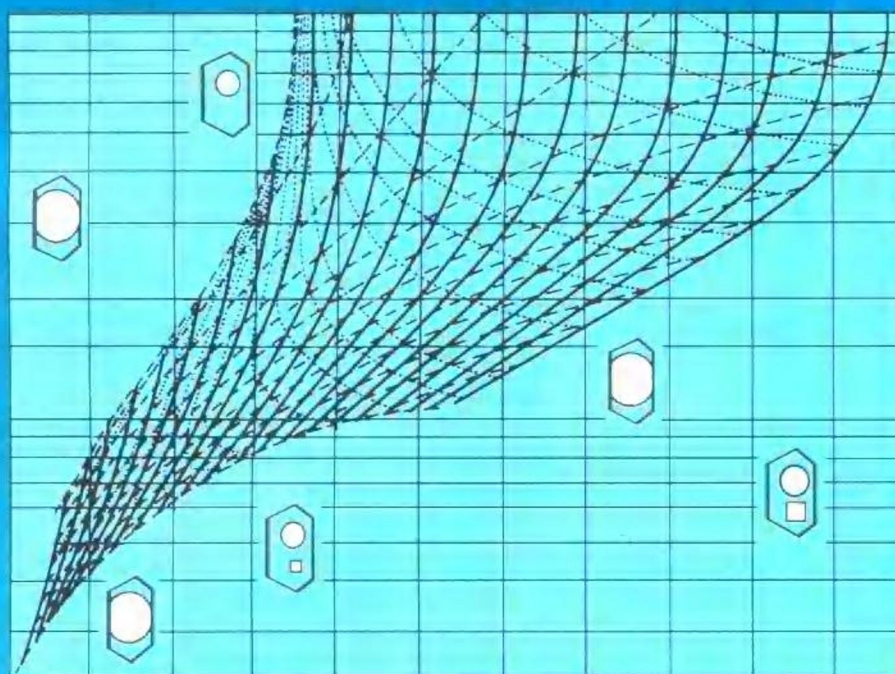


流体包裹体 热力学

刘 斌 沈 昆 著



地 质 出 版 社

国家自然科学基金项目(49273171,49672161)研究成果

流体包裹体热力学

刘 斌 沈 昆 著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 简 介

流体包裹体热力学是一门新兴的分支学科,它利用现代流体热力学原理,测定和探索自然界地质体或人工合成材料中显微缺陷(晶格缺陷、孔隙窝穴、显微裂隙等)所包裹的流体介质的性质,从而进一步计算它们被捕获时的热力学条件:温度、压力、盐度、密度、成分、流体各组分逸度等,为探索地质体成因、研究地壳运动规律、指导油气开发和矿床寻找、检验人工合成材料和冶金(钢铁)材料质量以及改进工艺流程等,提供可靠的数据。

本书着重介绍作者多年来研究而建立的包裹体形成温度、压力、流体成分、流体逸度等热力学参数计算方法、数表和公式,列举了不同成岩成矿环境下大量计算实例。另外也汇集了国内外近年来包裹体热力学计算的相图、状态方程等有关资料。

本书的读者对象主要为地球科学各专业科学技术工作者,对材料科学、冶金科学、环境科学等专业工作者也有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

流体包裹体热力学/刘斌,沈昆著.-北京:地质出版社,1999.2

ISBN 7-116-02677-0

I. 流… I. ①刘… ②沈… II. 液包体-热力学 IV. P571

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 28276 号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路 29 号)

责任编辑:施 名 周继荣

责任校对:范 义

*

北京印刷学院实习工厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本:787×1092 1/16 印张:19 字数:441000

1999 年 2 月北京第一版·1999 年 2 月北京第一次印刷

印数:1—700 册 定价:40.00 元

ISBN 7-116-02677-0

P·1938

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行处负责调换)

序

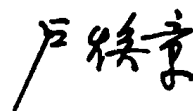
在地球科学研究中,以往的工作主要着重于地球的固体部分,对地球中的流体的作用则注意得不够,而流体在地球的演化过程中却扮演着极其重要的角色,因为地壳中的矿物岩石均是从流体中形成的。

地壳中的流体,从狭义上来讲,包括岩浆、地下水、变质水、盆地卤水、岩浆水、海水、地层水和现代热泉等。这些流体我们现在大都可以观测到。除此之外还有一种古流体,即存在于以往地质年代的流体,它是本书研究的对象。古流体存在于矿物、岩石的流体包裹体中,它的成分可以是上述流体的任何一种或其混合物。对流体包裹体的研究可以得出在地质年代中地质体形成的压力、温度、成分等物理化学条件和体系,并由此推断出这个地质体的演化过程。

