

http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx

中高盐度 NaCl-H₂O 包裹体的密度式和等容式及其应用

刘斌

同济大学地下工程系, 上海, 200092

内容提要 由于现有的盐水溶液热力学状态方程比较复杂,对于盐水包裹体使用很不方便。笔者在已推导的低盐水包裹体热力学公式基础上,根据实验数值,采用数学拟合法,得到中高盐度($\geq 23.3\%$)NaCl-H₂O 溶液包裹体较精确的流体密度计算式: $\rho(\text{g}/\text{cm}^3) = A + B \cdot t_h + C \cdot t_h^2$ ($A = A_0 + A_1 \cdot w + A_2 \cdot w^2$; $B = B_0 + B_1 \cdot w + B_2 \cdot w^2$; $C = C_0 + C_1 \cdot w + C_2 \cdot w^2$)和包裹体等容式: $p(\times 10^5 \text{Pa}) = a + b \cdot t + c \cdot t^2$ 。当测定出包裹体的均一温度($t_h, ^\circ\text{C}$)和含盐度($w, \%$),代入密度式即可计算包裹体的流体密度。再找出此密度、盐度的等容式中参数(a, b, c),将这一等容式和其他公式联立,可求得包裹体的形成温度和压力。本文还列举了利用密度式和等容式计算的3个实例。

关键词 中高盐度 NaCl-H₂O 包裹体 密度式 等容式

流体包裹体的测定和计算,常常使用流体组分的热力学状态方程,来计算它们的密度、形成温度和形成压力等参数。但是,作为自然界广泛分布的盐水溶液包裹体比较特殊,由于盐析效应等影响,它们的热力学性质十分复杂,不少地球化学家曾经试图推导出盐水溶液热力学状态方程,有些学者得到某种盐度下的等容式(Anderko et al., 1993; Bodnar, 1994),有些学者得到近于临界区域的状态方程(Tanger et al., 1989)。然而由于这些方程过于复杂,使用很不方便。

自然界盐水溶液种类繁多,成分十分复杂,但是,绝大部分为 NaCl-H₂O 体系的溶液。笔者等(刘斌等, 1987)曾经推导出低盐度 NaCl-H₂O 溶液包裹体的经验公式,现在同样根据实验数值,采用不同的数学模型拟合,得到中高盐度($\geq 23.3\%$)NaCl-H₂O 溶液包裹体的密度式和等容式。不但形式简单、精度较高,而且使用十分方便,弥补中高盐度 NaCl-H₂O 溶液包裹体没有简单公式的不足。

1 包裹体的密度式和等容式

NaCl-H₂O 溶液包裹体的密度,不但与含盐度有关,而且与包裹体均一温度有关。通常,流体包裹体密度值,达到小数后面三位数,完全可以满足地质上的需要。我们根据实验数值(Bischoff, 1991; Anderko

et al., 1993),采用多种数学模型选择,认为二次多项式拟合曲线比较合适,得到如下密度公式:

$$\rho = A + B \cdot t_h + C \cdot t_h^2 \quad (1)$$

式中: ρ 为流体密度(g/cm^3); t_h 为包裹体气、液相均一成液相的温度($^\circ\text{C}$); A, B, C 为无量纲参数,它们又是含盐度(w)的函数:

$$\begin{aligned} A &= A_0 + A_1 \cdot w + A_2 \cdot w^2 \\ B &= B_0 + B_1 \cdot w + B_2 \cdot w^2 \\ C &= C_0 + C_1 \cdot w + C_2 \cdot w^2 \end{aligned} \quad (2)$$

式中: w 为含盐度(质量%, NaCl); $A_0, A_1, A_2, B_0, B_1, B_2, C_0, C_1, C_2$ 均为无量纲参数,为了计算的精确度,分成两个含盐度部分分别计算,其数值如下。

