的能谱型号:Oxford Horiba X-max 80 mm<sup>2</sup>(英国牛津公司),分析元素范围为<sup>4</sup>Be~<sup>94</sup>Pu。具有大面积有效活区SDD探头,电子陷阱,大采集角。具有小束斑、低束流、低能端高精确度、高解析率。可以采集到较常规能谱10倍的X射线计数,输入计数率>500000 cps,采集计数率>200000 cps,能谱分辨率为Mn K $\alpha$ <125 eV, C K $\alpha$ <48 eV。计数的增加可以有效降低统计误差,提高定量分析准确度和效率。

### 1.3 冷冻传输装置

冷冻传输设备(图1)常用于生物、食品、化装品等高含水样品的扫描电镜测试,如测试洗发精、冰淇淋,但目前未见其在岩石矿物测试中的应用。该设备配置了断裂样品的刀具装置和真空镀膜系统,能实现流体包裹体中子矿物及液相固定,测试平面在真空系统下暴露及镀膜并送入扫描电镜中进行能谱测试的一系列功能。

本次研究使用美国Gatan公司生产的Alto2500冷冻传输装置,该装置配备了可直接连在SEM上的高真空间前处理室(图1a),配有一个独立的涡轮分子泵抽真空,真空度可达 $1 \times 10^{-6}$  mbar。前处理室内装有灯管,与双筒显微观察镜配合可以在处理样品过程中观察样品。冷阱采用液氮冷冻,冷阱上部装有冷台和防污染板,温度可分别达到-180°C和-190°C。利用系统控制器可以使其升温,从而达到控制温度升华的目的。冷台和防污染板的温度由铂热电阻温度传感器测定。前处理室还配置了断裂刀具,用于切断样品露出测试表面。在安全性方面,系统配有电子机械互锁,保证操作者和显微镜的安全。主要组成部件包括:①高真空间前处理室(图1a):实

现在冷冻环境下样品的切割及磁控喷镀,可对冷冻包裹体表面喷镀 Pt、Au、C,为获取高分辨率 FESEM 图像提供保证。②快速冷冻工作台(图 1b):装有制备“液氮泥”的处理罐,可以快速冷冻样品。③真空传递装置:将经过快速冷冻工作台冷冻后的样品保持真空状态,并转移到前处理室和 SEM 样品室中。④SEM 冷台模块(图 1c):利用低温氮气冷却,内置可控温加热器,控制温度在  $-185^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$  之间变化。冷台可以旋转和倾斜,便于测试和观察。⑤系统控制器:对冷台的温度进行设定和控制。

## 2 样品采集和测量方法

### 2.1 实验样品及特征

用于本次研究的流体包裹体样品采自山东邹平

王家庄铜矿床-200 m 中段,为岩浆期后热液形成的硫化物石英脉、隐爆角砾岩型矿石,属矿床的主要矿石类型,矿石矿物主要为黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿、砷黝铜矿等,脉石矿物主要为石英和钾长石。研究发现王家庄铜矿与国内外典型斑岩铜矿的流体包裹体特征相似,属中高温-中高盐度和高金属含量的岩浆热液。早期钾硅化阶段流体包裹体中的子矿物以石盐为主,其次为钾盐、硬石膏、方解石,显微镜下观察判断可能存在的不透明子矿物黄铜矿、黄铁矿、赤铁矿等(图 2a),表明岩浆热液具有较高的氧逸度,而高氧逸度条件下硫主要以硫酸盐的形式溶解于岩浆中,从而导致通常优先向硫化物分配的 Cu、Au 等作为不相容元素向热液中富集,在一定的物理化学条件下沉淀成矿<sup>[17]</sup>。表明王家庄铜矿早期热

