

含CO₂盐水流体包裹体摩尔体积和组分 求解新方法

宋玉财^{①*} 胡文瑄^① 倪培^① 段振豪^② 张学丰^①

① 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学系, 南京 210093;

② 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要 借鉴Parry方法的思路, 提出求解含CO₂盐水流体包裹体摩尔体积和组分(V_m - X)的新方法. 新方法以实测包裹体气-液相CO₂部分均一温度及均一方式(T_{h,CO_2}), 包裹体盐度(S)和包裹体完全均一温度(T_h)为原始数据, 构建了含 X_{CO_2} , X_{NaCl} , V_m 及 F (包裹体气-液相CO₂部分均一时CO₂相的充填度) 4个未知量的4个关联方程. 通过解4个方程构成的方程组, 求取包裹体的 V_m - X 值. 前3个方程为 X_{CO_2} , X_{NaCl} 和 V_m 的数学表达式, 它们只与 T_{h,CO_2} , S 和 F 相关, 其简化的形式可表示为 $X_{CO_2} = f_1(T_{h,CO_2}, S, F)$; $X_{NaCl} = f_2(T_{h,CO_2}, S, F)$; $V_m = f_3(T_{h,CO_2}, S, F)$. 第4个方程为包裹体完全均一时 X_{CO_2} , X_{NaCl} , V_m 和 T_h 间的热力学关系式, 简化形式为 $f_4(X_{CO_2}, X_{NaCl}, V_m, T_h) = 0$. 解方程组要使用迭代求解法, 过程如下: 先给定 F 值代入前3个方程, 可分别求得 X_{CO_2} , X_{NaCl} 和一个摩尔体积值 V_{m1} , 然后把求得的 X_{CO_2} , X_{NaCl} 代入方程 f_4 求出另一个摩尔体积值 V_{m2} , 当 $V_{m1} = V_{m2}$, $V_{m1}(V_{m2})$, F , X_{CO_2} 和 X_{NaCl} 即为整个方程组的解, 如符合地质意义, 即求得了包裹体的 V_m - X 值. 与Parry方法相比, 该方法更易于使用, 对 X_{CO_2} 的求解也更精确. 新方法适用于求解CO₂气-液相部分均一时, 温度高于笼合物熔化温度, 且不含固相石盐的含CO₂盐水体系流体包裹体.

关键词 含CO₂盐水包裹体 摩尔体积 组分 新方法 方程

流体包裹体的摩尔体积(V_m)和组分组成(X)是其最为重要的信息之一, 是在温度-压力图解上恢复包裹体捕获温度或压力的基础数据^[1]. 就目前测试技术而言, 一般是以冷热台测温或/和激光拉曼测试数据为基础, 借助热力学图解或状态方程查定或计算包裹体的 V_m 和 X . 比较而言, 一元或二元体系流体包裹体的 V_m - X 求解简单, 如纯H₂O或纯CO₂等一元体系, 只要测定包裹体的气-液相均一温度及其均一方式,

就可求得^[2]. 二元H₂O-CO₂体系, 测得包裹体气-液相CO₂部分均一时的温度和完全均一温度及其均一方式, 也能求出^[3]. 二元H₂O-NaCl体系, 测出包裹体冰点温度或水石盐熔化温度(高盐度包裹体), 可先求得流体盐度, 再测出完全均一温度及其均一方式, 也能得到包裹体 V_m - X 值^[2].

对于三元含CO₂盐水体系流体包裹体(NaCl-H₂O-CO₂体系, 简称NHC体系), V_m - X 的求解较复杂,

主要难点在于此类包裹体的各组分分数难以仅仅通过冷热台测温或/和激光拉曼测试数据直接获得. 传统的解决方法需测量包裹体体积或估算包裹体内各相比例. 如 Bakker 等^[4-6]提出根据笼合物熔化(分解)方式及温度, 计算包括NHC体系在内的盐-水-气多组分体系 V_m - X 值的方法, 并编制了计算程序. 这些程序要求当笼合物完全熔化时包裹体为单相, 如果出现多相, 就要估测各相所占的体积分数. 同样, Brown 和 Hagemann^[7]编制的 MacFlinCor 软件程序可以计算三元NHC体系 V_m - X 值, 但该方法也主要靠估测 CO_2 部分均一时 CO_2 相的比例来进行计算. 然而, 由于包裹体形状十分复杂, 测算出的体积或估算的各相比例往往与实际也去偏差较大^[8], 导致计算出的组分不准确, 所求解的温压数据也不可靠. 故此, 少数学者尝试其它求解手段, 以避免对包裹体体积或其内各相比例的估计. 如 Schwarz^[9]通过理论计算, 绘制出含盐度 6 wt%¹⁾的NHC体系流体包裹体在 40°C 时的 CO_2 体积分数- CO_2 摩尔分数图解. 这意味着只要测得包裹体的盐度(S)、气-液相 CO_2 部分均一温度及方式(T_{h,CO_2})和完全均一温度(T_h), 就可以求出盐度为 0~6 wt% 该体系包裹体的 V_m - X_{CO_2} 值. 但该求解方法适用的盐度范围较小, 而且图中靠近 CO_2 临界曲线的地方精度也较差^[2].

