

NaCl-H₂O-CO₂ 体系人工合成 流体包裹体实验研究

管申进^{1,2}, 张 辉¹, 丁俊英³, 唐 勇¹, 王天刚³

1. 中国科学院 地球化学研究所 地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 贵阳 550002;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室 地质流体研究所 地球科学与工程学院, 南京 210093

摘要: NaCl-H₂O-CO₂ 体系流体是热液成矿系统中最常见的流体之一, 针对该体系相关特征的研究对理解热液矿床的成矿机制和过程、成矿流体特征等具有重要的理论和实际意义。本文利用愈合人工水晶裂隙的技术, 开展 100 MPa、800℃ 条件下 NaCl-H₂O-CO₂ 体系流体的人工合成包裹体实验, 并对其物理化学性质进行了初步探讨。通过对合成的包裹体进行岩相学观察、显微测温以及喇曼光谱分析, 结果表明, 在实验温压条件下合成的包裹体捕获了既定组成的流体; 人工合成 NaCl-H₂O-CO₂ 体系流体包裹体与天然流体包裹体具有相似的特征, 可以作为天然包裹体的参照物应用于流体包裹体及地质流体的研究, 特别是在评价 CO₂ 在热液矿床成矿过程中的作用方面, NaCl-H₂O-CO₂ 体系人工合成包裹体具有广阔的应用前景。

关键词: 人工合成包裹体; NaCl-H₂O-CO₂ 体系; 实验研究

中图分类号: P592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2012)01-0071-07

An Experimental Study on Synthetic Fluid Inclusions of NaCl-H₂O-CO₂ System

GUAN Shen-Jin^{1,2}, ZHANG Hui¹, DING Jun-ying³, TANG Yong¹, WANG Tian-gang³

1. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, Institute of Geo-Fluid, School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China

Abstract: NaCl-H₂O-CO₂, a ternary fluid system, is one of the most common hydrothermal mineralization systems. Therefore, specific research on this system has theoretical and practical significances in understanding hydrothermal mineralization mechanism, processes and the characteristics of ore-forming fluids. By healing the artificial cracks in a crystal, this paper successfully synthesized the NaCl-H₂O-CO₂ system fluid inclusions at 100 MPa, 800℃, and discussed their physical and chemical properties. Petrographic, microthermometric and Raman spectroscopic measurements were conducted on these synthetic fluid inclusions. The results showed that the synthetic fluid inclusions trapped the primary solution under the experimental condition. The physical and chemical characteristics of the synthetic fluid inclusions were consistent with the natural NaCl-H₂O-CO₂ system, and they can be used as a standard reference for the Geofluid and experimental geochemistry studies. They have a broad application prospects, especially in evaluating the role of CO₂ in the formation of hydrothermal deposits.

Key words: synthetic fluid inclusion; NaCl-H₂O-CO₂ system; experimental study

收稿日期: 2011-05-19 收到, 06-07 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB403500-08, 2007CB411300-03); 国家自然科学基金资助项目(41073051, 40673052)

第一作者简介: 管申进(1982—), 男, 博士研究生, 从事矿床学和流体包裹体地球化学研究. E-mail: guanshenjin@gmail.com.

通讯作者简介: 张 辉(1965—), 男, 研究员, 博士生导师, 从事矿床学和地球化学研究. E-mail: zhanghui@vip.gyig.ac.cn.

NaCl-H₂O-CO₂ 是热液成矿系统中最常见的三元体系之一^[1~4], 针对该体系流体的研究具有重要的岩石学和地球化学意义, 如: 由于电解质和非极性挥发份的同时加入, 降低了体系内 H₂O 的活度, 因此对矿物相平衡产生影响^[5]。对于 NaCl-H₂O 体系, Bodnar^[6,7] 利用人工合成包裹体的方法, 实验确定了不同温压条件下的 PVTX 性质、相关性以及蒸气-卤水相不混溶区。对于 NaCl-H₂O-CO₂ 三元体系, 尽管目前也已经进行了大量的热力学计算和高温高压下的相平衡实验研究^[2, 8~16], 但由于实验存在较多困难以及三元体系自身的复杂性, 相关研究和实验数据相对缺乏。

人工合成包裹体与天然包裹体有相同的形成机理, 并且已知其形成条件和流体成份可以作为研究天然流体包裹体的参照物, 已成为地质流体研究的重要手段之一^[17~21]。倪培等^[20, 23]、丁俊英等^[22, 24] 利用人工合成包裹体成功开展了纯 H₂O 体系、NaCl-H₂O 体系、KCl-H₂O 体系、CaCl₂-H₂O 体系和 NaCl-CaCl₂-H₂O 体系流体的研究。针对烃类包裹体的人工合成实验已有成功实例^[25~27]。对于 NaCl-H₂O-CO₂ 体系, 利用人工合成包裹体的方法探讨该体系的相关性质, 国外已经开展^[2, 10, 13, 14], 但国内目前尚未见相关报道。