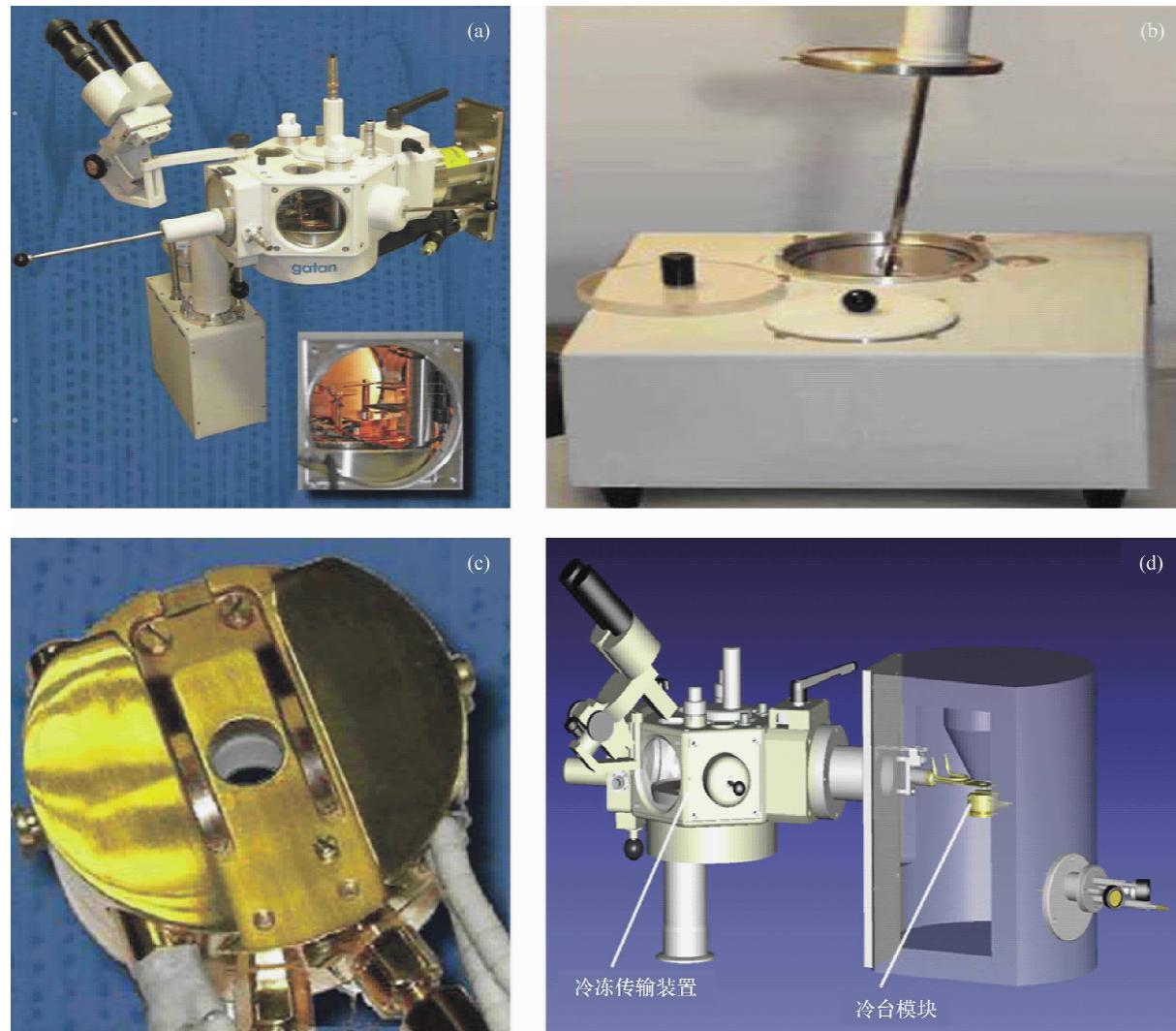


图 1 冷冻传输设备

Fig. 1 Frozen transmission device (Cryotransfer)

a—Alto 2500 冷冻前处理室;b—快速冷冻工作台;c—SEM 冷台模块;d—冷冻传输设备与 SEM 的联接。

液流体组分复杂,为高盐度水溶液( $\text{NaCl}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaCO}_3-\text{KCl}-\text{CaSO}_4$ ),盐度( $\text{NaCl}_{\text{eq}}$ )高达50%以上,且可能包含少量 $\text{CO}_2$ 和 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$ 等成矿元素,说明早期成矿流体可能主要来源于岩浆,但这需要用有效的测试手段加以证实。

