

比例近似的情况下，每种组分均可能出现。

另一个例子，即在 $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 体系中存在其他组分可作为我们的模式的延伸。Hollister和Burruss (1976) 指出，如果存在富 CO_2 液相、气相和富 H_2O 液相时，笼形化合物的熔融温度偏离 10.0°C （图3—12中不变点d），那么附加组分必定存在。如果笼形化合物在 $T > +10^\circ\text{C}$ 时熔融，则 CH_4 必定存在。如果熔融温度 $< +10^\circ\text{C}$ 并且富 CO_2 的液相和气相同时存在时，则在水相中必有溶解的盐类。 $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O—NaCl}$ 体系中的笼形化合物P—T—X关系已由Bozzo等（1973）定量证明。如果没有明显数量的如 CH_4 那样的附加组分存在，那么Bozzo等（1973）所得出的这种熔融关系对于估计 $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O—NaCl}$ 包裹体中 NaCl 的重量百分比非常有用（Burruss, 1977, Collins, 1979）。而在四组分 $\text{CO}_2\text{—CH}_4\text{—H}_2\text{O—NaCl}$ 体系的情况下，人们必须仔细比较各组观察到的相转变是否具一致性。这样，只要

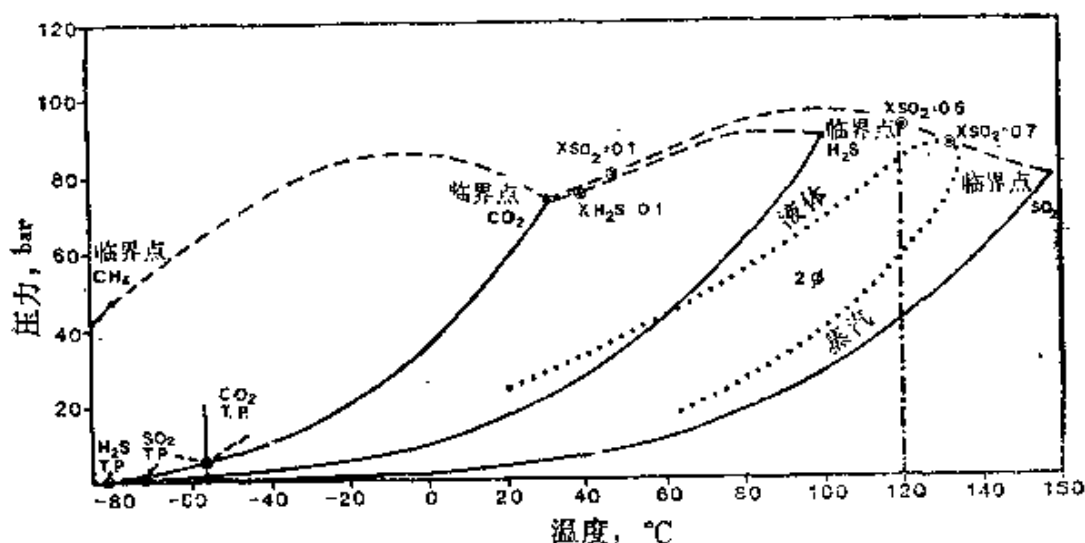


图3—17 各端元组分的液相—气相曲线（实线）和 CO_2 与 CH_4 ， H_2S 和 SO_2 的二元混合物的临界轨迹线（虚线）

点线包围的为二相区，即 $0.75X_{\text{SO}_2} + 0.25X_{\text{CO}_2}$ 液相—气相区。垂直的点—虚线说明假设包裹体在 $+120^\circ\text{C}$ 时液相均一的成分的限制范围。由于包裹体均一为液相，其成分 X_{SO_2} 必定大于 $+120^\circ\text{C}$ 时的临界点的成分，即大于 $X_{\text{SO}_2} \approx 0.60$ ，而事实上成分 $X_{\text{SO}_2} = 0.75$ 。这是根据图3.16的资料估计 CO_2 中含 SO_2 或 H_2S 的摩尔分数的基础

CO₂固相—液相—气相的性质向 $T < -56.6^{\circ}\text{C}$ 变化,便说明有CH₄存在。这可以与观测笼形化合物的熔融情况作比较,来判断是否这两种观测结果都指示有甲烷存在。

五、结论

通过对流体包裹体相转变分析的讨论,引出若干结论:

(1)若流体包裹体的体积和成分恒定,则可从涉及单变平衡的各相变温度来决定流体的摩尔体积和成分。对于二元流体如CO₂-CH₄,做起来是很简单的。由于必须估计相对的体积,故观测CO₂-H₂O混合物不能很精确。对于许多复杂的流体,如果对理想混合物模式使用得当,那么可以定量地推断四组分CO₂-CH₄-H₂O-NaCl体系那样复杂的流体性质。