本文利用人工合成包裹体, 开展 100 MPa、800℃ 条件下 NaCl-H₂O-CO₂ 体系流体相关实验研究, 并对其相关物理化学性质进行初步探讨。

1 实验方法及实验过程

1.1 实验装置

本次研究借鉴 Sterner and Bodnar^[17] 合成包裹体的方法, 通过愈合人工石英(水晶)单晶裂隙合成流体包裹体。所有高温高压合成实验均在中国科学院地球化学研究所“RQV-快速内冷淬火”高温高压实验装置上完成(图1)。该实验装置是一种外加压、外加热、内冷淬火高温高压实验装置, 最高工作压力 200 MPa, 最高温度 900℃。温度的测量采用的是铠装 RPS-35 铂铑热电偶, 经与标准热电偶比较, 其误差小于 ±2℃。采用管状弹簧压力表, 可对压力进行精确测定, 压力表使用前经标定, 实验过程中定期校正, 误差小于 ±5 MPa。

1.2 实验前的准备

将人工合成水晶加工成长 1.5~2 cm, 直径 2.5 mm 左右的小圆柱, 用稀盐酸和去离子水清洗干净,

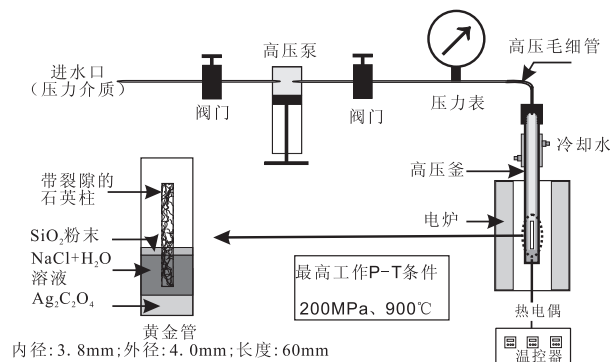


图1 “RQV-快速内冷淬火”高温高压实验装置反应系统示意图

Fig. 1 Sketch of the reactive system of the high-temperature and high-pressure experimental apparatus

在 350℃~375℃ 条件下加热 45 min, 取出后迅速在去离子水中淬火冷却使之产生大量微裂隙。将淬火后的石英柱放在 110℃ 的烘箱中干燥 24 h 除去裂隙中的水份。

所有实验采用 4 mm (外径) × 3.8 mm (内径) × 60 mm (长) 的黄金管。在稀盐酸中煮沸浸泡 30 min 后, 用去离子水反复冲洗, 置于烘箱中烘干备用。配制盐度为 6% 的 NaCl-H₂O 溶液。利用草酸银 (Ag₂C₂O₄) 分解产生 CO₂ 的方法, 在黄金管焊封前加入不同量的草酸银粉末, 使之产生含 5% 和 10% CO₂ 的 NaCl-H₂O-CO₂ (mol) 水溶液体系。草酸银的实际分解率可通过将一定量的草酸银封闭于金管内, 分解反应完全后刺破金管, 测量反应前后的质量差而计算获得^[28]。

1.3 实验条件及过程控制

所有实验控制在 100 MPa、800℃ 条件下进行(表1)。对氧逸度不施加其它控制, 由于所用的镍基高压釜体(相当于 Rene-41)和填充棒, 并以水作为压力介质, 因此在上述温度和压力条件下, 实验中的氧逸度接近 NNO^[29]。每次分别量取不同浓度的 NaCl-H₂O 溶液 200 μL、一定量的草酸银及一根带有微裂隙的石英柱一起装入黄金管(图1)。用炔氧焰将金管快速焊封, 焊封过程中将装有样品的金管端浸没于液氮中, 避免由于金管受热导致金管内物质发生化学变化。焊缝完成后称重, 在 110℃ 的烘箱中持续烘干 24 h, 再次称重。如果两次称重在天平允许偏差范围内 (±0.5 mg), 可确认焊封合格。然后, 把焊封合格的黄金管置于“RQV-快速内冷淬火”装置的高压釜内。

为防止草酸银分解产生的瞬间压力将金管炸裂, 先将反应釜体内的压力加到 50 MPa, 然后控制

表 1 NaCl-H₂O-CO₂ 体系合成包裹体的实验
Table 1 Experiments for synthetic fluid inclusions
of the NaCl-H₂O-CO₂ system