不同成分的流体在热力学上可用不同的体系来表示。热力学体系这个方法同样适用于流体包裹体。国内外在这方面已取得很大的成就。本书是作者们多年来用热力学方法对流体包裹体研究的结果。但作者不限于包裹体中的流体单个体系的研究,而将其范围扩大到与其相关的体系,例如扩大到赋存包裹体的主矿物,扩大到同时存在的不相混溶的不同流体体系,把它们作为整体来研究,从而得出更加科学的论断。这就是本书的特色所在,本书的先进性所在。

这本书的重要意义还在于作者把包裹体热力学与计算机结合起来,自编有关流体包裹体热力学方面的计算机程序,使得过去流体包裹体的研究往往以描述为主的情况得以改变,代之以简便正确的计算机程序,使从流体包裹体得出的物理化学参数更加精确。

作者是拥有丰富经验的流体包裹体研究工作者,而这本书也是他们多年从事流体包裹体研究的学术总结。相信本书的出版一定会推动地壳中流体和流体包裹体这一重要的地球科学领域的进展。



于加拿大魁北克大学

1998. 5. 12

前言

流体包裹体热力学是一门新兴的分支学科,它应用现代流体热力学原理,测定和探索自然界地质体或人工合成材料中显微缺陷所包裹的流体介质的性质,从而进一步计算和研究它们生成时的热力学条件。现代平衡热力学大大地推动了流体包裹体理论和应用的发展。许多流体包裹体学者应用自然界常见组分体系的相图,成功地解释了许多过去难以解释的地质现象,定量地计算出地质过程中某些热力学参数,为阐明地质作用和地质体成因,提供了可靠的数值基础。近年来,一些国外学者对自然界中包裹体所涉及到的主要流体成分体系进行了大量实验和研究,得到更为精确的相图,修改和建立了更为适用而精确的流体状态方程;与此同时,流体包裹体热力学参数的计算机软件相继出现,其中以 Brown(1989,1995)设计的 Flincor 软件为代表,它能方便、快速、准确地计算出流体包裹体热力学参数,将流体包裹体研究和应用提高到了一个新的水平。

虽然流体包裹体热力学参数的计算取得了明显的进展,但是仍然存在一些需要解决的问题。到目前为止,国外有关流体包裹体热力学参数计算的论文已经不少,但是它们的内容都是分散的,还没有一本系统研究流体包裹体热力学的专著出版。国内方面,有些研究者缺乏有关热力学基础知识,不能正确应用流体包裹体测定数据来推算它们形成的热力学参数,有时甚至得出错误的结论。从研究情况来看,虽然包裹体中不同流体体系的热力学实验范围扩大,相图更为准确,状态方程的应用更为普遍,计算机计算更加快速和方便,但由于这些研究均局限于包裹体本身体系,即使较先进的 Flincor 软件计算也只是有限的热力学参数,对于形成温度、压力这两个最重要的热力学参数,除了个别特殊情况外,绝大多数情况下不能直接获得,往往必须进行均一温度的“压力校正”,然而这种“压力校正”必须事先知道形成压力。但这一形成压力如果只从包裹体本身体系单独考虑是很难获得的。虽然有些学者采用在同一温度-压力坐标上作出流体包裹体的等容线,又用其他方法(如共生矿物对等)作出另一条温度-压力关系曲线,求得形成温度和压力的方法,但由于没有建立严格而精确的计算关系式,使得这种手工绘图方法不仅烦琐而且精确度较差,难以普遍推广应用。

作者突破流体包裹体本身单个体系的研究,而将包裹体与形成的相关体系联系起来,在同一平衡热力学场下,按不同形成环境,提出了计算形成温度和压力的两种方法:首先,将流体包裹体与捕获它们的主矿物联系起来,得到“利用流体包裹体及主矿物共生平衡热力学方程计算形成温度和压力”的方法;另外,将同时捕获的沸腾流体包裹体、不同成分不混溶流体包裹体以及熔体包裹体联系起来,得到“利用不混溶流体包裹体作为地质温度计和压力计”的方法。从而避免了较为麻烦的“压力校正”,这两种方法不但能精确地计算出形成时的温度值,而且对以往难以获得的压力参数,也能同时计算出精确的数值。越来越多的学者认识到流体对矿物反应平衡的影响,在流体参与矿物反应平衡计算时,与流体组分和数量有关的流体逸度为计算的关键。由于目前用于包裹体氧逸度计算的图表精确度较差,而现在通常使用的分步计算氧逸度公式,不能直接获得其值,因此造成实际使用的不便。鉴于上述情况,作者

