

NaCl-X-H₂O 三元体系 25°C等温蒸发石盐流体包裹体均一温度实验研究*

李俊^{1,2,3}, 程怀德^{1,2*}, 张西营^{1,2}, 李雯霞^{1,2}, 海擎宇^{1,2}, 张星^{1,2,3}, 周同亮^{1,2,3}

(1 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2 青海省盐湖地质与环境重点实验室, 青海 西宁 810008; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 复杂卤水组分对于石盐流体包裹体均一温度的影响尚不明确, 文章基于 NaCl-X-H₂O (X=KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄) 三元卤水体系, 尝试探讨 K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻ 对石盐流体包裹体均一温度测试结果的影响。不同卤水体系最大均一温度分析结果表明, K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 的存在总体上会导致石盐流体包裹体均一温度偏大, SO₄²⁻ 的存在对均一温度的影响很小。以 NaCl-H₂O 体系为参照, NaCl-Na₂SO₄-H₂O 体系平均均一温度较之要低, 而 NaCl-KCl-H₂O、NaCl-MgCl₂-H₂O 和 NaCl-CaCl₂-H₂O 体系与其相反。NaCl-KCl-H₂O 体系中的 KCl 浓度与平均均一温度呈现负相关关系, NaCl-MgCl₂-H₂O、NaCl-CaCl₂-H₂O、NaCl-Na₂SO₄-H₂O 体系中的 $w(\text{MgCl}_2)$ 、 $w(\text{CaCl}_2)$ 和 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 与平均均一温度则呈现正相关关系。平均和最大均一温度分析结果都显示出复杂卤水体系中不同离子及其浓度对石盐流体包裹体均一温度会产生影响。本研究对于具有复杂化学组分卤水结晶析出石盐均一温度的研究具有重要的参考价值。

关键词 地球化学; 石盐流体包裹体; 三元卤水体系; 均一温度; 蒸发实验; 快速冷冻法

中图分类号: P618.42; P618.43

文献标志码: A

Experimental studies of homogenization temperature of fluid inclusions of halite by isothermal evaporation at 25°C involving NaCl-X-H₂O (X=KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄) system

LI Jun^{1,2,3}, CHENG HuaiDe^{1,2}, ZHANG XiYing^{1,2}, LI WenXia^{1,2}, HAI QingYu^{1,2}, ZHANG Xing^{1,2,3}
and ZHOU TongLiang^{1,2,3}

(1 Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, Qinghai, China; 2 Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lakes, Xining 810008, Qinghai, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract

The influence of complex brine components on homogenization temperature of halite is unclear. Based on the ternary system of NaCl-X-H₂O (X=KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄), the authors attempted to discuss the effect of K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ on the result of homogenization temperature (t_h) of halite fluid inclusions in this paper. An analysis of the Thmax in different brine systems shows that the existence of K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ will generally lead to higher Thmax of halite fluid inclusions and the existence of SO₄²⁻ has little influence on the Thmax. With the NaCl-H₂O system as a reference, average Th of NaCl-Na₂SO₄-H₂O system is lower than that of the NaCl-H₂O system, while average t_h

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41672087)、青海省应用基础研究计划项目(编号:2016-ZJ-781)联合资助

第一作者简介 李俊,男,1993年生,硕士,主要从事石盐流体包裹体研究。Email:junrurenjie@163.com

** 通讯作者 程怀德,男,1976年生,博士,副研究员,主要从事成盐元素地球化学研究。Email:chenghuaide@isl.ac.cn

收稿日期 2018-06-01;改回日期 2019-01-04。张绮玲编辑。

of NaCl-KCl-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O and NaCl-CaCl₂-H₂O are higher. In NaCl-KCl-H₂O system, the relationship between the average Th and KCl concentration is negative. In NaCl-CaCl₂-H₂O, NaCl-Na₂SO₄-H₂O and NaCl-MgCl₂-H₂O systems, the relationship between the average t_h and the concentration of CaCl₂, Na₂SO₄ and MgCl₂ is positive, respectively. An analysis of the average and max t_h shows obviously that the complex brine system will exert influence on the Th of halite fluid inclusion. This study provides an important reference for the study of t_h of halite from brines with complicated chemical components during evaporation experiment.

Key words: geochemistry, fluid inclusion of halite, ternary brine system, homogenization temperature, evaporation experiment, fast-frozen method

随着人工合成流体包裹体研究的不断发展,其合成技术也日趋成熟,逐步形成了一套较完善的体系(Sterner et al., 1984; Maze et al., 1981; Shelton et al., 1980; Zhang et al., 1987; Bodnar et al., 1989)。研究表明,合成包裹体与天然包裹体形成机理相同且包裹体中流体的性质代表了母液的性质(倪培等, 2003),这为利用合成包裹体来开展地质流体的研究奠定了基础。Roberts等(1995)建立了室温下石盐中纯液相原生流体包裹体的冷冻测温法,利用该方法可以重建石盐矿物结晶时卤水的温度,进而反映成盐时的卤水环境温度。Lowenstein等(1998)对人工合成石盐包裹体的研究表明,流体包裹体均一温度最大值与卤水结晶温度符合,具有实际的古环境意义。孟凡巍等(2011)对室内人工合成石盐流体包裹体均一温度研究后认为:在浅水环境下,气-水界面和水体底部的包裹体最大均一温度均可反映石盐结晶时卤水的温度。综上所述,前人对实验室人工合成石盐流体包裹体均一温度的研究,其目的在于验证所得均一温度与人工控制温度的相关性,以便将这一指标更好地应用于实际研究。

