

引用本文:刘可禹,张书林,杨鹏.低温相变过程对石英矿物中盐水包裹体再平衡作用的影响[J].石油实验地质,2023,45(5):882-890.DOI:10.11781/sydz202305882.

LIU Keyu, ZHANG Shulin, YANG Peng. Effect of Low Temperature phase change on the re-equilibration of brine Aqueous inclusions hosted in quartz minerals[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2023, 45(5): 882-890. DOI: 10.11781/sydz202305882.

低温相变过程对石英矿物中 盐水包裹体再平衡作用的影响

刘可禹^{1,2,3}, 张书林¹, 杨鹏^{1,2}

1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580;
2. 深层油气全国重点实验室 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580;
3. 崂山实验室, 山东 青岛 266071

摘要: 流体包裹体显微测温分析应当遵循先开展均一温度测定, 后进行冰点测定的分析流程, 但在实际操作过程中该测试流程并未严格执行, 不少研究者在测完冰点温度(T_m)后继续重复测试该样品的均一温度(T_h), 从而导致测试结果可能存在诸多不确定性。为了揭示低温相变过程对盐水包裹体再平衡作用的影响, 引起广大研究人员对流体包裹体显微测温流程的重视, 在盐水包裹体岩相学观察以及显微激光拉曼分析的基础上, 开展流体包裹体显微测温分析, 结合流体包裹体 PVTx 数值模拟以及前人研究结果, 定量对比不同测温顺序得到的显微测温数据的差异。结果表明: 冰点测试之前, 盐水包裹体均一温度可以被多次重复测试; 在低温相变测温过程中盐水包裹体可能会发生拉伸甚至泄露, 其均一温度值会有一定程度的上升, 但其冰点温度值基本不变, 因此低温相变测温可能会造成其记录的原始信息发生重置; 相较于方解石矿物, 石英内部的盐水包裹体具有更强的抵抗再平衡作用影响的能力; 较高的气体充填度以及高盐度可以在一定程度上减缓再平衡作用对盐水包裹体的影响; 在低温相变测温过程中, 由于水结冰产生的体积膨胀作用, 盐水包裹体发生拉伸甚至泄露等再平衡现象普遍存在, 导致盐水包裹体的均一温度值普遍升高。

关键词: 盐水包裹体; 显微测温分析; 再平衡作用; PVTx 模拟; 气体充填度; 盐度

中图分类号: TE135

文献标识码: A

DOI: 10.11781/sydz202305882

Effect of low-temperature phase change on the re-equilibration of brine inclusions hosted in quartz minerals

LIU Keyu^{1,2,3}, ZHANG Shulin¹, YANG Peng^{1,2}

1. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China;
2. National Key Laboratory of Deep Oil and Gas, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China;
3. The Laoshan Laboratory, Qingdao, Shandong 266071, China

Abstract: Microthermometric measurement of fluid inclusions should follow the sequence of measuring homogenization temperature (T_h) first, followed by the measurement of final freezing point temperature (T_m). However, in practice, this measurement sequence has not always been strictly followed. Many researchers may repeatedly measure the homogenization temperature of fluid inclusions even after the measurement of the final freezing point temperature. This may result in erroneous microthermometric data being obtained. In order to highlight this issue and to emphasize the importance of following the correct microthermometric measurement sequence, this study carried out repeated microthermometric measurements of brine inclusions and quantitatively compared the differences in the microthermometric data obtained from different microthermometric measurement sequences. The measurement exercise was aided by petrographic observation of brine inclusions and microscopic laser Raman analysis and fluid inclusion PVTx modelling. The results indicate that prior to the measurement of the final freezing point temperature, the homogenization temperature of brine inclusions can be repeatedly measured with the T_h data showing no obvious deviation. During the

收稿日期 (Received): 2023-07-06; 修订日期 (Revised): 2023-09-12; 出版日期 (Published): 2023-09-28.

