热液金刚石压腔外压对包裹体均一温度的影响

于胜波^{1,2},尚林波^{1*},王水龙^{1,2},樊文苓¹

中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室 贵阳 550002
中国科学院大学 北京 100049

摘 要:常压下通常用冷热台测定流体包裹体均一温度,然而因内压的存在使得包裹体在加热的过程中为非等容变化,较大的内压甚至可以使流体包裹体在测温过程中发生爆裂。本文利用热液金刚石压腔(HDAC),以水作为传压介质,通过施加一定的外压对利用高压釜合成的不同体系的合成流体包裹体样品和来自玉龙铜矿的H₂O-CO₂体系的天然流体包裹体样品进行测温实验,来研究不同外压下的均一温度变化,结果显示随着外压的增大,包裹体均一温度降低,包裹体发生形变,体积变小。 关 键 词: 热液金刚石压腔; 外压; 流体包裹体; 均一温度

中图分类号: P599 文章编号: 1007-2802(2016) 01-0178-05 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2016.01.021

Effects of External Pressures on Homogenization Temperatures of Fluid Inclusions by Using Hydrothermal Diamond Anvil Cell

YU Sheng-bo^{1 2}, SHANG Lin-bo^{1*}, WANG Shui-long^{1 2}, FAN Wen-ling¹

State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The homogenization temperatures of fluid inclusions are usually measured in a heating-freezing stage at 1 atm pressure , however the inclusions are not isovolumic in the heating process due to the increase of internal pressure which could result in the decrepitation of some inclusions. In our study , experiments regarding effects on homogenization temperatures of fluid inclusions by various external pressures are conducted by using hydrothermal diamond anvil cell (HDAC) with water as the pressure transmitting medium. Results show that homogenization temperatures and volumes of natural H_2O-CO_2 fluid inclusions from Yulong copper deposit and those of various synthetic fluid inclusions , which were synthesized with a certain external pressure , are decreased with the increasing of the external pressure.

Key words: hydrothermal diamond anvil cell; external pressure; fluid inclusion; homogenization temperature

流体包裹体是研究存在于矿物和岩石包裹体 中的古流体,对包裹体均一温度的测定可以获得流 体被捕获时的温度下限。在测量均一温度的过程 中,升温使得流体包裹体内压增大,特别是富气相 和高盐度的流体包裹体在加热到均一的过程中会 产生很高的内压,从而导致包裹体发生拉伸变形或 爆破而使得测定的包裹体均一温度产生误差或由 于爆裂而无法获得均一温度数据,阻碍了对热液、 火成、中高级变质环境中包裹体的研究。热液金刚 石压腔(HDAC)可以在加热包裹体的同时通过水等 介质对包裹体施加外压,从而减弱包裹体的拉伸变 形或爆裂(Schmidt *et al.*,1998),以获得较为准确的 均一温度。

热液金刚石压腔(HDAC)可承受 1000℃、10 GPa(Bassett,2003;周义明,2003)。金刚石压腔在 加热时可对置于其中的流体包裹体施加特定的外 压,因此可以利用热液金刚石压腔研究外压对包裹 体均一温度的影响机制,如果施加的外压与包裹体 达到均一温度时的内压一致,即弹性应力对 t_h (L-V)的作用接近于零(Schmidt *et al.*,1998),不但可以

收稿日期: 2015-01-19 收到 2015-04-07 改回

基金项目:国家自然科学基金项目(40873051);矿床地球化学国家重点实验室开放项目(SKLODG-ZY125-09)

第一作者简介:于胜波(1988-) 男 硕士研究生 研究方向:实验地球化学.E-mail: yushengbo1998@126.com.

^{*} 通讯作者简介: 尚林波(1976-), 女, 研究员, 研究方向: 实验地球化学和成矿作用地球化学. E-mail: shanglinbo@ vip. gyig.ac. cn.