实际上,天然卤水中除了Na⁺和Cl⁻之外,还包括K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻等常见的化学组分,然而前人主要基于成分简单的NaCl-H₂O卤水体系来开展实验研究,并未考虑到在更为复杂的多组分卤水体系中这些离子成分对均一温度的影响。如硫酸盐复盐矿物杂卤石(K₂Ca₂Mg[SO₄]₄·2H₂O),该矿物及其平衡的卤水中同时存在K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻等离子,在利用与杂卤石共生的石盐中的流体包裹体准确重建该矿物形成时的卤水温度时,必须考虑到这些离子对均一温度测试过程和结果的影响。基于以上认识,本文在室内开展了25℃条件下,NaCl-KCl-H₂O、NaCl-MgCl₂-H₂O、NaCl-CaCl₂-H₂O、NaCl-Na₂SO₄-H₂O体系等温蒸发实验,并对结晶析出的石盐流体包裹体进行了均一温度测试和分析,尝试探讨

K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻等离子成分对均一温度的影响,以期为复杂离子体系下石盐流体包裹体均一温度的准确测定及其地质应用提供科学依据。

1 室内蒸发实验

1.1 化学试剂与实验仪器

实验过程中,使用的化学试剂均购自上海国药集团化学试剂有限公司,具体包括:氯化钠(NaCl,分析纯),氯化镁(MgCl₂·6H₂O,分析纯),硫酸钠(Na₂SO₄,分析纯),氯化钙(CaCl₂,分析纯),氯化钾(KCl,分析纯)。

室内蒸发实验主要仪器包括:HH-4型数显恒温水浴锅(金坛市精达仪器制造厂),控温范围RT-100℃,精度±0.5℃;TD2002B电子天平(余姚市金诺天平仪器有限公司),精度0.01 g;SHZ-3型水环式真空泵(上海亚荣生化仪器厂);布氏漏斗,d=15 cm;酒精温度计,0~100℃;烧杯,BOMEX,2000 ml;容量瓶,BOMEX,250 ml;Meter-Toledo AG 204电子天平(美国Meter-Toledo公司),精度0.0001 g,最大称重质量210 g。

1.2 离子分析方法

实验过程中,离子测试方法及误差如下:K⁺,四苯硼钠—季胺盐滴定法;Mg²⁺、Ca²⁺:EDTA容量法;SO₄²⁻:BaSO₄沉淀重量法;Cl⁻:Hg(NO₃)₂容量法;Na⁺:离子平衡差减法计算。上述离子相对误差均控制在0.5%以内。

1.3 蒸发实验

依据NaCl-KCl-H₂O、NaCl-MgCl₂-H₂O、NaCl-CaCl₂-H₂O、NaCl-Na₂SO₄-H₂O体系溶解度数据(牛自得等,2002),在室温条件下用蒸馏水配置不同浓度KCl、MgCl₂、CaCl₂、Na₂SO₄等组分溶液各550 ml左右,配置的原则:NaCl-KCl、NaCl-MgCl₂、NaCl-CaCl₂、NaCl-Na₂SO₄共饱和,蒸发过程中结晶析出石盐晶体,而不会出现钾石盐、水氯镁石、南极石、芒硝等

其他盐类矿物。将配置好的溶液置于25℃恒温水浴锅中缓慢蒸发,待石盐结晶析出后,取出石盐结晶体并对相应平衡的溶液取样分析,平衡溶液的分析结果见表1。本次实验共采集到蒸发析出的石盐样品13件,其中NaCl-KCl-H₂O体系4件,NaCl-MgCl₂-H₂O体系2件,NaCl-CaCl₂-H₂O体系3件,NaCl-Na₂SO₄-H₂O体系3件,NaCl-H₂O体系1件。采集的石盐样品放在装有干燥剂的样品盒中,待下一步进行岩相学观察及挑选测温样品。

2 石盐流体包裹体均一温度测试

石盐流体包裹体岩相学观察仪器为蔡司偏光显微镜(Axioskop 40 Pol);均一温度测试仪器为显微冷热台(LINKAM THMSG600),测量范围为-196~600℃,精度为±1℃。

2.1 测温样品制备

为了尽可能保证测温数据的准确性以及减少制备测温样品过程中对样品的破坏,样品的处理参考Benison等(1999)的方法,选取晶形较好的石盐颗粒,用小刀沿解理面切开,获得大小约4 mm×4 mm,厚度约0.5~1 mm的石盐解理片。对这些切割好的解理片在显微镜下进行岩相学观察,识别原生、次生流体包裹体,挑选适合测温的石盐解理片,然后放入密封性较好含有干燥剂的样品盒内,以备均一温度测试使用。

2.2 岩相学观察

在利用石盐流体包裹体研究均一温度中,原生、次生石盐流体包裹体的判别和适宜包裹体的选择是非常关键的环节。通常认为石盐中原生流体包裹体主要包括形成于水体表面的漏斗晶中的平行流体包裹体条带(显微镜下常与宿主矿物形成明暗相间的条带,暗色的为流体包裹体群)和在水底形成的“V”形晶中的流体包裹体条带,两种晶体中原生单一液相包裹体的均一温度都能够反映成盐期古水温的特

征及变化(Roberts et al., 1995; Lowenstein et al., 1998; 孟凡巍等, 2011; Benison et al., 1999; Zambito et al., 2013; 赵艳军等, 2015; Zhao et al., 2014; Roeder, 1984; Meng et al., 2013)。依照此类方法,挑选原生特征明显、证据直接的石盐流体包裹体进行温度测试。

通过对各体系样品显微观察发现,其石盐结晶体内都含有丰富的流体包裹体且以单一液相包裹体为主,基本未发现气液两相包裹体。流体包裹体基本为负晶形,大小主要集中在15~35 μm(长径)。流体包裹体多以平行方式排列,与石盐晶体构架关系明确,原生特征明显。图1a和图1b所示为原生漏斗形和人字形包裹体微观形貌,两张照片同为室温条件下拍摄。图1c和1d所示为同一部位的石盐流体包裹体群组冷冻前后对比,图1c是在23℃的室温条件下拍摄,图1d是在-18℃的液氮冷冻条件下拍摄,可以看到冷冻前为单一液相流体包裹体,冷冻一段时间后,部分包裹体成为符合测温要求的气液两相包裹体。