Parry^[10]提出用迭代法求解NHC体系包裹体的密度和 X_{CO_2} . 该方法不需要估测包裹体体积或相比例, 只需实测出 T_{h,CO_2} , S 和 T_h 3 个参数即可通过迭代计算求出密度和 X_{CO_2} . 方法首先构建出 X_{CO_2} 与整个包裹体密度、 ρ_{CO_2} (由 T_{h,CO_2} 求得)和 S 的数学关系式, 然后通过该关系式和与 T_h 相关的NHC体系状态方程^[11]间进行迭代计算, 求出包裹体密度和 X_{CO_2} 值. MacFlinCor 软件程序提供的避开相比例估计的计算手段, 本质上也采用了该方法^[7]. 然而, Parry 的工作中, 没有考虑盐水中溶解 CO_2 的量, 因此构建出的 X_{CO_2} 的数学关系式精度不高, 使得 X_{CO_2} 的求解误差较大, 所计算的压力误差就更大. 同时, 由于采用的是 Bowers 和 Helgeson 的NHC体系状态方程,

所以进行迭代计算时需要制作相图, 这使得该方法很不易操作^[9].

本文提出新的方法求解NHC体系包裹体 V_m - X 值. 新方法基本延续了 Parry 迭代法的思路, 但在可操作性和计算精确度上加以提高. 包括: (1) 重新厘定迭代计算步骤; (2) 重新构建 X_{CO_2} , X_{NaCl} 和 V_m 的数学表达式, 其中考虑到盐水溶液中含有一定量的 CO_2 ; (3) 引入新的关于NHC体系的流体状态方程. 新方法要构建出含 X_{CO_2} , X_{NaCl} , V_m 及 F (包裹体气-液相 CO_2 部分均一时 CO_2 相的充填度)4 个未知量的 4 个关联方程. 通过解 4 个方程构成的方程组, 求取包裹体的 V_m - X 值.

1 理论分析与方程组构建

根据 Bodnar 的思想^[12], NHC 体系包裹体内 CO_2 和 NaCl 的摩尔分数 X_{CO_2} 和 X_{NaCl} , 及包裹体摩尔体积 V_m 分别可以用充填度 F ($F = V_{\text{CO}_2} / V$, V_{CO_2} 表示包裹体气-液两相 CO_2 部分均一时 CO_2 相体积, V 为整个包裹体体积)、盐度 S 和能够用 T_{h,CO_2} 求得的相关物理量的函数表示出, 其简化形式可表示为 $X_{\text{CO}_2} = f_1(T_{h,\text{CO}_2}, S, F)$; $X_{\text{NaCl}} = f_2(T_{h,\text{CO}_2}, S, F)$; $V_m = f_3(T_{h,\text{CO}_2}, S, F)$, 式中 T_{h,CO_2} 和 S 为已知量, 都可以通过冷热台测温求得. 如果视 F 为未知量, 则上述方程组中含 4 个未知量(F , X_{CO_2} , X_{NaCl} 和 V_m), 无法求解, 因此需要构建另一相关方程. 根据相律: $f = C - \Phi + 2$, f 为自由度, C 为体系内的独立组分数, Φ 为体系处于平衡时的相数, 对于NHC三元体系, $C=3$, 当包裹体即将完全均一时(温度为 T_h), 体系处于气-液平衡态, $\Phi=2$, 此时 $f=3$, 必然存在函数关系式: $f_4(X_{\text{CO}_2}, X_{\text{NaCl}}, V_m, T_h) = 0$, 式中 T_h 为已知量, 通过测温获得. 这样就构成了第 4 个方程, 可以与前 3 个方程形成关联方程组进行求解, 获得所需要参数 V_m - X 值, 并为压力计算提供依据. 下面推导 4 个方程的具体表达式.

