

曲线与三相连线的液相—气相连接线(图3—7中的A—B线)之交点(图3.8, T_3)唯一限定了该体系C点的成分和摩尔体积。

图3.8 T_3 清晰地表明了这样的事实:单一的 CO_2 固相最终熔融温度并不能唯一限定一个包裹体的总成分。如C点,一个包裹体具有两个相同的熔融温度,图 T_3 中的C点,包裹体发生气相均一。不仅包裹体C'与C的摩尔体积不同,而且成分也有差别。很明显,进行观测时必须详细确定包裹体中均一到哪个相(液相或气相)并且测定最终熔融温度和均一温度二者才能精密描述 CO_2-CH_4 包裹体。

对 $\bar{V}-T-X_{\text{CH}_4}$ 空间中的 CO_2-CH_4 体系,这种相平衡图解在几何结构上是正确的,但仅仅是示意性的,二相区中液相和气相的摩尔体积已由Arai等(1971)测得。他们的资料与纯组分的PVT资料相结合可以用来编制定量的 $\bar{V}-X$ 图解。由于不能直接测量与固相 CO_2 共存的液相和气相的摩尔体积,故液相和气相的摩尔体积是在多压 $T-X$ 切面上,根据各种液相有着固定体积的 $T-X$ 线与同 CO_2 固相共存的液相的 $T-X$ 曲线的交点外推得到的,对于与固相共存的气相也做出了类似的曲线。图3—9列入了作者有关 CO_2-CH_4 体系中液相和气相的成分和摩尔体积的范围齐全的最佳估计量,液相和气相在低温条件下与固相 CO_2 共存。这些曲线分别相当于图3—6中的B和A。最终熔融温度为 -60°C , -58°C 和 -57°C 时的液相—气相区与三相区的连接线也在图上予以表示。

于 0°C 共存的液相和气相,其成分表示了一种基本方式。这种等温单变曲线与三条液相—气相线之交点限定了包裹体达到平衡时的 \bar{V} 和 X_{CH_4} 。故 -58°C 时最终熔融的 CO_2 并且在 0°C 均一为液相的包裹体具有在 R_1 点的 \bar{V} 和 X_{CH_4} ,而具有相同 $T_m-\text{CO}_2$ 但在 0°C 均一为气相的一个包裹体,其性质限定在 S_1 点。 R_2 和 S_2 表明两类包裹体之间的差别,它们的 $T_m-\text{CO}_2$ 虽然都等于 -60°C ,但其一在 0°C 均一为液相(R_2),另一均一为气相(S_2)。图3—9包含有点 R_1 和 R_2 的部分在图3—10中加大了比例尺。

