

# 矿物包裹体等容状态方程及压力校正

中国地质科学院五六二综合大队

季荣伦

在研究和测试包裹体(以下简称包体)的物理化学性质时,通常假设包体从矿物结晶被捕获时起,其容积和内部成分总量不再与外界交换。若在室内对矿物重新加热,其中包体溶液在某一温度下又恢复均匀充满整个包体容积的状态。设包体容积不随温度和压力而变,则温度继续增高时,包体溶液始终保持等容均一态,直至在某一温度压力下破裂。在等容状态下,温度的升降转化为包体内压力的增减,这种转化关系的函数关系式叫做包体等容状态方程,可以由物理化学原理中的范德瓦尔斯对比状态方程直接导出,经该当变换还可以得到均匀温度和爆裂温度的压力校正方程<sup>[1]</sup>。从人们所熟知的物质热胀冷缩的原理也可以推导出同样结果,兹简述如下,并做必要讨论。

当包体被捕获封闭时,若内部温度与外部介质存在着微小差别而压力保持平衡,则由此温差 $\Delta T$ 引起的容积变化 $dV_t$ 应符合热膨胀公式:

$$dV_t = V\beta dt$$

式中,  $\beta$  为膨胀系数,是由物质属性决定的常数,  $V$  为容积。

若温度保持平衡,内外压力不平衡,设压力差为 $dp$ ,由此引起的容积变化为 $dV_p$ ,其数学关系遵循压缩公式:

$$dV_p = -Vkdp$$

上式中,  $k$  为压缩系数,是与物质属性有关的常数,等式右面的负号表示外压力增加引起体积缩小,是相反的变化。

如果包体内外压力和温度均不平衡,总的容积变化 $dV$ 应为上二式的代数和,即:

$$dV = dV_t + dV_p = V\beta dt - Vkdp$$

在矿物结晶生长过程中,被捕获的包体在封闭瞬间总容积不能再改变,否则无法封闭,这是容易理解的,因此 $dV = 0$ ,上式变为

$$\beta dt = kdp \quad (1)$$

对该式可以这样理解,即由温度的微小变化所引起的体积变化被压力的变化引起的体积变化所抵消,从而维持总体积保持不变,这是一种动态平衡,换句话说,在等容状态下,温度的变化全部转

化为压力的相应变化。该式为温度—压力转化的微分形式,若对等式两边取不定积分,并将 $\beta$ 看做与温度无关的常数,  $k$ 看做与压力无关的常数,则可得到:

$$\int \beta dt = \int kdp$$

$$\text{解得:} \quad T = \frac{k}{\beta}P + T_0$$

$$\text{或} \quad T = AP + T_0 \quad (A = \frac{k}{\beta}) \quad (2)$$

此式即为包体等容状态方程,是一线性方程。式中 $T_0$ 的意义为零压下的初始温度,  $A$ 为压力系数,或称校正系数,  $A$ 和 $T_0$ 的值由包体成分和密度决定,可通过模拟实验确定。对特定的包体,  $A$ 和 $T_0$ 均为常数。式(2)表明若压力为已知即可直接计算出温度,反之亦然。

均一法测定的温度是包体保持等容均匀态的下限温度,爆裂法测定的温度是上限温度,超过此温度包体已破裂,等容状态方程对该二方法均适用。用小写字母 $f$ 、 $h$ 、 $d$ 分别表示生成、均一、爆裂的含义,则(2)式可分写为如下方程:

$$\text{包体捕获温度方程} \quad T_f = AP_f + T_0$$

$$\text{均一温度方程} \quad T_h = AP_h + T_0$$

$$\text{爆裂温度方程} \quad T_d = AP_d + T_0$$

同一包体有相同的 $A$ 和 $T_0$ 值,将上式两两相减可得如下三式:

$$T_f = A(P_f - P_h) + T_h \quad (3)$$

$$T_f = A(P_f - P_d) + T_d \quad (4)$$

$$T_d = A(P_d - P_h) + T_h \quad (5)$$

式(3)叫做均一温度的压力校正方程,式(4)为爆裂温度的压力校正方程,式(5)为均一温度与爆裂温度的互校方程。三式可以统称压力校正方程。利用压力校正方程讨论均一温度和爆裂温度与包体捕获温度之间的关系一目了然。它们之间的差别仅仅取决于压力校正项 $A\Delta P$ 。