防止包裹体爆破 而且可以准确的获得流体包裹体 的均一温度。目前利用金刚石压腔研究外压对包 裹体均一温度影响程度的主要研究工作有以下进 展: 合成条件为 500℃, 400 MPa 的包裹体,均一温 度的理论值应该为 227.6℃,然而不同外压和常压 下的均一温度数据相差约 15℃; 对于组分为 H₂O +40% $NaCl_{(\,\rm wt)}$, H_2O +40% $NaCl_{(\,\rm wt)}$ +10% $CO_{2(\,\rm mol)}$, H₂O +20% NaCl_(wt) +20% CO_{2(mol)} 体系的包裹体,常 压下测定的均一温度和在金刚石压腔中测定的均 一温度相差几十度(Schmidt et al., 1998); 对于天然 的 H₂O+NaCl+CO₂包裹体,当外压从 242.4 MPa 变 化到 114 MPa 时,均一温度对应的从 214.8℃升高 到 216.4°C (Darling and Bassett 2002); 利用金刚石 压腔还测得了 Adirondack 山的有很高内压的富水富 气相包裹体的均一温度(Bassett 2003);李盛虎博士 利用热液金刚石压腔测定川西甲基卡矿床中的不 同外压下天然包裹体均一温度,对于 H₂O+NaCl 和 H₂O+NaCl+CO₂体系包裹体测得 dt/dp($^{\circ}$ C /10⁸Pa) 分别为 5.6、1.5(数据暂未发表)。

合成流体包裹体以 Roedder(1985) 的研究作为 理论依据,沿用 Sterner 和 Bodnar 等人合成流体包裹 体的方法 相继又有一些人做了一些不同体系和不 同浓度的合成包裹体。合成流体包裹体的合成类 型主要包括以下:不同密度的纯水、低盐度的 H₂O-NaCl、H₂O-CaCl₂、H₂O-KCl、H₂O-CO₂ (Sterner 和 Bodnar ,1984; Bodnar et al. ,1985; Knight and Bodnar , 1989); H₂O-NaCl (Bodnar et al., 1985); H₂O-NaCl-KCl(Sterner et al. ,1988) ; H₂O-NaCl-CaCl₂(Vanko et al., 1988);临界 H₂O-NaCl (Becker et al., 2008); H₂O-NaCl-CO₂(Schmidt and Bodnar 2000); H₂O-CH₄ (Lin and Bodnar 2010); H₂O-NaCl-FeCl₂(Lecumberri et al. 2015); 同时对合成流体包裹体的 p-V-t-X 和相 平衡做了相应的研究。合成包裹体实验说明包裹 体圈闭的流体与呈现在包裹体形成时的均一流体 相一致(Shelton and Orville ,1980) 因此可以用合成 流体包裹体作为研究天然流体包裹体的样本。

由于传统的方法是在常压下测定包裹体的均 一温度 急需研究包裹体外压条件下均一温度与常 压下的均一温度的不同,本研究在前人已有工作的 基础上,结合高压釜、热液金刚石压腔、冷热台等实 验仪器,开展对比外压对合成和天然流体包裹体均 一温度影响的实验工作,探讨外压对流体包裹体均 一温度的影响机理,获得更准确的包裹体的均一温 度数据。

1 实验方法

本实验研究分为2个主要部分:流体包裹体的 合成和热液金刚石压腔(HDAC)中流体包裹体不同 外压下均一温度的测定。

1.1 包裹体合成

合成流体包裹体以 Roedder(1985)的理论作为 依据,沿用 Sterner 和 Bodnar(1984)的方法,即将不 含包裹体的天然石英柱通过加热并快速淬火来产 生微裂隙,然后再在一定的温度和压力条件下捕获 特定组分的流体并愈合,从而产生含有特定流体组 分的合成包裹体。实验中的石英柱取自于天然的 不含包裹体的石英,尺寸为长约1 cm、宽约3 mm 的 四方石英柱。石英柱通过热冲击产生微裂隙,即将 石英柱放在 350℃马弗炉里恒温 3 h 然后迅速将石 英柱放入到过冷的去离子水中使其产生裂隙。实 验证明 350℃可以使石英柱产生较多的裂隙且石英 柱不至于裂解,带裂隙的石英柱需要在 150℃ 的真 空烘箱中恒温 24 h使其烘干。