(1)含盐度 $\geq 23.3\% \sim < 60\%$ 时:

$$\begin{aligned} A_0 &= 1.376294, A_1 = 0.0106328, A_2 = -2.449428 \times 10^{-4}; \\ B_0 &= -2.752237 \times 10^{-3}, B_1 = 1.324187 \times 10^{-5}, \\ B_2 &= 6.503339 \times 10^{-7}; \\ C_0 &= 1.703392 \times 10^{-6}, C_1 = -1.49158 \times 10^{-8}, \\ C_2 &= -4.020795 \times 10^{-10}. \end{aligned}$$

(2)含盐度为 $60\% \sim 90\%$ 时:

$$\begin{aligned} A_0 &= 21.31876, A_1 = -0.5715091, A_2 = -4.146964 \times 10^{-3}; \\ B_0 &= -4.971499 \times 10^{-2}, B_1 = 1.395219 \times 10^{-3}, \end{aligned}$$

注:本文为国家自然科学基金(编号 49273171, 49672161)资助项目的成果。

收稿日期:2000-10-24;改回日期:2001-05-05;责任编辑:刘淑春。

作者简介:刘斌,男,1941年生。现为同济大学地下工程系研究员,从事地球化学、流体包裹体方面的研究。通讯地址:200092,上海市四平路,同济大学地下工程系;电话:021-65153064;Email:liubinbgt@citiz.net 或 liubinbgt@21cn.com。

$$B_2 = -9.919401 \times 10^{-6};$$

$$C_0 = 2.926059 \times 10^{-5}, C_1 = -8.316942 \times 10^{-7}, \\ C_2 = 5.922209 \times 10^{-9}.$$

经过多次验算,公式计算结果与实验数值的偏差($\Delta\delta = (\rho_1 - \rho_0)/\rho_0$, ρ_1 和 ρ_0 分别为密度的计算数值与实验数值),一般小于8%。

室温下在显微镜中观察,中高盐度与低盐度NaCl-H₂O溶液包裹体两者比较容易区别。低盐度NaCl-H₂O溶液包裹体不见盐类子晶存在,而中高盐度NaCl-H₂O溶液包裹体可见盐类子晶:NaCl·H₂O水合物或者NaCl子矿物。当在显微冷热台下测定出它们的最后熔化温度,利用下列公式即可计算出它们的含盐度:

当室温下见到NaCl·H₂O水合物时,利用下列公式(刘斌等,1999)计算:

$$w = 26.20522 + 0.117622 \cdot t_m + 1.245512 \times 10^{-3} \cdot \\ t_m^2 + 1.052515 \times 10^{-4} \cdot t_m^3$$

式中: w 为含盐度(原式为 S ,单位:%,NaCl), t_m 为包裹体中NaCl·H₂O水合物的最后熔化温度(°C),应用的含盐度范围为23.3%~26.3%NaCl。

当室温下见到NaCl子矿物时,利用下列公式(Sternerd et al.,1988)计算:

$$w = 26.242 + 0.4928 \cdot \Psi + 1.42 \cdot \Psi^2 - 0.223 \cdot \\ \Psi^3 + 0.04129 \cdot \Psi^4 + 0.006259 \cdot \Psi^5 - 0.001967 \cdot \\ \Psi^6 + 0.0001112 \cdot \Psi^7$$

式中: w 为含盐度(原式为 S ,单位:%,NaCl),另一个参数: $\Psi = t_m/100$,其中 t_m 为包裹体中NaCl子矿物最后熔化温度(°C),应用的温度范围为0.1~801°C,含盐度范围为 $\geq 26.3\%$ NaCl。

将含盐度代入公式(2)求出与含盐度有关的各无量纲参数 A 、 B 、 C 。然后,再在冷热台下测定出包裹体气、液相均一成液相的温度(t_h ,°C),最后将均一温度以及 A 、 B 、 C 数值代入公式(1),即可求得包裹体中的流体密度。

我们推导的中高盐度NaCl-H₂O溶液包裹体的等容式为:

$$p = a + b \cdot t + c \cdot t^2 \quad (3)$$

式中: p 为压力($\times 10^5$ Pa); t 为温度(°C); a 、 b 、 c 为无量纲参数,不同盐度、密度下的数值不同,它们的值如表1所列。表1中数字25,30,35,40……100为含盐度(w ,NaCl,%); ρ (g/cm³)为流体密度,这一列下面的数值为密度值; a 、 b 、 c 各列下面的数值为该盐度、密度时的无量纲参数值。经过许多验算,公式计