## 2.2 仪器工作条件

室温:20~23℃。快速冷冻温度:液氮冷却最低至-185℃。冷台调节温度:-185℃~+50℃。

根据不同类型扫描电镜性能及测试目标物的特征进行调节,以达到预期测试效果为宜,一般设定:加速电压0.5~20 kV,束流 $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ A}$ ,放大倍数20~100000,空间分辨率6~0.8 nm;最好同时装配有二次电子探头和背散射探头,以便分辨包裹体中各物相形貌和成分上的差异。能谱最好采用能在低加速电压和低束流条件下能获得高计数率的型号,这样既能提高分析的分辨率、精确度和灵敏度,又能使样品少受损伤或污染。

## 2.3 测试步骤

首先对样品进行显微镜、冷热台、激光拉曼光谱等测试研究,确定需进行扫描电镜和能谱成分测定的样品。然后按下述步骤将样品经冷冻传输装置送入扫描电镜中进行测试。

(1)样品准备:从待测样品上敲下一小片,也可事先用切割机切下待测样品,规格大约 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。将样品夹持在样品托上,然后将样品及样品托安装在真空传递装置上。

(2)样品冷冻固定:在一纸杯中倒入半杯液氮;将液氮杯放入快速冷冻工作台中;将安装有样品、样品托的真空传递装置与快速冷冻工作台联接,抽真空,至液氮呈泥状,一般需大约5 min。

(3)在冷冻前处理室内暴露测试面并镀膜:将冷冻好并抽好真空的真空传递装置及样品与冷冻前处理室联接,对冷冻前处理室抽真空;在冷冻前处理室内用装置上的切割刀具将样品切断,根据需要镀金、铂或碳膜。

(4)送入扫描电镜样品仓室进行测试:打开冷冻前处理室的仓门,将镀好膜的样品送入SEM测试室中与样品台契合的冷台上,利用内置可控温加热器和精确的温度感应器控制温度在-185℃到+50℃之间变化;在扫描电镜下寻找到所测流体包裹体进行观察、照相和能谱测定。若要测试流体包裹体中被冷冻液相掩盖下的子矿物,可采取慢慢升高冷冻台的温度使流体升华,使子矿物充分暴露的办法来实现,这样处理不会对电镜腔室真空产生明显影响。

## 3 结果与讨论

### 3.1 冷冻后扫描电镜下流体包裹体特征

图2b、c为冷冻后石英中流体包裹体在扫描电镜下的形态和结构。可以看出,包裹体形态特征清晰,包裹体中的液相冰晶形态明显可辨,完全能够满足能谱仪测试液相成分的要求。当石盐、钾盐及不透明矿物等子矿物暴露于表面时,可以准确测出子矿物的化学成分,从而确定出矿物种类。冷冻后流体包裹体中的子晶及液相成分能谱分析结果见图2d、e和表1。分析结果表明,流体包裹体中存在黄铜矿子矿物(光学显微镜下为小于1 μm的不透明矿物),证明了黄铜矿是从成矿流体中晶出的,同时证实了液相成分体系为 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ 。如果照此方法进行大量细致的寻找,会测到更多的子矿物,从而为探讨成矿流体的性质及其演化过程提供有力证据。

### 3.2 避免组分散失和碎屑混入的样品制备过程

在常温下用磨片或破碎的办法,由于流体包裹体自身的压力和振动,气液相物质及其中的子矿物极易散失。磨片或破碎过程中产生的碎屑也易落入包裹体腔中,给目的矿物的寻找、确定带来困难。本方法是先将样品冷冻,其中的液相被冷冻成固体,子矿物也被冻住,从而避免了散失。样品被碎开后,由于包裹体腔体被冷冻固化的液相填满,碎屑不易混入,而且易与非流体包裹体的空腔区别。