作者简介: 刘可禹 (1963—), 男, 教授, 本刊编委, 从事盆地模拟与油气成藏研究。E-mail: liukeyu@upc.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金委油气成藏机理创新研究群体 (41821002) 和特提斯地球动力系统重大研究计划 (92055204) 联合资助。

© Editorial Office of Petroleum Geology & Experiment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

measurement of the final freezing point temperature, the brine inclusion may undergo stretching or even leakage, and any subsequent T_h measurements may yield elevated values, but T_m value remains largely unchanged. Therefore, low-temperature (freezing) phase-change measurement may cause resetting of the original PVT x information recorded. Compared to calcite minerals, brine inclusions hosted in quartz have stronger resistance to the influence of re-equilibration, and higher vapor filling degree and high salinity can offset the influence of brine inclusion re-equilibration to a certain extent. In the process of low-temperature phase change temperature measurement, due to the inflation caused by water freezing, it is common for brine inclusions to undergo stretching or even leakage, leading to a general increase in the homogenization temperature of brine inclusions.

Key words: brine inclusion; microthermometric analysis; re-equilibration; PVT x modeling; vapor filling degree; salinity

流体包裹体是指成岩、成矿流体在矿物结晶生长过程中,被捕获在矿物晶格缺陷、生长螺旋间、晶格空位、位错、空穴及微裂隙之中,而且至今尚在主矿物中完好封存并与主矿物有着明显相界限的独立封闭流体体系^[1-2]。流体包裹体记录了其捕获时的多种信息(温度、压力、酸碱度、流体组分等),并且与各种地质过程紧密相关,对其开展研究有助于获取多种地质数据,反演不同的地质作用过程^[3]。近些年来,随着激光扫描共聚焦显微镜(CLSM)的广泛使用^[4-5],显微荧光/红外/激光拉曼光谱技术的发展^[6-12],流体包裹体PVT模拟技术^[13-15]、基于烃类荧光性质发展的颗粒荧光指数(GOI)和储层定量颗粒荧光分析技术^[16-20]以及群体和单体石油包裹体的成分检测^[21-25]等一系列技术和方法的建立,流体包裹体分析已成为油气成藏机理研究的重要手段。但在上述方法中,流体包裹体显微测温技术是流体包裹体研究中最基础且最重要的测试方法之一^[26],主要包括均一法测试与低温相变测试。均一法测试将具有气液两相的包裹体薄片放置在热台上升温,当加热到一定温度时包裹体将从两相转变为均一相,此时的温度即为均一温度(T_h);低温相变测试将包裹体薄片放置在冷台上降温至过冷却状态,然后升温直至最后一块冰晶熔化,对应的温度即为冰点温度(T_m)。均一温度值与冰点温度值可用于确定包裹体密度、等容线等数据^[27],为进一步确定其捕获温度和捕获压力提供基础数据。

流体包裹体显微测温技术的优点之一在于其实验的可重复性,这种重复性基于测试过程中流体包裹体始终是封闭等容的,但是不规范的测试流程往往会人为地造成包裹体的再平衡甚至破坏。GOLDSTEIN等^[2]曾建议在开展流体包裹体显微测温分析时,应当遵循的流程是先开展均一温度的测试分析,然后再开展低温相变测试分析。但实际该

测试流程并未被诸多研究者所重视,不少初学者会在低温相变测试之后继续重复测试该流体包裹体的均一温度,从而导致测试结果存在诸多不确定性。YANG等^[28]的研究结果表明,方解石中的盐水包裹体在经历低温相变过程后会发生显著的再平衡作用,导致流体包裹体均一温度显著增加。但鲜有学者开展低温相变过程对石英矿物中流体包裹体再平衡作用的影响研究。基于此,本研究拟在石英矿物中盐水包裹体岩相学观察以及显微激光拉曼分析的基础上,开展流体包裹体显微测温分析,结合流体包裹体PVT x 数值模拟结果以及前人研究成果,定量对比不同测温顺序得到的显微测温数据的差异,揭示低温相变过程对盐水包裹体再平衡作用的影响,以期引起广大研究人员对显微测温流程的重视。