算结果与实验数值的偏差 $[\Delta\delta = (p_1 - p_0)/p_0]$, p_1 和 p_0 分别为压力的计算数值与实验数值],多数小于10%。

如果包裹体在捕获后没有变形、破裂,其中的流体又没有泄漏的话,可以把它作为一个成分和密度不变的封闭等容体系看待,把这一等容式与主矿物共生平衡的热力学单变方程联立求解。由于两式中都只有温度和压力两个变量,联立式的两个解,即为包裹体(或主矿物)的形成温度和压力。将同时捕获的两种不同成分的不混溶流体包裹体的等容式联立求解,也可得到不混溶流体包裹体捕获时的温度和压力(刘斌等,2000)。如果在同一温度和压力的坐标系中作出它们的等容式和单变方程平衡线,两条曲线的交点坐标值,即为它们的形成温度和压力。

2 应用实例

实例1 江西德兴斑岩铜矿床中,与矿石矿物同时生成的脉石矿物有:石英、斜长石、正长石等,在石英和长石中捕获有原生NaCl-H₂O溶液包裹体。

由于脉石矿物中斜长石为钠长石,它与正长石共生,可以应用二长石温度计(Whitney et al.,1977),列出它们的 T - p 关系的单变方程:

$$T = \frac{7973.1 - 16910.6 \cdot x_{ab(AF)} + 9901.9 \cdot x_{ab(AF)}^2}{-1.9872 \cdot \ln\left(\frac{x_{ab(AF)}}{x_{ab(PL)}}\right) + 6.48 - 21.58 \cdot x_{ab(AF)}} \\ + \frac{(0.11 - 0.22 \cdot x_{ab(AF)} + 0.11 \cdot x_{ab(AF)}^2) \cdot p}{+ 23.72 \cdot x_{ab(AF)}^2 - 8.62 \cdot x_{ab(AF)}^3} \quad (4)$$

式中: T 为温度(K); p 为压力($\times 10^5$ Pa); $x_{ab(AF)}$ 为正长石(AF)中NaAlSi₃O₈(ab)的含量(以mol为单位); $x_{ab(PL)}$ 为斜长石(PL)中NaAlSi₃O₈(ab)的含量(以mol为单位)。

对于NaCl-H₂O溶液包裹体,测定出NaCl子矿物熔化温度 $t_m = 325^\circ\text{C}$,由上述NaCl子矿物求含盐度公式,求得包裹体含盐度 $w = 40.2\%$ (NaCl)。再在冷热台下测定出包裹体气、液相均一成液相的温度: $t_h = 400^\circ\text{C}$,将含盐度、气-液均一温度代入上述所推导的密度公式(1,2),求得包裹体的流体密度: $\rho = 1.022$ g/cm³。由这一盐度、密度在表1中查出等容式(3)的参数 a 、 b 、 c (利用内插法求得精确值),因此列出等容式:

$$p = -7190 + 22.267 \cdot t - 5.589 \times 10^3 \cdot t^2 \quad (5)$$

式中: t 为温度(°C); p 为压力($\times 10^5$ Pa)。将这一盐度、密度的等容式(5)与二长石温度计单变方程(4)联立求解,由正长石(AF)化学分析得到: $x_{ab(AF)} =$

表 1 不同盐度和密度下等容式中的参数值

Table 1 Values of the parameters in the isochore formula under various salinities and densities