前面已经讲过,压力系的 $A$ 在数值上等于压缩系数与膨胀系数的比值 $\frac{k}{\beta}$ ,但 $k$ 与 $\beta$ 的值在温度和

压力变化的整个区间内并不是严格的常数,常常有可观的变化,实验表明,两个系数变化的趋势是相同的,因此,其比值相对来说比较稳定。各种盐水溶液的A值可由模拟实验得到,也可由包体在室温(20℃)时溶液的填充度Ft来计算,计算式为:

$$A \approx \frac{a}{Ft} - b \quad (6)$$

式(6)中的常数a、b、由溶液盐类浓度决定。这样,在对各种浓度盐水溶液事先实验求得a、b值的情况下,只要在镜下测出包体溶液填充度即可直接计算出A值,这对于室内研究矿物包体和运用校正方程是很便利的。在缺少某一盐度溶液的a、b实验值时,当盐度低于10%时,可以使用纯水的A值代替,由此引起的计算误差通常可以忽略,较高盐度溶液用水的A值代替时将会出现较大偏差,纯水的A值经验计算式如下式:

$$A = \frac{0.100}{Ft} - 0.052 \quad (7)$$

均一压力 $P_h$ 值通常用均一温度下对应的溶液饱和蒸汽压代替,低盐度溶液允许使用水的饱和蒸汽压近似代替。爆裂压力 $P_b$ 主要由矿物的硬度决定,石英包体爆裂压力为 $850 \pm 50$ 大气压。包体捕获压力可由测压方法测出,或由矿物取样时的地质条件

估测。

表1和表2分别列出了水的饱和蒸汽压和各种矿物的爆裂压力数值,可供计算时选择。

表2 矿物包体爆裂压力<sup>(2)</sup>

Table 2. The decrepitated pressure of inclusions in minerals

| 编号 | 矿物名称 | 摩氏硬度等级  | 起爆压力<br>( $\pm 50$ 大气压) |
|----|------|---------|-------------------------|
| 1  | 雌黄   | 1.5—2   | 175                     |
| 2  | 辉锑矿  | 2—2.5   | 225                     |
| 3  | 草酸钙矿 | 2.5     | 225                     |
| 4  | 重晶石  | 2.5—3.5 | 250                     |
| 5  | 方解石  | 3       | 350                     |
| 6  | 氟盐   | 3.5     | 450                     |
| 7  | 闪锌矿  | 3—4     | 450                     |
| 8  | 萤石   | 4       | 450                     |
| 9  | 黑钨矿  | 5—5.5   | 575                     |
| 10 | 石英   | 7       | 850                     |

由于目前对包体形成压力和爆裂压力的测定或估测误差均很大,所以,在使用表1数据时可以只取整数,小数点后面数字则四舍五入,并近似取1大气压 $\approx 1\text{kg/cm}^2$ ,不必进行精确换算。对包体等容状态方程及压力校正方程的实验验证,可参阅文献[1],这里不再赘述。下面介绍两种校正均一温度的方法。

#### 一、将测定值直接代入校正方程计算

例:已知某合成水晶(样品号为A-2号),在1700大气压下合成,镜下测定包体均一温度为250℃,室温时填充度为0.80,试求其合成温度,并与水晶的实际合成温度(340℃—380℃)比较。

计算:已知填充度 $Ft = 0.80$ ,代入式(7)得:

$$A = 0.100/0.80 - 0.052 = 0.073$$

250℃时均一压力查表1得 $P_h \approx 40$ (大气压)

将已知各参数代入式(3),即:

$$T_f = 0.073 \times (1700 - 40) + 250 = 371(^\circ\text{C})$$

均一温度经以上校正后计算出的水晶合成温度为371℃,恰好在实际合成温度340—380℃范围内。由此例可以看出,不经校正的均一温度比实际合成温度下限值低达90℃,因此不能代表包体的真实捕获温度,经校正后则完全吻合。

用此方法对早期国外一组合成水晶测定数据进行了校正,其结果列于表3。

由表3可以看出,校后后的温度与合成温度相比最大偏差在 $\pm 4^\circ\text{C}$ 以内,结果是令人满意的。

表1 水的饱和蒸汽压<sup>(1)</sup>

Table 1 The saturated vapour pressure value of water

| 温度<br>(℃) | 饱和蒸汽压<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 温度<br>(℃) | 饱和蒸汽压<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|
| 220       | 23.7                           | 295       | 81.6                           |
| 225       | 26.0                           | 300       | 87.6                           |
| 230       | 28.5                           | 305       | 94.0                           |
| 235       | 31.2                           | 310       | 100.6                          |
| 240       | 34.1                           | 315       | 107.7                          |
| 245       | 37.2                           | 320       | 113.1                          |
| 250       | 40.6                           | 325       | 123.0                          |
| 255       | 44.1                           | 330       | 131.2                          |
| 260       | 47.9                           | 335       | 140.0                          |
| 265       | 51.9                           | 340       | 149.0                          |
| 270       | 56.1                           | 345       | 158.3                          |
| 275       | 60.7                           | 350       | 169.0                          |
| 280       | 65.5                           | 355       | 179.2                          |
| 285       | 70.3                           | 360       | 190.4                          |
| 290       | 76.0                           | 365       | 202.2                          |
|           |                                | 370       | 214.7                          |

