



编号: 0258-7106(2010)06-1138-07

迭代法计算 H_2O-CO_2-NaCl 包裹体均一压力的改进及其应用*

席斌斌¹, 施伟军¹, 张德会², 徐文刚², 蒋宏¹, 王成³

(1 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151;

2 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 3 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093)

摘要 文章在宋玉财等于2007年提出的利用迭代法计算流体包裹体成分及均一压力的基础上, 结合 Duan 等通过热力学模拟研究所获得的最新的热力学方程及 H_2O-CO_2-NaCl 包裹体 $pVTx$ 计算程序, 对宋玉财等所提出的 H_2O-CO_2-NaCl 包裹体成分及均一压力的迭代算法提出了改进意见, 同时对其进行了适当的修改。文章利用中-低温条件下求解 CO_2 在盐水中的溶解度及摩尔体积的方程, 提高了原方法的计算精度, 并将原方法的适用范围(均一温度 $\geq 300^\circ C$ 扩展到中-低温(0~260 $^\circ C$)、中-低压力(0~1 000 $\times 10^5 Pa$)以及中等盐度的范围。本方法适用于求解 CO_2 部分均一温度高于笼形物融化温度、不含石盐子矿物且完全均一到水溶液相的 H_2O-CO_2-NaCl 包裹体。

关键词 地球化学; H_2O-CO_2-NaCl 体系包裹体; 均一压力; 热力学计算; 迭代法

中图分类号: P599

文献标志码: A

Improvements and application of iterative method for calculating homogenization pressure of H_2O-CO_2-NaCl inclusion system

XI BinBin¹, SHI WeiJun¹, ZHANG DeHui², XU WenGang², JIANG Hong¹ and WANG Cheng³

(1 Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi 214151, Jiangsu, China; 2 School of Geosciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3 Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

Abstract

An improved model for calculating the composition and homogeneous pressure of H_2O-CO_2-NaCl is presented in this paper, which is based on the model advanced by Song et al. in 2007 and used the updated H_2O-CO_2-NaCl thermodynamic equations of Duan et al. The authors use a more accurate equation to calculate the solubility and molality of CO_2 and extend the pT range (homogenization temperature $\geq 300^\circ C$) into the middle part with t of 0~260 $^\circ C$ and p of 0~1 000 $\times 10^5 Pa$. This new model is also suitable for the system with moderate salinity. The method used in this model is applicable to the H_2O-CO_2-NaCl system under the conditions that the partial homogenization temperature of the CO_2 is higher than the melt temperature of the clathrate, the final homogenization wholly reaches the liquid phase and the system contains no daughter crystals.

Key words: geochemistry, H_2O-CO_2-NaCl system inclusion, homogeneous pressure, thermodynamic calculations, iterative calculation method

* 本文得到中国石油化工股份有限公司科技部项目(P06002)资助

第一作者简介 席斌斌,男,1981年生,硕士,主要从事包裹体地质学方面的研究。Email:jucky1981@163.com

收稿日期 2010-04-22;改回日期 2010-06-28。许德焕编辑。

流体包裹体是封存在矿物晶格缺陷及穴窝中的地质古流体样品,利用包裹体来反演地质流体形成时的 *pvtx* 条件是包裹体研究的重要方向之一(刘斌等,1999,2000;卢焕章等,2000)。H₂O-CO₂-NaCl(下文简称 HCN)作为一种重要的地质流体,广泛分布于热液矿床、沉积盆地、造山带等诸多地质环境中(Roedder,1984;Schmidt et al.,2000;Yao et al.,2001;Jia et al.,2000;Mao et al.,2003)。HCN 包裹体作为一种有效的地质压力计,已经受到越来越多学者的重视,使其在研究矿床成矿深度、岩体侵位深度等方面得到了广泛的应用(范宏瑞等,2003,2005;胡芳芳等,2005,2007,2008;张德会等,2007;席斌斌等,2008)。计算 HCN 体系包裹体均一压力的传统方法主要有容度法(Roedder et al.,1980;李善鹏等,2003)、图表法(Schwartz,1989)、软件计算法(Brown et al.,1995;Bakker et al.,2003a,2003b)等,但因受状态方程精度等因素的影响,故其计算结果的不确定性较大。针对此问题,一些学者提出了应用迭代法求解包裹体均一压力的新方法(宋玉财等,2007;刘斌等,1999,2000;Parry,1986),其中,宋玉财等(2007)所提方法的计算精度较高。但是,受状态方程适用范围所限,宋玉财等(2007)的方法仅适用于均一温度 $\geq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{cl}}) \leq 6\%$ 的包裹体,限制了该方法在中-低温及中-高盐度包裹体中的应用。近年来,众多学者针对 HCN 体系提出了一些新的热力学模型及状态方程(Diamond et al.,2003;Duan et al.,2003a,2003b,2006a,2006b;Hu et al.,2007),更精确地限定了该体系的 *pvtx* 特征。本文旨在借鉴宋玉财等(2007)应用迭代法准确计算 HCN 体系 *pvtx* 特征的思路,结合最新的热力学模型及状态方程,从地质成矿流体特征以及找矿应用等角度,对迭代法计算均一压力这一思路提出了改进意见,梳理了 HCN 体系包裹体均一压力的计算步骤,拓展了该方法的应用范围,以期对广大地质工作者在进行流体包裹体研究时有所帮助。