1.1 X_{CO_2} , X_{NaCl} 和 V_m 的表达式

对于气-液相 CO_2 部分均一温度高于笼合物熔化温度的NHC体系包裹体, 当气-液相 CO_2 部分均一时,

1) wt%为质量分数, 下同

一般处于常温条件附近((20±11)°C左右), 这时包裹体由两相组成: CO₂相和水溶液相. 在常温条件附近, H₂O在CO₂中的溶解度很低, 最高仅为 0.22 mol%¹⁾ (当温度为纯CO₂的临界温度时)^[13]. 因此, NHC体系流体包裹体中气-液相CO₂部分均一时, 可以认为CO₂相近似为纯CO₂, 不含H₂O和NaCl. 但溶液相中除了H₂O和NaCl外, 还溶解有一定量CO₂, 不能忽略.

假定包裹体为恒定质量和恒定体积的微观体系 (这是包裹体研究的一般性前提), 其中CO₂和NaCl的摩尔分数 X_{CO_2} , X_{NaCl} 和包裹体摩尔体积 V_m 可分别表示为

$$X_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{m_{CO_2} + m_{NaCl} + m_{H_2O}}, \quad (1)$$

$$X_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{m_{CO_2} + m_{NaCl} + m_{H_2O}}, \quad (2)$$

$$V_m = \frac{V}{m_{CO_2} + m_{NaCl} + m_{H_2O}}. \quad (3)$$

(1)~(3)式中 V 表示整个包裹体的体积, m_{CO_2} , m_{NaCl} 和 m_{H_2O} 分别是包裹体中CO₂, NaCl和H₂O的摩尔数, 它们可进一步表达为

$$m_{CO_2} = m_{CO_2(CO_2)} + m_{CO_2(aq)} = \frac{\rho_{CO_2} V_{CO_2}}{M_{CO_2}} + \frac{\rho_{aq}(V - V_{CO_2})}{M_{CO_2}} \frac{1-S}{1 + \frac{1-S}{M_{H_2O}} K X_{CO_2(H_2O)T,P} M_{CO_2}}, \quad (4)$$

$$m_{H_2O} = \frac{\rho_{aq}(V - V_{CO_2})}{M_{H_2O}} \frac{1-S}{1 + \frac{1-S}{M_{H_2O}} K X_{CO_2(H_2O)T,P} M_{CO_2}}, \quad (5)$$

$$m_{NaCl} = \frac{\rho_{aq}(V - V_{CO_2})}{M_{NaCl}} \frac{S}{1 + \frac{1-S}{M_{H_2O}} K X_{CO_2(H_2O)T,P} M_{CO_2}}, \quad (6)$$

式中 $m_{CO_2(CO_2)}$ 和 $m_{CO_2(aq)}$ 分别表示包裹体中气-液相

CO₂部分均一时, CO₂相中和溶解于溶液相中的CO₂摩尔数, V_{CO_2} 为此时CO₂相的体积. M_{CO_2} , M_{H_2O} 和 M_{NaCl} 分别表示CO₂, H₂O及NaCl的分子量. ρ_{CO_2} 为包裹体中气-液相CO₂部分均一时, CO₂相的密度, 可通过气-液相CO₂部分均一温度 T_{h,CO_2} 和均一方式求得^[2]. S 是包裹体的盐度, $S = \text{NaCl质量} / (\text{NaCl质量} + \text{H}_2\text{O质量})$, 可用笼合物熔化温度 $T_{m, Cl}$ (-9.6~+10°C) 求取^[2]. $X_{CO_2(H_2O)T,P}$ 为气-液相CO₂部分均一时 1 mol H₂O 中溶解的CO₂摩尔数, 可根据低温条件下CO₂在H₂O中的溶解度公式求解^[14]. K 为校正系数 ($0 \leq K \leq 1$), 表示盐 (NaCl) 加入含CO₂水溶液中时对 $X_{CO_2(H_2O)T,P}$ 值的校正, 有

$$K = 1.0 - (11.0 / 3.0)S, \quad (7)$$

(7)式是由2个数据点拟合出的经验性的直线方程, 当 $S=0$ 时, $K=1.0$; $S=0.06$ 时, $K=0.78$ ^[9]. ρ_{aq} 为包裹体中气-液相CO₂部分均一时溶液相密度. 研究显示, -20~31°C之间 (纯CO₂气-液相均一温度的范围), 饱和CO₂的水溶液 (不含盐) 在不同温度时密度相差不到 0.006 g/cm³, 在4°C时有最大值 1.0014 g/cm³, 这与纯水密度几乎相当^[13]. 因此, 少量的CO₂对盐水溶液密度的影响可被忽略. 根据Potter和Brown的盐水溶液密度表达式^[9,15], 有

$$\rho_{aq} = \frac{1000\rho_{H_2O,T,P} + M_{NaCl}W_{NaCl}\rho_{H_2O,T,P}}{1000 + aW_{NaCl}\rho_{H_2O,T,P} + bW_{NaCl}^{3/2}\rho_{H_2O,T,P} + cW_{NaCl}^2\rho_{H_2O,T,P}}, \quad (8)$$