$w(\%, \text{NaCl})$	25			30		
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	a	b	c	a	b	c
1.2	178.569	9.85535	0.0145948			
1.15	-577.461	5.80361	0.0181309	-927.356	14.73199	3.077735×10^{-3}
1.10	-1121.67	5.51704	0.0121034	-11510.76	72.1111	-0.0717270
1.05	-2058.37	8.83461	0.0033827	-8360.556	39.02484	-0.0218691
1.00	-3302.96	13.2858	-0.00388084	-6167.867	23.40558	-6.167235×10^{-3}
0.95	-5370.9	21.1184	-0.0134864	-6282.073	20.46241	-4.804719×10^{-3}
0.90	-6012.775	19.9985	-5.222506×10^{-3}	-6178.497	18.08608	-4.150591×10^{-3}
0.85	-5406.545	16.23869	-3.352785×10^{-3}	-5242.46	13.94096	-2.14702×10^{-3}
0.80	-4201.265	11.44744	-8.194957×10^{-4}	-5145.321	12.31419	-1.624983×10^{-3}
0.75	-3922.035	9.563312	-1.797123×10^{-4}	-4405.504	9.227114	-6.769931×10^{-5}
0.70	-2770.881	5.575526	1.92692×10^{-3}	-4532.47	9.283134	-8.291597×10^{-4}
0.65	-2458.84	4.51006	1.93235×10^{-3}	-2189.71	51.09871	-0.02668115
$w(\%, \text{NaCl})$	35			40		
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	a	b	c	a	b	c
1.20				2327.273	11.29412	2.757353×10^{-3}
1.15	-1277.251	23.66036	-0.01197543	3336.599	-13.84148	0.04087738
1.10	-1065.639	6.75617	0.01481542	-5436.551	21.06347	-2.294824×10^{-3}
1.05	-4799.111	17.67219	6.287754×10^{-4}	-6435.884	21.16318	-4.36026×10^{-3}
1.00	-6255.965	20.26524	-4.066339×10^{-3}	-7945.047	23.37115	-7.35834×10^{-3}
0.95	-7096.604	20.67116	-5.64180×10^{-3}	-6654.088	17.3988	-3.797684×10^{-3}
0.90	-6205.585	16.30163	-3.387968×10^{-3}	-4315.983	8.993053	1.453525×10^{-3}
0.85	-4092.741	8.687834	1.317301×10^{-3}	-3883.352	6.198024	2.94753×10^{-3}
0.80	-4594.075	8.776898	7.804437×10^{-4}	-7920.964	16.73641	-4.83907×10^{-3}
0.75	-6361.653	13.38099	-3.108099×10^{-3}	-34574.34	94.67073	-0.05172804
0.70	-30051.87	82.56555	-0.04478194			
$w(\%, \text{NaCl})$	45			50		
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	a	b	c	a	b	c
1.25				-3376.825	0.5549133	-0.0269147
1.20	-38712.47	161.3913	-0.141169	-15898.04	60.50475	-0.03916859
1.15	-15915.76	57.92214	-0.03592769	-9621.46	30.21865	-0.01123001
1.10	-9472.744	29.04825	-0.01078267	-7879.141	20.64016	-4.367387×10^{-3}
1.05	-7788.565	20.03977	-4.391146×10^{-3}	-7143.605	16.07444	-2.02392×10^{-3}
1.00	-6905.303	15.22981	-1.795817×10^{-3}	-8520.854	17.32292	-3.15281×10^{-3}
0.95	-858.805	17.52612	-3.651769×10^{-3}	-11921.92	24.42869	-8.140913×10^{-3}
0.90	-11206.72	22.91617	-7.616904×10^{-3}	-13959.9	38.03049	-0.01623386
0.85	-42223.3	114.8232	-0.06288705	-559.3278	24.53333	-8.268229×10^{-3}
$w(\%, \text{NaCl})$	55			60		
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	a	b	c	a	b	c
1.30				-11599.45	49.2549	-0.02780331
1.25	-8635.436	37.2485	-0.01949362	-9159.93	29.84912	-0.01113671
1.20	-7399.671	24.16069	-6.247296×10^{-3}	-3884.957	7.342399	6.40801×10^{-3}
1.15	-6952.549	18.59137	-2.642722×10^{-3}	-8978.54	19.72356	-3.81961×10^{-3}
1.10	-7440.361	17.26085	-2.560994×10^{-3}	-13016.89	26.9788	-8.537396×10^{-3}
1.05	-8404.055	17.14097	-2.733227×10^{-3}	-8567.108	14.02229	-9.637856×10^{-3}
1.00	-8102.608	14.27811	-1.20463×10^{-3}	-22862.54	54.08232	-2.453018×10^{-3}
0.95	-15687.91	37.72866	-0.01593166			
0.90	1006.79	35.3333	-0.01445313			
$w(\%, \text{NaCl})$	65			70		
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	a	b	c	a	b	c
1.35				1409.877	-4.154038	0.01530058
1.30	-9803.823	30.09134	-0.01055956	-21823.26	55.54262	-0.02649325
1.25	-15603.49	40.01982	-0.01667071	-17474.24	39.45118	-0.01587414
1.20	-13604.75	30.57711	-0.01052165	-19302.64	40.7646	-0.01679825