在 CO_2-CH_4 体系中单一相流体的体积变化已有Reamer等

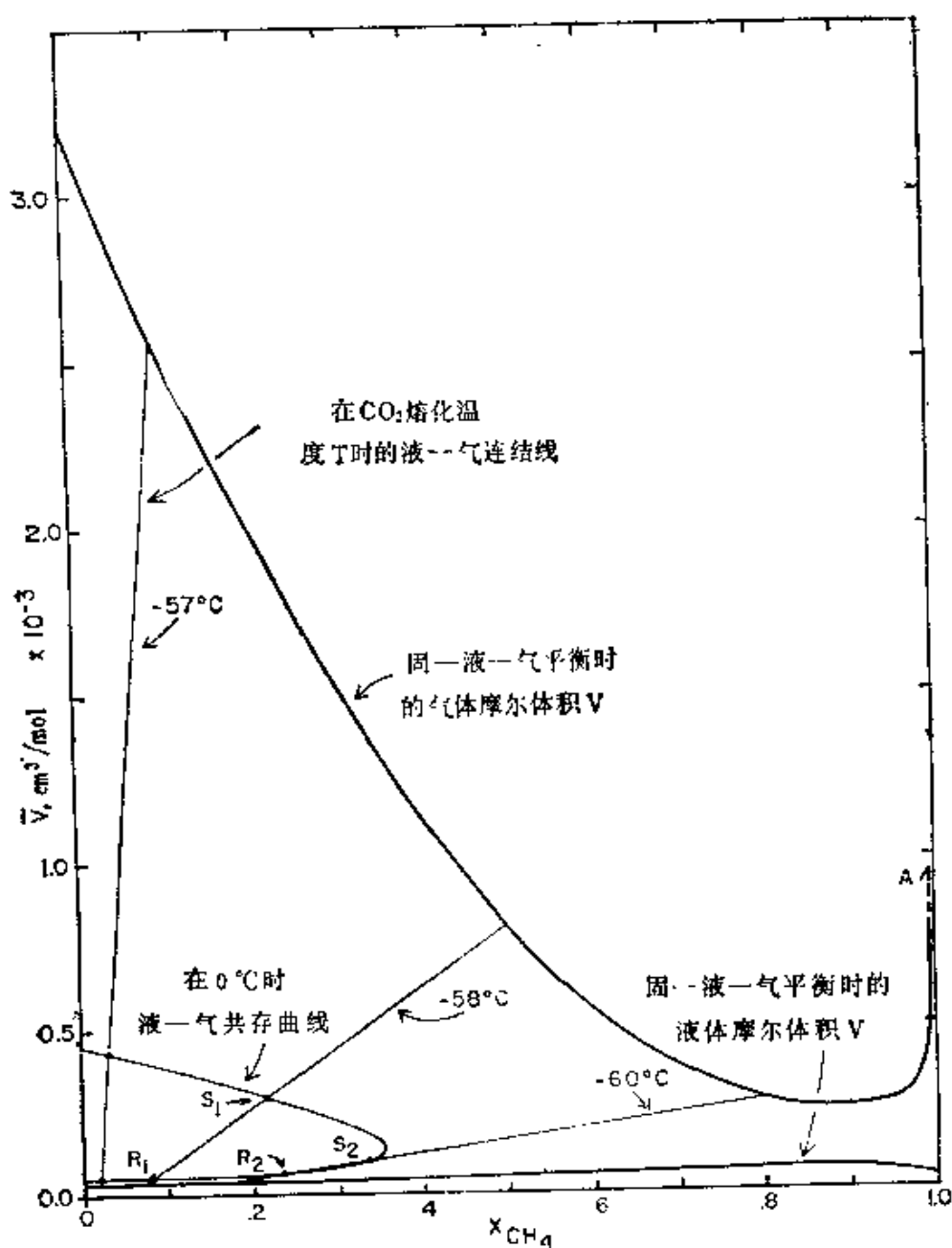


图3—9 温度变化时定量的 $\bar{V}-X_{CH_4}$ 图解

据Alai等(1971)、Newitt等(1956)和Tester(1956)资料编制。箭头A表示在冷却到极低温条件下($< -100^\circ\text{C}$)气相 \bar{V} 急剧增大。进一步讨论见正文

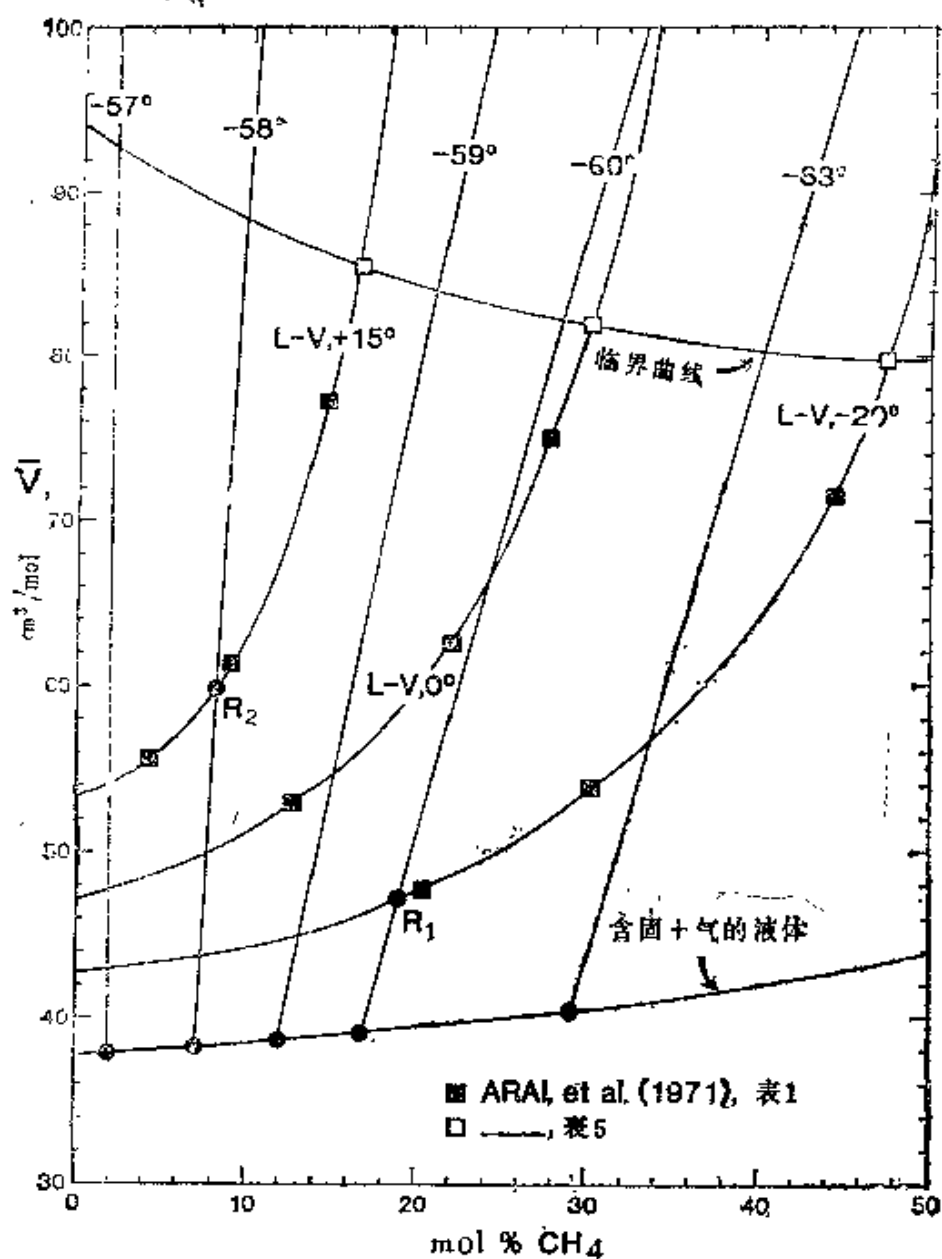


图3—10 图3—9左下角的放大部分
测试结果来源于Arai等(1971)。表明在所示的温度时与固体 CO_2 相共存的液相—气相结点的估测位置。 R_1 和 R_2 是图3—9中相同点,但作了对换

(1944)的实验资料,其范围为 $+40^{\circ}\text{C}$ — $+238^{\circ}\text{C}$, 60bar — 680bar 。在此范围内两种组分近于理想地混合。将 CO_2 — CH_4 流体的等容线外推到地下条件,可以采用 CH_4 和 CO_2 端元组分的真实PVT特性并利用理想混合法则,或者利用一个经验的状态方程(Holloway, 1977, 及本书),来计算适当P、T条件下该二元系的PVT特性。甲烷的PVT特性已由Tester (1956)扼要地作了论述, Tsiklis等 (1971)还利用实验方法将范围扩大到 100°C 和 8.5kb 。

