编号：0258-7106（2011）04-0754-05

流体包裹体成分物理化学参数的 NET 2.0 C# 语言计算程序*

王真光，王莉娟**
（北京矿产地质研究院，北京 100012）

摘 要 根据地球化学热力学原理，利用流体包裹体成分测试数据和有关热力学原理，在原有基础上采用 NET 2.0 C# 语言进行修编，编制成目前切实可行的计算机处理程序——矿物包裹体成分、物理化学参数的计算程序。其目的是方便广大地质工作者将这些参数用于地质找矿和科学研究中。

关键词 地球化学；流体包裹体成分；物理化学参数；NET 2.0 C# 语言计算程序
中图分类号：P628+.5 **文献标志码**：A

Computer program of NET 2.0 C# for calculating physicochemical parameters from compositions of fluid inclusions

WANG ZhenGuang and WANG LiJuan
(Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012, China)

Abstract

Based on geochemical and thermodynamic principles and using the compositions of fluid inclusions, this paper presents a practicable microcomputer processing program which is compiled with NET 2.0 C# on the basis of previous pattern for calculating physicochemical parameters of mineral compositions in fluid inclusions. These parameters will be useful for geological prospecting and research work.

Key words: geochemistry, components of fluid inclusions, physicochemical parameters, computer program of NET 2.0 C# language

流体包裹体研究在国内外地质研究中占有越来越重要的地位。许多地质工作者对矿物包裹体气液成分进行了大量的分析测试，但是很少有人利用这些数据来计算成矿溶液的物理化学参数，用以解决成矿过程中的物理化学环境问题。Bynax（1962）、Roedder(1984)、李秉伦等(1986)、王真光等(1991)及刘斌等(2000)曾进行了该方面的研究。本文在前人研究的基础上，对流体包裹体数据处理进行了进一步改进，根据地球化学热力学原理，利用包裹体气-液成分或气相成分的测试数据和有关热力学原理，采用 NET 2.0 C# 语言，新编制成计算机处理软件——流体包裹体成分、物理化学参数的计算程序。虽然这种程序采用的数据是群体包裹体爆裂后提取的组分的分析数据，有一定的局限性，但仍然可以大致反映成矿流体在不同成矿阶段的物理化学条件及基本变化规律，有一定的使用价值。

本程序输入试样编号、成矿温度（绝对温度，T）、成矿压力（P）、液相成分（g/L）及气相成分含量，

* 本文得到国家重点基础研究发展规划(No. 2007CB411304 和 No. 2001CB409806)及国家自然科学基金(40672061)的资助
第一作者简介 王真光，男，1938 年生，流体地球化学专业。
** 通讯作者 王莉娟，女，研究员，主要从事流体包裹体研究，Email：wlj@mail.iggcas.ac.cn
收稿日期 2011-03-12；改回日期 2011-05-16。张绮玲编辑。

http://www.kcdz.ac.cn/

表 1 矿物包裹体成分及计算参数报告表(式样)

Table 1 Lists of mineral inclusion components and calculation parameters (pattern)

均一温度(绝对温度)		573.00K	成矿压力/10^5Pa	200.00	样号		G-1
w(气相)/10^{-6}							
H_2	O_2	N_2	CH_4	C_2H_6	CO	CO_2	H_2O
0.15	0.00	0.10	0.14	0.00	4.00	7.00	560.00
ρ(液相)/(g/L)							
F	Cl		SO_4	K	Na	Ca	Mg
1.75	30.70		4.14	17.00	13.50	0.50	0.00

盐度(wt%)=5.78

矿化度(MC, g/L)=67.59

pH=8.09

$E_h=-0.81$

R=1.42

$\log f_{H_2}=-0.28$

$\log f_{CH_4}=-1.21$

$\log f_{CO}=-0.01$

H:C:O:S:Cl=0.60:1.00:1.48:0.14:2.78

$\log f_{CO_2}=-0.03$

$\log f_{O_2}=-31.82$

$\rho(Na)/\rho(K)=1.35$

$\rho(Na)/\rho(Ca+Mg)=46.80$

$\rho(F)/\rho(Cl)=0.01$

$\rho(CO_2)/\rho(H_2O)=0.01$

进入程序,便可得到包括下列各项物理化学参数的分析报告表:盐度(wt%)、矿化度(MC)、还原参数(R)、pH、E_h、fo_2、f_{CO_2}、Na/K、Na/(Ca+Mg)、CO_2/H_2O、F/Cl 等项参数(如表 1)。