根据流体包裹体中含氧组分参加的流体化学反应,利用热力学原理,推导出只含温度、压力和成分含量三种参数而直接计算氧逸度的公式,这比图表法要精确得多,也比分步计算法使用方便。另外,作者还推导出含 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2S 、 SO_2 、 NO_2 和有机质等组分包裹体的逸度公式,从而能更加方便和准确地确定反应边界位置、精确地计算矿物-流体平衡时的热力学条件。

本书是作者多年来研究的学术总结,主要内容为国家自然科学基金项目:“不同成岩环境下流体包裹体热力学条件的计算”和“利用流体包裹体研究断层的活动性”研究成果。全书共分八章。

第一章:系统地阐述了流体包裹体热力学原理、显微测温的理论基础,介绍了包裹体流体等容线概念,列出了流体包裹体常用的状态方程和 p - T 关系等容式。

第二章:分析了盐水体系热力学特性,介绍了盐度测定方法,列出自然界主要含盐流体体系相图、计算盐度的数表和公式。

第三章:首先介绍前人测定、计算自然界主要流体体系包裹体的流体成分、流体密度或体积等参数的有关相图、计算数表和公式。同时也列出作者根据热力学原理和实验数值所推导的有关计算方法和经验公式。

第四章:详细地阐述了作者建立的“利用流体包裹体及其主矿物共生平衡热力学方程计算形成温度和压力”的理论基础和计算方法。可以直接计算出它们的形成温度和压力,不需要目前常用的、较为麻烦的均一温度的“压力校正”。

第五章:简述自然界常见的六种不同成岩成矿环境下流体包裹体特征,详细介绍在不同成岩成矿环境下利用流体包裹体及其主矿物共生平衡热力学方程计算形成温度和压力的具体方法,分别列举了计算实例。

第六章:阐述了自然界主要流体体系不混溶流体性质、从中捕获的包裹体特征,着重介绍作者建立的不混溶流体包裹体组合的判别和计算方法,解决了某些“异常包裹体”不能测定和计算的难题。

第七章:详细地阐述了自然界三类不混溶流体包裹体组合(沸腾流体、不同成分不混溶流体、熔体-气液流体)观察、测定、计算和判别方法,同时列举应用实例加以说明。

第八章:利用热力学原理,结合实验数值,推导出流体包裹体简便的氧逸度计算公式和含 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2S 、 SO_2 、 NO_2 、有机质等组分流体逸度公式,并且列举了若干计算实例。

作者十分感谢中国科学院院士沈其韩教授和肖序常教授,也十分感谢我们的老师李兆麟教授,他们对本书提出了许多宝贵意见,作者进行了认真的修改。感谢上海地质学会顾澎涛秘书长的大力帮助,感谢中国地质大学张文淮教授的有益建议!

国际成矿流体包裹体委员会前主席、美国矿物学会副主席、美国联邦地质调查所高级研究员 E. Roedder 博士,对本书主要章节提出不少修改意见。在此表示衷心感谢。也十分感谢加拿大魁北克大学教授、国际著名流体包裹体专家卢焕章博士为本书撰写序言。