(二) CO_2 — H_2O

虽然对于 CO_2 — H_2O 体系用类似于 CO_2 — CH_4 体系的V—X图解来推测流体的总成分和总摩尔体积最为精确,但由于有关两相区的体积的资料太少而造成了困难。已出版的资料(Ellis)和Golding, (1963; Malinin, 1974)仅涉及到P—V—T空间极有限的部分。进一步地说,在实际上观测 CO_2 — H_2O 包裹体的两相均一作用是困难的。加热到均一时的内压往往很高,以至造成包裹体破裂。正如下文将要讨论的,要解决这个问题可能很麻烦。这是因为两相区中在恒温条件下富 CO_2 相和富水相的相对体积百分比是很难估测的。然而,作者首先还是要先重温一下该体系的相的性质。

A. 相边界以及成分的制约

图3—11归纳了 CO_2 — H_2O 的相的相互关系。在端元组分的三相点与两相曲线旁边还注明了一些其他性质。临界曲线限定了两相范围的最大值。曲线上的最小值为 $+266^{\circ}\text{C}$ 、 2.45kb 和 $41.5\text{mol}\%\text{CO}_2$ 的一点(Todheide和Franck, 1963; 也见武内寿久称和Kennedy, 1964)。较高 CO_2 摩尔分数致使曲线的温度缓慢上升到 3.5kb 时的 268°C 。含量为 $7\text{mol}\%$ 的 CO_2 流体,即使其 X_{CO_2} 含量相对低,在P—T图上也有一个非常大的不混溶区。这对于了解加热到全部均一时 CO_2 — H_2O 包裹体的均一状态很重要。两相区正切于临界曲线的点为混合物的临界点。对于具这样的总成分的任何包裹体(中间的富 CO_2 相缩小以至消失)发生在临界点高压一侧,即两相曲线的某点(沿气泡点曲线,见图3.4b),并且单相区的等容线具有相对陡的

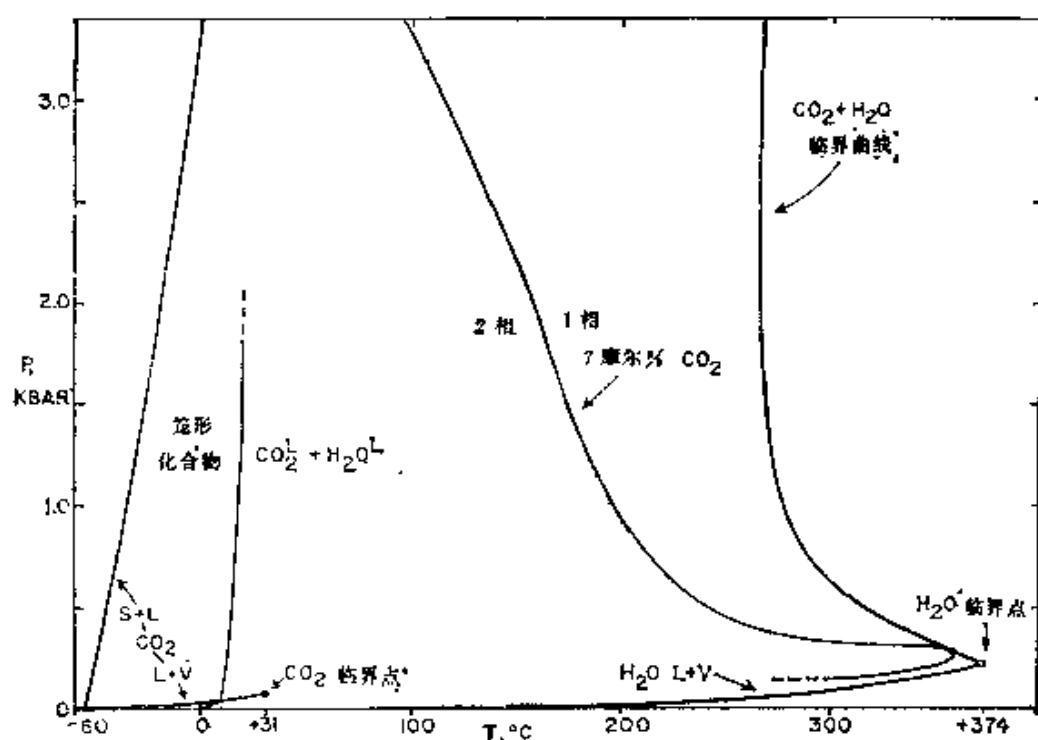


图3—11 CO_2 — H_2O 体系的相平衡

高压 ($>1.8\text{kb}$) 条件下笼形化合物的稳定曲线 (笼形化合物 + 富 CO_2 液相 + 富 H_2O 液相) 未知

斜率。但是，气相均一发生在临界点低压一侧（露点曲线）的某处（中间的富 CO_2 “气”相扩大，直至充满整个包裹体）。要注意在这两种情况下均一时单相流体包含有93mol%的水。

很明显，向液相均一的 CO_2 - H_2O 包裹体将在内压较高的条件下均一到液相。除非包裹体的密度处于临界状态，在完全均一前包裹体爆裂的概率很高，且普遍存在。由于随着 CO_2 摩尔分数增加，临界点向高压变化，甚至在近临界密度的包裹体也可以在均一前发生爆破。