### 3.3 单个流体包裹体液相全组分测试

流体包裹体重要参数之一的盐度是指流体包裹体中相当于 $\text{NaCl}$ 的单一溶质或多组分溶质的总浓度以 $\text{NaCl}$ 的质量分数来表示的浓度。对于盐水体系(以 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ 为主)单个流体包裹体的盐度,目前主要是采用冷冻法来测定,但实际地质流体成分复杂,用此方法估算的流体盐度的误差较大。前人还用过离子色谱法测试流体包裹体的液相成分,可测试液相中各种离子态溶质的含量,但需要用先加热样品至包裹体爆裂,冷却后收集液体测试,为混合液体测试,非单一包裹体的原位测试结果<sup>[18-19]</sup>。显微镜和冷热台测定的盐度是根据流体包裹体的冰点温度换算出来的相当于 $\text{NaCl}$ 的盐度,不能给出其中所含各种溶质的浓度。本次研究的方法可直接测试原位单个流体包裹体的液相成分,并可换算成盐度,如在确认含氧离子团的种类后,可将氧的质量分数换算成水的质量分数,定量换算总盐度和各种溶质(如 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ )的浓度,这比根据冷热台测试液相冰点温度换算盐度来的更直接,

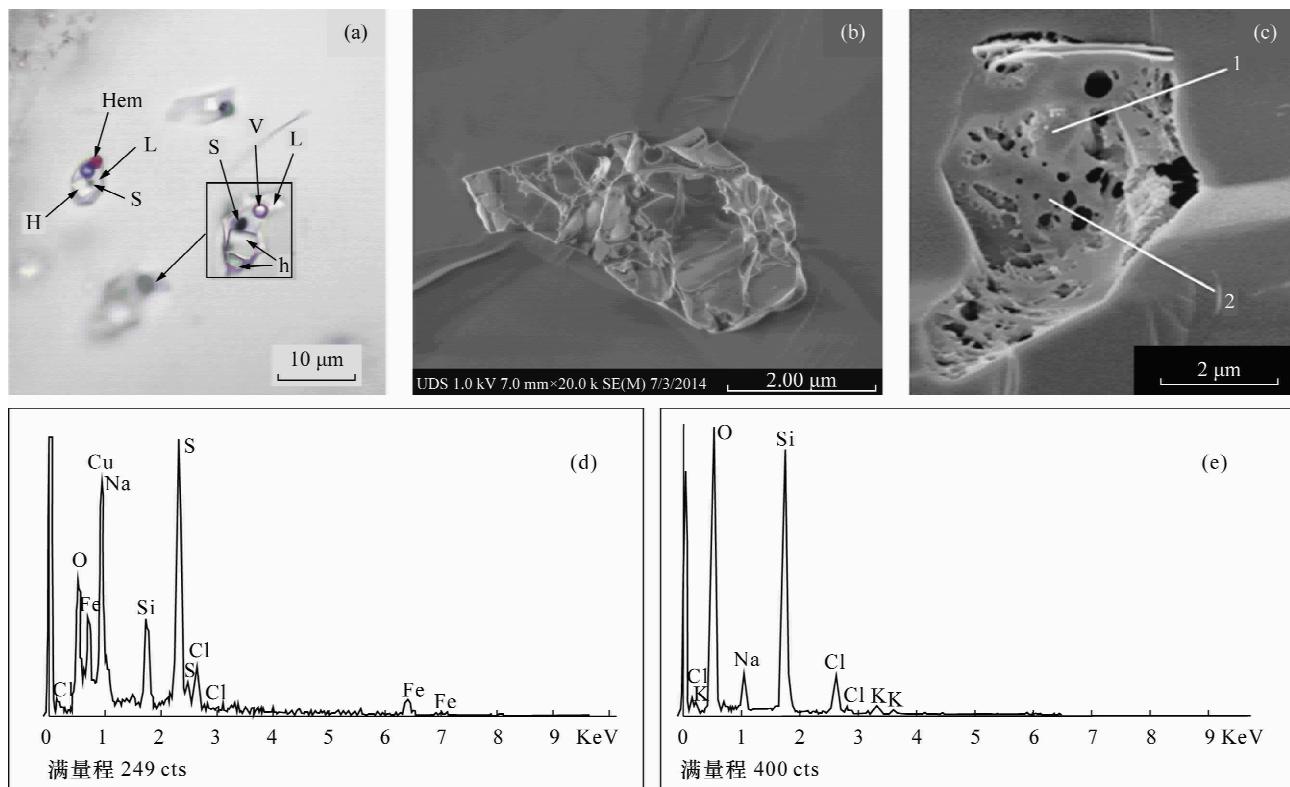


图2 邹平王家庄铜矿石英中含子晶的流体包裹体显微照相及扫描电镜中冷冻后的流体包裹体二次电子像、子矿物及冷冻液相的能谱图

Fig. 2 The micrograph of the fluid inclusions containing daughter minerals in quartz in Zouping Wangjiazhuang copper deposit, the secondary electron images of frozen fluid inclusions and the energy spectrum of the daughter mineral and frozen liquid phase in the fluid inclusions