(2)若相转变与特定的二元体系(如CO₂-CH₄或CO₂-H₂O体系)模式已知性质不一致,则可能存在附加组分。

(3)结论(1)导致一个实际问题。现实的四元CO₂-CH₄-H₂O-NaCl体系需要五个单变稳定相。即使此组合出现于能应用的 $T-\bar{V}-X$ 空间,而通过光学方法鉴定所有的相也还是极端困难的,这是因为人们会受到冷台和热台所需的长焦距光学物镜以及一种或更多的相仅为 $1-5\mu\text{m}^3$ 大小的种种限制。尽管存在此类实际问题,但通过本文简述的系统的方法仍可得到各种流体包裹体的大量的密度和成分资料。

(张洪涛 译 卢焕章 校)

参 考 文 献

- Arai, Y., Kaminishi, G. and Saito, S. (1971): The experimental determination of the P-V-T-X relations for the carbon dioxide-nitrogen and the carbon dioxide-methane systems. *J. Chem. Eng. Jap.* 4, 113-122.
- Bozzo, A.T., Chen, J.R. and Barduhn, A.J. (1973): The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide. In: 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea (A. Delyannis and E. Delyannis, Eds.), 3, 437-451.
- Burnham, C.W., Holloway, J.R. and Davis, N.P. (1969): Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10,000 bars. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* 132, 96 p.
- Burruss, R.C. (1977): Analysis of fluid inclusions in graphitic metamorphic rocks from Bryant Pond, Maine, and Khatada Lake, British Columbia: Thermodynamic basis and geologic interpretation of observed fluid compositions and molar volumes. unpub. Ph.D. diss., Princeton University, Princeton, N.J.
- Burruss, R.C. (1981, in press): Analysis of fluid inclusions: phase equilibria at constant volume. *Amer. J. Sci.*
- Byk, S. Sh. and Fomina, V. I. (1968): Gas hydrates. *Russ. Chem. Rev.*, 37, 469-491.
- Christiansen, L. J. (1974): Phasengleichgewichtsprobleme bei der Abscheidung von H₂S, CO₂, and CO aus Erdgasgemischen. *Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie* 27, 130-134.
- Collins, P.L.F. (1979): Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Econ. Geol.* 74, 1435-1444.
- Davidson, D. W. (1972): Clathrate hydrates. In: *Water, A Comprehensive Treatise*, 2, (F. Franks, Ed.), Plenum Press, New York, pp. 115-234.
- Davis, J.A., Rodewald, N. and Kurata, F. (1962): Solid-liquid-vapor phase behavior of the methane-carbon dioxide system. *AIChE J.* 8, 537-539.
- Deaton, W.M. and Frost, E.M., Jr. (1948): Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines. *U.S. Bur. Mines Monogr.* 8, 103 p.
- Denbigh, K. (1971): The principles of chemical equilibrium, 3rd edition, Cambridge University Press, London, 494 p.
- Donnelly, H.G. and Katz, D.L. (1954): Phase equilibria in the carbon dioxide-methane system. *Ind. Eng. Chem.* 46, 511-517.
- Eisenberg, D. and Kauzman, W. (1969): The structure and properties of water. Oxford University Press, New York, 296 p.
- Ellis, A.J. and Golding, R.M. (1963): The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and sodium chloride solutions. *Amer. J. Sci.* 261, 47-60.

- Flowers, G. C. (1979): Correction of Holloway's (1977) adaptation of the modified Redlich-Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular species in super critical fluids of geologic interest. *Contr. Mineral. Petrol.* 69, 315-318.
- Franck, E.U. and Tochelde, K. (1959): Thermische Eigenschaften über kritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser bis zu 750°C und 2000 Atm. *Z. Phys. Chem., N.F.* 22, 232-245.
- Greenwood, H.J. (1973): Thermodynamic properties of gaseous mixtures of H₂O and CO₂ between 450° and 800°C and 0 to 500 bars. *Amer. J. Sci.* 273, 561-571.
- Greenwood, H.J. and Barnes, H.L. (1966): Binary mixtures of volatile components. In: *Handbook of Physical Constants* (S.P. Clark, Jr., Ed.), Geol. Soc. Amer. Mem. 97, 335-400.
- Hollister, L.S. and Burruss, R.C. (1976): Phase equilibria in fluid inclusions from the Khatada Lake metamorphic complex, *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 163-175.
- Holloway, J.R. (1977): Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. In: *Thermodynamics in Geology* (D. G. Fraser, Ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, 161-181.
- Juza, J., Kmonicek, V. and Sifner, O. (1965): Measurements of the specific volume of carbon dioxide in the range of 700 to 4000b and 50 to 475°C, *Physica* 31, 1735-1744.
- Kaplan, I. R., ed. (1974): *Natural Gases in Marine Sediments* Plenum Press, New York.
- Katz, D. K., Cornell, D., Kobayashi, R. Poettman, F. H., Vary, J. A., Elenbaas, J. R. and Weineng, C. F. (1959). *Handbook of Natural Gas Engineering*. McGraw-Hill Book Co., New York, 802 p.
- Keenan, J. H., Keyes, F. G., Hill, P. G. and Moore, J. G. (1969): *Steam tables, thermodynamic properties of water including vapor, liquid, and solid phases (International Edition-Metric Units)*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 162 p.
- Kennedy, G. C. and Holser, W. T. (1966): Pressure-volume-temperature and phase relations of water and carbon dioxide. In: *Handbook of Physical Constants* (S. P. Clark, Jr., Ed.), Geol. Soc. Amer. Mem. 97, 371-384.
- King, M. B. (1969): *Phase Equilibrium in Mixtures*. Pergamon Press, New York.
- Larson, S.L. (1956): Phase studies of the two-component carbon dioxide - water system involving the carbon dioxide hydrate. *University Microfilms* No. 15, 235, Ann Arbor, Michigan, Diss. Abstr. 16, 248.
- Malinin, S.D. (1974): Thermodynamics of the H₂O-CO₂ system. *Geochem. Intern.* 11, 1060-1085.
- Mullis, J. (1979): The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alps. *Bull. Minéral.* 102, 526-536.