图3—11的另一重要性质是 CO_2 笼形化合物亦即 $\text{CO}_2 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ 的稳定区。图3—12表明了对于五种相即富 CO_2 液相、富 CO_2 气相， CO_2 笼形水合物、富水液相和富水固相(冰)在 CO_2 - H_2O 体系中笼形化合物稳定的定量“岩石成因网格”(Petrogenetic grid)。该多元体

系共有五个不变点，(a)和(d)为其中之一，其中，(a)为CO₂笼形化合物、富CO₂液相、富H₂O液相和冰稳定共存；(d)为富CO₂液相、富CO₂气相、CO₂笼形化合物和富H₂O液相的稳定共存点。这些不变点的重要性是显而易见的；这两组四相共存时，温度发生任何变化，都直接表明体系中还存在另一种组分。Poty等(1974)和Hollister和Burruss(1976)，特别是Collins(1979)进行了精心研究，他们都讨论了包裹体分析中这些平衡的效用。在说明CO₂-H₂O笼形化合物平衡时其他组分的影响之前，先了解笼形水合物的基本性质是十分重要的(简言之，这里指的是笼形化合物)。读者如果希望详细了解笼形化合物的性质可见Stackelberg和Muller(1954)，van der Weals和Platteuw(1959)，Byk和Fomina(1968)，以及Kaplan(1976)的一些文章。

笼形化合物为一类固体化合物，其包含有许多不同的细小分子，例如在STP[●]条件下的气相。这种细小分子被笼入一种氢键水分子的似冰状格子构成的多面体中，如光谱和电介质测试所示，笼入的小分子并不具有强有力的吸引似冰状格子的键能，也没有高度旋转运动性的“围绕振动”(rattle around)(Davidson, 1972, 119页)。根据被封入气体分子的大小，笼形化合物可以形成两种特殊的立方结构中的任意一种类型。具有I型结构的笼形化合物为Pm3n对称，大小为12.0 Å单位晶胞。单位晶胞包含有46个H₂O分子，每个分子对四个邻近分子为氢键相连。此单位晶胞构架形成两组笼格，即两个五角十二面体(小笼格，平均直径约为5.0 Å)，以及六个十四面体(大笼格，为扁球形，长轴约为5.8 Å短轴约为5.3 Å)如果相应的范德华直径<5.0 Å的小分子充满全部构造笼格，其分子式为 $\overline{M} \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ ，这里M代表寄居分子(guest molecule)。然而，如果分子稍大些，即大至直径为5.3 Å，并只充填于大笼格中，则理想分子式为 $\overline{M} \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$ 。典型的经验分子式局限于两者之

●STP—常温常压—译者注

56

间,分子式通常为 $M \cdot 6H_2O$ 。 CO_2 、 CH_4 、 H_2S 、 N_2 ,以及其他小分子形成 I 型结构的笼形化合物。

范德华直径 $>5.3\text{\AA}$ 的分子,如果它们全部形成笼形化合物,则会形成 $Fd3m$ 对称的 17.3\AA 立方体单位晶胞,称之为结构 II。这种单位晶胞包含构成两套笼格的136个 H_2O 分子,16个如结构 I 差不多大小的十二面体和8个十六面体,这种笼格可容纳范德华直径大到约 6.6\AA 的分子。理想分子为 $M \cdot 17H_2O$ 。从地质意义上讲,掉入其中的寄居分子是含有3个或更多碳原子的碳氢化合物。

遗憾的是,由于寄居分子在笼形化合物格子中并不十分协调,故不同气体的笼形化合物之间固溶体的数量几乎是无限的。气体混合物形成单一的笼形化合物相,所以体系自由度增加。虽然从 CO_2 - CH_4 - H_2O 体系所显示的特性可以作许多重要的观测研究,但还是限制了我們定量地运用笼形化合物来解决实际问题的能力。

图3-12表示了 CH_4 笼形水合物分解为超临界甲烷和液态水(曲线C)的单变平衡曲线的位置。该图表明,在 CO_2 液相—气相平衡的压力条件下, CH_4 笼形化合物在 5°C 时熔融,这个温度比 CO_2 笼形化合物的温度要低。当压力 $>75\text{bar}$ 时, CH_4 笼形化合物熔融曲线与 CO_2 熔融曲线相交,并在 $T>10^\circ\text{C}$ 时熔融。然而, CO_2 - H_2O 相图中增加这条曲线对于 CO_2 - CO_2 - O_2O 体系的相图并不理想。 CH_4 组分可以完全与富 CO_2 流体相和 CO_2 笼形化合物相混合(Unruh和Katz, 1949; Robinson和Hutton, 1962)。因此,甲烷尚未增加新的相,仅仅增加了另一种自由度,笼形化合物的熔融曲线的位移不严格限定某一水溶液包裹体中存在的非水流体的成分。这些熔融资料的使用必须与前面所述的 CO_2 - CH_4 体系的固相—液相—气相平衡资料相结合。

例如,图3.4a表明,给定一个温度 $T \approx +10^\circ\text{C}$, CO_2 - CH_4 体系液相—气相平衡随着 CH_4 的增加而移到较高的压力状态。这样,加上Unruh和Katz(1949,图1, p84)的水合物熔融资料即可表明,随着 CO_2 - CH_4 - H_2O 体系中 CH_4 的增加,不变点的轨迹(图

3—12中的d) 沿着与CO₂笼形化合物、富CO₂气体、H₂O液相单变平衡曲线极其相似的路线向高压和高温变化(图3—12中的断线)。这样,在有富CO₂气相和富CO₂液相都参加的情况下,若水包裹体的气相含CH₄ = 0.3(液相中含CH₄ ≈ 0.06),则笼形化合物于+12.5℃熔融。