1 实验样品及实验方法

选取珠江口盆地珠二坳陷Y27-2井、Y33-1井、Y36-2井、Y29-1井、Y15-1井和H34-6井中古近系碎屑岩岩屑样品,取样深度为3 104.5~4 365 m,样品被制备成近60 μm 厚、双面抛光的包裹体薄片。首先按照GOLDSTEIN等^[2]提出的FIA(流体包裹体组合)方法,利用偏光显微镜(Zeiss Axio Imager A2m)开展流体包裹体岩相学观察,选取形态较好、大小相对一致(5~15 μm)的流体包裹体,可以较为清晰、准确地观察显微测温过程中流体包裹体的相变过程;然后利用显微激光拉曼光谱仪检测流体包裹体中的气体成分信息;在此基础上,利用Linkam THMSG600冷热台对流体包裹体开展温度测试,均一温度和冰点温度的测试精度分别为 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ 和 ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 。测试所得的冰点温度将利用BODNAR^[29]总结的盐度—冰点关系来得出流体包裹体的等效NaCl盐度。采取的流体包裹体测温次序如图1所示,其中 T_{h0} 表示初次均一温度测试得

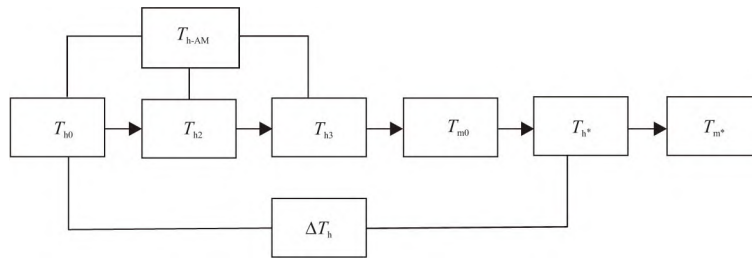


图 1 流体包裹体显微测温流程

Fig.1 Measurement sequence for fluid inclusion microthermometric analysis

到的均一温度值, T_{h2} 和 T_{h3} 分别表示第二次和第三次均一温度测试得到的均一温度值, T_{h-AM} 表示三次测试得到的均一温度值的算术平均值, T_{m0} 表示初次低温相变测温得到的冰点温度值, T_{h*} 表示初次低温相变测温后再进行均一温度测试得到的均一温度值, T_{m*} 表示初次低温相变测温后再进行低温相变测温得到的冰点温度值, ΔT_h 表示初次低温相变测温后得到的均一温度值与初次均一温度值

之间的差值 ($\Delta T_h = T_{h*} - T_{h0}$)。在此基础上, 根据 BAKKER^[30] 的模型对流体包裹体 $P-T$ 等值线进行重建, 并结合 BODNAR 等^[31] 提出的公式计算包裹体等容线的斜率。