实验 编号	溶液		实验温度 /°C	实验压力 /MPa	恒温时间 /d
	CO ₂ (%, mol)	NaCl (%, wt)			
1#	0	6	800	100	7
2#	5	6	800	100	7
3#	10	6	800	100	7

注:CO₂(%, mol)和 NaCl(%, wt)均为相对于 H₂O 的含量百分比

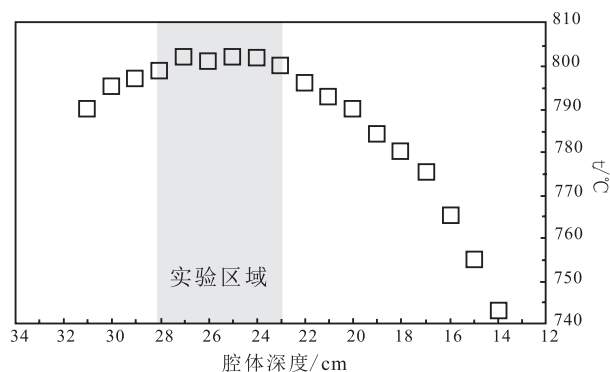


图 2 炉膛温度梯度示意图

Fig. 2 Schematic map of the temperature gradient of the experimental apparatus

1°C/min 升温速率升温。当温度达到 200~250°C 时,恒温保持两小时以便草酸银充分分解。继续升温至 800°C,然后调节压力至 100 MPa,并对压力变化进行微调,恒温恒压 7 天(表 1)。实验结束后自然冷却至室温。

人工合成流体包裹体最关键的是,在愈合裂隙的过程中能否捕获均一态的流体,即水晶柱愈合时间应该在整个体系化学组分达到平衡之后。Simon 等^[30]证实气相和液相达到平衡的速度远大于石英的愈合速度,流体包裹体所捕获的流体能代表均一的初始流体。此外,高压釜腔体内的温度梯度也是影响石英柱愈合速率的重要因素。实验中金管的温度梯度控制为 0.8°C/cm、石英柱为 0.4°C/cm(图 2),如此小的温度梯度造成的影响可忽略不计。

1.4 分析测试

实验结束后取出石英柱,制成包裹体片,在镜下观察并进行分析测试。包裹体显微测温在中国科学院矿床地球化学国家重点实验室 Limkam THMSG 600 型冷热台上完成,测试范围为 -196~600°C,冷冻和加热数据精度分别为 ±0.1°C 和 ±0.2°C。单个包裹体激光喇曼探针成分分析在南京大学内生金属

矿床成矿机制研究国家重点实验室 Renishaw RM2000 型显微共焦激光喇曼光谱仪上完成,光源为风冷氩离子激光器,波长 514 nm,激光功率 20 mW,空间分辨率为 1~2 μm,积分时间 30 s,局部测试积分时间适当延长,1000~4000 cm⁻¹ 波段一次取谱。