CH₄不断增加会改变CH₄—CO₂体系的临界点位置,使其向较低温度变化,在CH₄含量为0—30mol%的范围内,其变化幅度大约为每1molCH₄下降约1℃(Arai等,1971)。如果CH₄ ≥ 0.20,临界点将位于T ≤ 11℃处,所有CO₂—CH₄流体也将处于超临界状态,即使其温度甚至低于纯CH₄笼形化合物的熔融温度。因此,类型(d)的不变点不可能存在。只有当富CO₂液相和富H₂O液相存在时笼形化合物才可能在该体系中熔融(该体系的富CO₂液相中CH₄ ≥ 0.20)。由于压力大于75bar,故需T > 10℃时才能熔融。

NaCl组分(或一种类似的电解质)的加入,使水的化学位减小,故降低了笼形水合物的形成温度。当与1molNaCl溶液(5.8wt%)平衡时,CO₂笼形化合物的熔融约比给定压力下CO₂笼形化合物与纯水溶液平衡时的温度低2℃(Larson,1956;Bozzo等,1973),CH₄笼形化合物的情况与上述相同(Kobayashi等,引自Katz,1959)。所以,这使得对CO₂—CH₄—H₂O体系中笼形化合物熔融的解释变得复杂起来。例如,如果CH₄在富CO₂气相中含量约为0.30,则笼形化合物在无NaCl的体系中约在+12℃时熔融,这与不变点(d)同等,但当与含6wt%NaCl的水相中共存时,不变点将变到10℃左右,这温度和与纯水平衡的纯CO₂笼形化合物相似。所以不仅CH₄出现,而且存在NaCl时,在纯CO₂—H₂O体系平衡状态下,其对不变点的温度的影响可能由于这些组分的抗争而抵消。

B. 总成分和摩尔体积的估测

由于CO₂—H₂O两相体系中PVT特性的实验资料相当有限,我们只能通过某些固定温度条件下估计各相的相对体积百分比,来推测该体系的总成分和摩尔体积。Poty等(1974),Rich(1975),

Hollister和Burruss (1976) 和Tourel (1977) 等曾采用类似的这种方法来估测 CO_2 — H_2O 包裹体的有关参数。这里给出一种图解方法可以免去一些数学计算, 并可以在 CH_4 和 NaCl 等附加组分出现时进行校正。注意, 这种方法与Swanenberg (1979) 的有关 CO_2 — CH_4 体系的方法是相似的。

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 体系包裹体中 $X_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 \bar{V}_B (总摩尔体积)的计算依赖于三个设想。首先, 在温度比 CO_2 临界点(即 $+31^\circ\text{C} < T < 50^\circ\text{C}$)稍高时, 两共存相为纯的端元组分。这是合理的, 原因是在此温度和小于500bar的压力条件下 CO_2 相中 H_2O 的溶解度小于0.6mol%, CO_2 在 H_2O 中的溶解度小于3mol% (据Weibe和Gaddy的资料, 由Greenwood和Barnes进行了概括)。第二, 一个包裹体的总的摩尔体积为它的端元组分的线性组合, 也就是说,

$$\bar{V}_B = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 \quad (3-2)$$

这里 X_1 和 \bar{V}_1 分别为第一个纯组分相的摩尔分数和摩尔体积, X_2 和 \bar{V}_2 为第二个纯组分相^①的类似项。

第三, $<40^\circ\text{C}$ 的水相是不可压缩的, 所以在所给出的包裹体中压力可由单相 CO_2 流体的等容线来确定。

从这些假设可以作出两张图, 从中推出包裹体成分和总的摩尔体积。首先, 图3—13中 40°C 时端元相的总密度($\rho_B, \text{mol/L} = \bar{V} \times 10$)为压力的函数, 然后画出在 40°C 时包裹体中 H_2O 相的不同体积的曲线。包裹体内的压力在 40°C 时可以由单相 CO_2 流体等容线来测定, 而该等容线由液相—气相均一温度所确定, 并且也限制了 CO_2 和 H_2O 相共存的流体密度的连接线。 H_2O 的体积百分比(目估)确定了流体总密度。例如, 含 CO_2 相包裹体在 20°C 时均一为液相, 其 CO_2 相密度为17.5mol/L, 在 40°C 时内压为140bar。这就确定了图3—13的a—b连线。如果 H_2O 相在 40°C 占据体积的30%, 那么流体的总密度

^①这里所研究的组分的标准状态为一定条件下($T=40^\circ\text{C}$)的纯端元组分, 故假设这些相为纯的组成, 体系的摩尔体积(\bar{V}_B)为端元组分的摩尔体积的线性组合。