取长度约6.5 cm 内径4.5 mm 的圆柱形金管 并将一端焊封,然后将烘干的石英柱、特定体系的 流体组分、过量的石英粉按照装样顺序装入金管 中,然后将另一端焊封。将焊封好的金管放在干燥 箱中24 h,温度为110℃进行查漏,确定没有泄露 (两次称量相差小于1 mg)后 将两头都焊封好的金 管放入 RQV-内冷淬火高压釜中,设定合适的温度、 压力,在高压釜中恒温十天使带裂隙的石英柱捕获 预定的流体组分,然后淬火并取出石英柱,将石英 柱磨成厚度小于250 μm 的包裹体薄片。

1.2 热液金刚石压腔(HDAC)中包裹体测温

HDAC 是 Bassett 在 1993 年为模拟地壳温压条 件下的地质作用而设计的(Bassett *et al.*,1993),尤 其适用于观测水或其他流体与地质样品之间的相 互作用,HDAC 可对-190~1200°C,0~10 GPa 的热 液体系进行实验,并可在实验温压条件下,用各种 先进的光学方法(拉曼、同步辐射等)原位分析样 品,更可以把实验的全程录像存档(周义明,2003)。 HDAC 的腔体是由上下金刚石顶砧和垫片构成的, 垫片的材质通常为铼或者不锈钢,为防止金刚石被 氧化,在加热到较高温度(>200°C)时通常需要开保 护气(Ar 2%~4%)。在使用之前需要对 HDAC 的 热电偶进行温度校正,利用 NaCl、NaNO₃ 的熔点校 正热电偶,显示温度与实际温度相差小于 1%,能满 足实验要求;同时此次实验中包裹体的盐度是利用 型号为 Linkam CAP500 的冷热台来测定的,测定盐

度前对冷热台进行温度校正,校正采用人工合成的 H₂O-CO₂和临界密度的纯水包裹体来校正,校正结 果显示,理论与实际的温度相差在1%以内,可以满 足实验的要求。

本实验 HDAC 的型号为 Type V 垫片的材质为 铼 铼片孔的厚度和直径分别为: 250 µm、800 µm, 通过计算得出未加压时铼片孔与金刚石压砧之间 的体积为0.1256 mL,腔体内压力可以通过水的状 态方程来计算(Haar et al., 1984)。实验前,对于合 成包裹体应首选生长包裹体较多的裂隙 然后选择 包裹体的生长方向与包裹体薄片平行的包裹体并 且尺寸较大的 然后在双目镜下用小刀将包裹体切 下;对于天然的样品,可以直接用钢针将含有较多 包裹体的小区域取下,然后再用小刀切割到可以放 入金刚石压腔中的尺寸;样品准备完毕后,将样品 和超纯水放入金刚石压腔中 然后密封加压。

在加热实验时,首先应该记录金刚石压腔中气 泡和水的大概比例,从而可以确定压腔中的水均一 时的相态,然后再对金刚石压腔进行加热,加热过 程中记录压腔中水的均一温度和包裹体中流体的 均一温度;实验结束后,通过调整上盖的螺丝可以 调整金刚石压腔中的气泡和水的比例,再次密封重 复上述过程 记录在不同的外压下包裹体的均一温 度变化情况。实验结束后,统计不同外压下包裹体 的均一温度的变化情况。

实验结果及讨论 2

2.1 临界密度的纯水包裹体

临界密度的纯水包裹体是在温度、压力分别为 650℃、100 MPa 时间为7天的条件下合成的。包 裹体取出后在常压下测得包裹体的均一温度为 373.5℃,均一到液相,理论值为 374.15℃,实测值 与理论值相差 0.65℃,包裹体的均一压力约为 22 MPa。同时 在 HDAC 中 70 MPa 和 110 MPa 的 外压下,对包裹体均一温度的测定结果显示,均一 温度随外压的增大而减小,计算得出包裹体均一时 的密度从常压的 0.38 g/cm³ 增加到 0.42 g/cm³。 通过对纯水包裹体在常压下的测温结果和不同外 压下包裹体均一温度的测定可以看出,包裹体的均 一温度随着外压的增大而减小,对比 Schmidt 等 (1998)的密度为 0.8286g/cm³ 纯水包裹体的实验 结果 包裹体的均一温度同样表现为随外压的增大 而减小。实验数据见表1和图1,其中虚线代表包 裹体均一温度仅由石英的摩尔体积变化所导致的 包裹体均一温度的变化 其根据不同的温压条件下