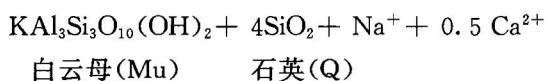
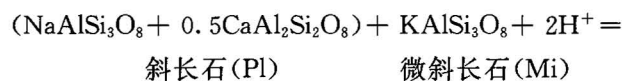
续表 1

$w(\%, \text{NaCl})$	65			70		
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	a	b	c	a	b	c
1.15	-19518.28	42.47811	-0.01811015	-10023.42	15.16128	-1.221993×10^{-3}
1.10	-9230.212	14.96851	-1.590243×10^{-3}	-29430.17	68.0000	-0.03149117
1.05	-505.3097	-8.818432	-0.01285818			
$w(\%, \text{NaCl})$	75			80		
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	a	b	c	a	b	c
1.45				-3260.498	-19.20	0.02710227
1.40	26829.57	-84.08589	0.07643911	-19991.96	49.39756	-0.02216262
1.35	-31157.01	78.54948	-0.04100474	-21141.43	46.10044	-0.01937328
1.30	-26095.13	61.43086	-0.03013895	-34146.63	73.99028	-0.03652109
1.25	-16624.72	35.37757	-0.01455053	-30695.36	74.7622	-0.03680271
1.20	6407.606	-20.8782	0.01800971	-2418.017	23.73333	-7.552083×10^{-3}
1.15	39290	-98.45495	0.06395285			
$w(\%, \text{NaCl})$	85			90		
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	a	b	c	a	b	c
1.55				-41388.96	117.0305	-0.06121975
1.50	8944.693	-18.109	0.01903121	-26667.39	70.23781	-0.03349491
1.45	-28168.19	64.72543	-0.0306357	-23323.13	57.25305	-0.02627489
1.40	-24539.76	52.49123	-0.02358117	-10068.47	15.92988	-1.768531×10^{-3}
1.35	-38920.16	83.65585	-0.04208941	-3106.42	27.73333	-8.854167×10^{-3}
1.30	-24967.41	58.07622	-0.02733482			
$w(\%, \text{NaCl})$	95			100		
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	a	b	c	a	b	c
1.75				14301.29	15.65517	-3.531019×10^{-3}
1.70				18397.88	-59.10976	0.04563644
1.65				-22494.83	49.54269	-0.01785799
1.60	6184.515	-20.58537	0.02146949	-32542.45	76.37805	-0.03488531
1.55	-38240.08	97.89634	-0.04746153	-2788.034	30.93333	-8.723958×10^{-3}
1.50	-30044.28	72.7622	-0.03433153			
1.45	5073.089	-26.59451	0.02264553			

注:表中 $w(\%, \text{NaCl})$ 和数字25,30,35,40……100为含盐度,单位:质量%, NaCl; $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 为流体密度,这一列下面的数值为密度值,单位: g/cm^3 ; a, b, c 各列下面的数值为该盐度、密度时的无量纲参数值。

0.12;由斜长石(PL)化学分析得到: $x_{ab(\text{PL})} = 0.73$,代入联立方程中,最后得到: $t = 550^\circ\text{C}$; $p = 3300 \times 10^5 \text{ Pa}$,这就是该铜矿成矿形成的温度和压力。

实例 2 新疆可可托海伟晶岩云英岩化阶段有斜长石、微斜长石、白云母、石英等矿物共生,在石英和长石中有原生 NaCl-H₂O 溶液包裹体的捕获。对于矿物共生可以列出下列反应:



根据矿物热力学数值(周珣若等,1987),得到反应自由能 $\Delta G_{r,T}^0$ 随温度 T 变化关系:

$$\Delta G_{r,T}^0 = -1.884232 \times 10^5 + 330.3303 \cdot T - 0.5026769 \cdot T^2 + 2.428001 \times 10^4 \cdot T^3 \quad (6)$$

在根据范特霍夫(Van't Hoff)等温式(周珣若等,1987):

$$\Delta G_{r,T}^0 = -RT \ln k = -RT \frac{\alpha_{\text{Mu}} \cdot \alpha_{\text{Q}}^4 \cdot \alpha_{\text{Na}^+} \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}}^{0.5}}{\alpha_{\text{Pl}} \cdot \alpha_{\text{Mi}} \cdot \alpha_{\text{H}^+}^2} \quad (7)$$

又根据 pH 值定义: $\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}^+}$,若其他矿物和离子的活度 $\alpha \approx 1$,则上两式(6,7)合并为:

$$\text{pH} = -8.6257129 + 4.92018 \times 10^3 \cdot T^{-1} + 1.31261 \times 10^{-2} \cdot T - 6.34009 \times 10^{-6} \cdot T^2 \quad (8)$$

测定出包裹体中 NaCl·H₂O 水合物融化温度 $t_m = -12^\circ\text{C}$,由上述 NaCl·H₂O 水合物求含盐度公式,求得包裹体 $w = 24.7\%$ (NaCl),换算成 $m_{\text{NaCl}} = 5.5 \text{ mol} / \text{kg H}_2\text{O}$; $m_{\text{Cl}^-} = 2.8 \text{ mol} / \text{kg H}_2\text{O}$ 。

再在冷热台下测定出包裹体气、液相均一成液相的温度: $t_h = 415^\circ\text{C}$,将含盐度、气-液均一温度代入上述所推导的密度公式(1,2),求得包裹体的流体密度: $\rho = 0.82 \text{ g} / \text{cm}^3$,由这一盐度、密度在表1中查出等容式(3)的参数 a, b, c ,并且列出等容式:

$$p = -4201.265 + 11.44744 \cdot t - 8.194957 \cdot t^2 \quad (9)$$

由这一盐度、密度的等容式(9)与矿物反应方程式(8)联立求解,这个联立式实际上有3个变量(t, p

和 pH), 为了求出 pH 值, 我们采用 Patterson 等 (1981) 的氯化物-水体系的氧逸度和 pH 关系图间接计算获得。

由喇曼探针以及化学分析液相成分(王莉娟, 1998; 卢焕章等, 2000) 可知包裹体中还有微量 CH₄ 和 CO₂ 组分, 它们的含量(x , 以 mol 为单位):

$x_{\text{H}_2\text{O}}=0.6$, $x_{\text{CO}_2}=0.003$, $x_{\text{CH}_4}=0.15$, 列出这一流体组合的包裹体氧逸度公式(刘斌等, 1999):

$$\begin{aligned} \lg f_{\text{O}_2} = & \lg p + 5.378065 - 1.91243 \cdot \lg p + 7.12955 \times \\ & 10^{-4} \cdot T - 7.8306 \times 10^{-8} \cdot T^2 - 2.11927 \times 10^{-4} \cdot \\ & T^{-1} + 7.75775 \times 10^3 \cdot T^{-2} + p \cdot (0.1969 \cdot T^{-1} - \\ & 1.90565 \times 10^4 \cdot T^{-2.6} - 5.05928 \times 10^{10} \cdot T^{-5.2}) + \\ & \lg x_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg x_{\text{CO}_2} - \frac{1}{2} \lg x_{\text{CH}_4} \quad (10) \end{aligned}$$

从这一公式可知, 氧逸度又随温度、压力而变化, 求解它们十分复杂, 采用试算法, 最后得到: $t = 427^\circ\text{C}$; $p = 530 \times 10^5 \text{ Pa}$; $\text{pH} = 4.485$; $\lg f_{\text{O}_2} = -28.5 \times 10^5 \text{ Pa}$, 这就是该伟晶岩云英岩化时的温度、压力、pH 值和氧逸度。