2 实验结果及讨论

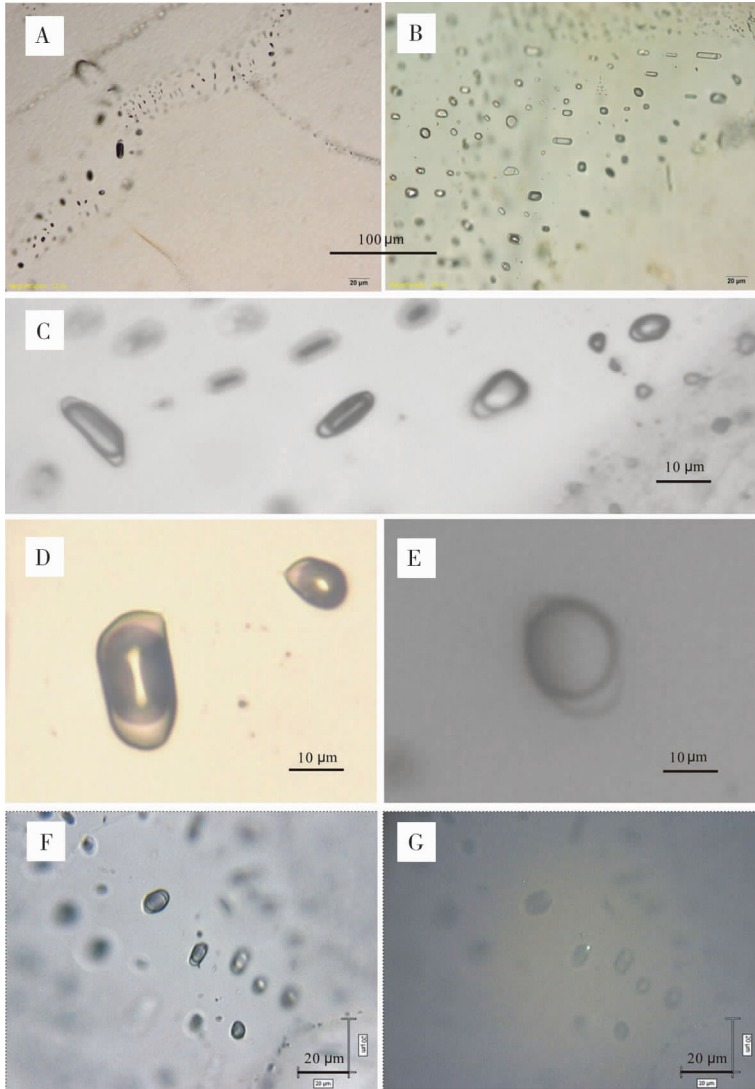
2.1 NaCl-H₂O-CO₂ 体系人工合成包裹体特征

岩相学观察结果显示,各合成样品中均发育较多流体包裹体(图 3)。包裹体集中分布于石英晶体的树枝状裂隙之中及裂隙周围,主要为气液两相包裹体(V-L),且气液比较大,气相充填度普遍在 70%~90%,与包裹体合成温度较高相一致^[20];包裹体形态各异,有圆形、椭圆形、长条形或不规则型等形态;大小从几微米到几百微米不等。由于人工合成水晶晶体几乎不存在流体包裹体,表明石英晶体在愈合裂隙过程中,捕获了周围的流体,形成了流体包裹体。在部分气液包裹体液相边缘可观察到一个或多个不透明、颗粒状子矿物,反射光下反光强烈(图 3F、G),可能是草酸银分解后产生的 Ag 或 Ag 的氯化物^[30~32]。

2.2 NaCl-H₂O-CO₂ 体系人工合成包裹体显微测温结果

显微测温的过程中,天然 NaCl-H₂O-CO₂ 体系包裹体通常可以观察到六个相:水溶液、冰、CO₂ 固相、CO₂ 水合物、富 CO₂ 液相和富 CO₂ 气相。室温下,包裹体内的水溶液相和富 CO₂ 相不混溶,表现为独立的富 H₂O-NaCl 水溶液相和富 CO₂ 相。但在冷冻后,由于 CO₂ 水合物或“笼合物”的形成,包裹体内各相有强烈的相互作用,在 CO₂ 水合物中固定了大量的 CO₂ 和水,从而干扰了剩余水溶液相和非水溶液相的低温相变^[21]。本次实验合成的 NaCl-H₂O-CO₂ 体系包裹体在室温下呈现气液两相,冷冻状态下也未见分离的气态和液态 CO₂,回温过程中更未观测到 CO₂ 水合物形成与消融的相变过程。推测包裹体内 CO₂ 浓度较低,此现象在随后的喇曼分析测试中得到证实。因此,本次显微测温采用测定体系冰点来近似获得 NaCl-H₂O-CO₂ 体系气液包裹体的盐度,计算方法参见文献^[21]、^[33]。

另外,NaCl-H₂O-CO₂ 体系流体包裹体在加热过程中会产生较高的内压,大多数气液包裹体加热到 490°C~510°C 时即发生爆裂,此时气泡虽有变大但未充满整个包裹体,包裹体未达均一状态,且包裹体体积越大越容易爆裂。Bodnar 等^[34]曾经计算过,



A-合成包裹体沿裂隙分布(实验编号 3[#]);B,C-气液两相包裹体,气相所占比例较大,气液比均一(实验编号 2[#]、3[#]);D,E-低密度气液相包裹体,气相所占比例约 70%(实验编号 2[#]);F,G-包裹体边缘含不透明子矿物,反射光下反光强烈,估计是 Ag 或 Ag 的氯化物(实验编号 3[#])
A-Synthetic fluid inclusions distributed along dendritic cracks of quartz crystals (experimental number 3[#]); B,C-Liquid-Vapor type fluid inclusions with a large and uniform proportion of gas (experimental number 2[#], 3[#]); D,E-Low density liquid-vapor type fluid inclusions with approximately 70% of gas (experimental number 2[#]); F,G-Fluid inclusions contain one or more opaque particles, hypothesized to be Ag or AgCl based on their color when viewed under reflected light (experimental number 3[#])

图 3 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系人工合成包裹体显微镜下特征
Fig. 3 Photomicrographs of synthetic fluid inclusions in the $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ system

一个直径 $2\ \mu\text{m}$ 的流体包裹体能承受的最大内压为 $300\ \text{MPa}$, $10\ \mu\text{m}$ 的流体包裹体能承受的最大内压为 $160\ \text{MPa}$, 而直径 $20\ \mu\text{m}$ 的流体包裹体能承受的最大内压仅为 $120\ \text{MPa}$ 。国外有学者采用水热金刚