- Murck, B. W. (1976): A study of fluid inclusions in ultramafic rocks. Senior thesis, Department of Geological and Geophysical Sciences, Princeton University, Princeton, N. J., 39 p.
- Murck, B.W., Burruss, R.C. and Hollister, L.S. (1978): Phase equilibria in fluid inclusions in ultramafic xenoliths. *Am. Min.* 63, 40-46.
- Murray, R. C. (1957): Hydrocarbon fluid inclusions in quartz. *AAPG Bull.* 41, 950-956.
- Newitt, D.M., Pai, M.U. and Kuloor, N.R. (1956): Carbon dioxide. In: *Thermodynamic Functions of Gases* (P. Din, Ed.), 1. Butterworth Scientific Publications, London, 102-134.
- Poty, B., Stalder, H. A., and Weisbrod, A. M. (1974): Fluid inclusion studies in quartz from fissures of western and central Alps. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 54, 717-752.
- Reamer, H.H., Olds, R.H., Sage, B.H. and Lacey, W.N. (1944): Phase equilibria in hydrocarbon systems. Methane-carbon dioxide system in the gaseous region. *Ind. Eng. Chem.* 36, 88-90.
- Rich, R.A. (1975): Fluid inclusions in metamorphosed Paleozoic rocks of eastern Vermont. Unpublished Ph.D. thesis, Harvard University.
- Robinson, D.B. and Eutton, J.M. (1967): Hydrate formation in systems containing methane, hydrogen sulphide, and carbon dioxide. *J. Can. Petrol. Tech.* 6, 6-9.
- Roedder, E. (1963): Studies of fluid inclusions II: Freezing data and their interpretation. *Econ. Geol.* 58, 167-210.
- Roedder, E. (1965): Liquid CO₂ inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. *Amer. Min.* 50, 1746-1782.
- Roedder, E. (1967a): Fluid inclusions as samples of ore fluids. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (H.L. Barnes, Ed.), Holt Rinehardt and Winston, Inc., New York, 515-574.
- Roedder, E. (1967b): Metastable superheated ice in liquid-water inclusions under high negative pressure. *Science* 155, 1413-1417.
- Roedder, E. (1971): Metastability in fluid inclusions. *Soc. Min. Geologists Jap. Spec. Issue* 3 327-334.
- Roedder, E. (1972): The composition of fluid inclusions. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper* 440JJ, 164 p.
- Roedder, E. (1979): Fluid inclusion evidence on the environments of sedimentary diagenesis; a review. In: *Aspects of Diagenesis* (P. A. Scholle and P. R. Schluger, Eds.), *SEPM Spec. Publ. No.* 26, 89-107.
- Rowlinson, J.S. (1969): *Liquids and liquid mixtures*, 2nd ed. Plenum Press, New York, 371 p.
- Sage, B.H. and Lacey, W.H. (1949): *Volumetric and Phase Behavior of Hydrocarbons*. Gulf Publishing Co., Houston., 299 p.