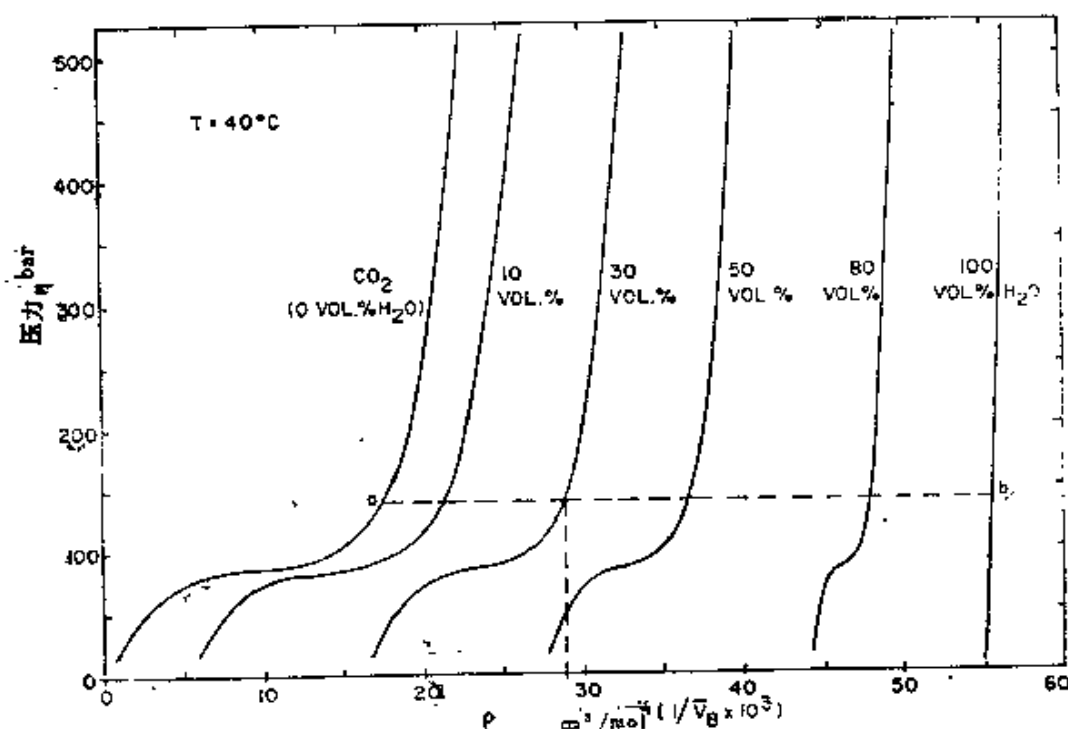


图3—13 40℃时 CO₂与H₂O共存流体
的定量的等温ρ—P图解

从一定的H₂O的体积百分比出发，可以由某一包裹体的观测所得到的CO₂相的密度估计出包裹体总密度。作图的前提及用a—b连线对样品进行解释等可详见正文

为28.8mol/L,这个数字换算成摩尔体积,则可利用图3—14来确定包裹体中的X_{H₂O}。为了完成这一工作,把计算得出的总摩尔体积绘于所测的均一温度连接线上(上面的例子中于+20℃均一到液相),这样便可确定包裹体的总成分(即图3—14中A点,得出样品的成分为含H₂O57.8mol%)。

C. 单相区PVT

单相区中CO₂—H₂O混合物的摩尔体积通过实验仅测得与地质问题有关的少量数据, Franck 和 Todheide (1959) 和 Greenwood (1973)从实验中确定了400℃—800℃, 0—2000bar范围内的摩尔体积, 并从本质上发现了理想的混合物的性质。Burnham 和他的同事(见Rich的论述, 1975, p157)的资料表明, 在较高的压力状态