石压腔(HDAC)技术在给包裹体施加一定外压的条件下测定含 CO_2 包裹体的均一温度,外压的增加对包裹体起到了保护作用^[35, 36],而国内这方面的研究工作才刚刚起步。所以,本次测试过程中尽量选择体积相对较小的包裹体来测定其均一温度,最终获得合成包裹体均一温度数据见表 2。

为防止加热过程中包裹体发生爆裂等不可逆事件破坏包裹体,先对包裹体进行低温相变测定,然后进行高温相变的测定。与天然包裹体相似,合成包裹体样品在冷热台中被快速冷却至 -120°C 后,原液相区变暗,隐约可见细粒状的固相,同时气相由于受到挤压,边界变得不圆滑;然后以一定速率回温,气泡逐渐复原,固相逐渐消失,记录最后一块冰熔融的温度(冰点);待温度回至室温后,开始对包裹体加热,由于气液两相包裹体气液比较大,包裹体以 $V(\text{气相})+L(\text{液相})\rightarrow V$ 的模式均一,指示流体密度较小。加热过程中气泡体积逐渐扩张,颜色逐渐变淡,同时液相逐渐消失。接近均一状态时减缓加热速率,以便精确观察记录相变温度,测试结果列于表 2。

由表 2 可见,实验编号为 1[#] 的各包裹体的冰点温度 (t_{ice}) 测试结果及计算的盐度值,与合成前配置的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系母液的盐度基本一致,而实验编号为 2[#] 和 3[#] 的测试结果则略高于初始母液盐度。Krüger and Diamond^[32] 通过对比各种不同的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系包裹体合成方法,发现用草酸银与 NaCl 溶液来合成 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系包裹体时,会导致包括体系盐度增大在内的一系列不可预知的误差。这一结论可以解释本实验中测得的 2[#] 和 3[#] 的盐度比实际值略高的原因。

在对包裹体加热过程中,多数体积相对较大的包裹体($10\sim 20\ \mu\text{m}$)在临近均一状态时发生爆裂,指示包裹体内存在较大的内压,用常规的冷热台很难测得其最终均一温度数据。从测温数据来看,合成包裹体均一温度主要集中在 $500^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$,远低于合成温度(800°C),这一结果也再次证明,均一温度仅仅是捕获温度的最

表 2 NaCl-H₂O-CO₂ 体系合成包裹体显微测温结果

Table 2 Microthermometry of synthetic fluid inclusions in the NaCl-H₂O-CO₂ system

实验编号	测定包裹体	气相充填度 (%)	t _{ice} / °C	盐度 (% wt, NaCl)	t _h / °C	均一方式
1#	1	90	-3.6	5.9	499	V+L→V
	2	90	-3.5	5.8	530	
	3	85	-3.8	6.2	517	
	4	80	-3.7	6.0	505	
2#	1	78	-3.5	5.7	550	V+L→V
	2	85	-4.0	6.5	543	
	3	80	-3.9	6.3	578	
	4	75	-4.1	6.6	549	
	5	90	-4.3	6.9	521	
	6	88	-3.6	5.9	489	
	7	70	-4.4	7.0	507	
3#	1	90	-3.8	6.2	556	V+L→V
	2	87	-4.1	6.6	531	
	3	85	-4.2	6.7	544	
	4	76	-4.5	7.2	509	
	5	80	-4.6	7.3	568	

低估计值^[1,37,38]。为获得包裹体形成时的压力,必须进行压力校正。

2.3 NaCl-H₂O-CO₂ 体系人工合成包裹体喇曼光谱特征

利用激光喇曼光谱技术对合成包裹体进行定性的成分分析,结果表明,V-L型包裹体气相中显示 1286.5 cm⁻¹、1389.2 cm⁻¹、3431.5 cm⁻¹等喇曼特征峰,指示了气相 CO₂ 和液相 H₂O 的存在,表明包裹体成分主要为水溶液,并含少量 CO₂,未见其它气体成分(图 4)。

通过岩相学观察、显微温度测定及激光喇曼光谱分析结果表明,本次实验成功合成了实验设计的 NaCl-H₂O-CO₂ 体系流体包裹体。同其它体系人工合成包裹体一样,NaCl-H₂O-CO₂ 体系合成包裹体可用于研究包裹体本身的物理性质,如包裹体形成后的形状、密度变化等;可用于研究流体的物理化学性质,包括研究流体相平衡以及流体 PVT 性质,完善 NaCl-H₂O-CO₂ 三元体系相图;作为包裹体分析测试仪器的标样等等^[20~22]。此外,热液矿床的成矿流体起源、演化一直是矿床学研究的重要内容,尤其 CO₂ 在岩浆-热液矿床成矿过程中的作用方面受到了国内外矿床学家们极大的关注^[39~46]。利用 NaCl-H₂O-CO₂ 体系人工合成流体包裹体,研究 Cu、Au、Mo 等成矿金属元素在 NaCl-H₂O-CO₂ 三元体系中的溶解、蒸汽/卤水相分配行为以及它们的气相迁移能力,对理解热液矿床的成矿机制和过程、成矿流体特征等具有重要的理论和实际意义,是今后研究工作的重点内容之一。