- Shmonov, V.M. and Shmulovich, K.I. (1974): Molar volumes and equation of state of CO_2 at temperatures from 100° to 1000°C and pressures from 2000 to 10,000 bars. Dokl. Akad. Nauk SSSR, Earth Sci. 217, 206-209, (Eng. Trans).
- Skinner, B.J. (1966): Thermal expansion. In: Handbook of Physical Constants (S.P. Clark, Jr., Ed.), Geol. Soc. Amer. Mem. 97, pp. 75-96.
- Sobocinski, D. P. and Kurata, F. (1959): Heterogeneous phase equilibria of the hydrogen sulphide-carbon dioxide system. AIChE J. 5, 545-551.
- Stackelberg, Von M. and Muller, H. R. (1954): Feste Gas hydrate II. Struktur- und Raumchemie. Zeitschrift für Electrochemie 58, 25-39.
- Swanenberg, H.E.C. (1979): Phase equilibria in carbonic systems, and their application to freezing studies of fluid inclusions. Contr. Mineral. Petrol. 68, 303-306.
- Takenouchi, S. and Kennedy, G.C. (1964): The binary system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ at high temperatures and pressures. Amer. J. Sci. 262, 1055-1074.
- Takenouchi, S. and Kennedy, G.C. (1965b): Dissociation pressures of the phase $\text{CO}_2 + 5 \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$. J. Geol. 73, 383-390.
- Tester, H.E. (1956): Methane. In: Thermodynamic Functions of Gases (P. Din, Ed.), 3, Butterworths Scientific Publications, London, 1-71.
- Tödheide, K. and Frank, E.U. (1963): Das Zweiphasengebiet und die Kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3500 bar. Z. Phys. Chem. N.F. 37, 388-401.
- Touret, J. (1977): The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks. In: Thermodynamics in Geology (D.G. Fraser, Ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, 203-227.
- Touret, J. and Bottings, Y. (1979): Equation d'état pour le CO_2 ; application aux inclusions carboniques. Bull. Minéral. 102, 577-583.
- Tsikiis, D.S., Linshits, L.R. and Tsimmerman, S.S. (1971): Molar volumes and thermodynamic properties of methane at high pressures and temperatures. Russ. J. Phys. Chem. 198, 423-425; Trans. from Dokl. Akad. Nauk SSSR 198, 384-386.
- Unruh, C.E. and Katz, D.L. (1949): Gas hydrates of carbon dioxide-methane mixtures. J. Pet. Tech. 1, 83-86.
- van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C. (1959): Clathrate solutions In: Advances in Chemical Physics (I. Prigogine, Ed.), 2, Interscience Publishers, Inc., New York, 1-57.
- Weast, R.C., Ed. (1974): Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., CRC Press, Cleveland.
- Ypma, P.J.M. (1963): Rejuvenation of ore deposits as exemplified by the Balladonne metalliferous province. Unpublished Ph.D. thesis, Leiden, Holland.

第四章 水流体包裹体的相平衡

M.L.Crawford

(Bryn Mawr 学院地质系)

一、引言

本章论述在充填水或卤水的水流体包裹体研究中显微冷热台的应用。对于分析水流体包裹体，冷热台是目前最为方便的非破坏性技术。这种研究可以在观察每个流体包裹体的产出方式的同时，提供单个包裹体的成分和密度的估计值。

岩石矿物中见到的水流体包裹体通常不大（小于 $30\mu\text{m}$ ）。一个岩石切片一般含有数代流体包裹体，其中每个都具有在其水-岩系统的演化中各阶段相继捕获的不同成分和密度。由于可能出现的流体成分多种多样，依靠从许多包裹体萃取流体的总成分的分析，虽然在某些热液金属矿床（Roedder, 1979）、粗粒伟晶岩（Weisbrod和Poty, 1975）和粗粒脉石矿物中（poty等, 1974）的应用是成功的，但是对于研究一般岩石中的液体包裹体常常不是很满意的；即使在上述这些研究中也通过显微冷热台的观察证明分析前的流体是均一的。

单个包裹体成分的直接破坏性测定的成功技术总结于第十一章。非破坏性激光拉曼光谱亦已用于包裹体分析（Dhamelincoeur等, 1979；Rosasco和Roedder, 1979；见第十一章），这种技术可

鉴定未知的离子团，但是对于分析氯化物卤水则不适合。如果存在固相时，拉曼光谱可以用于鉴定矿物，并提供包裹体化学方面的部分信息。Nambu (1980) 报导了利用离子探针测定冻结包裹体成分的初步成功经验。允许直接分析冻结包裹体的技术可能是最终检验单个卤水包裹体成分的有用手段。

原则上说，利用冷热台观察流体包裹体相变可以用来测定流体的成分，推测它们的相对丰度以及确定流体的密度。为了这个目的，我们需要有这些流体精确的相平衡的资料。要对这些结果作解释，我们必须假定：自流体包裹体形成后，它们仍然是保持恒定的容积和成分的系统，或者我们可以认识和正确解释捕获后的容积和成分的变化（见第三章）

二、致冷和致热观察

流体包裹体中已查明的最常见的离子有： Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Cl^- 、 SO_4^{-2} 、 CO_3^{-2} 和 HCO_3^- （Roedder, 1972）。业已发表的包含这些离子的体系相图具有许多共同的特点。每种卤水都以某种最低共熔点和含有一个或多个低熔点的水合物为特征，在其最低共熔点，包括冰和水合物的数种固体与熔融体共存。在流体包裹体所观察到的浓度范围内，可溶性的氯化物（晶体） NaCl 和 KCl 、 NaHCO_3 、钠和钙的碳酸盐以及硫酸盐晶体也可能出现。