1 实验准备

在进行包裹体均一压力计算之前,首先对样品进行了详细的岩相学、激光拉曼光谱及显微测温学研究,以选出合适的包裹体并测定其相变温度。通过对 HCN 包裹体进行详细的显微测温学研究,一般可以获得 4 个相变温度:固体 CO₂ 完全熔化温度

($t_{\text{m}(\text{CO}_2)}$);CO₂ 笼形物熔化温度($t_{\text{m}(\text{cla})}$);CO₂ 相的部分均一温度($t_{\text{K}(\text{CO}_2)}$);HCN 包裹体的完全均一温度($t_{\text{K}(\text{tot})}$)。 $t_{\text{m}(\text{CO}_2)}$ 、 $t_{\text{m}(\text{cla})}$ 和 $t_{\text{K}(\text{CO}_2)}$ 为低温相变温度,一般使用包裹体冷热台结合显微镜进行测定。 $t_{\text{K}(\text{tot})}$ 相变温度相对较高,由于 HCN 包裹体容易在完全均一前发生爆裂(Schmidt et al.,2000;Burlinson,2007),因此,有时需要结合金刚石压腔来进行测定(Schmidt et al.,2000;Chou,2003)。

2 迭代法计算 HCN 体系包裹体均一压力的计算方法及改进

在迭代法计算 HCN 体系包裹体均一压力时,所涉及的参数和状态方程较多,计算过程比较复杂,主要可以分为以下几个步骤:

① 包裹体体系的确定

在进行包裹体均一压力计算前,应首先判定所选择的包裹体是否属于纯 HCN 体系。通常将实测的 $t_{\text{m}(\text{CO}_2)}$ 与 CO₂ 三相点理论值(-56.6 $^{\circ}\text{C}$)进行比较,并结合激光拉曼定性分析来确定包裹体是否含有 CH₄、N₂ 等其他挥发分。

② 包裹体盐度(S_{NaCl})及 NaCl 的物质的量浓度(m_{NaCl})的求解

包裹体的盐度 $S_{\text{NaCl}} = \text{NaCl 的质量} / (\text{NaCl 的质量} + \text{H}_2\text{O 的质量})$ 。当笼形物与 CO₂ 液体和 CO₂ 气体共存时,可用如下公式(卢焕章等,2004;Roedder,1984)计算:

$$S_{\text{NaCl}} = (15.52022 - 1.02342 \times t_{\text{m}(\text{cla})} - 0.05286 \times t_{\text{m}(\text{cla})}^2) / 100 \dots\dots\dots (1)$$

$$m_{\text{NaCl}} = S_{\text{NaCl}} / M_{\text{NaCl}} / (1 - S_{\text{NaCl}}) \dots\dots\dots (2)$$

式中, $M_{\text{NaCl}} = 58.4428\text{ g/mol}$,为 NaCl 的分子量; $t_{\text{m}(\text{cla})}$ 的单位为 $^{\circ}\text{C}$; m_{NaCl} 的单位为 mol/g 水,应用范围为 $-9.6\text{ }^{\circ}\text{C} \leq t_{\text{m}(\text{cla})} \leq 10.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

③ 包裹体部分均一时各相的组成和密度及包裹体内压的求解

包裹体部分均一时,一般由富 CO₂ 相和水溶液相组成。在常温条件下,H₂O 在 CO₂ 中的溶解度很低(Sternner et al.,1991;宋玉财等,2007),因此可近似地认为,当包裹体部分均一时,其富 CO₂ 相为纯 CO₂ 不含 H₂O 和 NaCl(宋玉财等,2007),其内压(p_{CO_2})和密度(ρ_{CO_2})可以由刘斌等(1999,2000)的公式求得。而水溶液相中溶有一定量的 CO₂,不能忽略(宋玉财等,2007)。CO₂ 在水溶液中的物质的量

浓度 $m_{CO_2(aq)}$, 可以利用 Duan 等 (2003b, 2006a) 提供的在线程序 (<http://www.geochem-model.org/models/h2o-co2-nacl/>) 计算。与宋玉财等 (2007) 的方法相比, Duan 等的方法的适用范围广 (适用于 $S < 0.2$ 的包裹体), 计算精度高而且方便。水溶液相的密度 ρ_{aq} , 可下载 Duan 等 (2008) 的 $d_{CO_2-H_2O-NaCl}$ 程序 (<http://www.geochem-model.org/?page-id=24&lang=zh-hans>) 来进行计算, 亦可采用宋玉财等 (2007) 所提出的方法来计算。