2.3 均一温度测试

在冰箱中缓慢冷冻是国内外使用较多的包裹体冷冻成核方法(Lowenstein et al., 1998; Meng et al., 2011; Zhang et al., 2016)。陈旭(2014)在冷热台上用液氮对人工合成的石盐流体包裹体进行即时冷冻实验,结果表明该方法获取的均一温度最大值也可以很好地代表实际结晶温度。该方法测试速度快,且与冰箱慢速冷冻的效果相同,在四川盆地嘉陵江组、云南勐野井组、江陵凹陷沙市组等含盐地层石盐流体包裹体均一温度分析中得到了较广泛的应用(王春连等, 2013; 董娟等, 2015; 汪明泉等, 2015)。因此,笔者在包裹体均一温度测试中选择了该方法开展相关实验研究。

首先将待测薄片置于冷热台上,降温至-18℃,在不结冰、不破坏石盐包裹体大小和形态的条件下,有一部分单一液相的石盐包裹体由于冷凝收缩出现气泡,形成气液两相包裹体,然后待出现足够气、液两

表1 NaCl-X-H₂O(X=KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄)体系中石盐晶出时平衡液相组分(w(B)/%)

Table 1 The composition of equilibrium liquor when halite precipitates involving system

NaCl-X-H₂O(X=KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄)(w(B)/%)

NaCl-KCl-H ₂ O体系		NaCl-MgCl ₂ -H ₂ O体系		NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O体系		NaCl-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O体系	
KCl	NaCl	MgCl ₂	NaCl	CaCl ₂	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaCl
3.6	24.4	7.0	17.9	4.5	22.0	0.8	25.7
6.7	22.5	16.7	8.9	8.9	18.0	1.5	25.6
9.1	21.0	17.0	8.6	18.1	10.2	3.0	24.5
10.3	20.7						

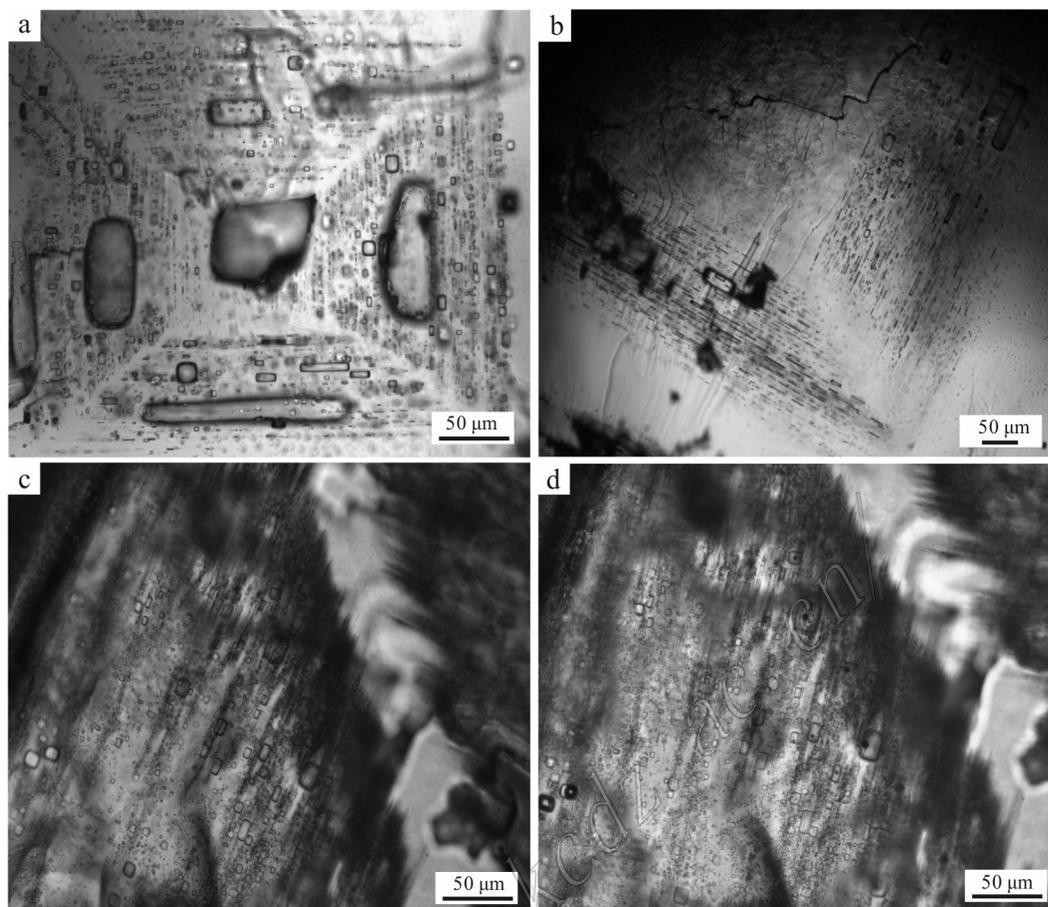


图1 石盐流体包裹体岩相学特征

a. 原生漏斗状包裹体分布形态;b. 人字形包裹体分布形态;c和d. 冷冻前后的包裹体

Fig.1 Petrologic characteristics of halite fluid inclusions.

a. Primary skeletal hopper inclusions; b. Chevrons inclusion; c and d. Same inclusions before and after being frozen

相包裹体后进行升温测试。为了保证数据尽可能精确,15℃以下,采用0.5℃/min的升温速率;15℃以上时,速率降至0.1℃/min(葛晨东等,2007)。每批样品化学组分不同,不同的样品冷冻出现气泡的时间略有不同。在等待记录均一温度的同时,升温过程中还需要陆续完成流体包裹体相对位置素描图、测量流体包裹体大小、记录流体包裹体气相分数、对样品整体的流体包裹体情况进行简要描述、拍摄典型流体包裹体照片等工作。样品观察和均一温度测定均在中国科学院青海盐湖研究所矿物实验室完成,测试结果如表2所示。