成分的测定依赖于流体包裹体中所观察的相变与由实验所确定的已知体系的相转变接近于一致，以及在可能条件下，有赖于鉴别出在低温和高温两种条件下形成的各种固相。某种卤水包裹体的显微温度测定的整个内容包括如下：

1. 致冷包裹体直到其成分固化，或直到冷台的低温极限。在致冷过程中液体冻结，使气体液化，或使液体中的气泡成核通常需要过冷却几十度。因此，相变的全部温度测定值都是在（致冷后）回温期间记录下来的。

2. 测定低共熔温度 (T_c)。

3. 观察盐—水合物相的熔融 (T_m ；一致或不一致熔融)。

4. 测定冰的熔点 (T_m —冰)。

5. 测定固体矿物的溶解温度 (例如 T_m —NaCl)。这些固体矿物在水合物和冰熔融后仍存在 (如氯化物、碳酸盐和硫酸盐)。如果 CO_2 或碳氢化物与 H_2O 一起存在于包裹体中, 那么还将会有笼形化合物存在。这种经常在冰的熔融温度之上熔融, 而在氯化物的熔融温度之下熔融的笼形化合物的相平衡已在第三章进行了讨论。

6. 测定液相和气相的均一温度 (T_h)。均一温度可以出现于固相矿物消失之前或消失之后。在某些卤水体系中, 特别是那些大包裹体和解理发育的矿物中的包裹体或易于变形的包裹体, 在压力增大引起包裹体扩张 (Larsen等, 1973; Bodnar和Bethke, 1981) 或破裂之前, 均一化可能不会实现。在这种情况下, 均一温度便得不到。

测定精度取决于有好的分析程序, 以保证能观察到包裹体中平衡相的变化。首先必须对相同现象进行重复测定, 以便得到再现温度。此外, 一定要注意确保所观察的相变并不反映由于越过相变边界引起的准稳定态。在小包裹体中 ($<30\mu m$), 平衡一般会很快建立; 通常升温率以 $0.5^\circ C/min$ 或略缓慢就已令人满意。由于温度升高时的热超覆现象, 要获得相变的太低值是不可能的。重要的是确信所鉴别的相变是正确的。例如, 仅有液相存在的某种固相的熔融温度与同液相和气相两者共存的相同固体的熔融温度是不同的。此外, 固—液转变的差异比固—液—气转变的差异大, 并且这会影响对它们的解释 (见下述)。

这一结果还取决于在包裹体中所捕获的卤水体系的复杂性。如下面所指出的那样, 二组分和三组分的卤水体系可用直截了当的简单的方式进行解释。然而, 更复杂的溶液会显示如此多的相变, 以致使测定和解释变得十分困难, 尤其是在小的包裹体中。只要包裹体的光学性质适宜于对相变的观察, 则测定冻结固相的最终熔点

总是可能的。估计该体系的盐度就利用这一温度。在体系的总成分与低共熔成分差得很远时，由于低共熔点上形成的熔融体数量少而可能难以见到，但是从原则上说，辨明低共熔点上液相初次出现还是容易的。对于确定流体中存在些什么离子种属，低共熔温度是重要的测定值。

三、低温测定

(一) H_2O

许多流体包裹体为纯水或近乎为纯水，在卤水溶液中，水也是主要组分。Burruss (第三章) 对水的熔融关系进行了讨论，并阐述了VT图上的相关关系 (图3—3)。这些相关关系也可以表示于绘有等容线的PT图上 (图4.1)。由于在显微测温时假定每个流体包裹体是恒定容积的体系，所观察的相变将沿PT图的恒定容积轨迹移动，或沿等容线移动。

H_2O 体系的显微热计分析的重要特点是固—液—气三相点位于 0.15°C ●和临界点位于 374°C 。如果在冻结的纯水包裹体中有固相和气相共存，当其包裹体加热时，在 0.15°C 时出现熔融。在这种单组分体系中三相点是不变点，所以这一温度也是冰的消失温度。如果任何其它成分溶于水中而不增加新相时，熔融不再发生于上述不变点，固相、液相和气相在某一温度范围内共存。因此，密切注视冰是否当熔融体一形成时就消失很重要，以便肯定在 0.15°C 时熔融的体系是真正的纯水。

在某些情况下，未冻结的包裹体中与液相共存的气相体积是很小时，冻结过程由于冰的膨胀会使气相消失。在加热过程中当熔融开始时，如果气相不发生成核，那么继后的熔融可以是准稳定态 (Roedder, 1967b)。