表3 合成水晶中包体均一温度的校正<sup>(3)</sup>

Table 3 The calibration of homogeneous temperature of inclusion in the artificial crystals

| 样号 | 合成条件                    |                             | 均一温度<br>( $T_h \pm 2^\circ\text{C}$ ) | 填充度<br>(lt) | 压力校正结果                    |                                          |                                 |                                    |
|----|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-------------|---------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
|    | 压力<br>$P_f(\text{atm})$ | 温度<br>$T_f(^\circ\text{C})$ |                                       |             | 均一压力<br>$P_h(\text{atm})$ | 压力校正系数<br>$A(^\circ\text{C}/\text{atm})$ | 校正后温度<br>$T_f'(^\circ\text{C})$ | 偏差<br>$T_f' - T_f(^\circ\text{C})$ |
| 3  | 320                     | 331                         | 315                                   | 0.70        | 108                       | 0.091                                    | 334                             | +3                                 |
| 9  | 400                     | 336                         | 310                                   | 0.80        | 100                       | 0.073                                    | 332                             | -4                                 |
| 12 | 500                     | 335                         | 303                                   | 0.80        | 100                       | 0.073                                    | 332                             | -3                                 |
| 15 | 580                     | 334                         | 294                                   | 0.75        | 81                        | 0.081                                    | 335                             | +1                                 |
| 19 | 680                     | 333                         | 286                                   | 0.75        | 71                        | 0.081                                    | 335                             | +2                                 |
| 22 | 900                     | 332                         | 272                                   | 0.80        | 58                        | 0.073                                    | 334                             | +2                                 |
| 26 | 1500                    | 335                         | 245                                   | 0.90        | 37                        | 0.059                                    | 331                             | -4                                 |

## 二、由爆裂温度和均一温度求A值再进行计算

例1: 已知某天然产出石英样品实测包体均一温度 $305^\circ\text{C}$ , 爆裂温度为 $360^\circ\text{C}$ , 由样品野外取样部位估测结晶时压力约为600大气压。试计算其结晶温度, 并讨论。

计算: 均一压力仍用纯水的饱和蒸汽压代替, 查表1知 $P_h \approx 94$ 大气压, 石英爆裂压力取 $P_d \approx 850$ 大气压, 代入式(5)求A值:

$$A = \frac{T_d - T_h}{P_d - P_h} = \frac{360 - 305}{850 - 94} \approx 0.073$$

代入(3)式求 $T_f$ :

$$T_f = 0.073 \times (600 - 94) + 305 = 342(^\circ\text{C})$$

由计算得到的石英结晶温度为 $342^\circ\text{C}$ , 较之均一温度高, 而低于爆裂温度。

例2: 某地萤石样品, 实测包体均一温度 $315^\circ\text{C}$ , 爆裂温度 $340^\circ\text{C}$ , 野外估测压力约500大气压, 求结晶温度。

查表知  $P_d = 450$  (大气压)  $P_h \approx 107$  (大气压)

$$\text{由式(5)求 } A = \frac{340 - 315}{450 - 107} = 0.072$$

$$\text{代入式(3)得 } T_f = 0.072 \times (500 - 107) + 315 = 343^\circ\text{C}$$

此例计算的萤石样结晶温度 $343^\circ\text{C}$ 高于均一温度, 与爆裂温度接近。

上二例计算表明, 矿物结晶温度有可能介于均一温度与爆裂温度之间, 也有可能等于或高于爆裂温度。使用校正后的温度数据比较合理, 可以避免

表4 合成水晶中包体均一温度的校正<sup>(3)</sup>

Table 4. The calibration of homogeneous temperature of inclusion in the artificial crystals