④ HCN 包裹体均一压力 (p_{tot}) 的求解

若要求得 HCN 包裹体的 p_{tot} , 首先需要测定出包裹体部分均一时 CO_2 相占包裹体的体积分数 (F)。传统方法是采用目估法来测定 F , 然而, 该方法容易受到包裹体形状及人为因素的影响, 使得估算结果误差较大 (常兆山, 1995)。使用迭代法就不存在此问题, 其求解思路是, 首先为 F 设定一初值, 然后利用公式 (3)~(6) 求得包裹体中 CO_2 、NaCl 及 H_2O 的摩尔分数 x_{CO_2} 、 x_{NaCl} 、 x_{H_2O} 及包裹体的摩尔体积 V_{m1} , 再结合 $t_{K(tot)}$, 计算得到 $p_{(tot)}$ 及包裹体的摩尔体积 V_{m2} , 若 $V_{m1} \approx V_{m2}$, 则 $p_{(tot)}$ 即为包裹体的均一压力, 反之, 则要改变 F 值, 再重复上述过程, 直到 $V_{m1} \approx V_{m2}$ 时为止。宋玉财等 (2007) 计算 V_{m2} 时所用的 Duan 等 (1995) 的在线计算程序仅

适用于 $t_{K(tot)} \geq 300$ °C 的包裹体, 极大地限制了该方法在中-低温范围的应用。针对此情况, 笔者提出如下改进建议: ① 对 $t_{K(tot)} \leq 300$ °C、 S_{NaCl} 较小 ($\leq 4\%$) 的 HCN 包裹体, 可以近似地看做 H_2O-CO_2 体系, 由于计算时忽略了 NaCl 的影响, Duan 等 (1995) 的在线计算程序的适用范围可以扩大为 $50 \sim 1\,000$ °C、 $0 \sim 3\,000 \times 10^5$ Pa, 可沿用宋玉财等 (2007) 的方法来计算 F 及 p_{tot} ; ② 对 $t_{K(tot)} \leq 300$ °C、 S_{NaCl} 较大的包裹体, 则可以利用 Duan 等 (2003b, 2006a, 2008) 提供的计算程序来计算 p_{tot} 及 V_{m2} (具体的计算实例请见下文)。需要指出的是, Duan 等 (2003b; 2006a; 2008) 的模型的适用范围为 $0 \sim 260$ °C、 $0 \sim 1\,000 \times 10^5$ Pa, 因此严格地讲, 对于 $t_{K(tot)} > 260$ °C 及 $p_{tot} > 1\,000 \times 10^5$ Pa 的包裹体, 不能用上述方法进行计算。笔者建议, 在较高精度的状态方程尚未开发出来之前, 在所求包裹体的均一温度和均一压力与上述方法所限定的范围相差不大的情况下, 仍可采用上述方法来进行计算。

综上所述, 用迭代法计算包裹体均一压力的过程比较繁琐, 在实际应用中要根据包裹体的相变温度等参数, 选择合适的方程, 才能得到比较准确的结果。除了均一压力外, 利用该方法还可以求得包裹体的总组成、密度、各相在包裹体中的体积分数等参数。

$$x_{CO_2} = \frac{\rho_{CO_2} \times F}{M_{CO_2}} + \frac{\rho_{aq} \times (1-F) \times m_{CO_2(aq)}}{m_{NaCl} \times M_{NaCl} + m_{CO_2(aq)} \times m_{CO_2} + 1} \dots\dots\dots (3)$$

$$x_{NaCl} = \frac{\frac{\rho_{CO_2} \times F}{M_{CO_2}} + \frac{\rho_{aq} \times (1-F) \times (m_{CO_2(aq)} + m_{NaCl} + \frac{1}{M_{H_2O}})}{m_{NaCl} \times M_{NaCl} + m_{CO_2(aq)} \times M_{CO_2} + 1}}{\frac{\rho_{aq} \times (1-F) \times m_{NaCl}}{m_{NaCl} \times M_{NaCl} + m_{CO_2(aq)} \times M_{CO_2} + 1}} \dots\dots\dots (4)$$

$$x_{H_2O} = 1 - x_{CO_2} - x_{NaCl} \dots\dots\dots (5)$$

$$V_{m1} = \frac{1}{\frac{\rho_{CO_2} \times F}{M_{CO_2}} + \frac{\rho_{aq} \times (1-F) \times (m_{CO_2(aq)} + M_{NaCl} + \frac{1}{M_{H_2O}})}{m_{NaCl} \times M_{NaCl} + m_{CO_2(aq)} \times M_{CO_2} + 1}} \dots\dots\dots (6)$$