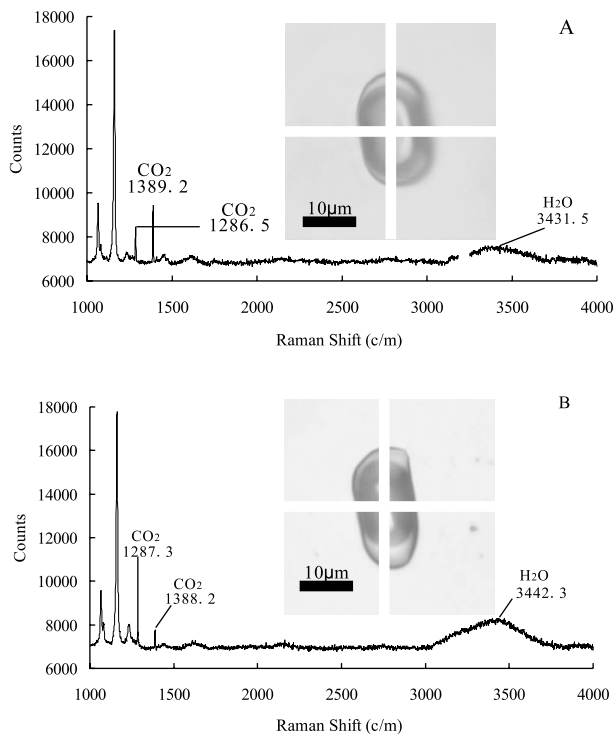


图 4 NaCl-H₂O-CO₂ 体系合成包裹体激光喇曼图谱
Fig. 4 Laser Raman spectra of synthetic fluid inclusions in the NaCl-H₂O-CO₂ system

3 结 论

(1) 本文利用愈合水晶裂隙的方式,开展了 100 MPa、800 °C 条件下 NaCl-H₂O-CO₂ 体系的人工合成流体包裹体实验研究。在 NaCl 浓度为 6% (质量比)、CO₂ 为 0%~10% (摩尔比) 的初始流体中,成功捕获了 NaCl-H₂O-CO₂ 体系流体包裹体;

(2) NaCl-H₂O-CO₂ 体系人工合成包裹体与天然包裹体形成机理相同,而且已知其形成条件和流体成分,是对天然流体包裹体研究的补充和发展。

(3) NaCl-H₂O-CO₂ 体系人工包裹体具有广阔的应用前景,特别是评价 CO₂ 在岩浆-热液矿床成矿过程中的作用方面,本论文工作为该研究积累了关键的实验数据和资料,具有重要的科学意义。

致 谢: 南京大学饶冰副教授帮助指导完成高温高压实验,在此诚挚感谢。

参考文献 (References):

[1] Roedder E. Fluid inclusions[J]. Reviews in mineralogy, Mineralogical Society of American, 1984, 12: 644.
[2] Schmidt C, Bodnar R J. Synthetic fluid inclusions; XVI. PVTX properties in the system H₂O-NaCl-CO₂ at elevated tempera-