1 计算原理

利用矿物包裹体成分数据计算成矿流体的物理化学参数,是基于以下 3 点假设建立的:

(1) 在成岩成矿过程中,流体处于封闭体系,且气、液、固 3 态建立了动态平衡;

(2) 包裹体中主要成分为氢、氧、碳及其化合物和含盐的水溶液。即 H_2、CH_4、CO、CO_2、H_2O 及含 NaCl、KCl 的水溶液。在高温高压下,这些物质相互反应,建立了化学平衡;

$$2H_2+O_2=2H_2O \quad (1)$$

$$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O \quad (2)$$

$$CO+H_2O=CO_2+2H^++2e^- \quad (3)$$

$$CH_4+2H_2O=CO_2+8H^++8e^- \quad (4)$$

$$CO_2+H_2O=H_2CO_3 \quad (5)$$

$$H_2CO_3=H^++HCO_3^- \quad (6)$$

$$CaCO_3=Ca^{2+}+CO_3^{2-} \quad (7)$$

$$CaCO_3+H_2CO_3=Ca^{2+}+2HCO_3^- \quad (8)$$

(3) 成矿溶液中,阴离子摩尔之和与阳离子摩尔之和,应相互平衡(此处 H^+、OH^- 和 CO_3^{2-} 等离子浓度极低,可忽略不计);

$$M_{F^-}+M_{Cl^-}+2M_{SO_4^{2-}}+M_{HCO_3^-}=M_{Na^+}+M_{K^+}+2M_{Ca^{2+}}+2M_{Mg^{2+}} \quad (9)$$

令 $\Sigma M_A=M_{HCO_3^-}$,则

$$\Sigma M_A=M_{Na^+}+M_{K^+}+2M_{Ca^{2+}}+2M_{Mg^{2+}}-(M_{F^-}+M_{Cl^-}+2M_{SO_4^{2-}}) \quad (10)$$

2 计算公式

2.1 含盐度的计算

包裹体的盐度通常用冷冻法测定。化学法测盐度需根据包裹体中 Cl^-、Na^+ 的含量进行计算。盐度采用质量分数(wt%)表示,即 100 g 溶液中含有 NaCl 的质量(g)。根据包裹体分析所测 Cl^-、Na^+(g/L)的量和水的质量(G_{H_2O}),可换算为相应的浓度 Ni,即

$$Ni=Xi/Mi \quad (11)$$

Ni—某元素的浓度(mol/L);

Xi—包裹体中某元素的质量浓度(g/L);

Mi—某元素的摩尔质量(相对原子质量);

如果 $N_{Cl^-}\geqslant N_{Na^+}$,则

$$wt\%=\frac{N_{Na^+}\times M_{NaCl}}{N_{Na^+}\times M_{NaCl}+G_{H_2O}}\times 100 \quad (12)$$

如果 $N_{Cl^-}<N_{Na^+}$,则

$$wt\%=\frac{N_{Cl^-}\times M_{NaCl}}{N_{Cl^-}\times M_{NaCl}+G_{H_2O}}\times 100 \quad (13)$$

http://www.kcdz.ac.cn/

2.2 矿化度(MC)的计算

矿化度规定为 1 升水中所溶解溶质的总质量，单位以 g/L 表示。

$$MC = X_{F^-} + X_{Cl^-} + X_{SO_4^{2-}} + X_{HCO_3^-} + X_{Na^+} + X_{K^+} + X_{Ca^{2+}} + X_{Mg^{2+}} \quad (14)$$