2 实验结果与讨论

流体包裹体岩相学观察结果表明(图 2), 流体包裹体类型主要为盐水包裹体, 并发育在穿石英颗

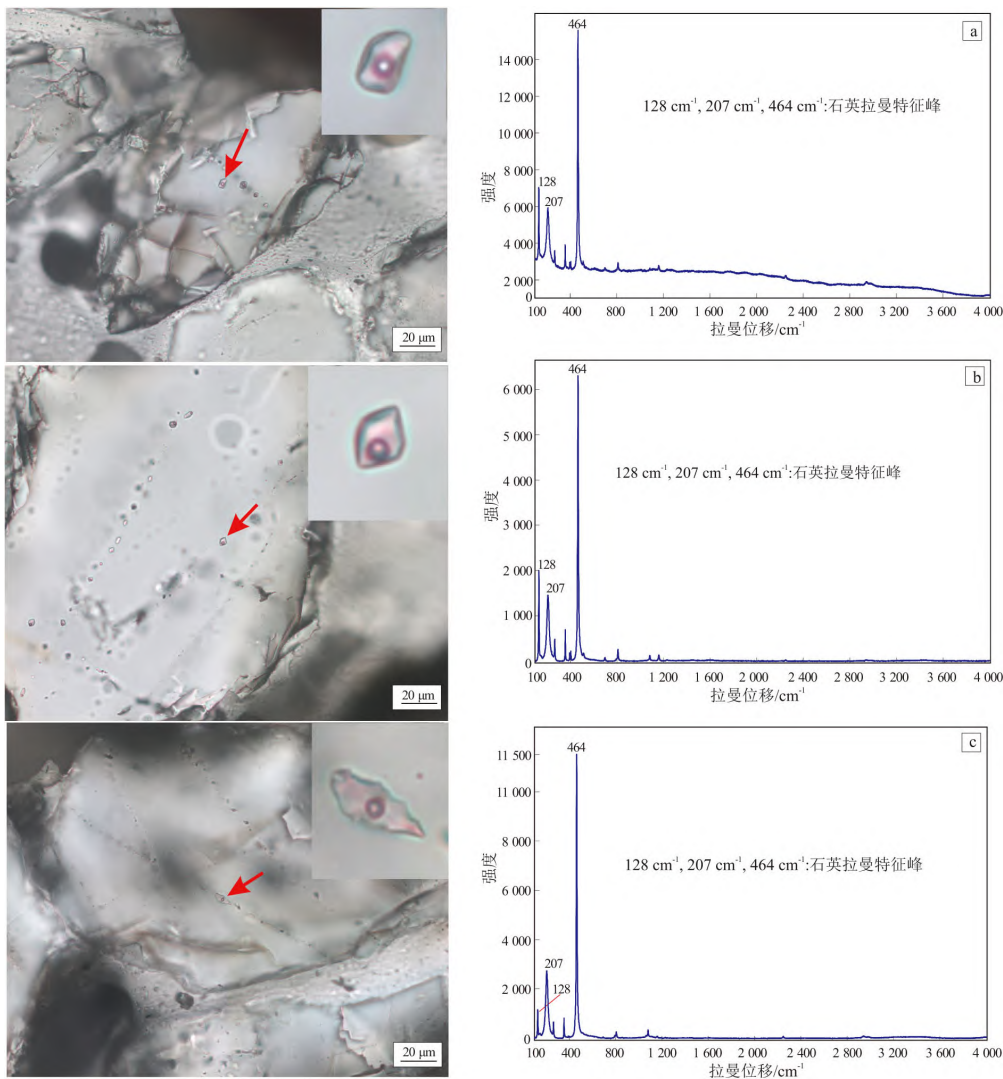


图 2 石英矿物中盐水包裹体显微照片及其显微激光拉曼光谱

Fig.2 Microphotographs and Raman spectra of brine inclusions within quartz minerals

粒裂纹中,包裹体大小为 5~15 μm,形状主要呈椭圆形或方形。在室温下,盐水包裹体主要表现为气—液两相,气体充填度为 0.5%~20%。显微激光拉曼分析结果显示在盐水包裹体中均无检测出气体成分。在此基础上,按照图 1 的分析测试流程,对盐水包裹体开展显微测温研究,具体实验数据如表 1 所示。

均一温度是流体包裹体显微测温实验中得到

的重要参数。由图 3 可以发现,初次均一温度 T_{h0} 与三次测试得到的均一温度值的算术平均值 (T_{h-AM}) 之间具有很好的相关性 ($R^2=0.9994$),说明多次均一温度测试过程中盐水包裹体并未发生再平衡作用,因此,在进行低温相变测温之前盐水包裹体的均一温度可以进行多次重复测试。由图 4 可以看出,在第一次低温相变测温前,盐水包裹体的 T_h 值主要分布于 125~135 °C、150~160 °C、175~

表 1 流体包裹体显微测温实验数据
Table 1 Summary of fluid inclusion microthermometric measurement results