注: 公式中的 $M_{CO_2} = 44.009$ g/mol 和 $M_{H_2O} = 18.0148$ g/mol 分别为 CO_2 及 H_2O 的分子量; ρ_{aq} 、 ρ_{CO_2} 的单位为 g/cm³; m_{NaCl} 、 $m_{CO_2(aq)}$ 的单位为 mol/g 水。

3 应用实例

本次研究以河南栾川龙王幢岩体的中粗粒正长花岗岩样品为例,对 HCN 包裹体均一压力的计算进行了详细的演示。龙王幢岩体位于河南省栾川县境内,处于华北地台南缘东秦岭地区,分布于黑沟-栾川深断裂的北侧。该岩体的出露面积约 140 km²,呈 NE 向延长,与区域构造线方向一致(周玲棣等,1993;卢欣祥,1989),与区域上的稀土元素矿化关系密切(卢欣祥,1989)。本次包裹体岩相学和显微测温学研究在中国地质大学(北京)及中石化无锡石油地质研究所进行,所使用的仪器包括:德国 ZEISS 公司生产的 Axioskop 40 及 Axiolab 显微镜,放大倍数为 100~800 倍;英国 Linkam 公司生产的 THMSG

600 手动型冷热台及 MDS600 自动型冷热台,温控范围为 -196~+600 °C,冰点温度误差小于 0.2 °C,均一温度误差小于 2 °C。激光拉曼光谱分析在中石化无锡石油地质研究所进行,选用的仪器为英国 Renishaw 公司生产的 Renishaw Invia 型激光拉曼光谱仪,使用 Ar⁺ 激光器,波长为 514 nm,所测光谱扫描一次计数时间为 10 s,100~4 000 cm⁻¹ 全波段一次取峰,光谱分辨率为 2 cm⁻¹。

岩相学研究发现,在该花岗岩的石英斑晶中,含 CO₂ 盐水包裹体极其发育,多成群分布,而且可以看到不同 *F* 的包裹体共生(图 1),比较符合刘斌等(1999)所提出的 A 类不混溶包裹体组合类型。冷冻法测温发现,包裹体的 *t_m(CO₂)* 为 -56.1~-57.3 °C(表 1),与纯 CO₂ 的理论值 -56.6 °C 非常接近,而且在富 CO₂ 相的激光拉曼谱图内未发现 CH₄ 等挥

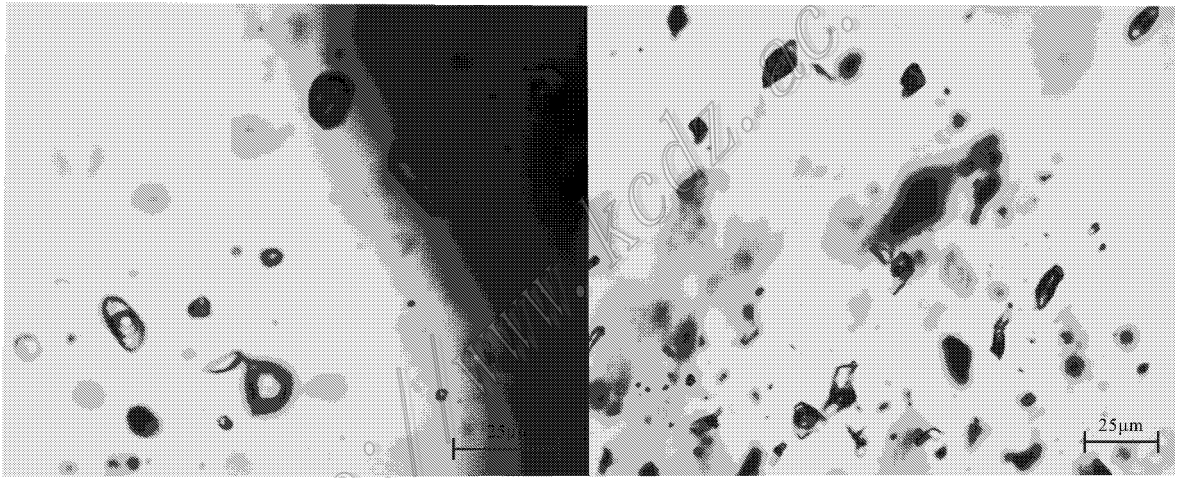


图 1 龙王幢岩体内不同 *F* 的 H₂O-CO₂-NaCl 流体包裹体共生

Fig. 1 Paragenesis of H₂O-CO₂-NaCl fluid inclusions of different *F* in Longwangzhuang rock body