- tures, pressures, and salinities[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64(22): 3853–3869.
- [3] Liebscher A. Experimental studies in model fluid systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2007, 65: 15–47.
- [4] Heinrich C A. Fluid-fluid interactions in magmatic-hydrothermal ore formation[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2007, 65: 363–387.
- [5] Bowers T S, Helgeson H C. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ on phase relations in geologic systems: Equation of state for $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ fluids at high pressures and temperatures[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, 47: 1247–1275.
- [6] Bodnar R J. Synthetic fluid inclusions XII. The system $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40 wt% NaCl solution[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58:1053–1063.
- [7] Bodnar R J. Experimental-determination of the *PVTX* properties of aqueous-solutions at elevated-temperatures and pressures using synthetic fluid inclusions $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ as an example [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1995, 67(6): 873–880.
- [8] Darling R S. An extended equation to calculate NaCl contents from final clathrate melting temperatures in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ fluid inclusions: Implications for P-T isochore location [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55: 3869–3871.
- [9] Diamond L W. Stability of CO_2 clathrate hydrate + CO_2 liquid + CO_2 vapour + aqueous KCl-NaCl solutions: Experimental determination and application to salinity estimates of fluid inclusions [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56(1): 273–280.
- [10] Frantz J D, Popp R K, Hoering T C. The compositional limits of fluid immiscibility in the system $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$ as determined with the use of synthetic fluid inclusions in conjunction with mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1992, 98: 237–255.
- [11] Joyce D B, Holloway J R. An experimental determination of the thermodynamic properties of $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ fluids at high pressures and temperatures[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57(4): 733–746.
- [12] Duan Z H, Moller N, Weare J H. Equation of state for the $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ system-prediction of phase-equilibria and volumetric properties[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59(14): 2869–2882.
- [13] Schmidt C, Rosso K M, Bodnar R J. Synthetic fluid inclusions; XIII. Experimental determination of *PVT* properties in the system $\text{H}_2\text{O} + 40 \text{ wt}\% \text{ NaCl} + 5 \text{ mol}\% \text{ CO}_2$ at elevated temperature and pressure[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 3953–3959.
- [14] Shmulovich K I, Graham C M. An experimental study of phase equilibria in the system $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ at 800°C and 9 kbar[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1999, 136(3): 247–257.
- [15] Duan Z H, Sun R. 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]. *Chemical Geology*, 2003, 193: 257–271.
- [16] Driesner T, Geiger S. Numerical simulation of multiphase fluid flow in hydrothermal systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2007, 65: 187–212.
- [17] Sterner S M, Bodnar R J. Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, 48(12): 2659–2668.
- [18] Bodnar R J, Burnham C W, Sterner S M. Synthetic fluid inclusions in nature quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ to 1000°C and 1500 bars[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, 49: 1861–1873.
- [19] Zhang Y G, Frantz J D. Determination of the homogenization temperature and densities of supercritical fluids in the system $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ using synthetic fluid inclusions [J]. *Chemical Geology*, 1987, 64: 335–350.
- [20] 倪培, 饶冰, 丁俊英, 张林松. 人工合成包裹体的实验研究及其在激光喇曼探针测定方面的应用[J]. *岩石学报*, 2003, 19(2): 319–326.
Ni Pei, Rao Bing, Ding Junying, Zhang Linsong. Studies on the synthetic fluid inclusions and their application to laser Raman spectrum analysis field [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 19(2): 319–326. (in Chinese with English abstract)
- [21] 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 1–345.
Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, Ou Guangxi, Shen Kun, Zhang Wenhui. Fluid inclusions [M]. Beijing: Science Press, 2004: 1–345. (in Chinese)
- [22] 丁俊英, 倪培, 饶冰. $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系人工合成流体包裹体研究[J]. *岩石学报*, 2005, 21(5): 1425–1428.
Ding Junying, Ni Pei, Rao Bing. Synthetic fluid inclusion of $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(5): 1425–1428. (in Chinese with English abstract)
- [23] 倪培, 丁俊英, 饶冰. 人工合成 H_2O 及 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系流体包裹体低温原位喇曼光谱研究[J]. *科学通报*, 2006, 51(9): 1073–1078.
Ni Pei, Ding Junying, Rao Bing. In situ cryogenic Raman spectroscopic studies on the synthetic fluid inclusions on the system H_2O and $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 19(2): 319–326. (in Chinese with English abstract)
- [24] 丁俊英, 倪培. $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系人工合成流体包裹体及其冷冻后的熔融行为研究[J]. *岩石学报*, 2007, 23(9): 2039–2044.
Ding Junying, Ni Pei. Melting and dissolution behaviors of frozen synthetic fluid inclusion for the system $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(9): 2039–2044. (in Chinese with English abstract)
- [25] 倪培, 王一刚. 人工合成烃类包裹体的实验研究[J]. *岩石学报*, 2007, 23(9): 2033–2038.
Ni Pei, Wang Yigang. Experimental study on synthetic oil (hydrocarbon)-bearing inclusions [J]. *Acta Petrologica Sinica*,