实例3 甘肃白银厂多金属矿床其中主要蚀变成矿阶段形成的脉石矿物有: 石英、斜长石等, 在石英和长石中捕获有不混溶流体包裹体组合: NaCl-H₂O 和 CO₂ 包裹体。

对于 NaCl-H₂O 包裹体, 显微测温结果表明, NaCl 子矿物熔化温度 $t_m = 255^\circ\text{C}$; 包裹体气、液均一成液相的温度: $t_h = 310^\circ\text{C}$, 根据上述公式, 求出包裹体含盐度 $w = 35\%$ (NaCl); 包裹体的流体密度 $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$, 由这一盐度、密度在表1中查出等容式(3)的参数 a 、 b 、 c , 并且列出等容式:

$$p = -4799.111 + 17.67219 \cdot t + 6.28775 \times 10^{-4} \cdot t^2 \quad (11)$$

式中: t 为温度($^\circ\text{C}$); p 为压力($\times 10^5 \text{ Pa}$)。对于 CO₂ 包裹体, 显微测温结果表明, CO₂ 气、液相均一温度: $t_h = 31^\circ\text{C}$, 均一成液相; 根据 CO₂ 公式(刘斌等, 2000), 求出包裹体的流体密度: $\rho = 0.596 \text{ g/cm}^3$; 流体体积: $V = 73.84 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 并且列出 CO₂ 的 MRK 状态方程(Holloway, 1988):

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{\sqrt{T} \cdot V \cdot (V + b)} \quad (12)$$

式中: $R = 83.143 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$); $a(T) = 73.03 \times 10^6 - 71400 \cdot t + 21.57 \times 10^{-5} \cdot t^2$; $b = 29.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$; T 为温度(K); t 为温度($^\circ\text{C}$), $T = 273.15 + t$; p 为压力($\times 10^5 \text{ Pa}$); $V =$ 体积(cm^3/mol)。

将(11)、(12) 联立求解, 得到: $t = 455^\circ\text{C}$; $p = 1130 \times 10^5 \text{ Pa}$, 这就是主要蚀变成矿阶段时的温度和压力。

3 结论

(1) 笔者根据实验数值, 采用不同的数学模型拟合, 推导出中高盐度($\geq 23.3\%$) NaCl-H₂O 包裹体的密度式和等容式, 形式简单、精度较高, 使用十分方便。

(2) 在显微冷热台下测定出 NaCl-H₂O 水合物或者 NaCl 子矿物的最后熔化温度, 利用有关公式计算出它们的含盐度, 再代入密度式, 即可求得包裹体的流体密度; 然后在表中查出对应的参数 a 、 b 、 c , 就可以列出该盐度、密度包裹体的等容式。

(3) 从3个计算实例可以看出, 不需要过去较为麻烦的均一温度的“压力校正”, 只要利用这一等容式与其他热力学单变方程联立求解, 就可以直接得到包裹体捕获时的温度和压力值。

参 考 文 献

- 卢焕章, 等. 1990. 流体包裹体地球化学. 北京: 地质出版社, 149~150.
 卢焕章, 郭迪江. 2000. 流体包裹体研究的进展和方向. 地质论评, 46(4): 385~392.
 刘斌, 段光贤. 1987. NaCl-H₂O 溶液包裹体的密度式和等容式及其应用. 矿物学报, 7(4): 345~352.
 刘斌, 沈昆. 1999. 流体包裹体热力学. 北京: 地质出版社, 49.
 刘斌, 朱思林, 沈昆. 2000. 流体包裹体热力学参数计算软件及算例. 北京: 地质出版社, 3~4.
 王莉娟. 1998. 流体包裹体成分分析研究. 地质论评, 44(5): 496~501.
 周珣若, 王方正. 1987. 岩石物理化学. 郑州: 河南科学技术出版社, 315~327.