a—光学显微镜下流体包裹体;L—液相,V—气相,S—硫化物,h—盐类子矿物,Hem—赤铁矿;b—扫描电镜下的流体包裹体中冻结了的液相(未升华);c—扫描电镜下(1)黄铜矿子矿物及(2)冷冻后的液相(部分升华)。d—图2c中的1号测点能谱图,子矿物成分为S、Fe、Cu,应为黄铜矿(表面有NaCl残留);e—图2c中的2号测点能谱图,为冷冻的液相,含KCl和NaCl。

对于成矿流体组分的确定更详细和准确,对于研究成矿流体确切的原始组分及演化规律、矿质迁移和沉淀的物理化学条件具有重要意义。

表1 冷冻后流体包裹体能谱定量分析结果

Table 1 Quantitative analysis results of energy Spectrum

测点	各成分含量(%)									
	O	Na	Si	S	Cl	Fe	Cu	Pt	K	总和
1	14.7	1.61	9.72	14.32	4.31	16.95	12.79	25.6	—	100
2	41.67	5.85	17.19	—	16.18	—	—	15.5	3.60	100

注:测试单位为联合利华公司开发部扫描电镜室;Pt为镀膜成分。

如根据第2测点的测试结果估算包裹体中液相的盐度:由于能谱仪不能测出H,且该包裹体中的O应全部存在于H<sub>2</sub>O中,将O的质量分数换算成H<sub>2</sub>O的质量分数,Si的质量分数应是受流体包裹体壁的影响,Pt是镀膜的影响。

水的质量分数:18/16×41.67% = 46.88%

$$\begin{aligned} \text{液相总的质量分数:} & H_2O + Na + K + Cl \\ & = 46.88\% + 5.85\% + 16.18\% + 3.60\% \\ & = 72.51\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{盐度} & = Na + K + Cl = (5.85\% + 16.18\% + \\ & 3.60\%) / 72.51 = 35.35\% \end{aligned}$$

有关流体包裹体中气相组分的测试,以往有四极杆质谱法(QMS),但需先将流体包裹体加热至爆裂,收集所放出气体,测定的是混合气相的成分,非单个包裹体的原位测试结果<sup>[18-19]</sup>。本次研究的装置能够把冷冻温度降低到-185℃。理论上如能将气相冻结,就可用能谱直接测试其成分,但受目前最低冷冻温度和能谱能测试元素的限制,可以预见测试气相成分难度较大。如下列气体常压下冰点温度分别为Ne: -249℃, N<sub>2</sub>: -210℃, Ar: -189℃, O<sub>2</sub>: -192.5℃, CO<sub>2</sub>: -78.5℃, CH<sub>4</sub>: -182.5℃, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: -169℃, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: -183℃, 后4种可能被目前的冷冻

装置冻结。今后如能将冷冻温度进一步降低,将有可能测试流体包裹体中气相组分,可做进一步的实验研究。

### 3.4 不透明子矿物和不透明矿物中流体包裹体成分测试

光学显微镜一般不能直接鉴定不透明子矿物和不透明矿物中流体包裹体,它一般只能与冷热台配合,测试透明矿物中流体包裹体的冰点温度和均一温度。本次实验证实了以往研究中的推断性结论,即:黄铜矿是从高盐度  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  水溶液热流体中晶出的,这是光学显微镜及激光拉曼光谱分析无法做到的。虽然本次研究没有实际测试不透明矿物中流体包裹体,但显而易见本方法不受矿物透明度的影响,可直接测试不透明子矿物成分和不透明矿物中的流体包裹体的固液相成分。成矿物质有许多是不透明矿物,其中的流体包裹体比石英、萤石等透明矿物中的流体包裹体更接近于成矿期,测得的成分信息更接近于矿质沉淀时的热液成分,对于研究成矿条件更有意义,但以往受测试方法所限,这方面的研究成果较少。本次研究的这套测试方法无疑为不透明矿物中流体包裹体物相成分研究提供了一个有效手段。