式中 $\rho_{H_2O,T,P}$ 为气-液相CO₂部分均一时的温度 (T)、压力 (P) 条件下H₂O的密度, 据纯H₂O的相图能够求出^[2,16]. a , b , c 为常数, 分别等于 17.45, 1.71, 0.04. W_{NaCl} 表示溶液中NaCl的质量摩尔浓度:

$$W_{NaCl} = \frac{S}{\frac{(1-S)}{M_{H_2O}} K X_{CO_2(H_2O)T,P} + \frac{S}{M_{NaCl}} + \frac{1-S}{M_{H_2O}}}. \quad (9)$$

将(4)~(6)式分别代入(1)~(3)式, 并引入充填度参数 F , 整理后得出3个方程的数学表达式:

1) mol%为摩尔分数, 下同

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\frac{\rho_{\text{CO}_2} F}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{\rho_{\text{aq}}(1-F)}{M_{\text{CO}_2}} \frac{1-S}{1 + \frac{1-S}{M_{\text{H}_2\text{O}}} KX_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})T,P} M_{\text{CO}_2}}}{\frac{\rho_{\text{CO}_2} F}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{\rho_{\text{aq}}(1-F)}{1 + \frac{1-S}{M_{\text{H}_2\text{O}}} KX_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})T,P} M_{\text{CO}_2}} \left(\frac{1-S}{M_{\text{H}_2\text{O}}} (1 + KX_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})T,P}) + \frac{S}{M_{\text{NaCl}}} \right)}, \quad (10)$$

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{\frac{\rho_{\text{aq}}(1-F)}{1 + \frac{1-S}{M_{\text{H}_2\text{O}}} KX_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})T,P} M_{\text{CO}_2}} \frac{S}{M_{\text{NaCl}}}}{\frac{\rho_{\text{CO}_2} F}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{\rho_{\text{aq}}(1-F)}{1 + \frac{1-S}{M_{\text{H}_2\text{O}}} KX_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})T,P} M_{\text{CO}_2}} \left(\frac{1-S}{M_{\text{H}_2\text{O}}} (1 + KX_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})T,P}) + \frac{S}{M_{\text{NaCl}}} \right)}, \quad (11)$$

$$V_m = \frac{1}{\frac{\rho_{\text{CO}_2} F}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{\rho_{\text{aq}}(1-F)}{1 + \frac{1-S}{M_{\text{H}_2\text{O}}} KX_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})T,P} M_{\text{CO}_2}} \left(\frac{1-S}{M_{\text{H}_2\text{O}}} (1 + KX_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})T,P}) + \frac{S}{M_{\text{NaCl}}} \right)}, \quad (12)$$

(10)~(12)式即为 X_{CO_2} , X_{NaCl} 和 V_m 的具体求解方程. 式中除 F 以外, 其他的未知量都可以通过 T_{h,CO_2} 和 S 求出. 当气-液相 CO_2 部分均一时, 部分均一温度高于笼合物熔化温度, 且包裹体中不出现固相石盐条件下这些表达式成立.

1.2 方程 f_4 的表达式

方程 f_4 的表达式为

$$f_4(X_{\text{CO}_2}, X_{\text{NaCl}}, V_m, T_h) = 0, \quad (13)$$

方程 f_4 可以是能够计算处于相平衡条件下体系热力学性质的状态方程, 也可以是体系处于相平衡条件下的实验数据. Duan 等^[17]发表了最新的 NHC 体系流体状态方程, 该方程可以计算温度 300~1000 °C、压力 0~3000 × 10⁵ Pa、体系处于相平衡条件下的热力学性质. 并且以该方程为基础, 编制了在线计算程序“GEOFLUIDS”(http://geotherm.ucsd.edu), 这大大简化了计算过程, 因此可以将此方程作为 f_4 用于求解. NHC 体系流体相平衡的实验数据有许多, Schmidt 和 Bodnar 的文章中有详细的介绍^[18]. 然而多数实验没有给出流体的摩尔体积(密度)数据, 这使得应用实验数据求解方程受到很大限制.