●在表3.1 H_2O 的三相点为 0.015°C 与这里 (原文) 的 0.15°C 不一致

——译者

重要的是要证实，如果要将固体熔融温度解释为 H_2O 的不变熔熔点，那么全部三相（固、液和气）共存于所观察的固相熔熔点。

在三相点之上对包裹体继续加热，沿单变 $L-V$ 曲线则产生二相（液相和气相）包裹体（图4—1）。如果复合流体相的比容比临界点流体的比容小，那么直到包裹体均一为液相以前，随着温度增高则气相的容积都在减小。相应地，如果该液体的比容比临界点的流体比容大，那么该包裹体则将均一为气相（也见图3—3）。临界点是纯水体系的可能的最高均一温度。如果某种流体具有相应于临界点的比容，那么液相和气相则持续到临界点，然后通过分割两相的新月形界面逐渐消失，而合并为超临界流体。

气相或液相（取决于比容）在趋近均一温度时，其体积大大减小，故观察可能变得困难起来。这对于具有高比容（低密度）的包裹体更是如此，靠近该包裹体壁有一层液体薄膜，当气相体积膨胀时这层液膜则变得更薄。对于均一为液相的包裹体，微小的气泡在其缩小的过程中可以作快速运动，因而在它们消失之前能够常常见到，除非它们附着在包裹体壁上。由于这些原因，精确地测定均一温度可能是困难的。在这种情况下误差将导致所测定的温度低于真正的均一温度。

均一温度常常用来确定包裹体的比容（或密度）以及决定包裹体捕获的等容线（见第三章）。在某些情况下，流体包裹体在均一之前可能破裂或渗漏。在此情况下，从体系给定的PVT资料所获得的参考温度和此温度下参考气液相密度，利用该包裹体的气相和液相的相对体积可以估计该包裹体的比容（ $1/\text{密度}$ ）。由于精确地测定包裹体的液相和气相的体积存在困难（Roedder, 1976a），以及流体的PVT资料和成分的估计值都不确定，因此这种技术提供的数值仅仅是比容的近似值。

