

- Holloway, J.R. (1977): Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. pp 161-181 In: *Thermodynamics in Geology* (D.C. Fraser, ed.) D. Reidel, Dordrecht, Holland.
- Holloway, J.R. (1981): Volatile melt interactions. Chap. 13, pp 266-286 In: *Advances in Physical Geochemistry Vol. 1*. R.C. Newton, A. Navrotsky and B.J. Wood, eds. Springer Verlag.
- Holloway, J.R. and Reese, R.L. (1974): The generation of  $N_2$ - $CO_2$ - $H_2O$  fluids for use in hydrothermal experimentation. I. Experimental method and equilibrium calculations in the C-O-H-N system. *Amer. Mineral.* 59, 587-597.
- Jacobs, G.K. and Kerrick, D.M. (1981): Methane: An equation of state with application to the ternary system  $H_2O$ - $CO_2$ - $CH_4$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press.
- Keenan, J.H., Keyes, F.G., Hill, P.G. and Moore, J.G. (1969): *Steam Tables*. John Wiley and Sons, New York.
- Kerrick, D.M. and Jacobs, G.K. (1981): A modified Redlich-Kwong equation for  $H_2O$ ,  $CO_2$  and  $H_2O$ - $CO_2$  mixtures at elevated pressures and temperatures. *Am. Jour. Sci.*, in press.
- Prausnitz, J.M. (1969): *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs. pp 523.
- Prausnitz, J.M. (1977): State-of-the-art review of phase equilibria. pp 11-61 In: *Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry*. ACS Symposium Series 60. American Chemical Society, Washington, D.C.
- Redlich, O. and Kwong, J.N.S. (1949): On the thermodynamics of solutions. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.* 44, 233-244.
- Roedder, E. (1967): Fluid inclusions as samples of ore fluids. pp 515-574 In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, H.L. Barnes, eds. Holt, Rinehart and Winston, Inc. New York.
- Roedder, E. (1972): The composition of fluid inclusions. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440JJ, 164 pp.
- de Santis, R., Breedveld, G.J.F. and Prausnitz, J.M. (1974): Thermodynamic properties of aqueous gas mixtures at advanced pressures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 13, 374-377.
- Stogryn, D.E. and Stogryn, A.P. (1966). Molecular multipole moments. *Molec. Phys.* 11, 371-393.
- Swanenberg, H.E.C. (1980): Fluid inclusions in high-grade metamorphic rocks from S.W. Norway. Ph.D. Thesis, Univ. of Utrecht. *Geologica Verbaetende* V. 23.
- Todheide, K. and Franck, E.U. (1963): Das Zweiphasengebiet und die Kritische Kurve im System Kohlendioxyd-Wasser bis zu Drucken von 3500 bar. *Z. Phys. Chem.* 37, 387-401.
- Touret, J. and Bottinga, Y. (1979): Equation d'etat pour le  $CO_2$ ; application aux inclusions carboniques. *Bull. Mineral.* 102 577-583.
- Westrich, H. (1977). Fluoride-hydroxyl exchange equilibria in several hydrous minerals. *MOS* 38, 1243.

# 第三章 C—O—H—S流体包裹体 中相平衡分析

R.C. Burruss

(海湾科学技术公司)

## 一、引言

含有 $\text{CO}_2$ 或者 $\text{CH}_4$ 的流体包裹体在许多不同的地质环境中相当普遍。二氧化碳在变质岩和火成岩中无所不在 (Touret, 1977; Roedder, 1965), 也有报导其来自沉积或成岩环境 (Mullis, 1979)。甲烷在浅变质岩中很丰富 (Mullis, 1979), 典型的原油和天然气中高碳氢化合物, 在许多沉积—成岩环境中相当普遍, 包括密西西比河谷铅锌矿床 (Roedder, 1979)。此外, 其他种类含硫物质 ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) 可以出现在火成岩中 (Murek 等, 1978), 或与金属矿床有关 (Roedder, 1972)。

为了系统分析含 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 包裹体的特性, Burruss (1981) 提出, 相平衡随着赫姆霍兹自由能的独立变量  $T$  和  $\bar{V}$  而变化。这个方法集以下三方面的优点: (1) 用冷台和热台确定温度, (2) 我们假设某一流体包裹体为—体积不变体系, (3) 假设成分不变。如果我们能够测定相转变的温度并且能够鉴别实验性文献中作为体系的一分分的相, 我们便能确定该体系的化学成分和密度。通常在实验岩石学中我们从固定总成分着手, 改变  $P$  和  $T$ , 然后测量相的数目和成分

来确定相平衡。而包裹体研究与实验岩石学的情况相反,则是从已知成分的相(或者假定已知)、相的摩尔体积和相边界入手,改变温度来确定该体系的总成分和摩尔体积。

本章评述了可利用的PVT实验资料 和 $\text{CH}_4\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O—SO}_2\text{—H}_2\text{S}$ 体系的各种亚体系的相平衡,并着重讨论三种组分的相平衡。将相平衡运用于包裹体研究最主要是依据吉布斯相律(Gibbs Phase Rule)。如果我们以单组分体系为模型进行观测并且观测到三种共存相,那么在一定体积的情况下,这三种相只能共存于一个、并且是唯一的温度上,即共存于不变点。观测到这三个相在某一温度范围内共存要求至少存在一种附加组分,这样,冰的熔点降低需要有溶解盐存在, $\text{CO}_2$ 的熔点降低需要有 $\text{CH}_4$ 或其他气体等存在。然而,相转变的精确解释需要识别所有存在的相。例如,仅仅在液相存在时 $\text{CO}_2$ 固相发生熔融的话则不是单变的。

## 二、单组分体系

一些流体组分的临界特性和三相点温度由表3.1给出。在一个含单组分流体的包裹体中相转变的次序是相似的,而与组分无关。当然 $\text{H}_2\text{O}$ 例外,因为冰是一种多型固体,冰I比共存水具较大的摩尔体积,其固相-液相(融化的)平衡是复杂的。Roedder(1971)讨论了包括亚稳态转变的这类有关问题。

### (一) $\text{CO}_2$

除了 $\text{H}_2\text{O}$ 之外,我们可以用 $\text{CO}_2$ 的PVT性质来模拟任何单一组分体系的特性。图3.1a表示包括相平衡的多容P、T投影(3.1b)和多压 $\bar{V}$ 、T投影(3.1c)的 $\text{CO}_2$ 的PVT特性示意性立体图解。