石英的摩尔体积不同导致包裹体均一温度不同所 画出的,由石英的状态方程计算(Hosieni et al., 1985) 得出 其中假定流体包裹体的体积变化仅与 一定温度、压力条件下石英的摩尔体积相关 图 2 中 的虚线(两条虚线分别为 A、B 包裹体的模拟曲线) 的计算方法与图1中的虚线是相同的。

表1 纯水包裹体在不同外压下均一温度数据

Table 1 Homogenization temperatures of pure H₂O fluid

inclusions under different external pressures

序号	水均一温度	水密度	外压	包裹体均一温度
	/℃	/(g/cm ³)	/MPa	/°C
1			0.1	373.5
2	311.6	0.68725	69.2	372.7
3	280.5	0.74955	113.8	371.2

注:水均一温度系指金刚石压腔中作为传压介质的水的均一温度;水 密度系指金刚石压腔中传压介质水均一时的密度;外压为纯水包裹 体均一时的外压。



Fig.1 Homogenization temperatures versus external pressures of pure H₂O inclusions



Fig.2 Homogenization temperatures versus external pressures for fluid inclusions with a composition of H₂O +18. 72% NaCl_{eav}

2.2 H₂O-NaCl体系合成包裹体

对于 H₂O-NaCl 体系人工包裹体的合成条件为 600℃、100 MPa 时间为 10 天。通过在型号 Linkam CAP500 的冷热台下对包裹体的冷冻实验,测得包 裹体冰点为-15.1℃,利用冰点和盐度的关系方程 $w(NaCl\%) = 0.00+1.78\theta-0.0442\theta^2+0.000557\theta^3$ 计 算得到包裹体的盐度为 18.72% NaCl_{eqv}(Bodnar, 1993)。实验针对编号为 A、B(图 3) 的包裹体分别 进行了不同压力下的测温实验。



图 3 H₂O+18.72%NaCl_{eqy}体系的合成流体包裹体 Fig.3 Synthetic fluid inclusion containing H₂O +18.72%NaCl_{eqy} system

表 2 不同外压下 H₂O +18.72% NaCl_{eqv}体系的 合成流体包裹体均一温度数据 Fable 2 Homogenization temperatures of synthetic

	mogenization temperatures of synthetic
fluid inclusi	ons with $H_2O+18.72\%$ NaCl _{eqv} under
	1.66

	amerent	external	pressures
--	---------	----------	-----------

序号	水均一温度	水密度	外压	包裹体均一温度
	/℃	$/(g/cm^3)$	/MPa	/°C
A1			0.1	422.2
A2	330.0	0.64087	85.5	416.9
A3	312.7	0.68473	110.6	416.0
A4	223.3	0.83600	287.2	413.2
A5	173.8	0.89354	408.5	413.1
B1			0.1	421.0
B2	330.0	0.64087	85.0	416.3
В3	312.7	0.68473	110.6	416.1
B4	223.3	0.83600	285.7	412.2
В5	171.8	0.89561	407.6	409.6