由于本书内容多、涉及面广,加以我们水平所限,难免存在缺点和错误,敬请读者指正。

刘斌 沈昆

1998年8月于上海

符 号 说 明

符号	量	单位	公 式 和 说 明
BPC	泡点曲线		对应露点曲线 DPC
C_p	定压热容	J/K	
CP	临界点		
clat	气体水合物(笼形物)		clathrate
e	共结点		共结点温度: T_e, t_e
f	物质的逸度	Pa	f_i 混合物中组分 i 的分逸度
$\Delta G_r^\ominus$	标准反应吉布斯自由能变化	J	
g	气相		对应液相: l; 固相: s; 熔体相: m
k_ρ	两相平衡密度比		$k_\rho = \rho_g/\rho_l$ 或 $k_\rho = \rho_1/\rho_2$
k	化学反应平衡常数		k_f, k_p
m	(溶质的) 质量摩尔浓度	mol/kg	$m = 1000w/[M \cdot (100 - w)]$, w 为质量百分数, M 为摩尔质量
n_i	在体系中组分 i 物质的量		
p	压力	Pa	本书中主要为 bar 和 kbar, 1bar = 10^5 Pa
p_c	临界压力	Pa	
p_r	对比压力		$p_r = p/p_c$
r	活度系数		
T, t	温度	K, $^{\circ}\text{C}$	$T = 273.15 + t$
T_c, t_c	临界温度	K, $^{\circ}\text{C}$	
T_r	对比温度		$T_r = T/T_c$
T_h, t_h	包裹体完全均一温度	K, $^{\circ}\text{C}$	
T_c, t_c	CO ₂ 、CH ₄ 等挥发组分相气 - 液均一温度	K, $^{\circ}\text{C}$	
T_d, t_d	包裹体爆裂温度	K, $^{\circ}\text{C}$	
T_t, t_t	包裹体捕获温度	K, $^{\circ}\text{C}$	
T_m, t_m	子矿物、水合物、CO ₂ 固相等熔化温度	K, $^{\circ}\text{C}$	
T_{im}, t_{im}	始熔温度	K, $^{\circ}\text{C}$	
T_{*}, t_{*}	冰点温度	K, $^{\circ}\text{C}$	
V	体积, 摩尔体积	m ³ , cm ³ /mol	
v	比体积	m ³ /kg	
V_c	临界体积	cm ³ /mol	一般指摩尔临界体积
V_r	对比体积		$V_r = V/V_c$
$w(\text{NaCl})$	含盐度(%)		还有 S 等表示含盐度
x_i, y_i	组分 i 的摩尔分数		x_i 用于液相和固相, y_i 用于气相
Z	压缩因子		$Z = p \cdot V/(R \cdot T)$
Z_c	临界压缩因子		$Z_c = p_c \cdot V_c/(R \cdot T_c)$
γ_i	纯组分 i 的逸度系数		$\hat{\gamma}_i$ 混合物中组分 i 的分逸度系数
ϵ	分子间的位能	J	
ν_i	组分 i 的化学计量数		
ρ	密度	kg/m ³ , g/cm ³	有时用符号 d 表示
ϕ	充填度, 体积分数		
ω	偏心因子		

目 录

序

前言

第一章 流体包裹体热力学原理	(1)
第一节 流体包裹体有关的相平衡和所属体系	(1)
一、相平衡的基本概念	(1)
二、流体包裹体所属体系	(2)
第二节 显微测温的理论基础	(12)
一、包裹体捕获后的相变行为.....	(12)
二、均一法测温的相变特征.....	(13)
三、冷冻法测温的相变特征.....	(16)
第三节 流体包裹体等容线	(18)
一、等容线的概念.....	(18)
二、不同体系的等容线.....	(19)
第四节 流体包裹体状态方程和 p - T 关系等容式.....	(23)
一、 H_2O 体系	(25)
二、 CO_2 体系	(27)
三、 CH_4 体系	(29)
四、烃类和其它非烃类纯组分体系.....	(30)
五、 $NaCl-H_2O$ 体系和其它盐水体系	(31)
六、 CO_2-H_2O 体系	(32)
七、 CH_4-H_2O 体系	(36)
八、 H_2S-H_2O 体系	(38)
九、 $NaCl-CO_2-H_2O$ 体系	(40)
十、 $CH_4-CO_2-H_2O$ 体系	(40)
十一、 $CH_4-H_2S-CO_2-H_2O$ 体系	(41)
十二、其他多组分体系.....	(41)
第二章 流体包裹体盐度的测定和计算	(44)
第一节 低盐度水溶液	(44)
一、热力学特性和相变行为.....	(44)
二、盐度的测定和计算.....	(46)
第二节 中高盐度水溶液	(49)
一、热力学特性和相变行为.....	(49)
二、盐度的测定和计算.....	(52)
第三节 三元盐水体系	(56)
一、 $NaCl-KCl-H_2O$ 体系	(56)
二、 $NaCl-CaCl_2-H_2O$ 体系	(64)

三、NaCl-CO ₂ -H ₂ O 体系	(66)
第四节 其它体系	(72)
第三章 流体密度、体积等参数的测定和计算	(73)
第一节 单组分体系	(73)
一、H ₂ O 体系	(74)
二、CO ₂ 体系	(77)
三、CH ₄ 体系	(80)
四、其它单组分体系	(83)
第二节 二组分体系	(84)
一、NaCl-H ₂ O 体系	(84)
二、KCl-H ₂ O 和其他盐水体系	(91)
三、CO ₂ -H ₂ O 体系	(92)
四、CO ₂ -CH ₄ 体系	(104)
五、CO ₂ -N ₂ 体系	(112)
第三节 三组分体系——CO ₂ -H ₂ O-NaCl 体系	(112)
一、测定和计算的基本公式	(113)
二、流体包裹体完全均一压力和 CO ₂ 含量的图解投影法	(114)
三、流体密度、体积等参数的精确计算法	(114)
第四章 流体包裹体形成温度和压力的计算——流体包裹体及其主矿物共生平衡	
热力学方程的运用	(119)
第一节 流体与主矿物共生平衡热力学基础	(119)
第二节 流体与主矿物不发生反应时的计算	(123)
一、流体包裹体状态方程与纯结晶主矿物单变平衡热力学方程联立的计算	(123)
二、流体包裹体状态方程与固溶体主矿物单变平衡热力学方程联立的计算	(126)
三、流体包裹体状态方程与矿物温度计、压力计联立的计算	(130)
第三节 流体与主矿物发生反应时的计算	(131)
一、包裹体纯组分理想气体或液体参与矿物反应时的计算	(131)
二、包裹体纯组分实际气体或液相参与矿物反应时的计算	(133)
三、包裹体混合气体或液相参与矿物反应时的计算	(134)
四、包裹体中硅酸盐熔体参与矿物反应时的计算	(137)
第五章 不同成岩环境下流体包裹体特征及形成温度、压力的计算	(141)
第一节 侵入岩环境	(141)
一、基性-超基性岩	(141)
二、中-酸性岩和碱性岩	(144)
第二节 喷出岩环境	(146)
一、基性-超基性岩	(146)
二、中-酸性岩和碱性岩	(148)
第三节 上地幔岩环境	(151)
第四节 沉积岩环境	(153)
一、碎屑沉积岩	(153)
二、化学沉积岩	(155)