表 1 龙王幢岩体内流体包裹体的分析数据

Table 1 Analytical data of fluid inclusions from Longwangzhuang rock body

序号	<i>F</i> /%		<i>t_m(CO₂)</i> /°C	<i>t_m(cla)</i> /°C	<i>t_i(CO₂)</i> /°C	<i>t_i(tot)</i> /°C	<i>V_m</i> (cm ³ /mol)	<i>x</i> (B)			<i>p_{tot}</i> /10 ⁵ Pa	
	目估法	本文						CO ₂	NaCl	H ₂ O	目估法	本文
1	15	19.4	-56.1	8.6	31.0	226.7	21.755	0.0641	0.0083	0.9276	625	860
2	15	18.1	-56.4	8.9	31.0	216.9	21.485	0.0612	0.0065	0.9323	685	869
3	15	18.4	-57	7.9	30.9	225.7	21.43	0.0648	0.0123	0.9229	783	1040
4	15	20.2		7.8	31.3	236.7	21.869	0.0651	0.0128	0.9221	615	896
5	15	14.6	-56.5	7.3	31.0	205.4	20.768	0.0499	0.0159	0.9342	1063	1020
6	15	14.3		6.8	31.0	206.1	20.699	0.0485	0.0187	0.9328	1145	1061
7	15	15.2		7.2	31.4	210.2	20.887	0.0513	0.0164	0.9323	994	1014
8	15	15.1		7.2	31.3	209.8	20.877	0.051	0.0164	0.9326	1001	1011
9	15	15.5	-57.3	7.5	31.5	210.1	20.939	0.0524	0.0147	0.9329	947	994
10	15	15.1		7.4	31.2	208.4	20.874	0.0513	0.0153	0.9334	992	1001

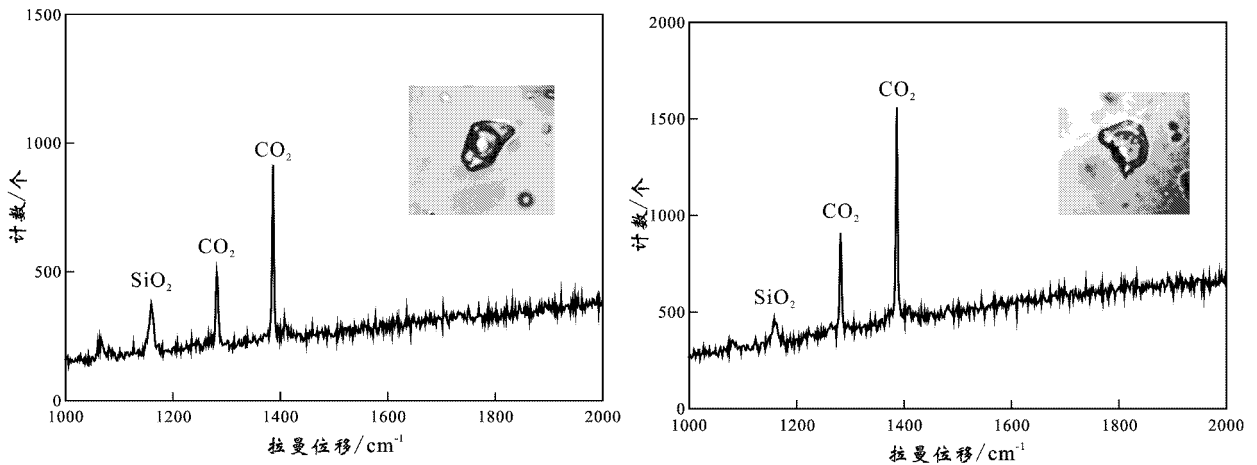


图2 龙王幢岩体内流体包裹体的激光拉曼谱图

Fig. 2 Raman spectrograms of fluid inclusions from Longwangzhuang rock body

发性气体的谱峰(图2),符合迭代法计算包裹体均一压力的前提条件。在A类不混溶包裹体组合中,富水溶液相端元组分包裹体的均一温度和压力即为捕获温度和压力(刘斌等,1999),因此,本文仅选取此类包裹体进行均一温度的测定及均一压力计算。

以包裹体1(表1)为例,将 $t_{n(\text{cla})} = 8.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 代入公式(1)和(2),可以求得 $S_{\text{NaCl}} = 0.0281$, $m_{\text{NaCl}} = 0.4945 \times 10^{-3}\text{ mol/g}$ 水。由 $t_{\text{H}(\text{CO}_2)} = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$ (校正为 $30.977\text{ }^{\circ}\text{C}$),可以求得包裹体部分均一时的内压 $p_{\text{CO}_2} = 73.7479 \times 10^5\text{ Pa}$,富 CO_2 相的密度 $\rho_{\text{CO}_2} = 0.4665\text{ g/cm}^3$ 。将 $t_{\text{H}(\text{CO}_2)}$ 、 p_{CO_2} 及 m_{NaCl} 代入Duan等(2003b,2006a)的在线计算程序,可以求得 $m_{\text{CO}_2(\text{aq})} = 1.1626 \times 10^{-3}\text{ mol/g}$ 水,利用 $d_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}}$ 程序可求得水溶液相的密度 $\rho_{\text{aq}} = 1.02967\text{ g/cm}^3$ 。