2 迭代求解与算例

包裹体 V_m - X 的求解就是解 4 个关联方程. 由于

方程组比较复杂, 因此要用迭代计算的方法求解, 其操作流程见图 1. 首先通过包裹体测温得到 T_{h,CO_2} , S 和 T_h , 然后设定 F 值 ($0 \leq F \leq 1$), 连同 T_{h,CO_2} 和 S 代入方程 f_1 , f_2 和 f_3 , 求出 X_{CO_2} , X_{NaCl} , 及一摩尔体积

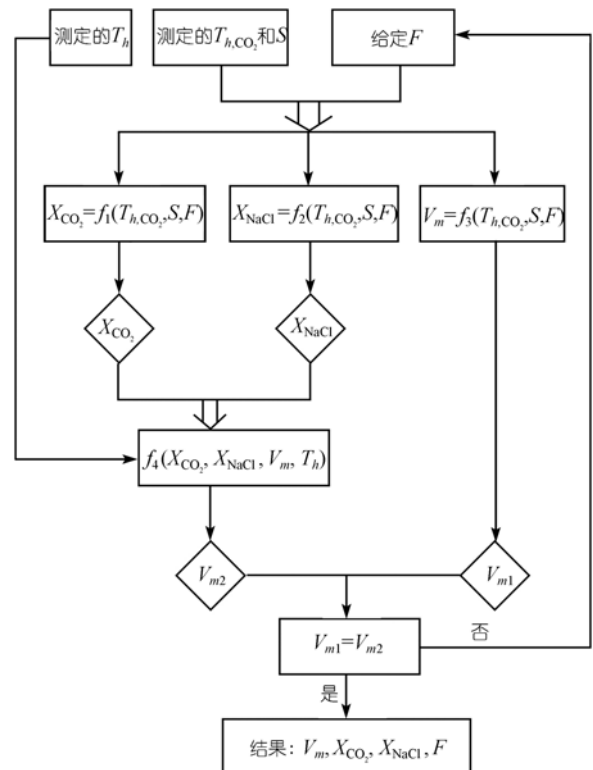


图 1 含 CO_2 盐水包裹体摩尔体积和组分求解计算流程

值 V_{m1} . 再将求到的 X_{CO_2} 和 X_{NaCl} , 同 T_h 代入方程 f_4 , 得到另一摩尔体积值 V_{m2} . 如果 $V_{m1} \neq V_{m2}$, 则重新给出新的 F 值, 重复这一计算过程(迭代计算), 直到 $V_{m1} = V_{m2}$, 此时的 $V_{m1}(V_{m2})$, X_{CO_2} , X_{NaCl} 和 F 就是方程组的解, 也即是包裹体真实的 V_m - X 值.

本文研究, 方程 f_1 , f_2 和 f_3 (即(10)~(12)式的计算由 FORTRAN 语言编写计算机程序执行. 程序开始读入 F 值、CO₂ 部分均一温度 T_{h,CO_2} 及均一方式, 和 S 值(由笼合物融化温度求得^[2,19]), 输出的结果为 X_{CO_2} , X_{NaCl} 和 V_{m1} . 其中由 T_{h,CO_2} 求 ρ_{CO_2} 根据文献 [2,20], $X_{CO_2(H_2O)T,P}$ 的求解根据文献[14]. 方程 f_4 的计算应用根据 Duan 等方程编制的在线计算程序“GEOFLUIDS”执行. 下面举一实例, 详细描述迭代求解过程.

山东昌乐新生代玄武岩内产有刚玉巨晶, 内含三相流体包裹体, 包裹体由气、液两相 CO₂ 和盐水溶液组成(图 2). 激光拉曼分析(中国石油大学地球化学与岩石圈动力学开放实验室)显示, 大多包裹体内都含有少量的 N₂ 和/或 H₂S, 本文研究选择少含 N₂ 和/或 H₂S 的包裹体为研究对象. 测温(南京大学内生金属矿床机制研究国家重点实验室)显示, 所选包裹体 CO₂ 三相点温度 -56.9°C, CO₂ 部分均一温度 $T_{h,CO_2} = 31.3$ °C, 均一到超临界相, 笼合物融化温度为 7.0°C, 计算盐度 $S = 5.77$ wt%^[2,19], 整个包裹体完全均一温度 $T_h = 335$ °C. 视该包裹体为 NaCl-H₂O-CO₂ 体系对其 V_m - X 值进行求解, 求解数据详见表 1. 先任意给定一