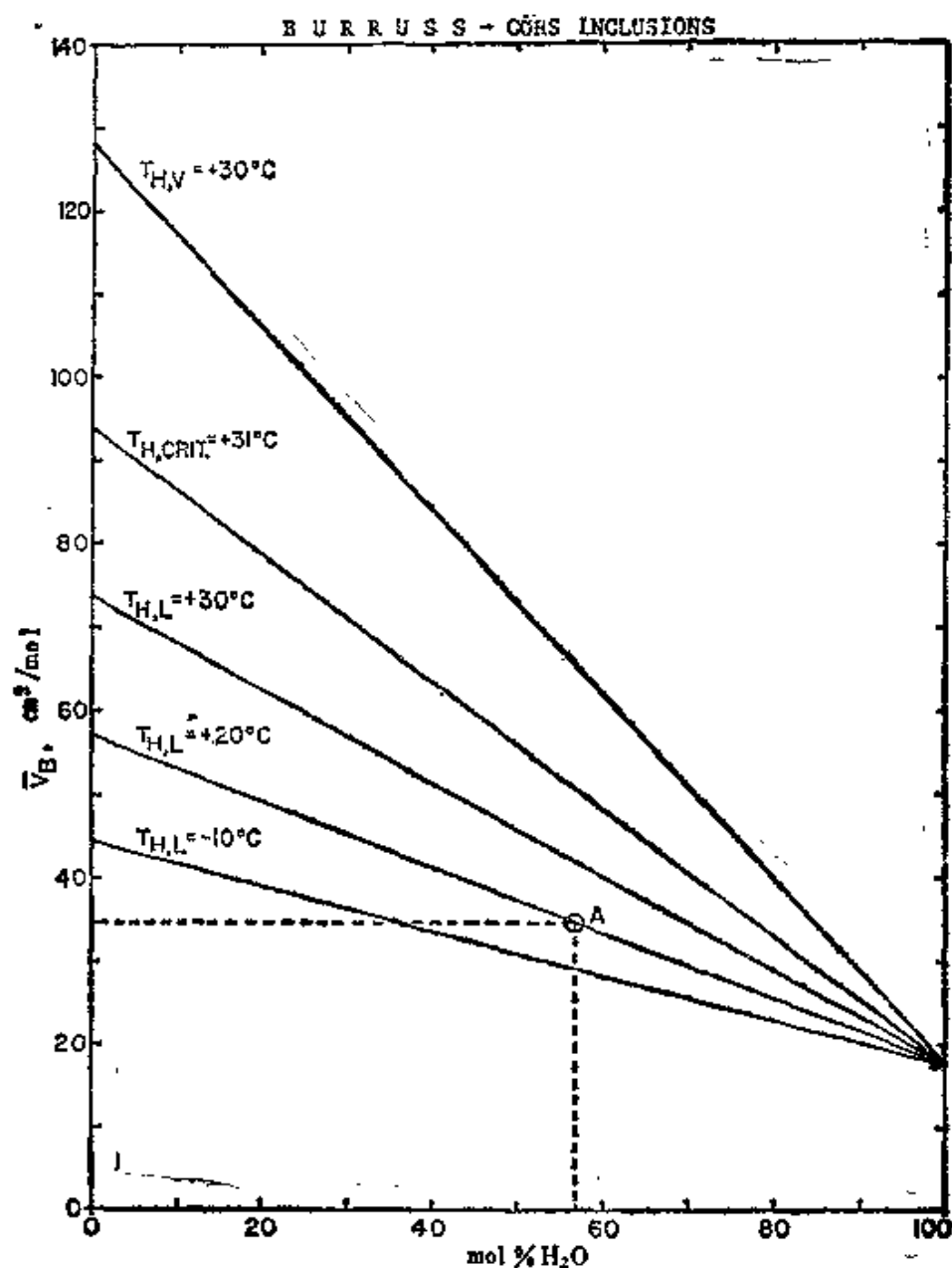


图3—14 各种温度的 \bar{V}_B — X_{H_2O} 图解

图中绘有共存的 CO_2 流体和富水流体的连接线，并标有 CO_2 液相—气相的均一度（ $T_{H,L}$ 为均一到液相； $T_{H,V}$ 为均一到气相）。点A为利用图3.13来估计 $CO_2 + H_2O$ 包裹体的总摩尔体积和成分。详见正文

下,即在5kb和600℃时,混合物的体积百分比只超出很少,仅为5—6%。因此,看来有理由假设在高温高压时,CO₂和H₂O是一个理想混合物并且这种混合物在单相区的摩尔体积可以通过等式(2)来求得。这些理想混合物摩尔体积可以在P— \bar{V} 图解(如图3—15)上沿任何一条等温线来表示纯组分H₂O的P— \bar{V} 等温线源自Burnham等(1969),CO₂的P— \bar{V} 等温线源自Shmonov和Shmulovich(1974)。

可以用单相CO₂—H₂O混合物的解析状态方程进一步改进图解的精度,如Holloway(1977)所讨论的修改的Redlich—Kwong方程。但是,这里的目的是提出一个符合客观情况的分析流体包裹体的一般方法,一旦理解了这种方法,读者便能容易地改进研究方法,改善研究精度。Flowers(1979)对Holloway(1977)关于CO₂—H₂O体系的计算结果的校正说明CO₂—H₂O混合物比Holloway最初计算的结果更接近理想状态。

四、推广到其他体系的相平衡分析

特殊模型系统和实际观测结果的自相矛盾可以引出关于体系成分的重要推论。Roedder(1963)指出,在H₂O—NaCl模型中,包裹体中矿物在低于低共熔点开始熔融需要有附加组分CaCl₂或者MgCl₂存在。在本卷中Crawford对此作了详细说明。

Murck等(1978)用模拟方法来研究超铁镁质包裹体中的富CO₂流体包裹体。各个包裹体中CO₂的均一温度和熔融温度的测定结果表示在图3—16中。令人感兴趣的是样品ER—63—33中含CO₂包裹体在高于纯CO₂临界点均一到液相且在低于-56.6℃时熔融。这需要存在临界点高于CO₂而其三相点低于CO₂的附加组分。如表3—1所示,对岩浆的气相组分能满足这个条件的均为含硫的组分。图3—17(Murck, 1976)为包括双组分CO₂—H₂S、CO₂—SO₂体系临界曲线和液相—气相平衡曲线的P—T投影,以及与CO₂—CH₄体系

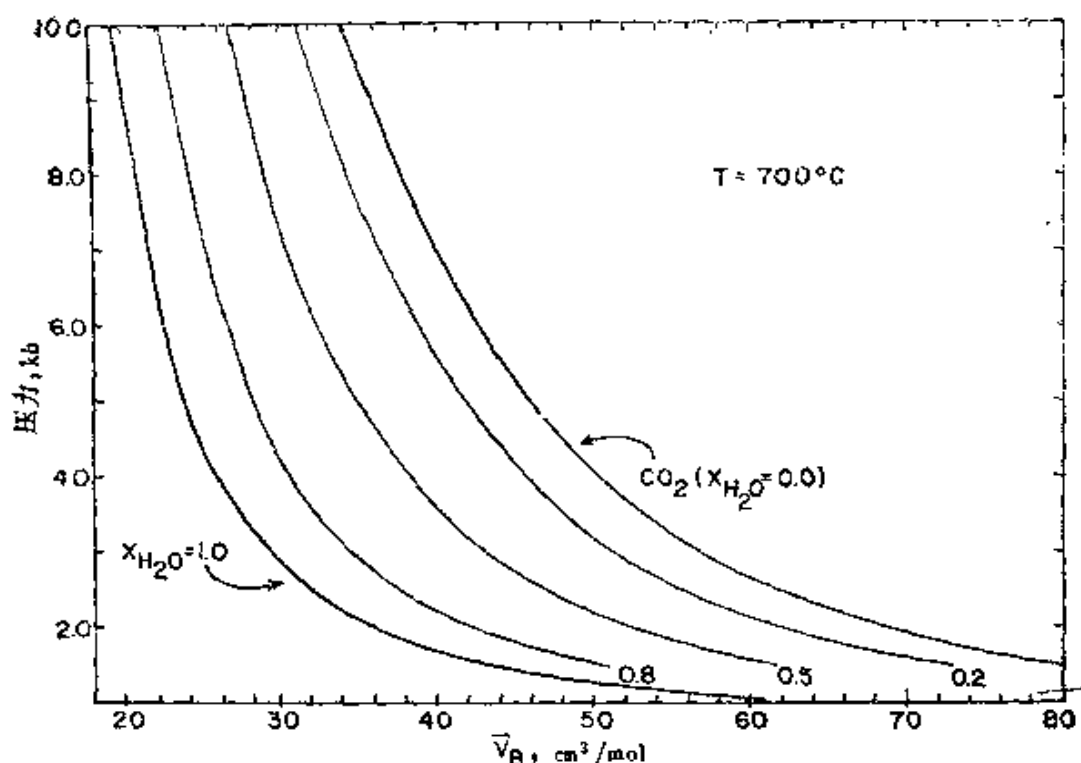


图3—15 700°C时 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合物定量等温 $P-\bar{V}_B$