利用目估法给定的 F 初值为0.15,利用公式(3)~(6)求得包裹体的总组成 $x_{\text{CO}_2} = 0.0528$ 、 $x_{\text{NaCl}} = 0.0084$ 、 $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9388$ 及 $V_{\text{m}1} = 20.8704\text{ cm}^3/\text{mol}$;将 $t_{\text{H}(\text{tot})}$ 、 x_{CO_2} 、 x_{NaCl} 及 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 代入Duan等(2003b,2006a)的在线计算程序,得到 $p_{\text{tot}} = 625 \times 10^5\text{ Pa}$,利用 $d_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}}$ 程序(Duan等,2008)求得 $V_{\text{m}2} = 21.892\text{ cm}^3/\text{mol}$ 。因 $V_{\text{m}1} \neq V_{\text{m}2}$,故改变 F 的值,重新计算 $V_{\text{m}1}$ 和 $V_{\text{m}2}$,直到 $F = 0.194$ 时, $V_{\text{m}1} \approx V_{\text{m}2} = 21.755\text{ cm}^3/\text{mol}$,此时的 $p_{\text{tot}} = 860 \times 10^5\text{ Pa}$,即为包裹体的均一压力。

为了便于对比,本文还分别用宋玉财等(2007)的方法及目估法测定 F 的方法,对表1中的包裹体

进行了均一压力计算。使用宋玉财等(2007)的方法,无法求出表1中包裹体的均一压力;用目估法计算出的均一压力的分布范围为 $615 \times 10^5 \sim 1145 \times 10^5\text{ Pa}$;用本文方法计算出的均一压力的分布范围为 $860 \times 10^5 \sim 1061 \times 10^5\text{ Pa}$ 。由于本次研究所选包裹体的产状一致,并且,其完全均一温度相差不大($205.4\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 236.7\text{ }^{\circ}\text{C}$),因此可以推测,其均一压力应该比较接近。使用本文方法计算出的均一压力的分布范围明显窄于目估法,证明其计算结果更为精确。由于本次研究所选包裹体符合A类不混溶包裹体组合类型,故其均一压力即为捕获压力,若静压力为 $300 \times 10^5\text{ Pa/km}$,则可以推算出这些包裹体被捕获时的深度约为 $3 \sim 3.5\text{ km}$ 。

4 结论

本文通过对宋玉财等(2007)的模型进行改进,将迭代法计算包裹体均一压力的范围扩展到中-低温($0 \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)、中-低压力($0 \sim 1000 \times 10^5\text{ Pa}$)以及中等盐度的范围。本文方法适用于求解 CO_2 部分均一温度高于笼形物熔化温度、不含石盐子矿物且完全均一到水溶液相的 $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ 包裹体。此外,应用该方法还可以求得包裹体的组成、摩尔体积、各相的体积分数等参数。

迭代法计算包裹体均一压力的计算过程相对繁琐,所涉及到的状态方程数量多、形式复杂、适用范围不尽相同,使该方法在实际应用中有一定的难度,还需要开发出相应的新软件,以进一步简化计算过

程。

志 谢 本文是作者在中国地质大学(北京)攻读硕士研究生期间的研究工作的延续,在此要特别感谢母校的培养,使本人能快速地融入新的工作环境。本文在成文过程中,得到了中石化无锡石油地质研究所许锦和张隽工程师、中国地质大学(北京)张孟伯硕士的帮助,审稿人对本文提出了指导性意见,在此一并表示诚挚的感谢。