### 3.5 本方法测试过程中的物相稳定性及与相关方法的比较

由于在快速冷冻台中样品的冷冻速度很快,一般只有 5 min 的时间,原来的子矿物成分不会受到影响,也不会有新的子矿物晶出;原来的液相冷冻后成为水和  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  等盐类的水合物,但原溶质相对于水的比例不变,因此不会影响液相成分的测试。

与显微镜和冷热台测试比较,本方法的优点在于能够测试流体包裹体中小颗粒、不透明子矿物及不透明矿物中的流体包裹体液相成分,而且对以离子态形式存在的溶质也能测试。与常规扫描电镜和电子探针能谱法比较,优点在于流体包裹体中的子矿物和液相不散失,测试目的物更易寻找和确认。与激光拉曼光谱比较,优点在于能测试流体包裹体中的不透明子矿物和不透明矿物中的流体包裹体液相成分,能测试液相中呈各种以离子态形式存在的溶质浓度。与红外显微镜和冷热台联用法比较,优点在于测试各相组分更准确和直接。与离子色谱法和四极杆质谱法比较,优点在于是单一流体包裹体的原位测试,不是混合成分测试,研究对象更有针对性。

## 4 结论

实验证明冷冻传输装置、扫描电镜及 X 射线能谱仪联用能有效分析矿物中流体包裹体子矿物及液相成分,给出的固液相组分更详细和准确,如除能测定总盐度外,还能给出  $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Cl}$  等分量组分的含量。该方法有效解决了扫描电镜下矿物中流体包裹体测试中子矿物不易寻找,打开流体包裹体后子矿物易散失、碎屑易混入的问题,解决了用扫描电镜能谱直接测试小颗粒子矿物(小于  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ )、不透明子矿物的问题。显而易见,该方法也可用于不透明矿物中的流体包裹体固液相分析测试问题。具有较好的应用前景,同时拓展了扫描电镜和冷冻传输设备的应用领域。对于研究成矿流体的产生机制、原始组成、演化迁移及沉淀富集等重要的热液成矿问题,提高流体包裹体研究水平具重要意义。

与多数流体包裹体的分析测试方法一样,该方法除具有上述特有的优势外,也有其不足,如:包裹体中所测子矿物的空间位置可影响测试结果,由于测试目的物相对于能谱探头的几何位置任意,当所测目的物位于空洞较深部位,会影响 X 射线信号的接收,定量分析误差会增大,数据须进行归一化处理,有时可能会受到镀膜物质成分的干扰。可测元素受能谱仪性能的制约,目前新型能谱仪可分析元素一般为 ${}^4\text{Be} \sim {}^{94}\text{Pu}$ ,但轻元素的分析难度大,检出限较高、准确度较差。由于该方法是将流体包裹体冷冻固化并打开后进行测试,因此无法实现诸如在显微镜下观察升降温过程中相态的变化过程及冰点温度和均一温度,对包裹体中气相成分的测试也受到较大限制。

**致谢:** 本项工作得到 Gatan 公司杨炼工程师和付鲁堂工程师的大力帮助,审稿专家进行了详细的审阅并提出了宝贵意见,在此表示衷心的感谢!

## 5 参考文献

- [1] 卢焕章,范洪瑞,倪培等编著. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社,2004:1-2.
- [2] Lu H Z, Fan H R, Ni P, et al. Fluid Inclusions [M]. Beijing: Science Press, 2004:1-2.
- [3] 谢玉玲,徐九华,杨竹森,等. 铜官山铜矿床矽卡岩矿物中流体包裹体及子矿物的扫描电镜研究 [J]. 矿床地质, 2004, 23(3): 375-382.
- [4] Xie Y L, Xu J H, Yang Z S, et al. SEM/EDS Study of Daughter Minerals of Fluid Inclusions in Garnet and Diopside from Tongguanshan Copper Deposit [J]. Mineral