第五节 变质岩环境	(156)
一、低级变质岩	(157)
二、中级变质岩	(159)
三、高级变质岩	(163)
第六节 成矿环境	(165)
一、金属矿床	(166)
二、非金属矿床	(167)
三、油气矿床	(169)
第六章 不混溶流体包裹体热力学参数的计算	(171)
第一节 流体的不混溶性和不混溶流体包裹体	(171)
一、不混溶流体特征和不混溶流体包裹体组合	(171)
二、不混溶流体包裹体捕获时的状态和它们的组合特征	(176)
三、不混溶流体限定的热力学条件	(177)
第二节 不混溶流体相平衡和温度、压力的计算	(182)
一、不混溶流体相平衡原理	(182)
二、不混溶流体包裹体形成温度和压力的计算	(183)
第三节 不混溶流体包裹体组合判别法	(186)
一、显微镜观察法	(187)
二、热力学数值计算法	(187)
第七章 三类不混溶流体包裹体组合的测定、计算和判别	(207)
第一节 沸腾流体包裹体组合的测定、计算和判别	(207)
一、沸腾流体包裹体组合的特征	(207)
二、沸腾流体包裹体组合的热力学参数测定和计算	(208)
三、沸腾流体包裹体组合的判别	(208)
四、三种沸腾流体体系包裹体组合的测定、计算和判别	(209)
第二节 不同成分不混溶流体包裹体组合的测定、计算和判别	(216)
一、不同成分不混溶流体包裹体组合特征和六种体系、三种组合类型的划分	(216)
二、六种体系不混溶流体包裹体组合的测定、计算和判别	(217)
第三节 熔体-气液体系不混溶包裹体组合的测定和计算	(245)
一、熔体-气液体系不混溶包裹体组合特征	(245)
二、熔体-气液体系不混溶包裹体组合的测定和计算	(245)
第八章 流体包裹体逸度公式及其应用	(249)
第一节 流体逸度基本概念和公式	(249)
一、流体逸度基本概念	(249)
二、流体逸度基本公式	(252)
第二节 流体包裹体的氧逸度计算公式及其应用	(254)
一、理论推导	(255)
二、公式和误差	(260)
三、实际应用	(273)

第三节 包裹体其他流体组分逸度公式及其应用	(277)
一、包裹体流体逸度公式	(277)
二、包裹体流体逸度公式的应用	(277)
参考文献	(282)
英文摘要	(288)