References

- Bakker R J . 2003a. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties[J]. *Chemical Geology*. 193 :3-23.
- Bakker R J and Brown P E. 2003b. Computer modeling in fluid inclusion research[A]. In : Iain Samson , Alan Anderson , et al , eds. *Fluid inclusions : Analysis and interpretation*[C]. Mineralogical Association of Canada Short Course Volume. 175-212.
- Brown P E and Hagemann S G. 1995. MacFlincon and its application to fluids in Archean lode-gold deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59 :3943-3952.
- Burlinson K. 2007. Acoustic decrepitation as a means of rapidly determining CO_2 (and other gas) contents in fluid inclusions and its use in exploration , with examples from gold mines in the Shandong and Hebei Provinces , China[J]. *Acta Petrologica Sinica* 23(1) :65-71.
- Chang Z S. 1995. Volume Measurement of individual phases in a inclusion : Present status and advances[J]. *Advance in Earth Sciences* , 10 :554-561(in Chinese with English abstract).
- Chou I M. 2003. Hydrothermal diamond-anvil cell : application to studies of geologic fluid[J]. *Acta Petrologica Sinica* 19(2) :213-220.
- Diamond L W and Akinfiev N N. 2003. Solubility of CO_2 in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa : Evaluation of literature data and thermodynamic modeling[J]. *Fluid Phase Equilib.* 208(1-2) , 265-290.
- Duan Z H , Moller N and Weare J H. 2003a. Equations of state for the $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ system and the $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ system : Phase equilibria and volumetric properties above 573 K[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 , 671-680.
- Duan Z H and Sun R. 2003b. An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar[J]. *Chem. Geol.* 193 , 253-271.
- Duan Z H , Sun R , Zhu C and Chou I M. 2006a. An improved model for the calculation of CO_2 solubility in aqueous solutions containing Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , and SO_4^{2-} [J]. *Mar. Chem.* 98 , 131-139.
- Duan Z H and Zhang Z. 2006b. Equation of state of the H_2O , CO_2 , and $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ systems up to 10 GPa and 2573.15 K : Molecular dynamics simulations with ab initio potential[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70(9) , 2311-2324.
- Duan Z H , Hu J W , Li D H and Mao S D. 2008. Densities of the $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ systems up to 647 K and 100 MPa[J]. *Energy & Fuels*. 22 :1666-1674
- Duan Z , Moller N L and Weare J H. 1995. Equation of state for the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ system : Prediction of phase equilibria and volumetric properties[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 59 :2869-2882.
- Fan H R , Xie Y H , Zhai M G and Jin C W. 2003. A three stage fluid flow model for Xiaojinling lode gold metallogenesis in the He 'nan and Shaanxi Provinces , central China[J]. *Acta Petrologica Sinica* , 19(2) :260-266(in Chinese with English abstract).
- Fan H R , Hu F F , Yang J H , Shen K and Zhai M G. 2005. Fluid evolution and large-scale gold metallogeny during Mesozoic tectonic transition in the eastern Shandong Province[J]. *Acta Petrologica Sinica* , 21(5) :1317-1328(in Chinese with English abstract).
- Hu F F , Fan H R , Shen K , Zhai M G , Jin C W and Chen X S. 2005. Nature and evolution of ore-forming fluids in the Rushan lode gold deposit , Jiaodong Peninsula of eastern China[J]. 21(5) :1329-1338(in Chinese with English abstract).
- Hu F F , Fan H R , Yang K F , Shen K , Zhai M G and Jin C W. 2007. Fluid inclusions in the Denggezhuang lode gold deposit at Muping Jiaodong Peninsula[J]. *Acta Petrologica Sinica* , 23(9) :2155-2164 (in Chinese with English abstract).
- Hu F F , Fan H R , Yu H , Liu Z H , Song L F and J C W. 2008. Fluid inclusions in the Sanjia lode gold deposit , Jiaodong Peninsula of eastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica* , 24(9) :2037-2044(in Chinese with English abstract).
- Hu J W , Duan Z H , Zhu C and Chou I M. 2007. PVTx properties of the $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ systems below 647 : Assessment of experimental data and thermodynamic model[J]. *Chemical Geology* , 238 :249-267.
- Li S P , Qiu N S and Yin C H. 2003. Using fluid inclusion to restore paleo-pressure of the sedimentary basin[J]. *Mineral Resources and Geology* , 17(2) :161-165.
- Liu B and Shen K. 1999. Thermodynamics of fluid inclusions[M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1-289(in Chinese).
- Liu B , Zhu S L and Shen K. 2000. Softwares and examples for calculating the thermodynamic parameters of fluid inclusion[M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1-253(in Chinese).
- Lu H Z and Guo D J. 2000. Progress and trends of researches on fluid inclusion[J]. *Geological Review* , 46(4) :385-392 (in Chinese with English abstract).
- Lu H Z , Fan H R , Ni P , Ou G X , Shen K and Zhang W H. 2004. Fluid inclusion[M]. Beijing : Science Press. 1-487(in Chinese).
- Lu X X. 1989. The geological characteristics of Longwangzhuang A-type granite and its significance[J]. *Acta Petrologica Sinica* , 5(1) :67-76 (in Chinese with English abstract).
- Mao J W and Li Y Q. 2003. Fluid Inclusion and Noble Gas Studies of the Dongping Gold Deposit , Hebei Province , China : A mantle connection for mineralization[J]. *Econ. Geol.* , 98 :517-534.
- Parry W T. 1986. Estimation of X_{CO_2} , P and fluid inclusion volume