这个图解说明了许多流体的特性,对于流体包裹体研究很有意义。三个纯 $\text{CO}_2$ 包裹体,分别具有不同的体积 $\bar{V}_1$ ,  $\bar{V}_2$ ,  $\bar{V}_3$ , (如图3.1c),在室温下均含有液相和气相,每一相的性质由杠杆定律确定。当冷却至 $T < T_2$ 时( $T_2$ 为常数,即固相-液相-气相共存温

表3—1

单组分流体性质

种 类	临 界 温 度 T, °C	临 界 压 力 P, bars	三相点温度 T, °C
H <sub>2</sub> O	+374.0	220	+0.015
CO <sub>2</sub>	+31.1	73.6	-56.6
SO <sub>2</sub>	+157.8	78.5	-72.7
H <sub>2</sub> S	+100.4	89.8	-85.5
COS	+104.8	65.7	-138.2
CH <sub>4</sub>	-82.1	46.3	-182.5

资料来源于Weast (1974)

度)，包裹体冷冻为固相+气相组合。当加热时，每一包裹体于 $T_2$ 熔融（ $T_2$ 为液相和气相存在时的固相消失温度）。强调观测固相—液相—气相转化的重要性是并非过分的。在一个单一组分体系内，吉布斯相律规定三个相只能共存于一个并且是唯一的温度，即三相点 $T_2$ （见图3.1a）。因此，如果观测到固相、气相和液相的共存于某一温度范围的话，则一定有其他组分存在。

进一步加热，包裹体 $\bar{V}_1$ 和 $\bar{V}_2$ 的气液比会发生变化。包裹体 $\bar{V}_1$ 的气泡变小并在 $T_h$ 、 $L$ 温度时消失（均一到液相）。 $\bar{V}_2$ 则液相变小以至消失（均一到气相）。包裹体 $\bar{V}_3$ 则在 $T_h$ 、 $L$ 仍存在液相和气相。进一步加热，当温度接近临界温度 $T_3$ 时，共存的液相和气相的摩尔体积互相接近，分开两相的新月面开始变淡。在 $T_3$ 新月形消失，包裹体由临界现象而均一。通常，呈现临界性质的包裹体同时出现一些新月形变淡以及气液比迅速改变的特点。

在单相区， $P$ 是 $\bar{V}$ 和 $T$ 的函数，任何单一相流体等容线的斜率可由下式求得：

$$\left[ \frac{dP}{dT} \right]_{\bar{V} \text{ 常数}} = \alpha / \beta \quad (3-1)$$

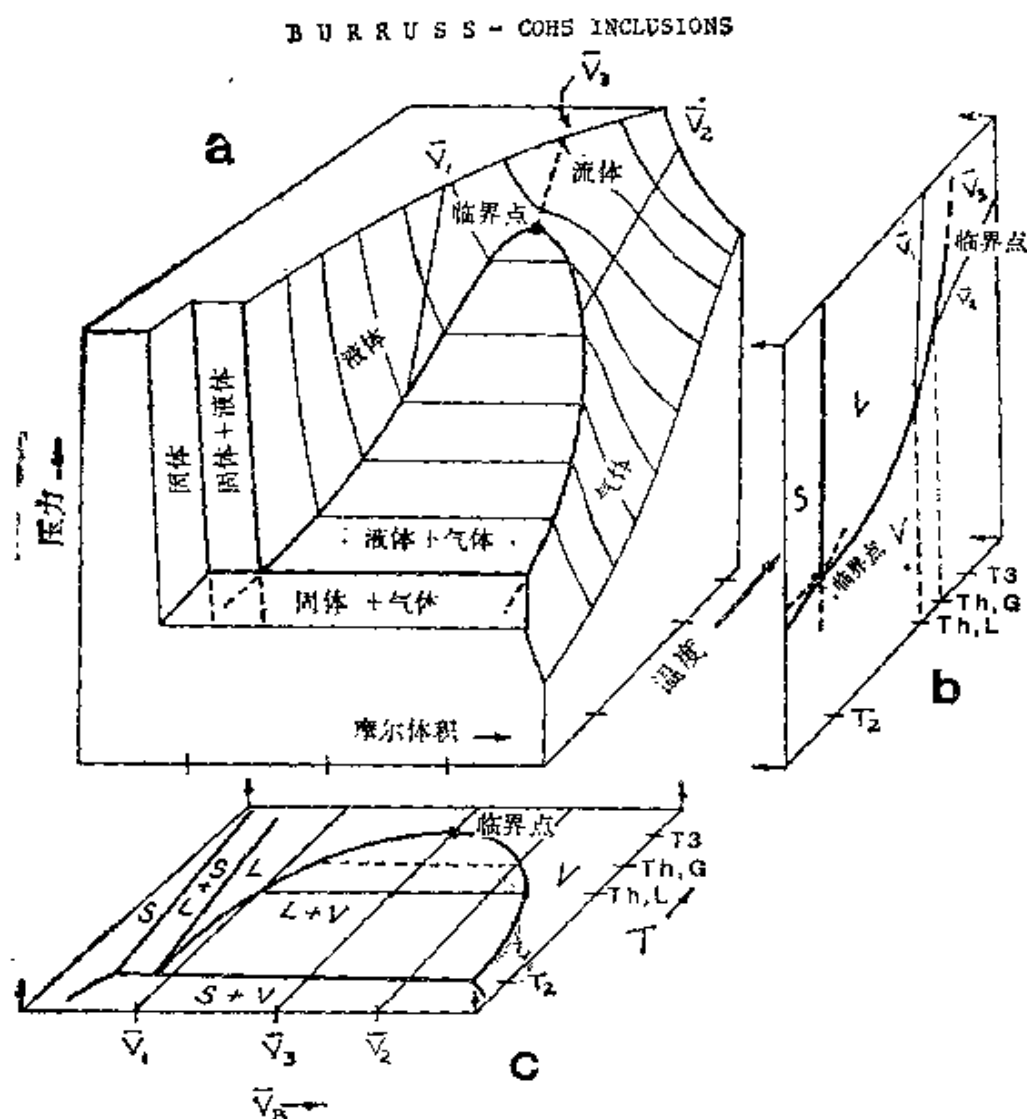


图3—1  $\text{CO}_2$  的  $P, \bar{V}, T$  特性立体示意图

相平衡和具有摩尔体积  $\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}_3$  的三种假定流体包裹体的等容线  $P, T$  轨迹于文中讨论