CONTENTS

Preface

Introduction

1 Thermodynamic Principles of Fluid Inclusions	(1)
1.1 Phase equilibria and fluid systems relevant to fluid inclusions	(1)
1.1.1 Basic concepts of phase equilibria	(1)
1.1.2 Systems relevant to fluid inclusions	(2)
1.2 Theoretical basis of microthermometry	(12)
1.2.1 Phase behavior after trapping of the fluid inclusions	(12)
1.2.2 Features of phase transitions during homogenization temperature measurement	(13)
1.2.3 Features of phase transitions during freezing temperature measurement	(16)
1.3 Isochores of fluid inclusions	(18)
1.3.1 Concept of isochores of fluid inclusions	(18)
1.3.2 Isochores of various systems	(19)
1.4 Equations of state (EOS) pertinent to fluid inclusions	(23)
1.4.1 H ₂ O system	(25)
1.4.2 CO ₂ system	(27)
1.4.3 CH ₄ system	(29)
1.4.4 Hydrocarbons and other non-hydrocarbon pure component systems	(30)
1.4.5 NaCl-H ₂ O system and other salt-H ₂ O systems	(31)
1.4.6 CO ₂ -H ₂ O system	(32)
1.4.7 CH ₄ -H ₂ O system	(36)
1.4.8 H ₂ S-H ₂ O system	(38)
1.4.9 NaCl-CO ₂ -H ₂ O system	(40)
1.4.10 CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O system	(40)
1.4.11 CH ₄ -H ₂ S-CO ₂ -H ₂ O system	(41)
1.4.12 Other multi-component systems	(41)
2 Determination and Calculation of Salinity in Fluid Inclusions	(44)
2.1 Aqueous inclusions with low salinity	(44)
2.1.1 Thermodynamic characteristics and phase behavior	(44)
2.1.2 Determination and calculation of salinity	(46)
2.2 Aqueous inclusions with medium to high salinity	(49)
2.2.1 Thermodynamic characteristics and phase behavior	(49)
2.2.2 Determination and calculation of salinity	(52)
2.3 Ternary salt-H ₂ O systems	(56)
2.3.1 NaCl-KCl-H ₂ O system	(56)
2.3.2 NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O system	(64)

2.3.3	NaCl-CO ₂ -H ₂ O system	(66)
2.4	Other systems	(72)
3	Determination and Calculation of Fluid Density, Volume and Pressure at Homogenization Temperature	(73)
3.1	One-component systems	(73)
3.1.1	H ₂ O system	(74)
3.1.2	CO ₂ system	(77)
3.1.3	CH ₄ system	(80)
3.1.4	Other systems	(83)
3.2	Two-component systems	(84)
3.2.1	NaCl-H ₂ O system	(84)
3.2.2	KCl-H ₂ O and other salt-H ₂ O systems	(91)
3.2.3	CO ₂ -H ₂ O system	(92)
3.2.4	CO ₂ -CH ₄ system	(104)
3.2.5	CO ₂ -N ₂ system	(112)
3.3	Three-component system—NaCl-CO ₂ -H ₂ O system	(112)
3.3.1	Formulae for determination and calculation	(113)
3.3.2	Determination of total homogenization pressure and CO ₂ content of the fluid inclusion on the phase diagram	(114)
3.3.3	Numerical calculation of fluid density, volume and other parameters	(114)
4	Calculation of Temperatures and Pressures by Using Thermodynamic Equations for Fluid Inclusions and Its Paragenetic Host Mineral Assemblage	(119)
4.1	Thermodynamic fundamentals of paragenetic equilibrium of fluid with its host minerals	(119)
4.2	Calculation when no reaction occurs between the fluid and its host mineral	(123)
4.2.1	Calculation by using the simultaneous EOS pertinent to the fluid inclusion and the thermodynamic equation for univariant equilibrium of pure crystalline host minerals	(123)
4.2.2	Calculation by using the simultaneous EOS pertinent to the fluid inclusion and the thermodynamic equation for univariant equilibrium of the host minerals in solid solution	(126)
4.2.3	Calculation by using the simultaneous EOS pertinent to the fluid inclusion and the geothermometer or geobarometer	(130)
4.3	Calculation when reactions occur between the fluid and its host mineral	(131)
4.3.1	Calculation when the ideal gas or liquid of the pure component in the inclusion participates the mineral reaction(s)	(131)
4.3.2	Calculation when the real gas or liquid of the pure component (in the inclusion) participates the mineral reaction(s)	(133)
4.3.3	Calculation when the mixture of gas(es) and/or liquid(s) (in the inclusion) participates the mineral reaction(s)	(134)
4.3.4	Calculation when the silicate melt (in the inclusion) participates the mineral reaction(s)	(137)