注: A1-A5 和 B1-B5 分别代表包裹体 A、B 的 5 次不同的实验。

对于盐度为 18.72% NaCl_{eqv}的 H₂O-NaCl 体系的 包裹体,其临界温度、压力、密度分别为 552.4℃、 69 MPa、0.64 g/cm³ (http://models.kl-edi.ac.cn/ fluidinc/h2o_nacl/cale.php),而对于此包裹体中气 体所占比例为 48.15% ,气液比例约为 1:1。对于在 本次实验条件(600℃、100 MPa)下合成的 H₂O-NaCl 体系的包裹体 通过包裹体的均一温度可以得 出包裹体均一时的密度为 0.73~0.76 g/cm³,包裹 体均一到液相,均大于此盐度包裹体的临界密度, 均一时的压力在 27~31 MPa, 而气体占比为 38%~ 42% 都小于 48.15%。由不同外压下测定的包裹体 的均一温度可以看出,均一温度随外压的增大而减 小,当外压足够大时,外压的增大对包裹体的均一 温度影响似乎有减小的趋势,主要是因为石英有更 高的压缩强度相对于拉张强度(Sterner and Bodnar, 1989) 从而可以使得石英包裹体在较高的外压作 用下而不发生较大的体积变化 更不会发生包裹体 被压破的现象。总之 结合密度为 0.8286 g/cm^3 的 纯水包裹体和盐度为 18.72% NaCleny 的 H₂O-NaCl 的 包裹体在不同外压下包裹体均一温度的数据,可以 得出当包裹体均一时的密度大于其临界密度时,包 裹体的均一温度随外压的增大而减小(图4)。



图 4 H₂O-CO₂ 体系包裹体均一温度随外压变化散点图

Fig.4 Homogenization temperatures versus external pressures for H₂O-CO₂-bearing fluid inclusions

2.3 H₂O-CO₂体系天然包裹体

本文中流体包裹体样品来自玉龙铜矿。包裹体显微测温表明,斑岩铜矿成矿期流体均一温度多为250~500℃,高者可达650℃及以上,盐度多为10%~50%NaCl_{eq},但也有高达70%及以上者(王蝶等2011),本文选取特定的包裹体在热液金刚石压腔(HDAC)中进行加热,测定不同外压下的均一温度(表3),通过下表可以看出包裹体的均一温度随外压的增大而减小。

3 结论

本文测定了人工合成的临界密度的纯水包裹体和盐度为 18.72% NaCl_{eqv}的 H₂O-NaCl 体系的包裹体 通过对比在常压下和热液金刚石压腔(HDAC)中不同外压下包裹体均一温度的数据,可以得出这 2 种体系的包裹体的均一温度随包裹体外压的增加

表 3 不同外压下 H ₂ O-CO ₂ 体系包裹体均一温度	数据
--	----

Table 3Homogenization temperatures of H_2O -CO2

inclusions under different external pressures

序号	,水均一温度	水密度	外压	包裹体均一温度
	/ L	/(g/cm ²)	/MPa	/ L
1–1			0.1	514.5
1-2	372.8	0.40481	72.1	505.9
1-3	312.0	0.68633	191.3	495.8
2–1			0.1	516.0
2–2	372.8	0.40481	72.1	510.0
2-3	312.0	0.68633	188.5	493.0

注: 序号代表包裹体的6次不同的实验。

而减小,主要归因于压力的存在引起包含包裹体的 主矿物石英发生弹性形变,导致包裹体体积变小及 内部流体密度变大,据此可以获得压力对均一温度 的校正依据。对于天然流体包裹体玉龙铜矿中的 H₂O-CO₂体系的包裹体,数据同样显示包裹体均一 温度随外压的增大而减小。

综上所述,通过利用热液金刚石压腔(HDAC) 研究纯水包裹体、盐度为 18.72%NaCl_{eqv} 的 H₂O-NaCl 体系的包裹体、H₂O-CO₂ 体系的天然包裹体不 同外压下的均一温度数据,得出此类包裹体的均一 温度随外压的增大而减小。

致谢:本文实验中的天然包裹体样品由昆明理 工大学王蝶博士提供;研究工作得到中国科学院深 海科学与工程研究所(筹)周义明研究员和中国地 质科学院李建康副研究员、李盛虎博士,以及中国 地质大学(北京)毛世德教授的指导和帮助,在此一 并表示感谢。

参考文献 (References):