这里  $\alpha$  为压力恒定时的热膨胀系数,  $\beta$  为温度恒定时的压缩系数 (Denbigh, 1971, p96)。向液相均一的流体比同样温度下向气相均一的流体具有低得多的压缩系数。因此, 图3.1b中包裹体  $\bar{V}_1$  的等容线  $P, T$  轨迹比包裹体  $\bar{V}_2$  的要陡得多, 后者均一到气相。流体  $\bar{V}_3$  的等容线具有临界摩尔体积, 即使在整个超临界区中  $\bar{V}$  是  $P, T$

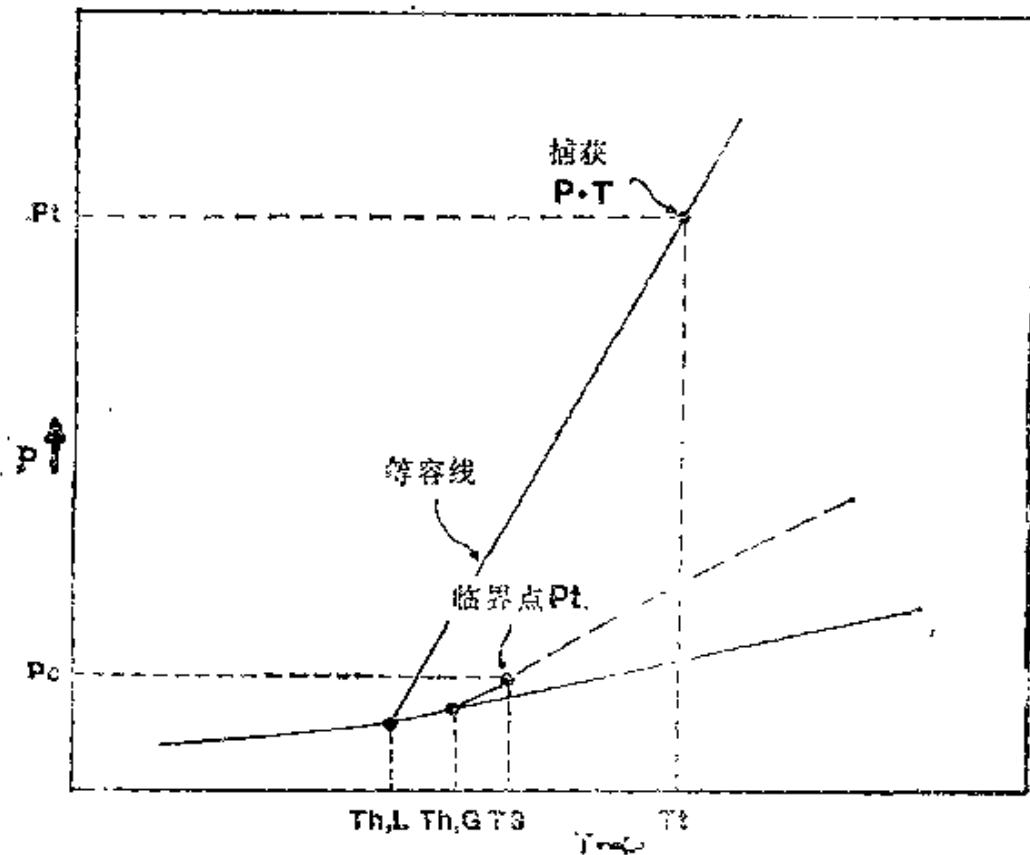


图3—2 图3.1b的放大部分,表示图3—1中向液相均一的包裹体,其体积为 $V_1$ 时捕获压力 $P$ 和捕获温度 $T$ 的相互关系

的平滑函数,但这条临界等容线实际上将超临界的 $P$ 、 $T$ 空间一分为二,一为具有陡斜率等容线的“似液相”流体区,一为具有缓斜率等容线的“似气相”流体区, $P$ 、 $T$ 轨迹和等容线相应斜率的差别见图3.1b和图3—2。

已有大量文献阐述了 $\text{CO}_2$ 沿两相共存曲线和在一相区中定量的体积变化特征。Newitt等(1956)总结了低压条件下的实验资料, Juza等(1965)、Shmonov和Shmulovich(1974)曾将实验条件扩大到10kb和1000℃。Holloway(1977,及本文)、Touret和Bottinga(1979)评述了这些资料并且使其适于经修正的Redlich—Kwong状态方程, $P$ 、 $T$ 范围达到20kb和1200℃。

均一温度 $T_h$ 对于包裹体捕获温度的关系,已在图3-2(图3、1b的放大部分)清楚地表示出来。一个含有单组分流体的包裹体,并在 $T_{h,L}$ 时向液相均一,具所示等容线。因为我们假定包裹体自捕获起保持恒定体积,其捕获温度则一定是在等容线上,即在高于 $T_{h,L}$ 温度的等容线上某点。假如我们单独测量得到包裹体形成时的压力(即 $P_t$ ),包裹体的真正形成温度则为 $T_t$ 。这种温度差在有关矿床的文献中叫做对均一温度的“压力校正”。这个名词在目前这种情况下很少用,因为富 $CO_2$ 包裹体的 $T_h \leq +31^\circ C$ ,富 $CH_4$ 包裹体的 $T_h < 0^\circ C$ ,这种“压力校正”达到数百度。