F 值, 此例先设 F 为 55%, 进行第 1 次迭代计算: 将 F 值、 $T_{h,CO_2} = 30.977$ °C (由于是超临界均一, 故根据文献[2], 做此修正)和 $S = 5.77$ wt% 读入 FORTRAN 程序, 求得 $X_{CO_2} = 0.2087$, $X_{NaCl} = 0.0147$, 则 $X_{H_2O} = 0.7766$, $V_{m1} = 33.20$ cm³/mol. 求解 V_{m2} 借助在线计算程序“GEOFLUIDS”, 输入求得的 X_{CO_2} , X_{NaCl} 和 X_{H_2O} 值及测得的 T_h 值, 将“计算性质”选为“相平衡计算”, 当给定压力 $P = 674 \times 10^5$ Pa 时, 体系处于“刚好均一”状态(两相刚好消失变为一相), 这时计算出 $V_{m2} = 37.48$ cm³/mol. 由于 $V_{m1} \neq V_{m2}$, 因此要重新设定 F 值, 重复上述过程进行下一次迭代计算. 表 1 数据显示, 当设定 $F = 62.34\%$ 进行到第 5 次迭代计算时, $V_{m1} = V_{m2} = 37.12$ cm³/mol. 这时方程组有解: $V_m = 37.12$ cm³/mol, $X_{CO_2} = 0.2594$, $X_{NaCl} = 0.0137$, $X_{H_2O} = 0.7269$, 也即是包裹体的 V_m - X 值. 同时, 还可求出包裹体完全均一时的内压 $P = 885 \times 10^5$ Pa.

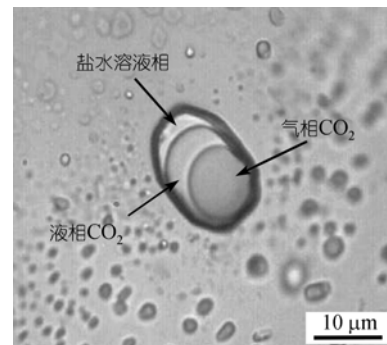


图 2 山东昌乐刚玉巨晶中的三相含 CO₂ 盐水包裹体

表 1 新方法求解含 CO₂ 盐水包裹体摩尔体积-组分算例^{a)}

	T_{h,CO_2}	S	T_h	$F/\%$	X_{CO_2}	X_{NaCl}	V_{m1}	V_{m2}	P	备注
包裹体 1										
测温数据	31.3 (C ^{b)})	5.77	335							
迭代 1				55.00	0.2087	0.0147	33.20	37.48	674	
迭代 2				60.00	0.2420	0.0140	35.78	37.40	800	
迭代 3				65.00	0.2809	0.0133	38.79	36.58	1014	
迭代 4				62.00	0.2568	0.0138	36.92	37.15	873	
迭代 5				62.34	0.2594	0.0137	37.12	37.12	885	本文方法计算结果
				63.74	0.2514	0.0139	37.25	37.25	845.5	Parry 法计算结果
包裹体 2										
测温数据	25.0 (V ^{c)})	6.1	350							
				54.98	0.1277	0.0171	36.54	36.54	506.3	本文方法计算结果
				55.00	0.1083	0.0175	35.72	35.72	461.2	Parry 法计算结果

a) T_{h,CO_2} , CO₂ 部分均一温度(°C); S , 包裹体盐度(wt%); T_h , 包裹体完全均一温度(°C); F , 气-液相 CO₂ 均一时, CO₂ 相充填度; X_{CO_2} , 包裹体内 CO₂ 的摩尔分数; X_{NaCl} , 包裹体内 NaCl 的摩尔分数; V_{m1} , 包裹体摩尔体积值(cm³/mol), 当由本文方法计算时, 根据文中(12)式求得; V_{m2} , 包裹体的摩尔体积(cm³/mol), 当由本文方法计算时, 根据文中(13)式求得, 即“GEOFLUIDS”求得; P , 包裹体完全均一时, 包裹体的内压($\times 10^5$ Pa); 包裹体 1 来自山东昌乐刚玉巨晶内, 包裹体 2 为假设的; (b) 表示均一到超临界相; (c) 表示均一到气相

如果想求出整个包裹体的体积 V , 则需测量出气-液相 CO_2 部分均一时 CO_2 相的直径, 根据球形体积计算公式求出它的体积 V_{CO_2} , 就可得到 $V(=V_{\text{CO}_2}/F)$.

3 讨论

3.1 本文方法与 Parry 方法计算精确度比较

前文已述, 本文方法与 Parry 的方法构建的 X_{CO_2} 表达式不同: Parry 的方法中没有考虑溶液相中所含的 CO_2 , 而本文则考虑到这一点, 在 X_{CO_2} 表达式中引入 K 和 $X_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})T,P}$. 根据两种方法构建出的 X_{CO_2} 表达式求解 X_{CO_2} , 并与前人数据进行比较, 来验证两表达式的精确度, 求解结果见表 2 (由于数据的缺乏, 表中列出的是 $S=0$ 和 $S=6$ wt% 时, 两种方法计算出的数据和前人发表的数据, 表中也列出了 V_m 值).