- from fluid inclusion temperature measurements in the system NaCl-H₂O-CO₂ [J]. *Econ. Geol.*, 81:1009-1013.
- Roedder E and Bodnar R J. 1980. Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies [J]. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* (8):263-301.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions [J]. *Reviews in Mineralogy*, 12:1-644.
- Schmidt C and Bodnar R J. 2000. Synthetic fluid inclusions: XVI. PVTX properties in the system H₂O-NaCl-CO₂ at elevated temperatures, pressures, and salinities [J]. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 64(22):3853-3869.
- Schwartz M O. 1989. Determining phase volumes of mixed CO₂-H₂O inclusions using microthermometric measurements [J]. *Mineralium Deposita* 24:43-47.
- Song Y C, Hu W X, Ni P, Duan Z H and Zhang X F. 2007. Improved method to determine the molar volume and compositions of the NaCl-H₂O-CO₂ system inclusion [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 37(3):363-369 (in Chinese).
- Sterner S M, Bondar R J. 1991. Synthetic fluid inclusions. X: Experimental determination of P-V-T-X properties in the CO₂-H₂O system to 6 Kb and 700°C [J]. *Am J Sci*, 291:1-54.
- Yao Y and Murphy P J. 2001. Fluid characteristics of granitoid-hosted gold deposits in the Birimian Terrane of Ghana: A fluid inclusion microthermometric and Raman spectroscopic study [J]. *Economic Geology*. 96:1611-1643.
- Xi B B, Zhang D H, Zhou L M, Zhang W H and Wang C. 2008. Characteristics of ore-forming fluid evolution in Dajishan Tungsten deposit, Quannan County, Jiangxi [J]. *Acta Geologica Sinica*, 82(7):956-966 (in Chinese with English abstract).
- Jia Y and Li X. 2000. A fluid inclusion study of Au-bearing quartz vein systems in the central and north Deborah deposits of the Bendigo gold field, central Victoria, Australia [J]. *Econ. Geol.*, 95:467-494.
- Zhang D H, Zhou S H, Wan T F, Xi B B and Li J P. 2007. Depth of ore deposit formation and prognosis of deep-seated ore deposits [J]. *Geological Bulletin of China*, 26(12):1509-1518 (in Chinese with English abstract).
- Zhou L D and Liu J Y. 1993. Studies of U-Pb isotopic age on early Proterozoic alkali granite [J]. *Chinese Science Bulletin*, 38(15):1407-1410 (in Chinese).
- 常兆山. 1995. 流体包裹体各相体积测定的现状和探索 [J]. *地球科学进展*, 10:554-561.
- 范宏瑞, 谢奕汉, 翟明国, 金成伟. 2003. 豫陕小秦岭脉状金矿床三期流体运移成矿作用 [J]. *岩石学报*, 19(2):260-266.
- 范宏瑞, 胡芳芳, 杨进辉, 沈昆, 翟明国. 2005. 胶东中生代构造体制转折过程流体演化和金的大规模成矿 [J]. *岩石学报*, 21(5):1317-1328.
- 胡芳芳, 范宏瑞, 沈昆, 翟明国, 金成伟, 陈绪松. 2005. 胶东乳山脉状金矿床成矿流体性质与演化 [J]. *岩石学报*, 21(5):1329-1338.
- 胡芳芳, 范宏瑞, 杨奎锋, 沈昆, 翟明国, 金成伟. 2007. 胶东牟平邓格庄金矿床流体包裹体研究 [J]. *岩石学报*, 23(9):2155-2164.
- 胡芳芳, 范宏瑞, 于虎, 刘振豪, 宋林夫, 金成伟. 2008. 胶东三甲金矿床流体包裹体特征 [J]. *岩石学报*, 24(9):2037-2044.
- 李善鹏, 邱楠生, 尹长河. 2003. 利用流体包裹体研究沉积盆地古压力 [J]. *矿产与地质*, 17(2):161-165.
- 刘斌, 沈昆. 1999. 流体包裹体热力学 [M]. 北京:地质出版社, 1-289.
- 刘斌, 朱思林, 沈昆. 2000. 流体包裹体计算软件及算例 [M]. 北京:地质出版社, 1-252.
- 卢焕章, 郭迪江. 2000. 流体包裹体研究的进展和方向 [J]. *地质论评*, 46(4):385-392.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈坤, 张文淮. 2004. 流体包裹体 [M]. 北京:科学出版社, 1-487.
- 卢欣祥. 1989. 龙王幢 A 型花岗岩地质矿化特征 [J]. *岩石学报*, 5(1):67-76.
- 宋玉财, 胡文瑄, 倪培, 段振豪, 张学丰. 2007. 含 CO₂ 盐水流体包裹体摩尔体积和组分求解新方法 [J]. *中国科学(D 辑)*, 37(3):363-369.
- 席斌斌, 张德会, 周利敏, 张文淮, 王成. 2008. 江西省全南县大吉山钨矿成矿流体演化特征 [J]. *地质学报*, 82(7):956-966.
- 张德会, 周圣华, 万天丰, 席斌斌, 李建平. 2007. 矿床形成深度与深度成矿预测 [J]. *地质通报*, 26(12):1509-1518.
- 周玲棣, 刘菊英. 1993. 一个早元古代碱性花岗岩的 U-Pb 同位素年代研究 [J]. *科学通报*, 38(15):1407-1410.

附中文参考文献