## (二) $H_2O$

在固相-液相-气相不变温度点,液态 $H_2O$ 的摩尔体积小于其固相(冰I)的体积,这种固相具有若干高压多型状态,造成了水体系中若干独特的现象、图3-3为一示意性 $H_2O$ 体系的多压 $\bar{V}-T$ 投影,包括三个固相-固相-液相不变平衡说明了这种复杂性。三种包裹体,假定其摩尔体积为 $\bar{V}_1$ 、 $\bar{V}_2$ 和 $\bar{V}_3$ ,其相转变的程序十分不同。包裹体 $\bar{V}$ 为低温平衡,与图3.1c中的 $CO_2$ 包裹体相类似,即冷却到 $T < 0.15^\circ C$ 时,冻结形成冰I+气相组合。当加热到固相-液相-气相不变温度线时,冰融为液相,形成液相+气相组合。进一步升温至 $T_3$ ,气相消失,包裹体均一为液相。在制冷过程中包裹体 $\bar{V}_2$ 中冰I相充分膨胀以至气相消失。在加热时,最初液相出现于 $T=a$ 处,液相体积逐渐增加至液相-固相-气相不变温度点,此时固相应完全融解,气相聚合成。然而,通常包裹体在温度高于固相-液相-气相不变温度时才能聚合成亚稳定的气相(Roedder, 1967b)。最后,一个具很小摩尔体积的包裹体,例如 $\bar{V}_1$ ,在室温下为单相液体包裹体,在 $T < b$ 时冷冻至冰I+液相,当 $T < -21^\circ C$ 时则为冰I和冰III。加热时,最初的液相出现于冰I-冰III-液相不变温度( $-21^\circ C$ ),并于此线温度冰III消失。最终固相冰I在 $T=b < 0^\circ C$ 时融化。这个最终熔融温度事实上是单相液体包裹体的均一温度。

人们已对 $H_2O$ 在一相或两相区的体积性状进行了广泛研究。本

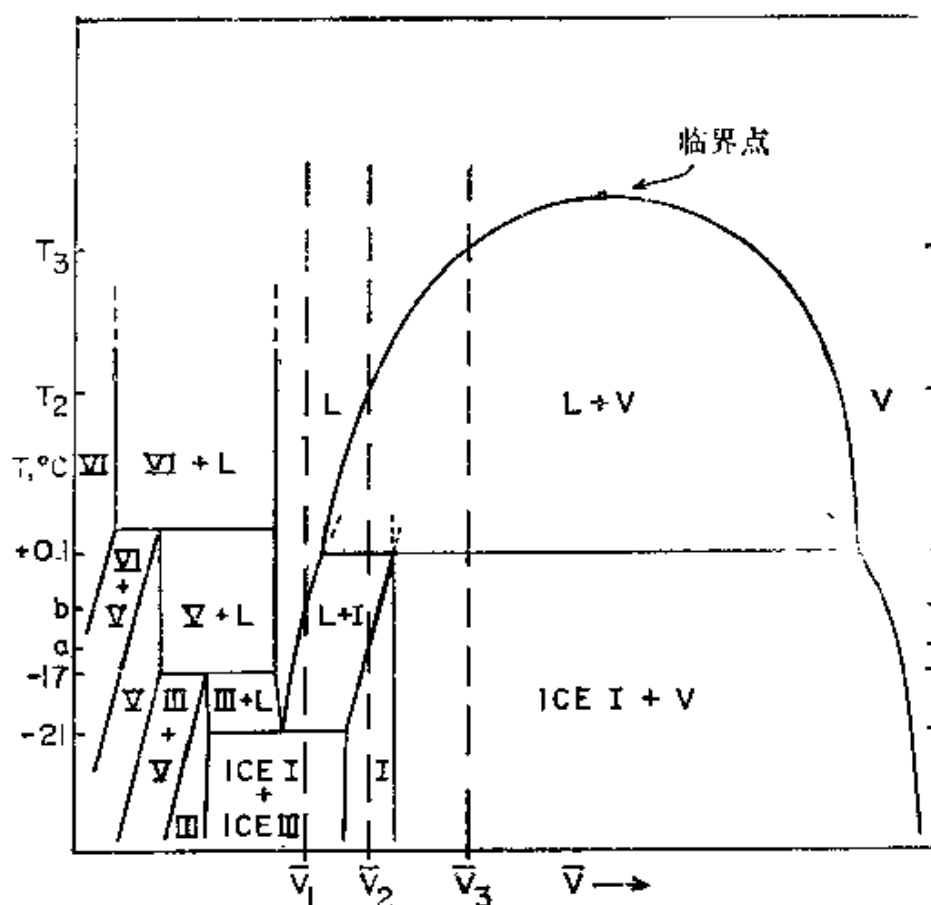


图3—3 单组分 $H_2O$ 的固相—液相—气相平衡的多压 $P-T$ 投影示意图

对于高压冰多型包含有三个固相—固相—液相的 $P-T$ 不变点。据Eisenberg 和 Kauzmann (1969) 资料编制

章使用的全部资料来源于 Kennedy 和 Holser (1966) (两相区的), Keenan 等 (1969) 和 Burnham 等 (1969) (一相区, 压力至 10 kb, 温度至 1000°C)。

### 三、双组分体系

许多地质学家和地球化学家并不通晓多组分体系中液相—气相平衡的细节, 特别是固相—液相—气相平衡。Rowlinson (1969)、King (1969) 和 Sage 和 Lacey (1949) 等杰出的论述十分有用, 本文



讨论了作为温度和摩尔体积的函数的相转变,很大程度上引用了这些论述,也反映了Ypma (1963) 对于富 $\text{CO}_2$ 包裹体体积恒定时相转变的开拓性工作。

### (一) $\text{CO}_2$ — $\text{CH}_4$

Hollister和Burruss (1976) 首先将现有的 $\text{CO}_2$ — $\text{CH}_4$ 体系的相平衡资料定量地应用于流体包裹体研究。图3—4包括显示 $\text{CO}_2$ — $\text{CH}_4$ 平衡主要特征的两个P—T投影图。图3.4a据Donnelly和Katz (1954), 为修改过的定量的P—T图解, 外加Davis等 (1962) 的新近的固相—液相—气相共存的测试结果, 以及Arai等 (1971) 的液相—气相资料。最重要的特点是随着 $X_{\text{CH}_4}$ 不断递增固相—液相—气相平衡的单变曲线(曲线B)、以及临界曲线向低温变化。A点是纯 $\text{CO}_2$ 固相—液相—气相不变点(见图3.1b), 曲线 $A_1$ 、 $A_2$ 和 $A_3$ 分别是液相—气相, 固相—气相和固相—液相 $\text{CO}_2$ 共存曲线。标有 $X_{\text{CH}_4} = 0.15$ , 0.30和0.45的两相曲线是这种成分液体的气泡点曲线。该体系的露点曲线没有表示出来。