Goldstein等(1994)研究表明,同一包裹体带中所测得的均一温度变化范围90%以上不超过10~15℃,则可以认为数据是有效的。本次共进行了28次测温实验,其均一温度差距都没有超过15℃(见表2),表明数据是有效的。

3 结果与讨论

3.1 不同体系最大均一温度

NaCl-H₂O体系中,25℃蒸发石盐晶体共测得流体包裹体均一温度数据31个,其温度范围变化范围为15~25℃,最大均一温度25℃。孟凡巍等(2011)对实验室纯NaCl体系下生成的石盐包裹体进行了均一温度测试,14个样品46个包裹体的均一温度变化范围为10.6~39.9℃,最大均一温度为39.9℃,非常接近本次实验室石盐的合成温度(40℃)。说明了实验室条件下石盐流体包裹体的最大均一温度可以代表石盐晶体结晶时的温度。与前人研究结论对比得出,本文所测得的NaCl-H₂O体系均一温度的数据是有效的。

Lowenstein等(1995)对实验室纯氯化钠体系下

表2 各体系石盐流体包裹体均一温度特征

体系	w(B)/%	数据量/个	最高温度/°C	最低温度/°C	平均温度/°C	温差/°C
NaCl-KCl-H ₂ O	3.6	16	28.8	17.0	21.7	11.8
	6.7	17	28.0	15.0	20.3	13.0
	9.1	16	29.0	16.0	20.2	13.0
	10.3	21	26.5	12.5	19.3	14.0
NaCl-MgCl ₂ -H ₂ O	7.0	2	26.5	23.5	25.0	3.0
	16.7	18	26.5	19.5	23.2	6.5
NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O	4.5	21	26.0	12.7	19.7	12.1
	8.9	19	24.5	17.0	22.1	7.5
	18.1	16	28.0	19.0	22.6	9.0
NaCl-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	0.83	16	23.5	12.0	19.04	11.5
	1.5	20	25.5	14.0	19.23	10.5
	3.0	22	25.5	15.5	19.9	10.0
NaCl-H ₂ O	30.0	31	25.0	15.0	19.8	10.5
合计		235				

生成的石盐包裹体均一温度测定表明,在 $(31.5 \pm 2.0)^\circ\text{C}$ 水温条件下,流体包裹体的最大均一温度为 33°C ,在 $(41 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水温条件下,最大均一温度为 42°C ,因此认为最大均一温度可以代表实际晶体的结晶温度,此结论在后续的工作中被陆续验证,得到业内的普遍认可。本次恒温水浴锅的温度精度为 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,以此温度范围为基准,结合各浓度体系的均一温度最大值变化幅度去衡量不同离子对均一温度的影响。通过图2可以看到,含KCl、MgCl₂、CaCl₂溶液的石盐流体包裹体的均一温度最大值都明显高于 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,含Na₂SO₄溶液的石盐流体

包裹体的均一温度基本在此温度范围内。

NaCl-KCl-H₂O体系中,不同KCl浓度条件下形成的石盐流体包裹体的最大均一温度(28.8°C 、 28°C 、 29°C 和 26.5°C)均明显高于 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,显然K⁺的存在导致了均一温度明显偏高。因此,能否用此类卤水中石盐流体包裹体的均一温度最大值代表石盐的结晶温度值得商榷。

NaCl-MgCl₂-H₂O体系中,石盐的最大均一温度(26.5°C),也高于 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,这表明Mg²⁺的存在也会导致均一温度偏高。NaCl-CaCl₂-H₂O体系析出石盐的最大均一温度中,除了一个在正常偏差范围

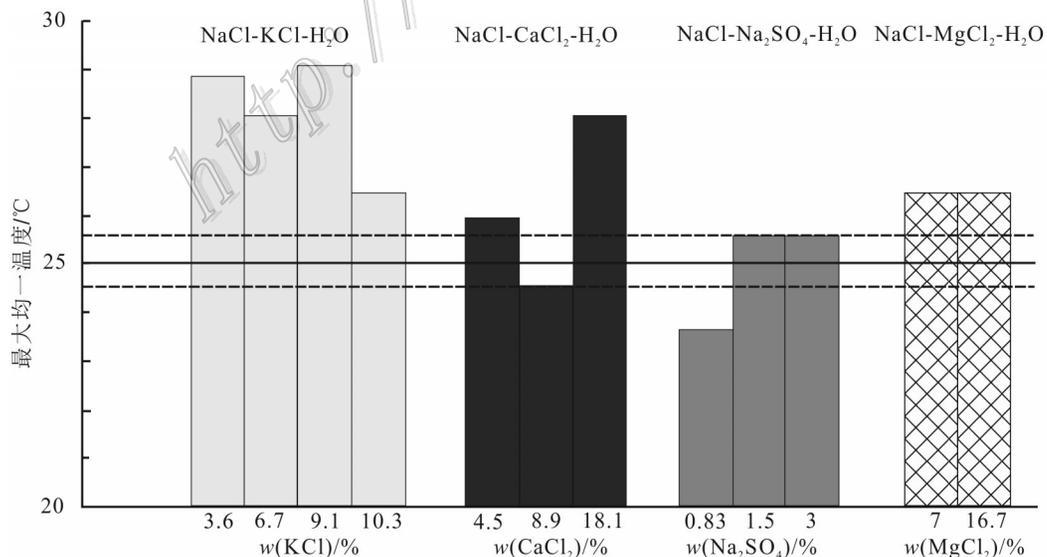


图2 NaCl-X-H₂O(X=KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄)各体系中不同浓度条件下均一温度最大值与 25°C 的关系
Fig. 2 Relationship between the maximum homogenization temperature and 25°C in different concentrations in each system of NaCl-X-H₂O(X=KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄)