表 2 数据显示, 本文方法构建的 X_{CO_2} 表达式 ((10)式) 明显优于 Parry 构建的表达式. 可以看出, 当 $S=0$ 时, 无论当 F 取大值或取小值, $T_{h,\text{CO}_2}(\rho_{\text{CO}_2})$ 值高还是低, 及任何均一方式条件下, 用本文方法求解出的 X_{CO_2} 数据都与前人发表的数据 (根据实验数据绘制的图解^[3]) 更为接近, 计算得到的 V_m 和 X_{CO_2} 误差均不超过 2%. 而用 Parry^[10] 的表达式求出的 V_m 误差虽然不大, 一般不超过 3%, 但求出的 X_{CO_2} 误差很大, 甚至达到 20% 以上. 当 $S=6$ wt% 时, 用本文表达式求出的 X_{CO_2} 值与 Schwarz 理论计算值也基本一致^[9], 而用 Parry 的表达式求出的 X_{CO_2} 值与 Schwarz 理论计算的相差 20%.

X_{CO_2} 表达式构建的不同, 会对最后计算出的包裹体的 V_m - X 值有影响. 表 1 显示, 对于包裹体 1, 用

本文方法和 Parry 方法求解出的 X_{CO_2} 和 V_m 有所差别 (用 Parry 方法求解时, 也采用的是 Duan 等的 NHC 流体体系状态方程^[12]), 但由于其中 CO_2 含量高, 导致差别不大. 然而, 当包裹体内 CO_2 含量低时, 如包裹体 2, 用本文方法和 Parry 方法最后求解出的 X_{CO_2} 明显不同, 可以相差到 20% 左右, 两方法求出的压力 P 值也相差有 10% 左右. 这表明由 Parry 方法求解相对低含量 CO_2 的流体包裹体时, 所求得的 X_{CO_2} 可能存在较大误差, 得到的压力数据也不可靠.

3.2 求解误差分析

求解误差大小主要取决于 4 个表达式方程计算的精确度. 表 2 显示, 本文构建的 X_{CO_2} 和 V_m 表达式 ((10)~(12)式) 求出的 X_{CO_2} 和 V_m , 与实验数据^[3] 和理论计算数据^[9] 相比都不超过 3%. X_{NaCl} 的表达式 (11) 式可以简化为 $X_{\text{NaCl}} = S(1 - X_{\text{CO}_2})$, 其中包裹体盐度 S 已知, 故其计算误差只与 X_{CO_2} 表达式计算精确度相关, 同样不会超过 3%. 因此, 本文构建的 3 个表达式计算精确度较高, 对最后 V_m - X 值求解结果影响不会很大.

方程 f_4 计算的误差取决于实验或状态方程的精确度. 如果以实验数据编制的相图作为方程 f_4 , 产生的误差就是实验的误差范围. 然而, 实验数据点有限, 迭代计算很难依靠不连续的实验数据点完成, 因此通常要用状态方程求解. Duan 等^[12] 发表了最新的 NHC 体系流体的状态方程, 以此方程为例, 温度 300~1000°C、压力 0~3000×10⁵ Pa 条件下, 盐度低于 30wt% 时该方程计算出的体系处于相平衡条件下的热力学数据与前人发表的实验数据比较吻合. 因此, 应用此方程求解时, 对具较高完全均一温度和较低高盐度的包裹体, 误差较小. 而对具较低完全均一温度和高盐度包裹体计算求解时, 可能会出现较大误差.

表 2 由本文和 Parry 构建的 V_m 和 X_{CO_2} 表达式计算精确度比较^{a)}

$T_{h,\text{CO}_2}^V = 28^\circ\text{C}, F = 0.9,$		$T_{h,\text{CO}_2}^L = 15^\circ\text{C}, F = 0.5,$		$T_{h,\text{CO}_2}^C = 30.977^\circ\text{C}, F = 0.3,$		$\rho_{\text{CO}_2} = 0.5\text{g}/\text{cm}^3, F = 0.25,$		备注
$S = 0$		$S = 0$		$S = 0$		$S = 6 \text{ wt}\%$		
$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	X_{CO_2}	$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	X_{CO_2}	$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	X_{CO_2}	$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	X_{CO_2}	
88.78	0.5362	27.70	0.2785	24.60	0.1007	23.03	0.0817	据本文方法
87.31	0.5157	26.93	0.2515	23.82	0.0757	22.52	0.0640	据 Parry 法
87.9 ^[3]	0.53 ^[3]	27.7 ^[3]	0.28 ^[3]	24.3 ^[3]	0.10 ^[3]	—	0.08 ^[9]	据文献 ^[3,9]

a) T_{h,CO_2} 的上标 V, L, C 分别表示包裹体气-液相 CO_2 部分均一到气相、液相和超临界相; ρ_{CO_2} 表示 CO_2 部分均一时, CO_2 相密度; 其他符号所示意义同表 1