图3.4b示意性地说明了单相等容线与体系成分恒定为 $X_{\text{CH}_4} \approx 0.15$ 时的气泡点曲线以及与露点曲线的关系。这种关系与Swanenberg (1979) 的图2所说明的 $X_{\text{CH}_4} = 0.10$ 时的情况相类似。

如果我们检查一下气体饱和、 $X_{\text{CH}_4} = 0.15$  (图3.4a中的点 $B_1$ ) 的液体在固相—液相—气相 (S—L—V) 平衡的压力条件下的等压T— $X_{\text{CO}_2}$ 剖面 (图3—5), 会更清楚地了解它们的一些重要性质。图3—5中液相和气相区的边界表明,  $\text{CH}_4$ 有浓集于气相的趋势, 而且图3—5 (也见图3.4a) 中 $B_2$ 点S—L—V平衡的共存液相和气相其成分清楚地说明了分配系数乃是温度的函数。

由于 $\text{CH}_4$ 浓集于气相, 给我们仅仅依据固相 $\text{CO}_2$ 的消失温度, (最终熔融温度) 来估计包裹体中的总 $X_{\text{CH}_4}$ 带来了困难。例如图3—5固相 $\text{CO}_2$ 的最终熔融温度为 $-60^\circ\text{C}$ , 即图3.4a和图3—5中的 $B_1$ , 因此共存的液相和气相的成分固定于点a和点b。然而, 总体系的成分可能落于a和b之间的任何地方。所以在固相 $\text{CO}_2$ 的消失的温度处, 包

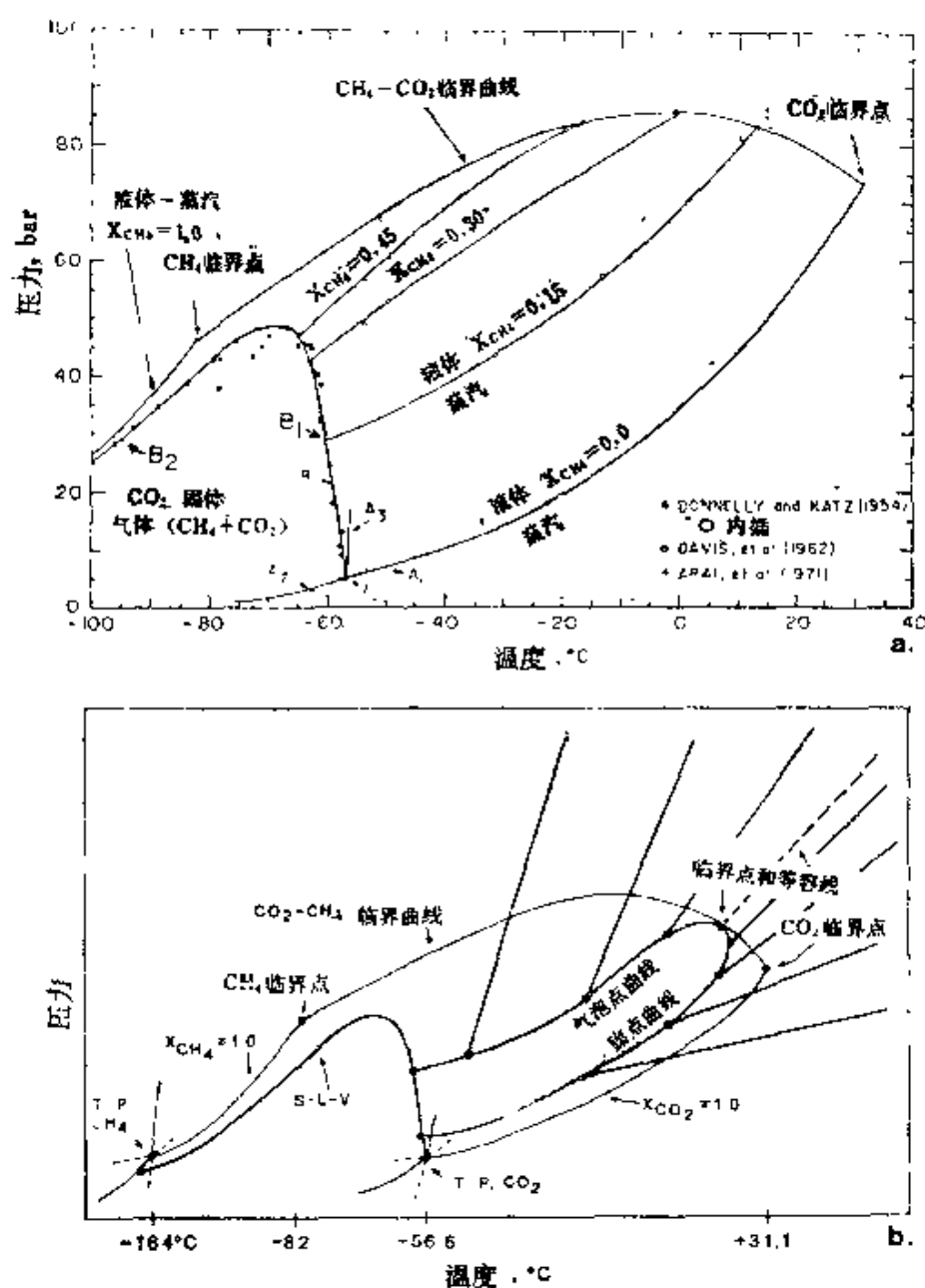


图3—4 (a) CO<sub>2</sub>—CH<sub>4</sub>体系实验观察的P、T相平衡图解。据 Hollister 和 Burruss (1976) 稍作修改。固相—液相—气相共生的单变平衡曲线中的B<sub>1</sub>和B<sub>2</sub>同图3—5。(b) 为(a)的示意图解, 补充了成分恒定(X<sub>CH<sub>4</sub></sub> ≈ 0.15)体系的露点曲线和若干单相等容线

裹体的总成分是a、b两相相对体积的函数。Swanenberg (1979) 通过在最终熔融温度估计液相和固相的相对丰度以进行总 X<sub>CH<sub>4</sub></sub> 的计

算，来解决这个问题。Swanenberg (1979) 的技术显然只限于总  $X_{CH_4} \leq 0.3$  的范围，而且他遇到了困难，即如何从一种不规则体积来估计包裹体中某一相的体积百分比。Roedder (1967a) 已清楚地证明了对不规则形状包裹体估计相对体积时可能会发生某些误差。