5	Characteristics of Fluid Inclusions in Various Petrogenetic Environments and Calculation of Formation Temperatures and Pressures	(141)
5.1	Intrusive rock environment	(141)
5.1.1	Basic-ultrabasic rocks	(141)
5.1.2	Intermediate-acid and alkaline rocks	(144)
5.2	Extrusive rock environment	(146)
5.2.1	Basic-ultrabasic rocks	(146)
5.2.2	Intermediate-acid and alkaline rocks	(148)
5.3	Upper mantle environment	(151)
5.4	Sedimentary rock environment	(153)
5.4.1	Clastic rocks	(153)
5.4.2	Chemical sedimentary rocks	(155)
5.5	Metamorphic rock environment	(156)
5.5.1	Low-grade metamorphic rocks	(157)
5.5.2	Medium-grade metamorphic rocks	(159)
5.5.3	High-grade metamorphic rocks	(163)
5.6	Metallogenic or ore-forming environment	(165)
5.6.1	Metal mineral deposits	(166)
5.6.2	Non-metal mineral deposits	(167)
5.6.3	Oil and gas deposits	(169)
6	Calculation of Thermodynamic Parameters of the Immiscible Fluid Inclusions	(171)
6.1	Fluid immiscibility and immiscible fluid inclusions (i. e. inclusions trapped from immiscible fluids)	(171)
6.1.1	Characteristics of immiscible fluid inclusions and its assemblages	(171)
6.1.2	State of immiscible fluid inclusions and its assemblage feature during trapping	(176)
6.1.3	Thermodynamic conditions constrained by the immiscible fluids	(177)
6.2	Phase equilibria of immiscible fluids and calculation of temperatures and pressures	(182)
6.2.1	Principles of phase equilibria of immiscible fluids	(182)
6.2.2	Calculation of temperatures and pressures with the immiscible fluid inclusions	(183)
6.3	Discrimination of immiscible fluid inclusion assemblages	(186)
6.3.1	By observation under microscope	(187)
6.3.2	By numerical calculation of thermodynamic parameters	(187)
7	Determination, Calculation and Discrimination of Three types of Immiscible Fluid Inclusion Assemblages	(207)
7.1	Determination, calculation and discrimination of boiling fluid inclusion assemblages	(207)
7.1.1	Characteristics of boiling fluid inclusion assemblages	(207)
7.1.2	Determination and calculation of thermodynamic parameters of boiling fluid inclusion assemblages	(208)
7.1.3	Discrimination of boiling fluid inclusion assemblages	(208)

7.1.4	Determination, calculation and discrimination of three fluid inclusion assemblages with the boiling fluid system	(209)
7.2	Determination, calculation and discrimination of immiscible fluid inclusion assemblages of various compositions	(216)
7.2.1	Characteristics and classification of immiscible fluid inclusion assemblages of various compositions (6 systems and 3 types)	(216)
7.2.2	Determination, calculation and discrimination of immiscible fluid inclusion assemblages of six systems	(217)
7.3	Determination and calculation of immiscible fluid inclusion assemblages of the melt-gas-liquid system	(245)
7.3.1	Characteristics of the immiscible fluid inclusion assemblages of the melt-gas-liquid system	(245)
7.3.2	Determination and calculation of the immiscible fluid inclusion assemblages of the melt-gas-liquid system	(245)
8	Fugacity Formulae for Fluid Inclusions and Its Applications	(249)
8.1	Basic concept of fluid fugacity and formulae	(249)
8.1.1	Basic concept of fluid fugacity	(249)
8.1.2	Basic formulae of fluid fugacity	(252)
8.2	Oxygen fugacity formulae for fluid inclusions and its applications	(254)
8.2.1	Theoretical derivation	(255)
8.2.2	Oxygen fugacity formulae and uncertainty	(260)
8.2.3	Applications	(273)
8.3	Fugacity formulae for other fluid components and its applications	(277)
8.3.1	Fugacity formulae for inclusion fluids	(277)
8.3.2	Application of fugacity formulae for inclusion fluids	(277)
References		(282)
Abstract		(288)

第一章 流体包裹体热力学原理

第一节 流体包裹体有关的相平衡和所属体系

在流体包裹体研究过程中,获得它们的热力学条件是研究的主要内容。观察、测定包裹体中物质的气化、液化、结晶、熔化、溶解等现象是其重要的手段。而这些现象的存在和变化规律的基础是相平衡原理。试想,若不了解包裹体中纯组分及其混合物的物理、化学和其它热力学性质,怎么能分析流体相变行为;又如何认识其变化过程 and 变化规律? 流体包裹体热力学的主要任务之一就是确定和推算在不同条件下包裹体中流体的平衡性质。因此,相平衡研究在流体包裹体热力学领域中占有重要的地位。

一、相平衡的基本概念

所谓相平衡指的是纯物质及其混合物为单独相或若干相时,这些相保持物理化学平衡而共存,在热力学上意味着整个体系自由能为最(较)小状态;从传递度的观点来看,是表观传递速度为零的状态。相平衡是根据相的种类(气相、液相、固相等)和组分数来分类的,它的基本分类如表 1—1。例如二组分构成气相和液相,在平衡状态下共存时,称为二元系气-液平衡。描述相平衡的关系式如下:

表 1—1 相平衡的基本分类

Table 1—1 Basic classification of phase equilibria

平衡种类	相的种类	组 分 数	包裹体测定
气-液平衡	气相、液相	单组分、二组分、三组分、多组分	均一呈气相,均一呈液相
液-液平衡	液相、液相	二组分、三组分、多组分	均一呈液相 1、液相 2、液相 3 等
液-固平衡	固相、液相	单组分、二组分、三组分、多组分	固体熔(溶)化,固体结晶

$$\Delta G = 0$$

$$T_1 = T_2 = T_3 \dots\dots$$

$$p_1 = p_2 = p_3 \dots\dots$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \dots\dots$$