图解 H_2O 部分据 Burnham 等 (1969) 资料编制, CO_2 部分据 Shmonov 和 Shmulovich (1974) 资料编制。流体在 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8, 0.5, 0.2$ 时的混合物, 其摩尔体积均根据理想混合方式进行计算

的比较。这两个含硫体系的相特性据 Christiansen (1974) 和 Sobocinski 和 Kurata (1959) 的资料汇编。

从图3—17还不能定量地决定所出现组分的数量和类型 (H_2S 或 SO_2), 它只允许我们识别这些种类的大概数量。如果能观测到经由临界现象而达到均一, 则附加组分的数量便可看作是固定的。但是由于向液相均一, 未知组分的摩尔分数比从临界均一所预定的摩尔分数要大。图3—17说明了 CO_2-SO_2 体系中在 +120°C 时假设包裹体向液相均一的情况。

Murck 等 (1978) 所观测的结果是均一到液相时的最高温度为 +36°C。他指出, 这表明在 CO_2-SO_2 体系中 SO_2 摩尔分数可能为

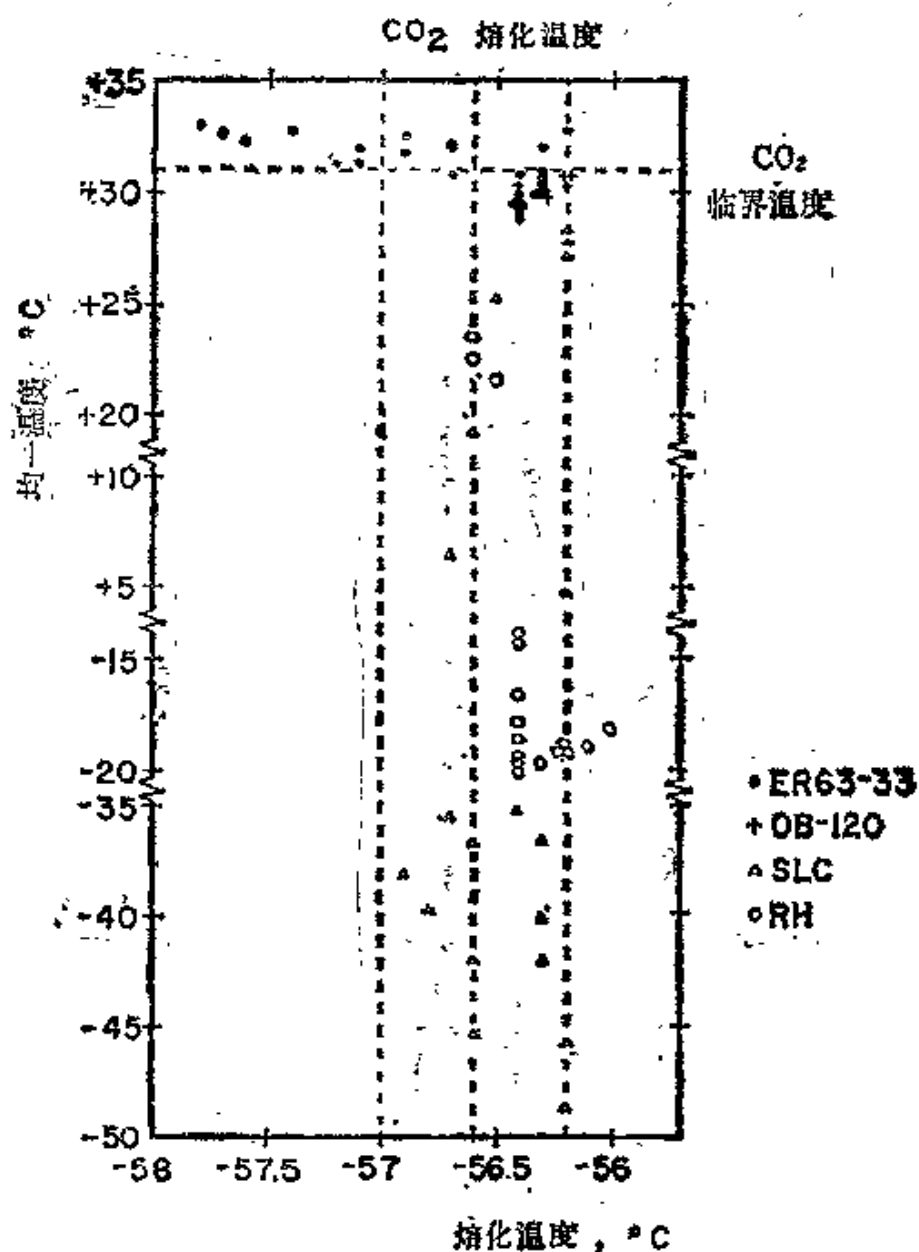


图3—16 不同超铁镁质包裹体样品中单个富 CO_2 包裹体的均一温度和最终熔融温度 (Murck等, 1978)

注意样品ER—63—33中一些包裹体的 CO_2 均一温度大于临界温度(31.1℃), 最终熔融温度低于纯 CO_2 不变温度点(-56.6℃)

0.05—0.10, 而在 CO_2 — H_2S 体系中 SO_2 摩尔分数约为0.05—0.15。但在这两种情况下我们不可能来证明有哪一种组分出现。在这两种