若明确了包裹体体积恒定这一前题，我们可用赫姆霍兹自由能变量  $\bar{V}$ ,  $T$ ,  $X$  来展示这种相平衡。有关图3—5中等压  $T$ - $X$  相图解的

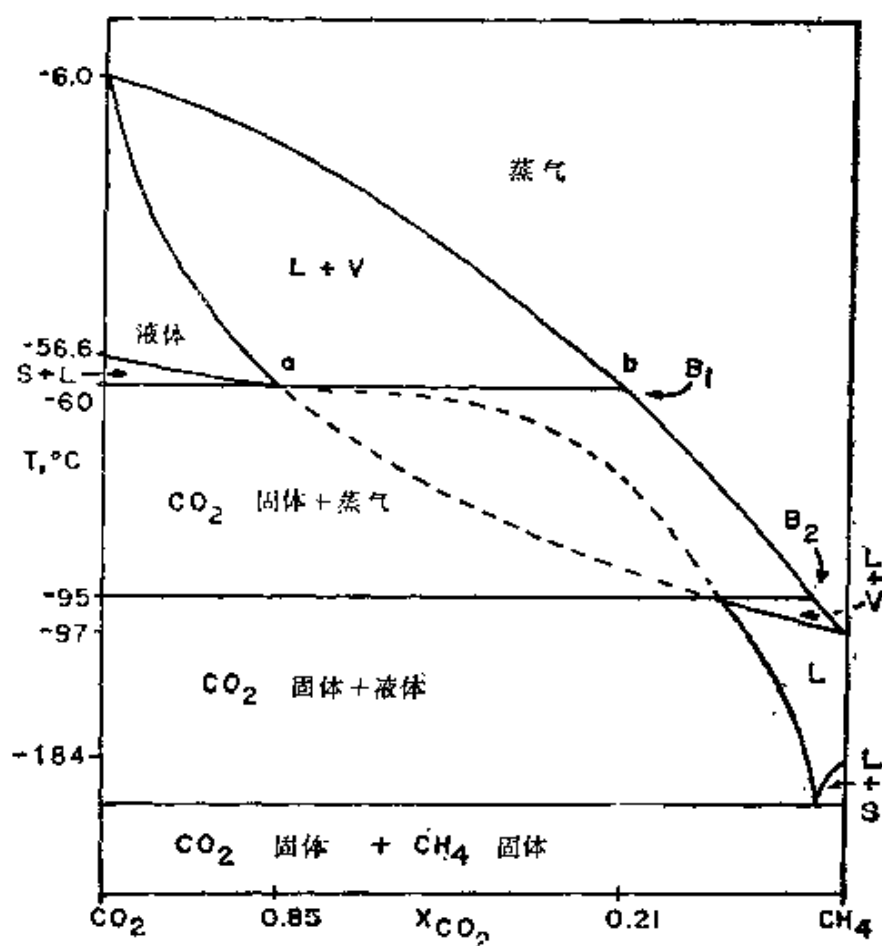


图3—5 等压条件下 (约30bar) 图3的  $T$ - $X$  切面纵轴 (温度) 未按比例尺。虚线为亚稳定的邻近相边界的延长。据 Donnelly 和 Katz (1954) 的资料编制

全部信息可以在等温 $\bar{V}$ -X图解（如图3—6）中加以展开。这个图 为示意性的，但比例是合适的，它表示了在靠近图3.4a和图3.5B<sub>1</sub> 点的温度条件下CO<sub>2</sub>固相和CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>液相以及气相共存时的二相区和三相区。虚线A和B分别为气相和液相的成分和摩尔体积随温度改变的轨迹，它们分别与固相CO<sub>2</sub>共存。虚线C为临界成分和摩尔体积的随温度改变的轨迹。每一曲线上的箭头随着温度增加相成分发生的变化。

图3—6为通过包含变量 $\bar{V}$ -T-X的三维空间的一个等温切面。由于包裹体为一体积和成分恒定的体系，故该包裹体可在图中作为一个点来表示。连续升高温度的一些图解清楚地显示了从非常低