2.3 还原参数(R)的计算

还原参数 R，常以气相中还原性气体摩尔之和与氧化性气体摩尔之和的比值来表示，即

$$R = \frac{N_{H_2} + N_{CO} + N_{CH_4}}{N_{CO_2}} \quad (15)$$

2.4 pH 值的计算

成矿溶液的 pH 值很难直接测定，多数采用计算的方法。由于多数包裹体属 CO_2-H_2O-NaCl 体系，因此溶液的 pH 值主要受 CO_2 分压(P_{CO_2})和 NaCl 浓度所控制。通常当盐度低于 20%时，认为溶液中离子强度较低，活度较高，溶液的 pH 值主要由碳酸(H_2CO_3)的一级解离常数 K_1 和 $\sum M_A / P_{CO_2}$ 来确定，即

$$pH = PK_1 + \lg(\sum M_A / P_{CO_2}) \quad (16)$$

$$\because \quad P_{CO_2} = P \cdot X_{CO_2}$$

$$\therefore \quad pH = PK_1 + \lg(\sum M_A / P \times X_{CO_2}) \quad (17)$$

如果质量分数>20%，溶液中的离子强度增大，活度降低，溶液受到非理想性和络合物生成的双重影响，此时 pH 值应按下式近似计算：

$$pH = PK_2 + \lg \frac{\sum M_A}{P_{CO_2}} - \lg\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{\sum M_A}{P_{CO_2}}}\right) \quad (18)$$

将此式与(16)式相比可以看出，尽管在高盐度(如热卤水)的水溶液中，pH 值也将随 $\sum M_A$ 的增大而升高，但其上升速率已变得缓慢，表明此时成矿溶液具有一定的缓冲 pH 值的能力。

再比较(16)、(18)和(19)式可看出，成矿溶液的 pH 值主要取决于 $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ 的比值，当 pH >7.3 时，溶液中 $[HCO_3^-] > [H_2CO_3]$，金属以重碳酸盐络合物的形式搬运，当 $[H_2CO_3] > [HCO_3^-]$ 时，由于 H_2CO_3 的分解逸出大量 CO_2(沸腾包裹体出现)，重碳酸盐络合物遭到破坏，金属便沉淀下来形成矿体。

当因客观条件，无法测定包裹体液相成分，而只测得气相成分时，pH 值可由下式计算：

$$pH = PK_3 + \lg([HCO_3^-]/[H_2CO_3]) \quad (19)$$

此时，$[HCO_3^-]$ 可通过化学反应(5)～(9)算出：

$$[HCO_3^-] = \sqrt[3]{K_0 \cdot K_1 \cdot K_3 \cdot P \cdot X_{CO_2} / K_2} \quad (20)$$

代入(20)式，

$$pH = PK_1 + \lg \cdot [\sqrt[3]{K_0 \cdot K_1 \cdot K_3 \cdot P \cdot X_{CO_2} / K_2} / (K_0 P X_{CO_2})] \quad (21)$$

整理后，

$$pH = \frac{2}{3}(PK_0 + PK_1) + \frac{1}{3}(PK_2 - PK_3) - \frac{1}{3}(PK_2 - PK_3) - \frac{2}{3}\lg(P \cdot X_{CO_2}) \quad (22)$$

式中 PK_0、PK_1、PK_2、PK_3 为化学反应(5)、(6)、(7)、(8)式的平衡常数。

2.5 E_h 值的计算

E_h 代表成矿溶液的氧化-还原电位。它和还原参数 R 同样是表示成矿溶液的氧化-还原性质的。E_h 的高低与成矿溶液的 pH 值有关，也与封闭体系中各项化学反应有关。根据反应式(4)：

$$E_{h1} = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{CO_2} \cdot \alpha_H^{8} f}{f_{CH_4} \cdot f_{H_2O}^2}$$

，将常数值代入并简化得：

$$E_{h1} = E_1^0 + 2.48 \times 10^{-5} T \cdot \lg \frac{\gamma_{CO_2}}{\gamma_{CH_4} \cdot \gamma_{H_2O}^2} - 1.98 \times 10^{-4} \cdot T \cdot pH + 2.48 \times 10^{-5} \times T \cdot (\lg X_{CO_2} - \lg X_{CH_4} - 21gP \cdot X_{H_2O})$$

同理根据式(3)得到：

$$E_{h2} = E_2^0 + 9.90 \times 10^{-5} T \cdot \lg \frac{\gamma_{CO_2}}{\gamma_{CO} \cdot \gamma_{H_2O}} - 1.98 \times 10^{-4} \cdot T \cdot pH + 9.90 \times 10^{-5} \times T(\lg X_{CO_2} - \lg X_{CO} - \lg P \cdot X_{H_2O})$$