内之外(24.5℃),其余也都明显高于实际水温, Ca²⁺的存在也会致使均一温度产生偏差。NaCl-Na₂SO₄-H₂O体系中,石盐的最大均一温度分别为23.5℃、25.5℃和25.5℃,相对上述离子而言,偏差较小,说明SO₄²⁻的存在对均一温度的影响较小。

总之,对比不同卤水体系中石盐的最大均一温度, K⁺的存在对最大均一温度的影响较大, Mg²⁺和Ca²⁺对最大均一温度的影响较小,而SO₄²⁻对最大均一温度的影响微弱。

3.2 主要离子对均一温度的影响

图3为NaCl-H₂O体系石盐流体包裹体均一温度频数分布直方图。其平均温度为19.8℃,略高于NaCl-Na₂SO₄-H₂O体系的平均均一温度19.4℃,低于NaCl-KCl-H₂O、NaCl-MgCl₂-H₂O、NaCl-CaCl₂-H₂O体系的平均均一温度(20℃、23.5℃、21.3℃),且在均一温度直方图中峰值处于17~19℃,和其他体系峰值基本处于23~25℃不同。由此笔者判断石盐流体包裹体中含SO₄²⁻会导致均一温度略低,而含K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺,会导致均一温度总体上略高,与用均一温度最大值分析的结果基本一致。

NaCl-KCl-H₂O体系所得石盐流体包裹体均一温度频数分布直方图如图4a所示。结合平均均一温度(不同浓度下的均一温度平均值,下同)和w(KCl)分析发现,随着w(KCl)的升高,流体包裹体平均均一温度呈下降趋势,如图4b所示。

图5是NaCl-MgCl₂-H₂O体系石盐流体包裹体均一温度频数直方图,笔者分别测试了w(MgCl₂)为7%、16.7%、17%的三组平衡溶液条件下石盐结晶体

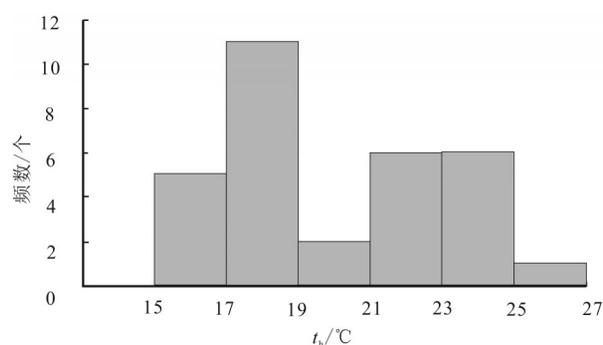


图3 NaCl-H₂O体系石盐流体包裹体均一温度分布图
Fig.3 Histogram of homogenization temperature (t_h) of halite fluid inclusion in system NaCl-H₂O

中流体包裹体的均一温度。其中, w(MgCl₂)为7%的溶液样品,获得流体包裹体均一温度18个;而在w(MgCl₂)为16.7%的溶液样品,仅获得2个均一温度数据; w(MgCl₂)为17%的样品用相同方法未获得石盐流体包裹体均一温度数据。在NaCl-MgCl₂-H₂O体系中,只有w(MgCl₂)为7%和16.7%的溶液样品获得有效的均一温度数据,而随着MgCl₂浓度增高到一定程度,使用相同的冷冻方法基本很难再冷冻出气泡。w(MgCl₂)为7%的样品在-18℃冷冻速率为1℃/min的情况下,冷冻100 min后,部分石盐包裹体出现气泡,开始升温测试并得到18个温度数据。而w(MgCl₂)为16.7%的样品在冷冻超过130 min后,只有极少数石盐包裹体出现气泡,之后开始升温测试,仅获得2个有效数据。w(MgCl₂)为17%的样品冷冻了240 min后,依然没有石盐流体包裹体出现气泡。基

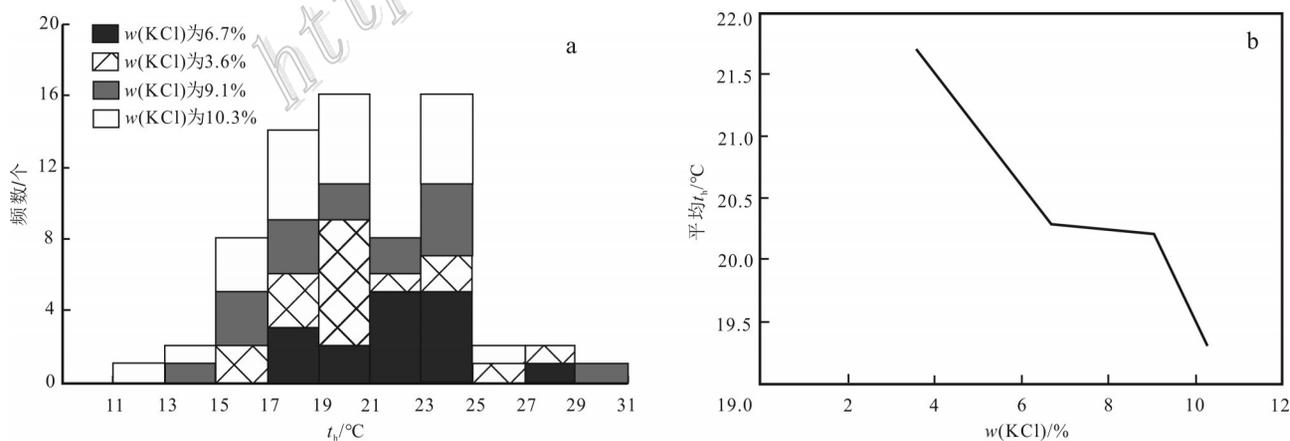


图4 NaCl-KCl-H₂O体系石盐流体包裹体均一温度直方图(a)及平均均一温度与w(KCl)关系图(b)