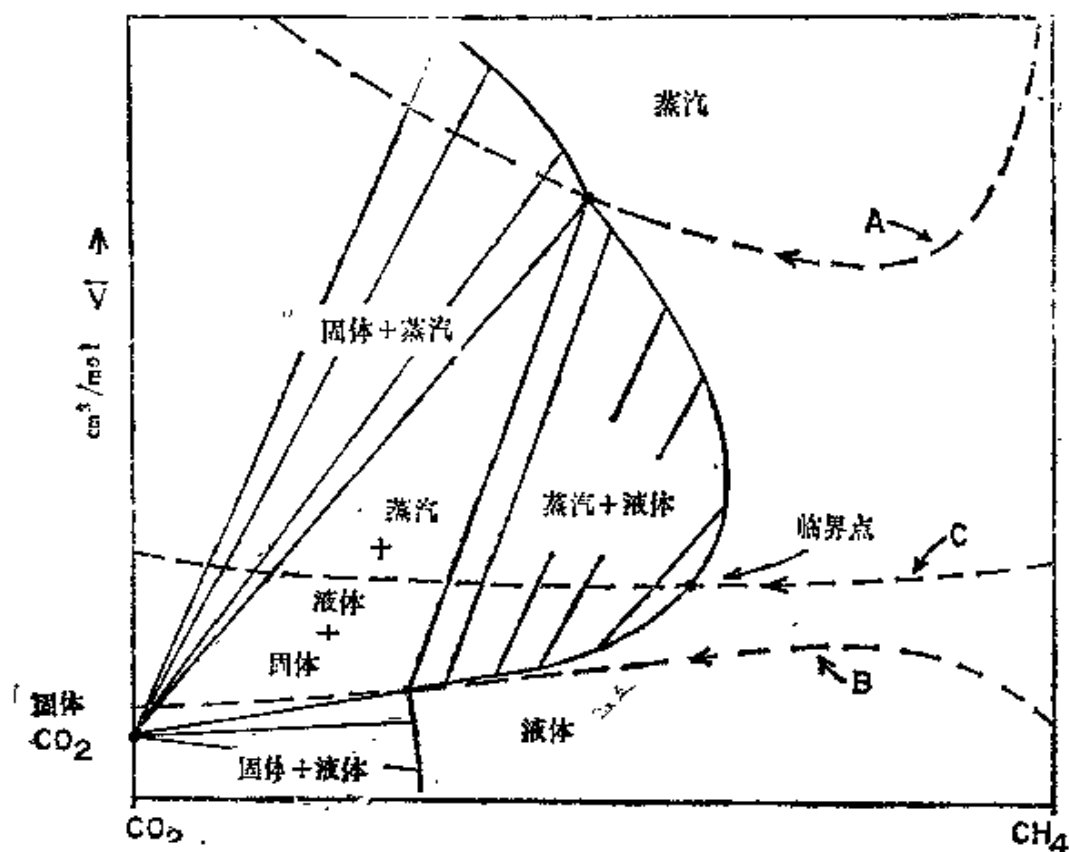


图3—6 等温（多压）条件下 $T < -56.6^\circ\text{C}$ 的 $\bar{V}$ - $X_{\text{CH}_4}$ 图解

实线在等压条件下连接共存相，虚线A和B分别为温度改变时气相和液相的轨迹，它们与固相共存。虚线C为临界点的多温轨迹

温 ( $T < -100^{\circ}\text{C}$ ) 时开始加热的  $\text{CO}_2\text{—CH}_4$  包裹体中明显的相转变次序。图3—7是一系列的四张相图, 它们表明某摩尔体积和成分的包裹体 (点C) 的一系列相组合。当逐渐升温时:

$T_1$ :  $T < -100^{\circ}\text{C}$ , 包裹体含有固相  $\text{CO}_2$  + 气相。

$T_2$ : 加热, 因为固相  $\text{CO}_2$  升华, 气相成分更富  $\text{CO}_2$ 。这种 升华直至三相连系线的固相—气相连线跨于包裹体原始成分点, 并开始出现最早的少量液相。

$T_3$ : 进一步加热, 随着  $\text{CO}_2$  熔融, 液相和气相变得更富  $\text{CO}_2$ , 三相区扫过总成分和摩尔体积不变点。

$T_4$ : 随着温度上升, 三相连系线的液相—气相连线 (A—B) 接近于点C, 使固相体积百分比变得极小, 当液相—气相连线通过C点时固相消失 (最终熔融温度)。

图3—7中液相和气相沿连线共存,  $\text{CO}_2$  固相 ( $T_4$ ) 的消失温度只限定了它们的成分和摩尔体积。包裹体的总成分和摩尔体积由在相应温度下气相和液相的相对比例所规定 (杠杆定理)。

正如Swanenberg (1979) 所研究的, 在这一点上我们可以从估计最终融化时两相的相对体积来计算总的组成和摩尔体积。但对于一个特定包裹体, 所有的二相连线必然要通过  $\bar{V}\text{—X}$  图中的包裹体位置, 根据这一事实可以得到另一种结果。因此, 对于某个包裹体来说如果能在不同的温度下独立确定两条确切的两相连线, 那么它们的交点则规定了包裹体的总成分和摩尔体积。将图3—7的例于进一步延续可以作出最好的解释。图3—8再介绍某一假设包裹体C的四个等温  $\bar{V}\text{—X}$  图解。加热至  $T > -56.6^{\circ}\text{C}$  时, 没有一个固相是稳定的, 包裹体只含有两个相, 即液相—气相组合。两相的相对体积由图3.8  $T_1$  中连续的连线中用杠杆定理来确定。断线为图3.7  $T_4$  中三相连系线的液相—气相连接线以进行比较。

进一步加热 (图3.8  $T_2$ ), 液相—气相区收缩, 气相体积持续递减。气相消失温度 (均一到液相的温度) 限定了液相—气相共存曲线, 它越过了体系总成分和体积不变点 (图3—8,  $T_3$ , C点)。等温单变