| 合成条件                    |                                  | 测试数据                               |                                    |                           |                    | 压力校正结果                    |                                        |                                |                    |
|-------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 压力<br>$P_f(\text{atm})$ | 温度<br>$T_f(\pm 5^\circ\text{C})$ | 均一温度<br>$T_h(\pm 2^\circ\text{C})$ | 爆裂温度<br>$T_d(\pm 5^\circ\text{C})$ | 爆裂压力<br>$P_d(\text{atm})$ | 温度差<br>$T_d - T_h$ | 均一压力<br>$P_h(\text{atm})$ | 校正系数<br>$A(^\circ\text{C}/\text{atm})$ | 温度校正<br>$T_f'(^\circ\text{C})$ | 偏差<br>$T_f' - T_f$ |
| 340                     | 320                              | 298                                | 360                                | 840                       | 62                 | 100                       | 0.082                                  | 318                            | -2                 |
| 340                     | 335                              | 318                                | 380                                | 900                       | 62                 | 100                       | 0.078                                  | 336                            | +1                 |
| 500                     | 330                              | 298                                | 350                                | 780                       | 52                 | 100                       | 0.077                                  | 329                            | -1                 |
| 500                     | 340                              | 310                                | 360                                | 800                       | 50                 | 100                       | 0.071                                  | 338                            | -2                 |
| 580                     | 336                              | 298                                | 360                                | 920                       | 62                 | 100                       | 0.077                                  | 335                            | -1                 |
| 590                     | 335                              | 298                                | 350                                | 800                       | 52                 | 100                       | 0.074                                  | 334                            | -1                 |
| 670                     | 335                              | 302                                | 350                                | 920                       | 48                 | 100                       | 0.059                                  | 336                            | +1                 |
| 680                     | 342                              | 290                                | 360                                | 890                       | 70                 | 90                        | 0.088                                  | 342                            | 0                  |
| 1100                    | 347                              | 268                                | 330                                | 870                       | 62                 | 60                        | 0.077                                  | 348                            | +1                 |
| 1750                    | 360                              | 253                                | 300                                | 800                       | 47                 | 50                        | 0.063                                  | 360                            | 0                  |
| 1800                    | 346                              | 235                                | 285                                | 830                       | 50                 | 30                        | 0.061                                  | 344                            | -2                 |

因直接引用均一温度或爆裂温度可能引起的谬误。表4是一组合成水晶实验数据用第二种方法校正的结果。可以看出均一温度经压力校正后能很好地与合成温度吻合。

现在再分析一下表3的数据,如果只根据均一温度讨论水晶的生成温度,其结论将是1号样的结晶温度最高,其他样品按顺序自上至下温度逐渐下降,而其实际合成温度是大体相同的,显然由均一温度而得出的结论不能代表实际生成温度。由此看出,对均一温度进行压力校正的重要性。天然矿物的结晶生长过程较之在室内高压容器中生长水晶的实验要复杂得多,因此,更不能轻易用均一温度代替结晶温度。

从本文对包体状态方程及校正方程的简单推导和讨论,很容易得到这样一个结论,即在研究包体或使用包体测温数据时,无论是均一温度还是爆裂温度,都不能直接代替包体的捕获温度。用不经校正的包体测温数据来讨论矿物的成因或结晶顺序,其结论是靠不住的,因此,对均一温度和爆裂温度进行压力校正不仅重要,而且非常必要。

在成文过程中,宜昌地质矿产研究所常海亮、陶谋镇,贵阳地化所卢焕章曾参加讨论并提供了部分数据,谨致谢忱。

### 参 考 文 献

〔1〕 季荣伦等,1981,矿物中包裹体的物理化学状态变量P-V-T-N之间的关系以及包裹体测温工作中应注意的问题。矿物包裹体研究,科学出版社,第一版,第37页。

〔2〕 Тугаринов, А. И., и др., 1970, Зависимость температура декрепитаций от состава газовой-жидких включений и от эрогности минералов, докл. АН. СССР., том. 195, № 1.

〔3〕 Хетчиков, А. Н., и др., 1968, Зависимость поправки к температурам гомогенизаций и взрываю газовой-жидких включений в минералах от давлений плотности и состава растворов, Геол. рудн. месторожд., № 10.

## The Equal Capacity Condition Equation and its Pressure Calibration of Inclusions in Minerals

Ji Ronglun

### Abstract

This paper inferred the calibration equation of the homogeneous temperature and the decrepitated temperature of inclusions in minerals according to the principle of expanding and contracting, and explained the calibration method of the data of thermometry by examples for actual inclusions. The calibration equations;

$$T_f = A(P_f - P_d) + T_d$$

$$T_f = A(P_f - P_h) + T_h$$

$$T_d = A(P_d - P_h) + T_h$$

$T_f$ ,  $P_f$ , the formation temperature and pressure;  $T_d$ ,  $P_d$ , the decrepitated temperature and the pressure;  $T_h$ ,  $P_h$ , the homogeneous temperature and the pressure; A the calibration coefficient. It equalled specific value  $K/\beta$ .

This equation shows, whether the homogeneous temperature or the decrepitated temperature, the pressure calibration monomial is  $A\Delta P$  from actual

capture temperature of inclusions. Thus the data of measuring temperature without proofreading can not be directly in place of the formation temperature of the mineral.

The homogeneous method determined the data of some early synthetic crystals practised proofreading abroad by the calibration equation and compared it with the actual synthetic temperature of crystal. The result of calibration, the most error is  $\leq \pm 5^\circ$ .

The result of calculation is satisfactory and these equations approximated well.