相平衡的条件式是以整个体系的吉布斯自由能(ΔG) 最小为条件导出的。它们是:各相的温度(T) 相等;各相的压力(p) 相等;各相组分的化学势(μ)^①也相等。化学势也可称为混合物中组分(i) 的偏摩尔吉布斯自由能。相平衡条件也可以用化学势定义的混合物中组分的逸度 f 来表示,故相平衡条件为:各相的温度(T) 相等,各相的压力(p) 相等,各组分逸度(f) 也相等。一个 N 元系的相平衡条件可用下式来表达:

① 化学势是化学位的标准称谓。

$$f_1^\alpha = f_2^\beta = f_3^\gamma = \dots = f_i^\pi$$

式中:下标 $i = 1, 2, 3, \dots$, i 表示组分;上标 $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ 表示相。

因此,若用混合物的压力(p)、温度(T)和组成(x_i)具体地表达化学势或逸度,便能得到相平衡的理论式。

相平衡时,各相的温度、压力以及组分的组成均已被确定。但描述体系的平衡状态无需使用全部的变量,只要能指定由相律求得的自由度数的变量(表示强度的变量)就可以了。这里所谓的自由度指的是为描述平衡状态所必需的独立变量数,可采用 Gibbs 推导的相律表示如下:

$$F = 2 - \pi + N - R$$

式中: F 为自由度; π 为相数; N 为组分数; R 为组分间存在的独立反应式数目。

对于任何系统,自由度最小数目为零。当 $F = 0$ 时,系统称为无变系统。上式则为:

$$0 = 2 - \pi + N - R$$

如果系统没有组分的反应,那么, $\pi = 2 + N$;对于包含 N 个组分数的系统来说,此数 π 就是平衡共存的最多相数。当 $N = 1$ 时, $\pi = 3$,即存在一个三相点。例如,包含有纯水的包裹体,在温度为 0.015°C ,压力为 612Pa 时,可以出现气相、液相、固相(冰)三种相态共存。若温度、压力中的任何一个发生改变,都会引起至少一个相态的消失。

流体包裹体相平衡热力学就是要描述包裹体中相平衡状态下各变量间的关系,计算各组分在各相之间的定量分配数值。因此,它有两个研究途径:一是利用相图进行相变分析;二是根据有关热力学函数进行数值计算。

通过分析流体包裹体中相态随温度、压力、组分浓度发生的变化情况,再将改变温度所观察到的包裹体相变现象与已知体系相图进行对比,从而估算流体包裹体的热力学参数值,是建立在稳定平衡热力学基础之上的。然而在流体包裹体测定过程中,往往变温速度较快,出现亚稳定状态。如含低盐度的水溶液包裹体,在冷却到冰点时可以不结冰而仍保持原来的状态,这时过冷却温度一般在 $-30 \sim -40^\circ\text{C}$ 之间,有的包裹体要到 $-60 \sim -100^\circ\text{C}$ 以下才冻结。这种亚稳定平衡的数值如果应用稳定平衡相变图来分析,就会出现严重差错。因此对这种亚稳定平衡状态必须引起重视。

物质有两种平衡状态:稳定平衡时,体系处于最低能量状态,不会发生自发的变化;而非稳定平衡状态则与此相反。亚稳定平衡是非稳定平衡的一种特殊情况,表面上看体系已达到平衡,但实际上没有达到最低能量状态,按 Gibbs 自由能判别准则,它仍有自发变化的趋势,只是某种温度、压力区间反应速度极其缓慢不易察觉而已。对于上述低盐度水溶液包裹体,极其缓慢降温进行测定是不现实的;如果快速过冷却,等溶液固结后,再缓慢回升温度则可以避免这一亚稳定平衡状态现象的发生。

二、流体包裹体所属体系

研究表明,存在于大多数岩石中的流体组成属于 C-O-H-S-NaCl 类体系。其中 NaCl 类代表了 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂ 等氯化物(Holloway, 1981)。某些流体包裹体(如在变质岩中)还含有一定数量的 N₂;另外,还有 F 元素,一般含量都较低。通过对最基本的 C-O-H-S 体系的分析,可以对地质上较为宽广温度(T)、压力(p)条件下的物种稳定性作出判断:H₂O 和 CO₂ 一般很稳定,CO 在高温低压下才有意义,CH₄ 的出现要求低温和低氧逸度(f_{O_2})或很高