体系的 $E_h = \frac{1}{2}(E_{h_1} + E_{h_2})$ (23)

如果体系中无 CO 生成，则反应式(3)不能进行，E_h 便等于 E_{h1}，溶液的电位便完全由反应式(4)所决定。

E_1^0、E_2^0 为反应(4)和(3)的标准电位。

2.6 逸度的计算

逸度系指某一组分在混合气体中的有效分压。通常用 f_i 表示。

$$f_i = P \cdot Z_i \cdot \gamma_i \quad (24)$$

式中 P—成矿压力(大气压或 10^5Pa)；

Z_i—某一组分所占混合气体的摩尔分数；

γ_i—某组分的逸度系数。

http://www.kcdz.ac.cn

$$f_{CO_2} = P \cdot Z_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_2} \quad (25)$$

$$f_{CH_4} = P \cdot Z_{CH_4} \cdot \gamma_{CH_4} \quad (26)$$

$$f_{CO} = P \cdot Z_{CO} \cdot \gamma_{CO} \quad (27)$$

但是氧逸度 f_{O_2} 的计算却不宜采用上述公式，这是因为氧很活泼，在高温高压下多与物质发生化学反应，生成水和相应的氧化物，故包裹体成分很难测出游离氧，所以 f_{O_2} 得采用如下公式计算：

$$\lg f_{O_2} = \frac{1}{2}\left(\lg \frac{f_{CO_2}}{f_{CH_4}} + 2\lg f_{H_2O} + 2\lg P + \frac{\Delta Gt}{0.0045T}\right) \quad (28)$$

ΔGt 为化学反应自由能，不同温度下的值可从热力学手册中查得。

2.7　元素浓度比值的计算

不同的元素比值能反映成矿热液的不同类型。根据 Roedder 及许多地质工作者多年的研究，提出了一个确定成矿热液类型的经验指标。即：当 $\rho(Na)/\rho(K) < 2$、$\rho(Na)/\rho(Ca+Mg) > 4$ 时，为典型的岩浆热液型；当 $\rho(Na)/\rho(K) > 10$、$\rho(Na)/\rho(Ca+Mg) < 1.5$ 时，为典型的热卤水型；介于二者之间，$2 < \rho(Na)/\rho(K) < 10$、$1.5 < \rho(Na)/\rho(Ca+Mg) < 4$ 时，可能为沉积型和层控热液型。

F/C 比值作为矿床类型的标志也常采用。当 $\rho(F)/\rho(Cl) > 1$ 或接近于 1 时，是某些锡矿、伟晶岩和矽卡岩矿床的标志。当 F/Cl 比值很小时，即成矿热液中 Cl 为主要阴离子，F 及其他阴离子含量极低，其作用可忽略不计，反映了原生沉积或地下热卤水成因，如密西西比河谷型矿床和中国南方的许多铅锌矿床属于此类型。

矿物包裹体中经常采用的元素比值计算如下：

$$\rho(Na)/\rho(K) = N_{Na}/N_K \quad (29)$$

$$\rho(Na)/\rho(Ca+Mg) = N_{Na}/(N_{Ca} + N_{Mg}) \quad (30)$$

$$w(CO_2)/w(H_2O) = N_{CO_2}/N_{H_2O} \quad (31)$$

$$\rho(F)/\rho(Cl) = N_F/N_{Cl} \quad (32)$$

根据这些计算出 H∶C∶O∶S∶Cl 比值。

设上述元素的克原子数目为 D，以碳原子数为标准，则各元素的原子数目为：

$$D_H = N_{H_2} \times 2 + N_{CH_4} \times 4 + N_{C_2H_6} \times 6 \quad (33)$$

$$D_C = N_{CH_4} + N_{C_2H_6} \times 2 + N_{CO} + N_{CO_2} \quad (34)$$

$$D_O = N_{O_2} \times 2 + N_{CO} + N_{CO_2} \times 2 + N_{SO_4^{2-}} \times 4 \quad (35)$$

$$D_S = N_{SO_4^{2-}} \quad (36)$$

$$D_{Cl} = N_{Cl} \quad (37)$$

令　$D_H/D_C = l$；$D_C/D_O = J$；$D_O/D_C = K$；

$$D_S/D_C = Z；D_{Cl}/D_C = Q \quad (38)$$

则：$H:C:O:S:CI = I:J:K:Z:Q$　(39)