总之，单组分 H_2O 的流体包裹体通常将提供两个可测定的相的转变：气相存在时冰的熔融及液相和气相在某一温度（此温度取决

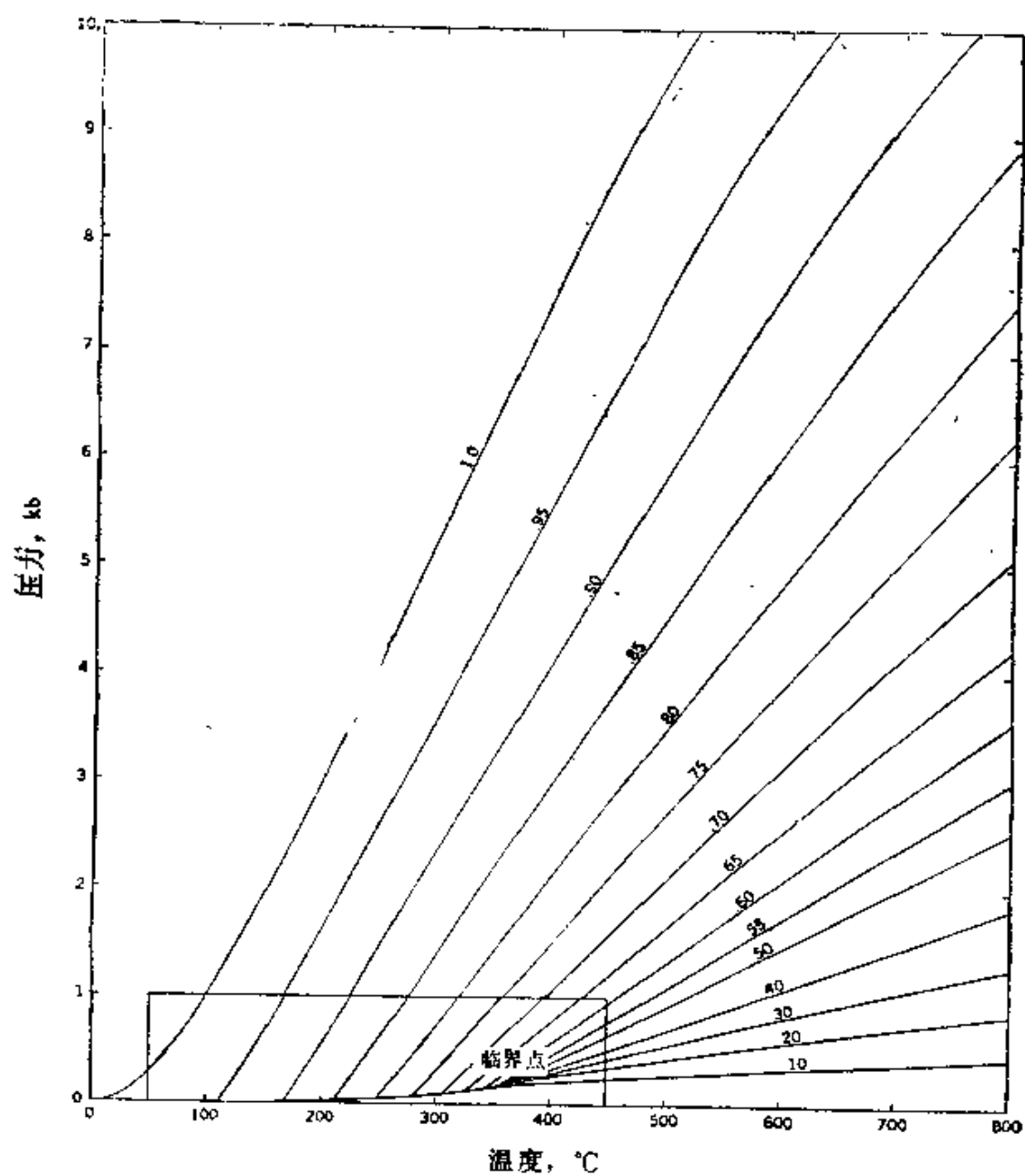
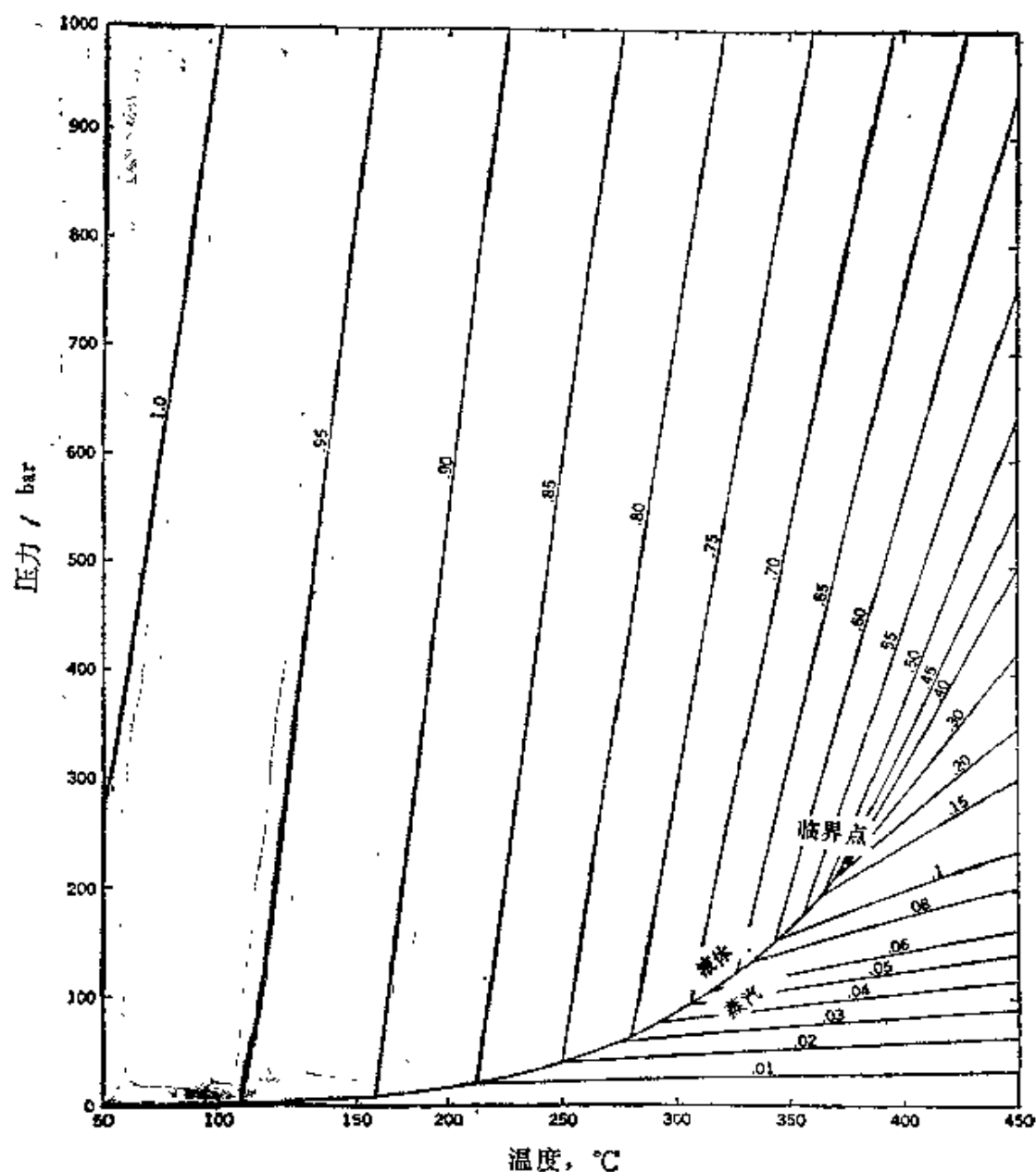