- Deposits,2004,23(3):375–382.
- [3] 刘玄,范宏瑞,胡芳芳,等.江西德兴斑岩铜钼矿床流体包裹体子矿物SEM-EDS研究及其对成矿流体质的制约[J].岩石学报,2011,27(5):1397–1409.  
Liu X, Fan H R, Hu F F, et al. SEM-EDS Investigation of Daughter Minerals of Fluid Inclusions at the Dexing Porphyry Cu-Mo Deposit, Jiangxi Province, China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(5): 1397–1409.
- [4] 范宏瑞,谢奕汉,王英兰.扫描电镜下流体包裹体中子矿物的鉴定[J].地质科技情报,1998,17(增刊):111–117.  
Fan H R, Xie Y H, Wang Y L. Determining Daughter Minerals in Fluid Inclusions under Scanning Electron Microscope [J]. Geological Science and Technology Information, 1998, 17(Supplement): 111–117.
- [5] Kouzmanov K, Pettke T, Heinrich C A. Direct Analysis of Ore-precipitating Fluids: Combined IR Microscopy and LA-ICP-MS Study of Fluid Inclusions in Opaque Ore Minerals [J]. Economic Geology, 2010, 105(2): 351–373.
- [6] Riehards J P, Kerrieh R. Observations of Zoning and Fluid Inclusions in Pyrite Using a Transmitted Infrared Light Microscopy ( $\lambda \leq 1.9 \mu\text{m}$ ) [J]. Economic Geology, 1993, 88: 716–723.
- [7] Ayora C, Fontanau R. X-ray Microanalysis of Frozen Fluid Inclusions[J]. Chemical Geology, 1990, 89: 135–148.
- [8] Schmidt C, Martin A Z. In-situ Raman Spectroscopy of Quartz: A Pressure Sensor for Hydrothermal Diamond-anvil Cell Experiments at Elevated Temperatures [J]. American Mineralogist, 2000, 85: 1725–1734.
- [9] Moritz R. Fluid Salinities Obtained by Infrared Microthermometry of Opaque Minerals: Implications for Ore Deposit Modeling—A Note of Caution [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 89: 284–287.
- [10] 孙青,曾贻善.单个流体包裹体成分无损分析进展[J].地球科学进展,2000,15(6):673–678.  
Sun Q, Zeng Y S. Development of In-situ Analysis of Individual Fluid Inclusions [J]. Advance Earth Sciences, 2000, 15(6): 673–678.
- [11] 张敏,张建锋,李林强,等.激光拉曼探针在流体包裹体研究中的应用[J].世界核地质科学,2007,24(4):238–244.  
Zhang M, Zhang J F, Li L Q, et al. The Application of Laser Raman Microprobe to the Study of Fluid Inclusion [J]. World Nuclear Geoscience, 2007, 24(4): 238–244.
- [12] 何谋春,张志坚.显微激光拉曼光谱在矿床学中的应用[J].岩矿测试,2001,20(1):43–47.  
He M C, Zhang Z J. The Application of Laser Raman Microspectroscopy to Study of Mineral Deposits [J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(1): 43–47.
- [13] 谢玉玲,侯增谦,徐九华,等.藏东玉龙斑岩铜矿床多期流体演化与成矿的流体包裹体证据[J].岩石学报,2005,21(5):1409–1415.  
Xie Y L, Hou Z Q, Xu J H, et al. Evolution of Multi-stage Ore-forming Fluid and Mineralization: Evidence from Fluid Inclusions in Yulong Porphyry Copper Deposit, East Tibet [J]. Acta Petrologica Sinica, 2005, 21(5): 1409–1415.
- [14] 杨志明,谢玉玲,李光明,等.西藏冈底斯斑岩铜矿带成矿流体的扫描电镜(能谱)约束——以驱龙和厅宫矿床为例[J].矿床地质,2006,25(2):147–154.  
Yang Z M, Xie Y L, Li G M, et al. SEM/EDS Constraints on Nature of Ore Forming Fluids in Gangdese Porphyry Copper Belt: Case Studies of Qulong and Tinggong Deposits [J]. Mineral Deposits, 2006, 25(2): 147–154.
- [15] 单强,牛贺才.扫描电镜-能谱在单个包裹体物质组成研究中的应用[J].岩石学报,2000,16(4):711–714.  
Shan Q, Niu H C. Studying of the Composition of the Single Fluid Inclusion Using Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Analysis [J]. Acta Petrologica Sinica, 2000, 16(4): 711–714.
- [16] 谢玉玲,衣龙升,徐九华,等.冈底斯斑岩铜矿带冲江铜矿含矿流体的形成和演化:来自流体包裹体的证据[J].岩石学报,2006,22(4):1023–1030.  
Xie Y L, Yi L S, Xu J H, et al. Characteristics of Ore-forming Fluids and Their Evolution for Chongjiang Copper Deposit in Gangdese Porphyry Copper Belt, Tibet: Evidence from Fluid Inclusions [J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(4): 1023–1030.
- [17] 刘鹏瑞,熊玉新,马晓东,等.山东邹平火山岩盆地铜多金属矿 SHRIMP 锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年龄[J].地质通报,2013,32(10):1621–1630.  
Liu P R, Xiong Y X, Ma X D, et al. SHRIMP Zircon U-Pb and Molybdenite Re-Os Age of the Copper Polymetallic Deposit in Zouping Volcanic Basin, Shandong Province [J]. Geological Bulletin of China, 2013, 32(10): 1621–1630.
- [18] 杨志明,谢玉玲,李光明,等.西藏冈底斯斑岩铜矿带厅宫铜矿床流体包裹体研究[J].矿床地质,2005,24(6):584–594.  
Yang Z M, Xie Y L, Li G M, et al. Study of Fluid Inclusions from Tinggong Porphyry Copper Deposit in Gangdese Belt, Tibet [J]. Mineral Deposits, 2005, 24(6): 584–594.
- [19] 卢焕章,郭迪江.流体包裹体研究的进展和方向[J].地质论评,2000,46(4):385–392.  
Lu H Z, Guo D J. Progress and Trends of Researches on Fluid Inclusions [J]. Geological Review, 2000, 46(4): 385–392.