References

- Anderko A, Pitzer K S. 1993. Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H₂O above 573 K. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 1657~1680.
 Bischoff J L. 1991. Densities of liquids and vapors in boiling NaCl-H₂O solutions: A PVTX summary from 300°C to 500°C. American Journal of Science, 291: 309~338.
 Bodnar R J. 1994. Synthetic fluid inclusions; XII. The system H₂O-NaCl experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40% NaCl solution. Geochim. Cosmochim. Acta, 58(3): 1053~1063.
 Holloway J R. 1988. Compositions and volumes of supercritical fluids in the earth's crust. In: Hollister L S, Crawford M L, ed. Fluid inclusions: Applications to petrology Mineral. Assoc. Canada, Short Course Handbook 6, 13~38.
 Liu Bin, Duan Guangxian. 1987. The density and isochoric formulae for NaCl-H₂O fluid inclusions (salinity 25 wt %) and their

- applications. *Acta Mineralogica Sinica*, 7(4): 345~352 (in Chinese with English abstract).
- Liu Bin, Shen Kun. 1999. *Thermodynamics of Fluid Inclusions*. Beijing: Geological Publishing House, 49 (in Chinese).
- Liu Bin, Zhu Silin, Shen Kun. 2000. Softwares and examples for calculating the thermodynamic parameters of fluid inclusions. Beijing: Geological Publishing House, 3~4 (in Chinese).
- Lu Huanzhang, et al. 1990. *Fluid Inclusion Geochemistry*. Beijing: Geological Publishing House, 149~150 (in Chinese).
- Lu Huanzhang, Guo Dijiang. 2000. Progress and trend of researches on fluid inclusions. *Geology Review*, 46(4): 385~392 (in Chinese with English abstract).
- Patterson D J, et al. 1981. Geologic setting and mineralization at Renison Bell, western Tasmania. *Econ. Geol.*, 76: 393~430.
- Sternner S M, et al. 1988. Synthetic fluid inclusions; V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapor-saturated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52:989~1005.
- Tanger IV J C, Prrzer K S. 1989. Thermodynamics of NaCl-H₂O: A new equation of state for the near-critical region and comparisons with other equations for adjoining regions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:973~987.
- Wang Lijuan. 1998. Study of composition analysis for fluid inclusions. *Geological Review*, 44(5): 496~501 (in Chinese with English abstract).
- Whitney J A, Stormer J C. 1977. The distribution of NaAlSi₃O₈ between coexisting microcline and plagioclase and its effect on geothermometric calculations. *Amer. Mineralogist*, 62: 687~691.
- Zhou Xunruo, Wang Fangzheng. 1987. *Physicochemistry of Roks*. Zhengzhou: Henan Scientific and technical Publishing House, 315~327 (in Chinese).

Density and Isochoric Formulae for NaCl-H₂O Inclusions with Medium and High Salinity and Their Applications

LIU Bin

Department of Geotechnical Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092

Abstract

Considering that the existing thermodynamics state equations of salt solutions are very complex and inconvenient to be applied to salt-bearing fluid inclusions, the author has established more accurate density formulae: $\rho(\text{g/cm}^3) = A + B \cdot t_h + C \cdot t_h^2$, where $A = A_0 + A_1 \cdot w + A_2 \cdot w^2$; $B = B_0 + B_1 \cdot w + B_2 \cdot w^2$; $C = C_0 + C_1 \cdot w + C_2 \cdot w^2$, and isochoric formulae: $p(\times 10^5 \text{ Pa}) = a + b \cdot t + c \cdot t^2$ for NaCl-H₂O-bearing fluid inclusions with medium and high salinity (salinity $\geq 23.3\%$) by using the mathematical fitting method in conjunction with the experimental data in view of the established thermodynamics formulae for fluid inclusions with low salinity. Only by substituting the measured homogenization temperatures (t_h , °C) and salinities (w , wt%) into the density formula can one calculate the fluid density (ρ). The formation temperature and pressure for trapping the fluid inclusions can be worked out by uniting other formulae and using the isochoric formula given the parameters (a , b and c) for this density (ρ) and salinity (w). Last of all, three typical calculating examples are given based on those density and isochoric formulae in this paper.

Key words: NaCl-H₂O fluid inclusions with medium and high salinity; density formula; isochoric formul