Fig.4 Homogenization temperature (t_h) of halite fluid inclusion in system NaCl-KCl-H₂O(a) and relationship between $w(KCl)$ and t_h (b)

于此,笔者认为在含 Mg^{2+} 体系中, Mg^{2+} 浓度的增加可能会导致均一温度增高,但使用快速冷冻方法越难冷冻出测温所需气泡,即使能冻出部分含气相的包裹体,其采样率也是异常低的,几乎无法达到实验要求。赵艳军等(2013)指出,对于一些埋藏深度较大且有钾镁盐沉积地区的石盐样品,常规的冷冻和降温较难观察到单一液相包裹体出现气泡。这一结论在本次实验过程中得到验证,含 K^+ 石盐流体包裹体也较难冻出气泡,但可以得到均一温度数据。在 $NaCl-MgCl_2-H_2O$ 体系中,随着 Mg^{2+} 浓度升高到一定程度,流体包裹体冷冻不出气泡,得不到均一温度数据。由此可见,钾镁盐沉积地区的样品使用常规冷冻方法较难观察到气泡,主要是受 Mg^{2+} 浓度的影响, K^+ 浓度也有影响,但不是主要因素。

$NaCl-CaCl_2-H_2O$ 体系所得石盐流体包裹体均一温度频数分布直方图如图 6a 所示。结合平均均一温度和 $w(CaCl_2)$ 分析发现,随着 $w(CaCl_2)$ 的升高,流体包裹体平均均一温度略有上升的趋势,如图 6b 所示。

图 7a 是 $NaCl-Na_2SO_4-H_2O$ 体系石盐流体包裹体均一温度频数分布直方图,平均均一温度与 $w(Na_2SO_4)$ 的关系如图 7b 所示。可以看出,随着 $w(Na_2SO_4)$ 的升高,流体包裹体的平均均一温度略有上升的趋势。

结果表明,分别用石盐流体包裹体均一温度最大值和平均均一温度 2 种不同的指标分析,得到的结论基本一致,即 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的存在总体上会导致均一温度偏高,而 SO_4^{2-} 的影响程度很小。综合对比来看,不同于简单的 $NaCl$ 水盐体系, K^+ 、 Mg^{2+} 等离子的存在显然会影响石盐的均一温度。实际上,天

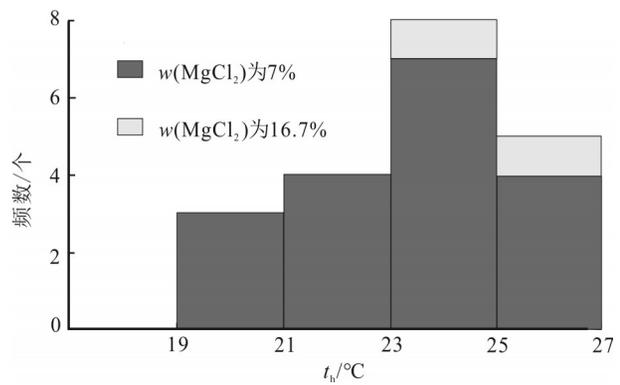


图5 $NaCl-MgCl_2-H_2O$ 体系石盐流体包裹体均一温度直方图
Fig. 5 Histogram of homogenization temperature (t_h) of halite fluid inclusion in system $NaCl-MgCl_2-H_2O$

然卤水体系中, Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子往往是共存的,这些离子的存在以及它们之间的相互作用可对均一温度产生更为显著的影响。虽然本实验中的卤水体系仅为简单的三元水盐体系,但研究结果对于复杂天然卤水的研究具有重要的参考价值。

3.3 均一温度影响因素分析

前人实验表明,快速冷冻与冰箱缓慢冷冻的效果并无明显差异(陈旭,2014),但这些实验仅为 $NaCl-H_2O$ 卤水体系,对于更为复杂的卤水体系(如本实验的含 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 离子的卤水)则没有开展过实验研究。本次实验结果表明,不同离子对均一温度存在影响,甚至是较显著的影响。一般而言,石盐流体包裹体均一温度高于实际结晶温度可以解释为以下原因:压实作用导致石盐包裹体延展或者泄露,包裹了大气成分以及石盐重结晶等(Roedder et al.,