- 2007, 23(9): 2033–2038. (in Chinese with English abstract)
- [26] 倪培, 孟凡巍. 碳酸盐岩中烃类包裹体的人工合成实验研究[J]. 岩石学报, 2008, 24(1): 161–165.
Ni Pei, Meng Fanwei. Experimental study on synthetic oil (hydrocarbon)-bearing inclusions in carbonate[J]. Acta Petrologica Sinica, 2008, 24(1): 161–165. (in Chinese with English abstract)
- [27] 孟凡巍, 倪培, 丁俊英, 刘吉强. 人工合成烃类流体包裹体测温数据对石油地质的指示[J]. 岩石学报, 2008, 24(9): 1975–1980.
Meng Fanwei, Ni Pei, Ding Junying, Liu Jiqiang. Homogenization temperatures from synthetic fluid inclusions: Implications for oil and gas geology[J]. Acta Petrologica Sinica, 2008, 24(9): 1975–1980. (in Chinese with English abstract)
- [28] Sterner S M, Bodnar R J. Synthetic fluid inclusions; X, Experimental determination of P-V-T-X properties in the CO₂-H₂O system to 6 kb and 700°C[J]. American Journal of Sciences, 1991, 291(1): 1–54.
- [29] Chou I M. Calibration of oxygen buffers at elevated P and T using the hydrogen fugacity sensor[J]. American Mineralogist, 1978, 63(7-8): 690–703.
- [30] Simon A C, Frank M R, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A, Glascock M. An evaluation of synthetic fluid inclusions for the purpose of trapping equilibrated, coexisting, immiscible fluid phases at magmatic conditions[J]. American Mineralogist, 2007, 92(1): 124–138.
- [31] Simon A C, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M. The partitioning behavior of silver in a vapor-brine-rhyolite melt assemblage[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2008, 72(6): 1638–1659.
- [32] Krüger Y, Diamond L W. Unexpected behaviour of fluid inclusions synthesized from silver oxalate and an aqueous NaCl solution[J]. Chemical Geology, 2001, 173(1-3): 159–177.
- [33] Hall D L, Sterner S M, Bodnar R J. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions [J]. Economic Geology, 1988, 83: 197–202.
- [34] Bodnar R J, Binns P R, Hall D L. Synthetic fluid inclusions. VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behavior of fluid inclusions in quartz at one atmosphere confining pressure[J]. Journal of Metamorphic Geology, 1989, 7(2): 229–242.
- [35] Schmidt C, Chou I M, Bodnar R J, Bassett W A. Microthermometric analysis of synthetic fluid inclusions in the hydrothermal diamond-anvil cell [J]. American Mineralogist, 1998, 83: 995–1007.
- [36] Darling R S, Bassett W A. Annalists of nature H₂O-CO₂-NaCl fluid inclusions in the hydrothermal diamond anvil cell [J]. American Mineralogist, 2002, 87: 67–78.
- [37] Hollister S L, Crawford M L. Short course in fluid inclusion: Application to petrology [J]. Mineralogical Association of Canada, 1981, 6: 13–38.
- [38] Shepherd T J, Rankin A H, Alderton D H M. A practical guide to fluid inclusions [M]. Glasgow: Blackie and Son, 1985: 1–456.
- [39] Lowenstern J B. A review of the contrasting behavior of two magmatic volatiles: Chlorine and carbon dioxide [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2000, 69: 287–290.
- [40] Lowenstern J B. Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems [J]. Mineralium Deposita, 2001, 36(6): 490–502.
- [41] Baker T. Emplacement depth and carbon dioxide-rich fluid inclusions in intrusion-related gold deposits [J]. Economic Geology, 2002, 97(5): 1111–1117.
- [42] Phillips G N, Evans K A. Role of CO₂ in the formation of gold deposits [J]. Nature, 2004, 429: 860–863.
- [43] 涂光炽. 关于 CO₂ 若干问题的讨论 [J]. 地学前缘, 1996, 3(3): 53–62.
Tu Guangzhi. The discussion on some CO₂ problems [J]. Earth Science Frontiers, 1996, 3(3): 53–62. (in Chinese with English abstract)
- [44] 卢焕章. CO₂ 流体与金矿化: 流体包裹体的证据 [J]. 地球化学, 2008, 37(4): 321–328.
Lu Huanzhan. Role of CO₂ fluid in the formation of gold deposits: Fluid inclusion evidence [J]. Geochimica, 2008, 37(4): 321–328. (in Chinese with English abstract)
- [45] 胡瑞忠, 李朝阳, 倪师军, 刘莉, 于津生. 华南花岗岩型铀矿床成矿热液中 Σ CO₂ 来源研究 [J]. 中国科学 (B 辑), 1993, 23(2): 189–196.
Hu Ruizhong, Li Chaoyang, Ni Shijun, Liu Li, Yu Jinsheng. Study on the Σ CO₂ source in ore-forming fluids of the granite-type uranium deposits in South China [J]. Science in China (series B), 1993, 23(2): 189–196. (in Chinese with English abstract)
- [46] 陈衍景, 倪培, 范宏瑞, Pirajno F, 赖勇, 苏文超, 张辉. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征 [J]. 岩石学报, 2007, 23(9): 2085–2108.
Chen Yanjing, Ni Pei, Fan Hongrui, Pirajno F, Lai Yong, Su Wenchao, Zhang Hui. Diagnostic fluid inclusions of different types hydrothermal gold deposits [J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(9): 2085–2108. (in Chinese with English abstract)