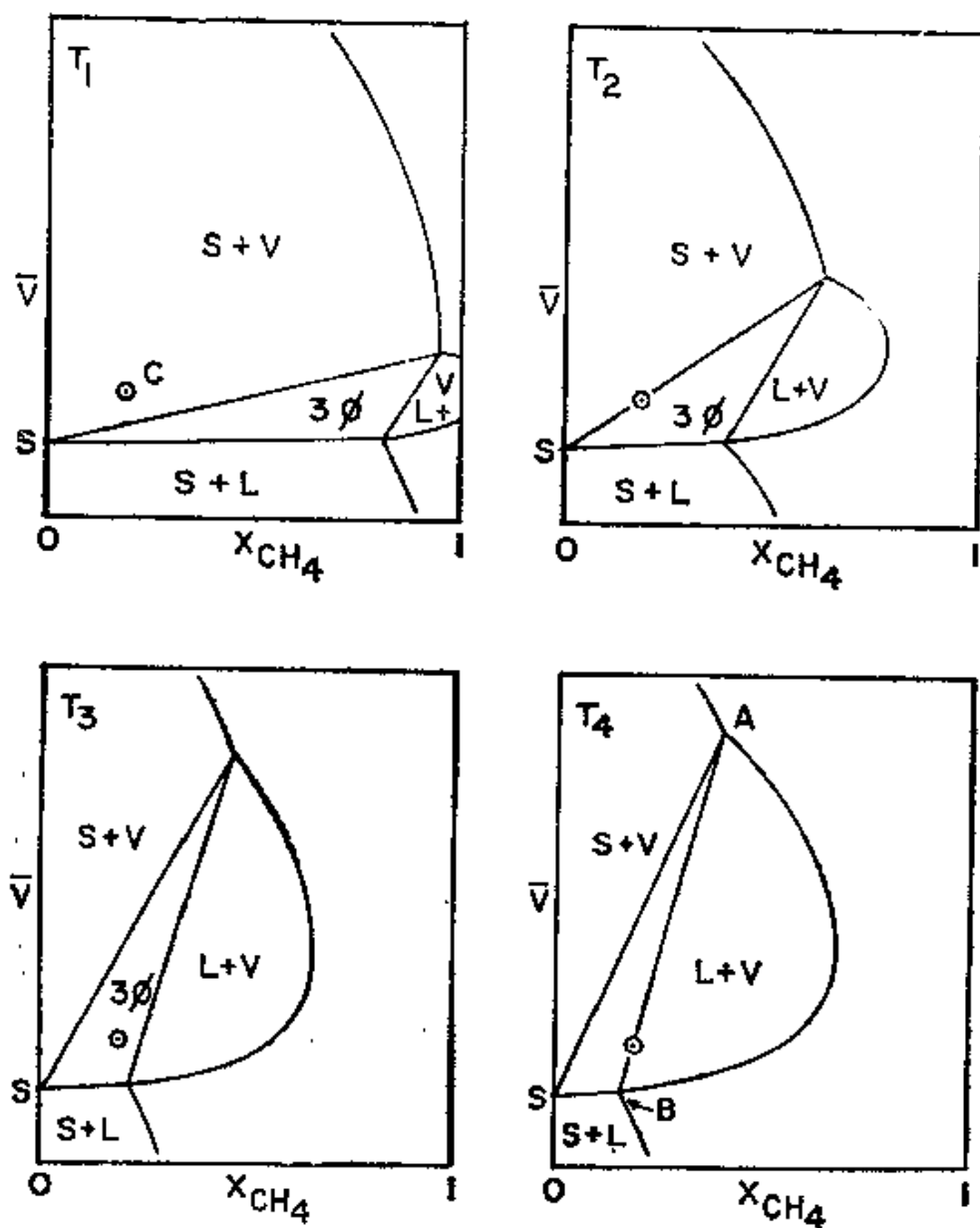


图3—7 四个等温 $\bar{V}-X_{CH_4}$ 序列图解

图中 $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$  ( $T_4 < -56.6^\circ\text{C}$ )。表示 $\text{CO}_2$ 固体的稳定区中某一假定的 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ 包裹体(具有C点时的成分和摩尔体积)在冷冻条件下的相变序列。注意与图3—6的关系

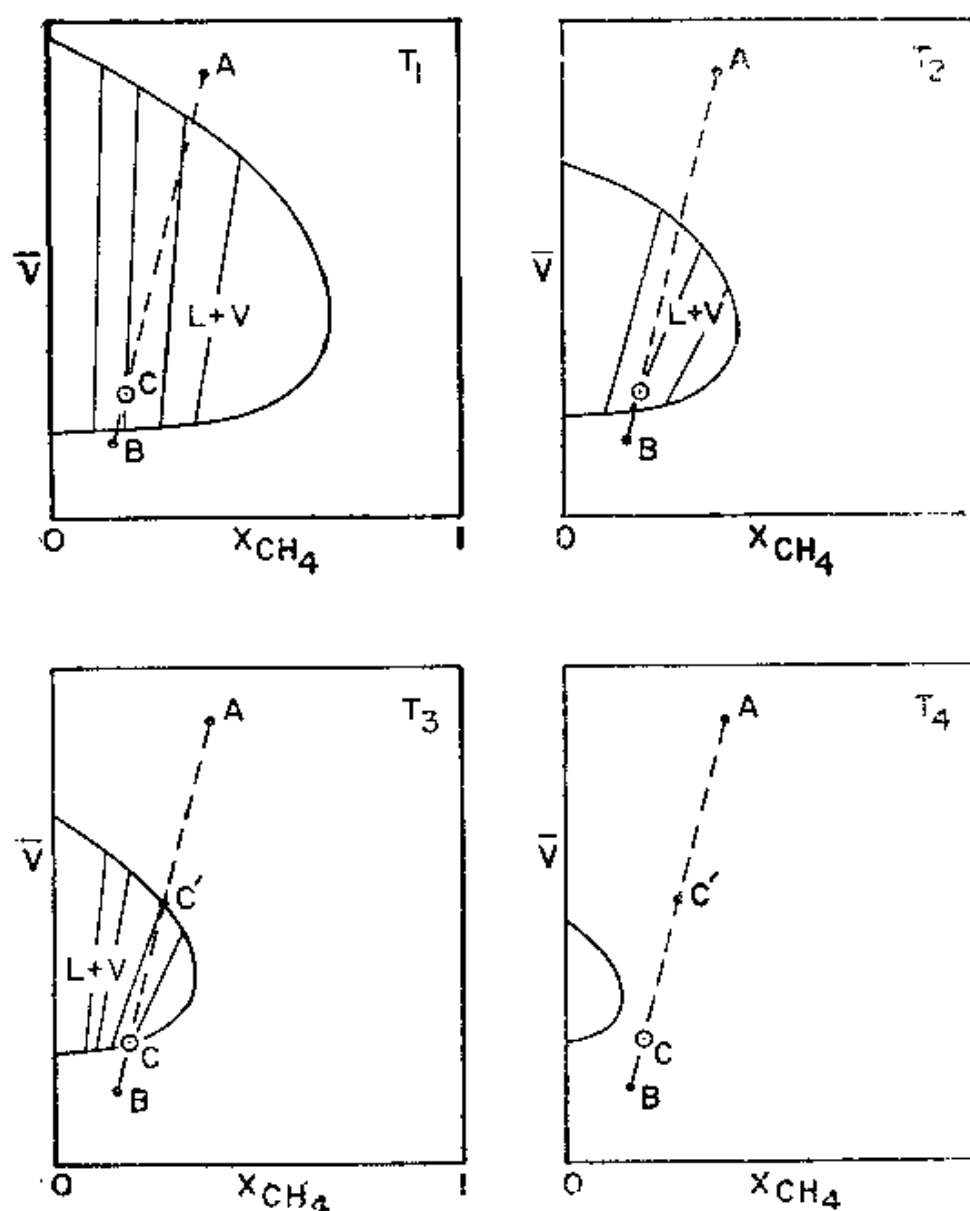


图3—8 四种等温 $\bar{V}-X_{CH_4}$ 序列图解

图中温度 $T_4 > T_3 > T_2 > T_1 > -56.6^\circ\text{C}$ ，即 $\text{CO}_2$ 固相的稳定点之上。这些图解说明了加热到均一时 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ 液相和气相的相及体积的变化特性，还表示了图3.7中的假设包裹体C在 $T_M$ ， $\text{CO}_2$ 时三相区连接线（断线A—B），同时也说明了从对单个包裹体中测量 $T_M$ 和 $T_H$ ，从而推断 $\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4$ 包裹体的 $\bar{V}_B$ 和 $X_{CH_4}$ 的一种方法