4 结论

本文借鉴Parry迭代法的思路,提出了新的求解含CO₂盐水体系统流体包裹体(NaCl-H₂O-CO₂体系)摩尔体积和组分(V_m-X)的方法.新方法重新厘定迭代计算步骤,重新构建 X_{CO_2} , X_{NaCl} 和 V_m 的数学表达式,其中考虑到盐水溶液中含有一定量的CO₂,并引入新的关于该体系的流体状态方程.这使新方法更易于使用,求解的精度也提高,尤其对 X_{CO_2} 求解的精度提高明显.此外,该方法还能求得包裹体完全均一时的内压.

使用该方法,不需要估测包裹体体积和包裹体内各相比例,只需实测出包裹体气-液相CO₂部分均一温度及均一方式、包裹体盐度和包裹体完全均一温度.然后依照文中图1所示的步骤进行计算,其中文中的(10)~(12)式及在线计算程序“GEOFLUIDS”(http://geotherm.ucsd.edu)是计算的关键公式(程序).同时要注意,所计算包裹体必须满足笼合物熔化温度低于CO₂气-液相部分均一温度,并且CO₂部分均一时,溶液中不含有固相NaCl,才能应用此方法.

参 考 文 献

- Burke E A J. Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, 2001, 55: 139—158[DOI]
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 流体包裹体. 北京: 科学出版社, 2004. 1—487
- Bakker R J, Diamond L W. Determination of the composition and molar volume of H₂O-CO₂ fluid inclusions by microthermometry. *Lithos*, 2000, 64: 1753—1764
- Bakker R J, Dubessy J, Cathelineau M. Improvements in clathrate modeling: 1. The H₂O-CO₂ system with various salts. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 1657—1681[DOI]
- Bakker R J. CLATHRATES: computer programs to calculate fluid inclusion: V-X properties using clathrate melting temperatures. *Comput Geosci*, 1997, 23: 1—18[DOI]
- Bakker R J. Package FLUIDS. 1. computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties. *Chem Geol*, 2003, 194: 3—23[DOI]
- Brown P E, Hagemann S G. MacFlinCor and its application to fluids in Archean lode-gold deposits. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3943—3952[DOI]
- 常兆山. 流体包裹体各相体积测定的现状和探索. *地球科学进展*, 1995, 10: 554—561
- Schwartz M Z. Determining phase volumes of mixed CO₂-H₂O inclusions using microthermometric measurements. *Miner Depos*, 1989, 24: 43—47[DOI]
- Parry W T. Estimation of X_{CO_2} , P and fluid inclusion volume from fluid inclusion temperature measurements in the system NaCl-H₂O-CO₂. *Econ Geol*, 1986, 81: 1009—1013
- Bowers T S, Helgeson H C. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the systems H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressures and temperatures. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 1247—1275[DOI]
- Bodnar R J. A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties in inclusion fluids. *Econ Geol*, 1983, 78: 535—542
- Sternner S M, Bondar R J. Synthetic fluid inclusions. X: experimental determination of P-V-T-X properties in the CO₂-H₂O system to 6 Kb and 700°C. *Am J Sci*, 1991, 291: 1—54
- Diamond L W, Akinfiev N N. Solubility of CO₂ in water from 1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilib*, 2003, 208: 265—290[DOI]
- Potter R W, Brown D L. The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0°C to 500°C at pressure up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature. *U S Geol Sur Bull*, 1977, 1421-C: 1—36
- Diamond L W. Systematics of H₂O fluid inclusions. In: Samson I, Anderson A, Marshall D, eds. *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Canada: Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 2003. 81—100
- Duan Z, Moller N L, Weare J H. Equation of state for the H₂O-CO₂-NaCl system: prediction of phase equilibria and volumetric properties. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2869—2882[DOI]
- Schmidt C, Bodnar R J. Synthetic fluid inclusions: XVI. PVTX properties in the system H₂O-CO₂-NaCl at elevated temperatures, pressures, and salinities. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 3853—3869[DOI]
- Roedder E. Fluids inclusions. *Reviews in mineralogy*. Mineral Soc Amer, 1984, 12: 1—644
- Angus S, Armstrong B, deReuck K M. *Carbon Dioxide: International Thermodynamic Tables of The Fluids State*. Oxford: Pergamon Press, 1976. 1—385