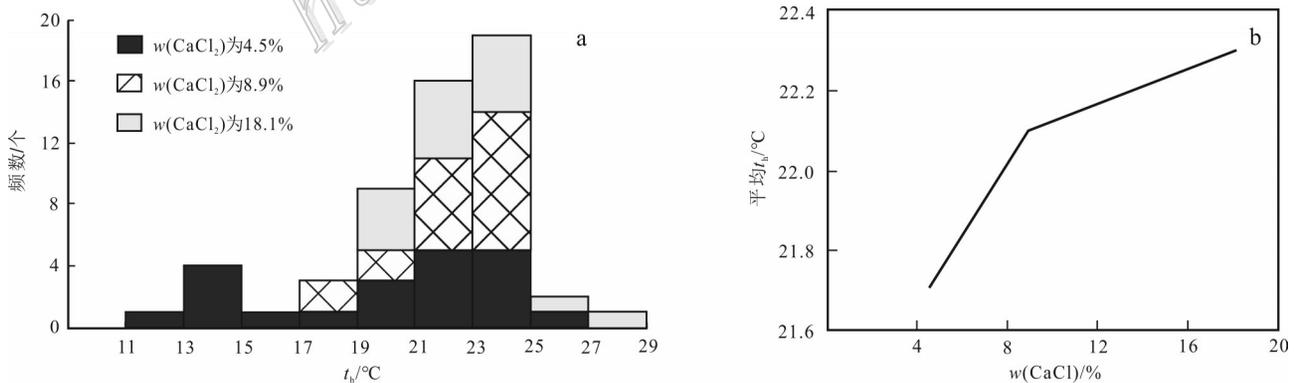
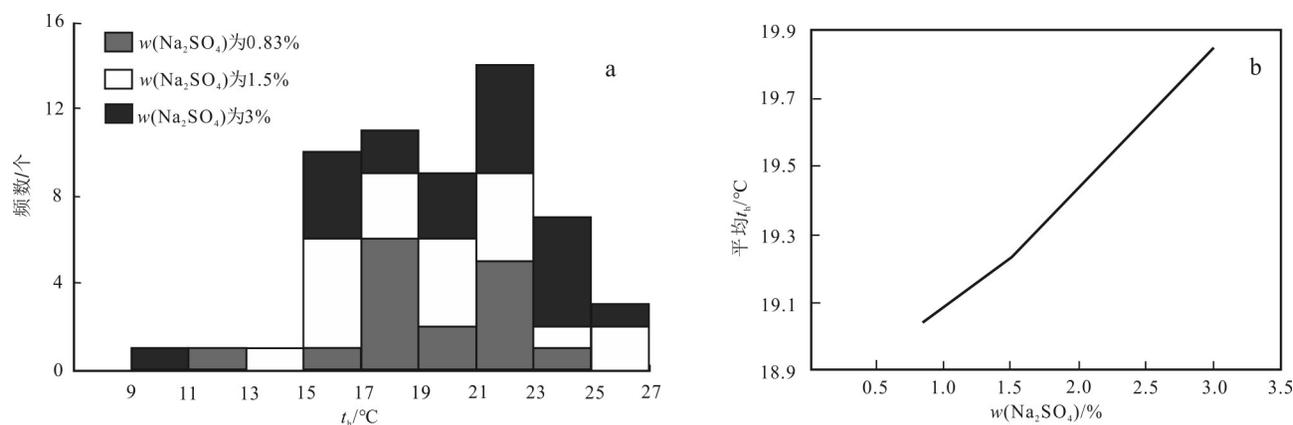


图6 $NaCl-CaCl_2-H_2O$ 体系石盐流体包裹体均一温度直方图(a)及平均均一温度与 $w(CaCl_2)$ 关系图(b)
Fig. 6 Homogenization temperature (t_h) of halite fluid inclusion in system $NaCl-CaCl_2-H_2O$ (a) and relationship between t_h and $w(CaCl_2)$ (b)

图7 NaCl-Na₂SO₄-H₂O体系石盐流体包裹体均一温度直方图(a)及平均均一温度与 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 关系图(b)Fig. 7 Homogenization temperature (t_h) of halite fluid inclusion in system NaCl- Na₂SO₄-H₂O (a) and relationship between t_h and $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ (b)

1979;刘兴起等,2005)。虽然本次实验中排除了温度、压力、重结晶等一些导致均一温度偏高的因素,但由于实验过程中很难观察到包裹体是否破裂,因此不能完全排除包裹体破裂发生泄露的可能性。建议后期在控制更严格实验条件的基础上,利用两种冷冻方法对复杂卤水体系均一温度进行深入研究,从而就离子组分对均一温度是否有影响及其影响程度获得更为清晰的认识。

4 结论

石盐中三元体系的流体包裹体研究表明:

(1) NaCl-X-H₂O(X=KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄)体系与NaCl-H₂O体系相比,SO₄²⁻的存在对均一温度的影响较小,而K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺的存在总体上会导致均一温度偏高。

(2) NaCl-KCl-H₂O体系中的 $w(\text{KCl})$ 浓度与平均均一温度呈现负相关关系,NaCl-MgCl₂-H₂O、NaCl-CaCl₂-H₂O、NaCl-Na₂SO₄-H₂O体系中 $w(\text{MgCl}_2)$ 、 $w(\text{CaCl}_2)$ 和 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 与平均均一温度则呈现正相关关系。

(3) 在NaCl-MgCl₂-H₂O体系中,随着 $w(\text{MgCl}_2)$ 的增加,冷冻成核也愈加困难,甚至冻不出测温所需的气液两相包裹体。

References

Bodnar R J. 1989. Synthetic fluid inclusions: A novel techniques for ex-

perimental water-rock studies[C]. Proceedings of the 6th International Water-Rock Symposium, AA Balkema Publishing Copp.99-102.

Benison K C and Goldstein R H. 1999. Permian paleoclimate data from fluid inclusions in halite[J]. Chemical Geology,154: 113-132.

Chen X. 2014. Characteristics of salt-bearing series in eastern Sichuan basin and research on homogenization temperature of the fluid inclusions in salt (dissertation for master degree)[D]. Supervisor: Qi W. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences. 1-95(in Chinese with English abstract).

Dong J, Gao X, Fang Q F, Peng Q, Ma H W, Liu G Y. 2015. The characteristics of halite inclusions in the Mengyejing potash deposit, Yunnan Province, and their palaeoenvironmental significance[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 34(2): 227-236(in Chinese with English abstract).

Ge C D, Wang T G, Liu X Q, Meng F W and Liu J Q. 2007. Paleoclimatic information recorded in fluid inclusion in halite from Chaka salt lake, Qinghai Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 23(9): 2063-2068(in Chinese with English abstract).

Goldstein R H and Reynolds T J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: SEPM Short Course 31[J]. Society for Sedimentary Geology, 31:1-199.

Lowenstein T K, Li J R and Brown C B. 1998. Paleotemperatures from fluid inclusions in halite: Method verification and a 100 000 year paleotemperature record, Death Valley, CA[J]. Chemical Geology, 150: 223-245.

Liu X Q and Ni P. 2005. Advances in studies of fluid inclusions in halite formed in earth's surface environments[J]. Advances in Earth Science, 20(8): 856-862(in Chinese with English abstract).

Maze W B, Bergman S C and Sisson V B. 1981. Direct observations of the formation of Primary fluid inclusions[C]. Geological Society of America, Abstracts with Programs. 13: 506.

Meng F W, Ni P, Ge C D, Wang T G, Wang G G, Liu J Q and Zhao C.