- Bassett W A , Shen A H , Bucknum M J , Chou I M. 1993. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2. 5 GPa and from -190 to 1200°C. Review of Scientific Instruments , 64(8): 2340-2345
- Bassett W A. 2003. High pressure-temperature aqueous systems in the hydrothermal diamond anvil cell(HDAC). European Journal of Mineralogy , 15(5): 773–780
- Becker S P , Fall A , Bodnar R J. 2008. Synthetic fluid inclusions. XVII. PVTX Properties of High Salinity H₂O-NaCl Solutions (>30 wt% NaCl): Application to Fluid Inclusions that Homogenize by Halite Disappearance from Porphyry Copper and Other Hydrothermal Ore Deposits. Economic Geology , 103(3): 539–554
- Bodnar R J , Burnham C W , Sterner S M. 1985. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H_2O -NaCl to 1000°C and 1500 bars. Geochimica et Cosmochimica Acta , 49(9): 1861–1873
- Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing

point depression of H_2O -NaCl solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta , 57(3) : 683–684

- Darling R S , Bassett W A. 2002. Analysis of natural H_2O+CO_2+NaCl fluid inclusions in the hydrothermal diamond anvil cell. American Mineralogist , 87: 67–78
- Haar L , Gallagher J S , Kell G S. 1984. NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic and transport properties and Computer programs for vapor and liquid states of water in SI units. Washington D C: Hemisphere Publishing Corporation , 320
- Hosieni K R , Howald R A , Scanlon M W. 1985. Thermodynamics of the lambda transition and the equation of state of quartz. American Mineralogist , 70: 782–793
- Knight C L , Bodnar R J. 1989. Synthetic fluid inclusions: IX. Critical PVTX properties of NaCl-H₂O solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta , 53(1): 3–8
- Lecumberri-Sanchez P , Steele-MacInnis M , Bodnar R J. 2015. Synthetic fluid inclusions XIX. Experimental determination of the vapor-saturated liquidus of the system H₂O-NaCl-FeCl₂. Geochimica et Cosmochimica Acta , 148: 34–49
- Lin F , Bodnar R J. 2010. Synthetic fluid inclusions XVIII: Experimental determination of the PVTX properties of H_2O-CH_4 to 500°C , 3 kbar and $X_{CH_4} \leq 4$ mol%. Geochimica et Cosmochimica Acta , 74(11): 3260–3273
- Roedder E. 1985. Uses for synthetic fluid inclusions in quartz crystals. Nature , 315(6020) : 544-545
- Schmidt C , Chou I M , Bodnar R J , Bassett W A. 1998. Microthermometric analysis of synthetic fluid inclusions in the hydrothermal diamond-anvil cell. American Mineralogist , 83: 995–1007
- Schmidt C , Bodnar R J. 2000. Synthetic fluid inclusions: XVI. PVTX properties in the system H₂O-NaCl-CO₂ at elevated temperatures , pressures , and salinities. Geochimica et Cosmochimica Acta , 64 (22): 3853-3869
- Shelton K L , Orville P M. 1980. Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz. American Mineralogist , 65: 1233–1236
- Sterner S M, Bodnar R J. 1984. Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta , 48(12): 2659–2668
- Sterner S M , Hall D L , Bodnar R J. 1988. Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapor-saturated conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta , 52(5): 989 1005
- Sterner S M , Bodnar R J. 1989. Synthetic fluid inclusions. VII. Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift. Journal of Metamorphic Geology , 7(2): 243–260
- Vanko D A , Bodnar R J , Sterner S M. 1988. Synthetic fluid inclusions: WII. Vapor-saturated halite solubility in part of the system NaCl– CaCl₂-H₂O , with application to fluid inclusions from oceanic hydro– thermal systems. Geochimica et Cosmochimica Acta , 52(10): 2451 -2456
- 王蝶,卢焕章,毕献武.2011. 与花岗质岩浆系统有关的石英脉型钨矿和 斑岩型铜矿成矿流体特征比较. 地学前缘,18(5): 121-131
- 周义明. 2003. 热液金刚石压腔在地质流体研究中的应用. 岩石学 报,19(2): 213-220

(本文责任编辑:龚超颖)