图4—1 根据Fisher (1976) 的资料改编的 H_2O 的等容线图、方框中低压区的放大见续图4—1



续图4—1

于流体相的比容)的均一化。当未见气泡时,冰可以在 0°C 以下才开始熔融(图3—3),或冰在三相点温度之上还能保持准稳定态。如果气相与冰共存,熔融温度为 $+0.15^{\circ}\text{C}$ 而不是出现一个熔融变化范围,那么就可以证明该体系为纯 H_2O 。

(二) $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$

该体系中可形成三个固相：冰、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （水石盐）和 NaCl （石盐），这一体系不存在不混溶的液相。除水(H_2O)外还有第二种组分的存在就要求在不变点和单变线增加一个相数。此外，增加在此温度范围内出现的总相数，便增加了相关系的复杂性，图4—2和4—3概括了它们的这种关系。

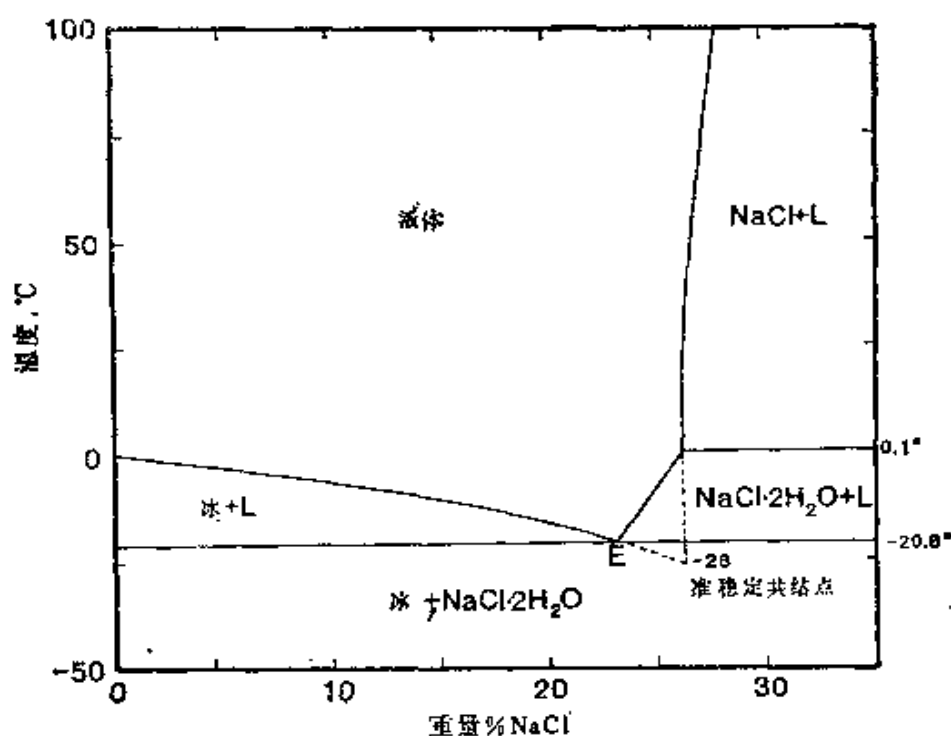


图4—2 1bar条件下 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系温度—成分图解。所有相都与气相共存。资料根据Potter等（1978）和Linke（1965）

对于0—61.9wt% NaCl 的所有流体包裹体含有固相和气相的已冻结包裹体的熔融都在E点开始，亦即在低共熔点开始。这一盐度范围代表已报导的天然流体成分的变化范围。 -20.8°C 这一初熔温度（ T_e ）是 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的特征温度（potter等，1978；见表4—1）。在低共熔温度之下，冰、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和蒸气共存。这两种固相都具非均质性（表4—1），并具双折射。然而，在小个的流体包裹体中形成的细小颗粒太小了，常常不能显示明显的光程差，尤其是冰，

表4-1 流体包裹体中常见的氯化物水溶液选择相的资料

溶解盐类	低共熔温度℃	低共熔成分wt. %	固 相	光 性	固相熔融关系
			H ₂ O	六方晶系 无色 RI 1.313 OI 1.309	0°, 一致熔融
NaCl	-20.8	23.3% NaCl	NaCl·2H ₂ O	单斜晶系 无色 RI 1.416	+0.1°, 不一致熔融
			NaCl	等轴晶系 无色 RI 1.544	
KCl	-10.6	19.7% KCl	KCl	等轴晶系 无色 RI 1.490	
CaCl ₂	-49.8	30.2% CaCl ₂	CaCl ₂ ·6H ₂ O	六方晶系 无色 RI 1.393 OI 1.417	+30.08°, 不一致熔融
MgCl ₂	-33.6	21.0% MgCl ₂	MgCl ₂ ·12H ₂ O		-16.4°, 一致熔融
NaCl-KCl	-22.9	20.17%NaCl 5.81%KCl			
NaCl-CaCl ₂	-52.0	1.8%NaCl 29.4%CaCl ₂			
NaCl-MgCl ₂	-35	1.56%NaCl 22.75%MgCl ₂			