2011. Homogenization temperature of fluid inclusions in laboratory grown halite and its implication for paleotemperature reconstruction[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(5): 1543-1547(in Chinese with English abstract).
- Meng F W, Ni P, Yuan X L, Zhou C M, Yang C H and Li Y P. 2013. Choosing the best ancient analogue for projected future temperatures: A case using data from fluid inclusions of Middle-Late Eocene halites[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 67: 46-50.
- Meng F W, Ni P, Schiffbauer J D, Yuan X L, Zhou C M, Wang Y G and Xia M L. 2011. Ediacaran seawater temperature: Evidence from inclusions of Sinian halite[J]. *Precambrian Research*, 184: 63-69.
- Ni P, Rao B, Ding J Y and Zhang L S. 2003. Studies on the synthetic fluid inclusion and their application to laser Raman spectrum analysis field[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 19(2): 319-326 (in Chinese with English abstract).
- Niu Z D, Cheng F Q, Li B C and Chen X. 2002. Phase diagram of water-salt system and its application[M]. Tianjin: Tianjin University Publishing House. 236-250(in Chinese).
- Roberts S M and Spencer R J. 1995. Paleotemperatures preserved in fluid inclusions in halite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(19): 3929-3942.
- Roedder E. 1984. The fluids in salt[J]. *American Mineralogist*, 69: 413-439.
- Roedder E and Belkin H E. 1979. Application of studies of fluid inclusions in Permian Salado salt, New Mexico, a problems of siting the Waste Isolation Pilot Plant[M]//Scientific basis for nuclear waste management. Springer, Boston, MA, 313-321.
- Stern S M and Bodnar R J. 1984. Synthetic fluid inclusions in natural quartz, Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2659-2668.
- Shelton K L and Orville P M. 1980. Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz[J]. *American Mineralogist*, 65: 1233-1236.
- Wang M Q, Zhao Y J, Liu C L and Ding T. 2015. Paleotemperature and significance of the evaporated seawater in salt-forming process of the forth member of Jialingjiang Formation in the eastern Sichuan Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(9): 2745-2750(in Chinese with English abstract).
- Wang C L, Liu C L, Xu H M, Wang L C and Zhang L B. 2013. Homogenization temperature study of salt inclusions from the upper section of Shashi Formation in Jiangling depression[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 32(3): 383-392(in Chinese with English abstract).
- Zambito J J and Benison K C. 2013. Extremely high temperatures and paleoclimate trends recorded in Permian ephemeral lake halite[J]. *Geology*, 41(5): 587-590.
- Zhang X Y, Meng F W, Li W X, Tang Q L and Ni P. 2016. Reconstruction of Late Cretaceous coastal paleotemperature from halite deposits of the Late Cretaceous Nongbok Formation (Khorat Plateau, Laos)[J]. *Palaeoworld*, 25: 425-430.
- Zhang Y G and Frantz J D. 1987. Determination of the homogenization temperatures and density of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions[J]. *Chemical Geology*, 64: 335-350.
- Zhao Y J, Liu C L, Zhang H and Wang L C. 2013. Analytical method and Paleoenvironmental interpretation of fluid inclusion homogenization temperature of ancient halite[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 34(5): 603-609(in Chinese with English abstract).
- Zhao Y J, Zhang H, Liu C L, Liu B K, Ma L C and Wang C. 2014. Late Eocene to Early Oligocene quantitative paleotemperature record: Evidence from continental halite fluid inclusions[J]. *Scientific Reports*, 4: 5776.
- Zhao Y J, Liu C L, Zhang H, Ding T and Wang M Q. 2015. The controls of paleotemperature on potassium salt precipitation in ancient salt lakes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(9): 2751-2756(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈旭. 2014. 川东地区长平三井含盐系特征及石盐流体包裹体的研究(硕士论文)[D]. 导师: 齐文. 北京: 中国地质科学院: 1-95.
- 董娟, 高翔, 方勤方, 彭强, 马宏伟, 刘广耀. 2015. 云南勐野井钾盐矿床石盐包裹体特征及古环境意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 34(2): 227-236.
- 葛晨东, 王天刚, 刘兴起, 孟凡巍, 刘吉强. 2007. 青海茶卡盐湖石盐中流体包裹体记录的古气候信息[J]. *岩石学报*, 23(9): 2063-2068.
- 刘兴起, 倪培. 2005. 表生环境条件形成的石盐流体包裹体研究进展[J]. *地球科学进展*, 20(8): 856-862.
- 孟凡巍, 倪培, 葛晨东, 王天刚, 王国光, 刘吉强, 赵超. 2011. 实验室合成石盐包裹体的均一温度以及古气候意义[J]. *岩石学报*, 27(5): 1543-1547.
- 倪培, 饶冰, 丁俊英, 张林松. 2003. 人工合成包裹体的实验研究及其在激光拉曼探针测定方面的应用[J]. *岩石学报*, 19(2): 319-326.
- 牛自得, 程芳琴, 李宝存, 陈侠. 2002. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津: 天津大学出版社. 236-250.
- 汪明泉, 赵艳军, 刘成林, 丁婷. 2015. 四川盆地东部三叠系嘉陵江组成盐期浓缩海水古温度及其意义[J]. *岩石学报*, 31(9): 2745-2750.
- 王春连, 刘成林, 徐海明, 王立成, 张林兵. 2013. 江陵凹陷沙市组上段石盐包裹体测温学研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 32(3): 383-392.
- 赵艳军, 刘成林, 张华, 王立成. 2013. 古代石盐岩流体包裹体均一温度分析方法及古环境解释[J]. *地球学报*, 34(5): 603-609.
- 赵艳军, 刘成林, 张华, 丁婷, 汪明泉. 2015. 古盐湖卤水温度对钾盐沉积的控制作用探讨[J]. *岩石学报*, 31(9): 2751-2756.