# Determination of Solid-Liquid Phase Composition of Fluid Inclusions in Minerals by SEM-EDS Coupled with Cryotransfer

YANG De-ping<sup>1</sup>, SHU Lei<sup>1</sup>, XIONG Yu-xin<sup>1</sup>, WANG Xu<sup>2</sup>, LIU Peng-rui<sup>1</sup>, LIU Zhi<sup>3</sup>

(1. Shandong Institute of Geological Sciences, Key Laboratory of Metallogenic Geological Process and Resources Utilization in Shandong Province, Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resource Utilization, Ministry of Land and Resources, Jinan 250013, China;  
2. Development Department of Unilever Company, Shanghai 200131, China;  
3. Beijing Office, Gatan Inc., Beijing 100020, China)

**Abstract:** Daughter mineral species, chemical compositions and distribution of daughter minerals in fluid inclusions can provide important constraints on the composition of hydrothermal fluids, physicochemical conditions of mineralization, the regularity of fluid evolution and ore-forming mechanisms. The traditional methods however, have many limitations such as finding target minerals and identifying opaque minerals. Described in this paper, fluid inclusions in minerals are frozen and then opened by Frozen Transmission Equipment (Cryotransfer). The compositions of daughter minerals and liquid phases are determined by Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Disperse Spectroscope. This method solved the difficulty in finding target minerals by SEM. Daughter minerals cannot be lost after opening liquid inclusions, and cannot be mixed with debris. This method can effectively determine the compositions of small-sized (1–2  $\mu\text{m}$ ) opaque daughter minerals and the solid-liquid phases of fluid inclusions in opaque minerals. Mass fractions of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  in liquid inclusions of Wangjiazhuang copper deposit in Zouping of Shandong province are 5.85%, 3.60% and 16.18%, respectively, and the calculated salinity is 35.35%. The opaque daughter minerals are identified to be chalcopyrite, which proves that chalcopyrite has crystallized from hydrothermal fluids with high salinity. This study provides a new determination method for fluid inclusion, and has great significance in analyzing the compositions of solid and liquid phases in fluid inclusions.

**Key words:** fluid inclusions; solid and liquid phase composition; Frozen Transmission Device (Cryotransfer); Scanning Electron Microscope; Energy Disperse Spectroscope