经与刘斌等热力学专家探讨，认为上述计算公式与前人的热力学计算公式基本吻合。

http://www.kcdz.ac.cn/

3　计算结果及应用

表 2 是一组矿山研究样品的实际计算结果。这组样品采自内蒙古乌奴格吐山大型斑岩铜矿床。该矿区发育一套典型的 Si^{4+}、K^+、OH^- 交代面状环形蚀变矿化带。由内向外主要蚀变带为石英-钾长石化带(Q-Kf)、石英-绢云母化带(Q-Ser)、伊利石-水白云母化带(I-H)。样号 W(兰)为地表无矿化的石英样品。

从表 2 数据可看出，由内向外，流体组成及物化参数的变化规律是：盐度(wt%)、矿化度(MC)、Na/K、气体总量、CO_2 含量、f_{O_2} 有规律地依次降低，pH 值逐渐升高。说明成矿过程是在高温、高盐度、高密度的酸性介质中形成的。随着流体的逐渐向外运移、受环境地下水和成矿作用的影响，使流体进一步被稀释，温度、盐度降低，溶液逐渐向碱性过渡，同时，流体的 f_{O_2} 也减小，岩体和围岩发生蚀变。这些变化与野外地质观察基本吻合。

表 2　乌奴克吐山斑岩铜矿床物理化学参数变化

Table 2　Variations of physical-chemical parameters for the Wunuketushan porphyry copper deposit

样号	矿物	矿体	蚀变带	T/K	$P/10^5$Pa	pH	f_{O_2}	矿化度(MC)	盐度(wt%)	R	$CO_2/10^{-6}$	$\rho(Na)/\rho(K)$
WB 32-1	石英	钼矿	Q-Kf	623	300	5.05	10-23	54	9.5	0.72	13	6
WB 43/1	石英	铜矿	Q-Ser	573	200	4.76	10-31	67	9.0	1.42	7	1.3
WYZZ-Z4	石英	非矿化	I-H	423	100	6.15	10-44	43	5.1	1.24	4	0.8
W(兰)	石英	无矿化	无	393	100	6.75	10-51	16.7	1.9	3.0	2	-

注：T—绝对温度；P—压力；R—氧化还原参数；f_{O_2}—氧逸度；MC—1 升水中所溶解溶质的总克数。

上述计算原理、计算公式及计算结果可以证实本程序是切实可行的。为了适应地质工作者科研与生产的需要,目前采用 NET 2.0 C# 语言编制的计算程序在中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源研究重点实验室流体包裹体实验室可以无偿使用。有问题者请与通讯者 email 联系。

志 谢 本文在编程过程中得到姜云鹏先生的大力协助,在此致谢。匿名审稿专家提出了宝贵的修改意见,谨致谢忱。

References

Bynax. A. Γ. 1962. The thermodynamics means in mineralogy [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 1-182(in Chinese).

Li B L and Shi G. 1986. Diagrams of physico-chemical parameters for gas compositions of inclusions in minerals[J]. Geochemistry, (2): 126-137(in Chinese with English abstract).

Liu B, Zhu S I and Shen K. 2000. Softwares and examples for calculating the thermodynamic parameters of fluid inclutions [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 1-249(in Chinese).

Roedder E. 1984. Fluid inclusion: Mineralogical Society of America[J]. Reviews in Mineralogy, 12: 1-644.

Wang Z G and Zhang Z X. 1991. A computer program for calculating physicochemical parameters of mineral composition of inclusions[J]. Geology and Prospecting, 27(7): 22-25(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

Bynax A Γ. 1962. 矿物学中的热力学方法[M]. 北京:地质出版社. 1-182.

李秉伦,石 岗. 1986. 矿物中包裹体气体成分的物理化学参数图解[J]. 地球化学,(2):126-137.

刘 斌,朱思林,沈 昆. 2000. 流体包裹体热力学参数计算软件及算例[M]. 北京:地质出版社. 1-249.

王真光,张姿旭. 1991. 矿物包裹体成分物理化学参数的计算程序[J]. 地质与勘探,27(7):22-25.

http://www.kcdz.ac.cn