井名	深度/m	FIA	$T_{h0}/^{\circ}\text{C}$	$T_{h2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{h3}/^{\circ}\text{C}$	$T_{h-AM}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m0}/^{\circ}\text{C}$	$T_h^*/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_h/^{\circ}\text{C}$	$T_m^*/^{\circ}\text{C}$
Y33-1	3 771.0	I	152.8	152.3	152.6	152.6	-3.5	158.0	5.2	-3.5
			153.6	153.3	153.8	153.6	-3.5	159.0	5.4	-3.5
			153.8	154.2	154.0	154.0	-3.5	159.8	6.0	-3.5
			154.2	154.2	154.5	154.3	-3.5	160.2	6.0	-3.5
			154.7	154.5	154.8	154.7	-3.5	161.7	7.0	-3.5
			155.5	155.2	155.4	155.4	-3.5	160.5	5.0	-3.5
			156.2	156.1	156.3	156.2	-3.5	161.6	5.4	-3.5
			157.3	157.3	157.3	157.3	-3.6	162.1	4.8	-3.6
			157.8	162.6	163.5	161.3	-3.6	162.2	4.4	-3.6
			157.8	158.0	157.8	157.9	-3.6	162.9	5.1	-3.6
			158.4	158.4	158.6	158.5	-3.6	163.6	5.2	-3.6
			158.5	158.8	158.5	158.6	-3.6	163.8	5.3	-3.6
			158.8	159.0	159.0	158.9	-3.6	164.4	5.6	-3.6
			159.1	158.9	159.4	159.1	-3.6	164.7	5.6	-3.6
			159.4	159.6	159.5	159.5	-3.6	165.5	6.1	-3.6
			159.9	159.7	159.9	159.8	-3.7	166.2	6.3	-3.7
			161.7	161.8	162.0	161.8	-3.7	167.8	6.1	-3.7
			162.9	162.8	163.2	163.0	-3.7	166.3	3.4	-3.7
			164.5	164.5	164.7	164.6	-3.8	168.4	3.9	-3.8
			165.6	165.5	165.8	165.6	-3.8	170.5	4.9	-3.8
Y33-1	4 347.0	I	176.8	176.6	176.8	176.7	-5.8	182.3	5.5	-5.8
			182.2	182.0	182.0	182.1	-5.9	185.5	3.3	-5.9
			183.5	183.6	183.5	183.5	-6.0	186.7	3.2	-5.9
			185.5	185.3	185.6	185.5	-6.0	188.7	3.2	-6.0
			186.8	187.0	187.1	187.0	-6.0	189.0	2.2	-6.0
			187.8	187.8	187.8	187.8	-6.0	191.7	3.9	-6.0
			188.1	188.3	188.0	188.1	-6.0	192.2	4.1	-6.0
			189.6	189.5	189.8	189.6	-6.0	193.8	4.2	-6.0
Y36-2	3 771.0	I ⁺	141.1	141.1	141.2	141.1	-5.3	141.8	0.7	-5.3
			143.8	143.6	143.9	143.8	-5.3	144.5	0.7	-5.3
			147.3	147.2	147.5	147.3	-5.3	148.0	0.7	-5.4
			150.8	150.9	150.8	150.8	-5.4	151.5	0.7	-5.4
			152.3	152.3	152.4	152.3	-5.4	152.8	0.5	-5.4
		271.8	271.5	272.0	271.8	-1.3	272.1	0.3	-1.3	
		273.6	273.9	273.9	273.8	-1.3	274.2	0.6	-1.3	
		276.7	282.2	280.9	279.9	-1.3	277.3	0.6	-1.3	
		288.5	288.5	288.9	288.6	-1.3	289.2	0.7	-1.3	
		293.7	293.2	294.3	293.7	-1.3	294.0	0.3	-1.3	
Y36-2	4 051.0	I ⁺	154.6	154.5	154.8	154.6	-8.3	155.1	0.5	-8.3
			156.6	156.5	156.8	156.6	-8.3	156.9	0.3	-8.3
			157.8	157.8	157.8	157.8	-8.3	158.2	0.4	-8.3
			158.0	158.0	158.2	158.1	-8.3	158.7	0.7	-8.3
			159.5	159.3	159.4	159.4	-8.3	159.9	0.4	-8.3
			160.6	160.7	160.9	160.7	-8.3	161.0	0.4	-8.3

续表 1

Table 1 (continued)

井名	深度/m	FIA	$T_{h0}/^{\circ}\text{C}$	$T_{h2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{h3}/^{\circ}\text{C}$	$T_{h-AM}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m0}/^{\circ}\text{C}$	$T_{h}*/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{h}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m}*/^{\circ}\text{C}$
H34-6	3 833.0	I	127.2	127.0	127.3	127.2	-1.3	137.8	10.6	-0.7
			128.7	128.8	128.9	128.8	-1.3	138.2	9.5	-0.7
			129.8	129.6	129.9	129.8	-1.3	139.9	10.1	-0.8
			133.5	139.0	139.9	137.5	-1.4	140.6	7.1	-0.8
	3 903.0	I	135.2	135.0	135.3	135.2	-2.9	141.5	6.3	-3.2
			135.5	135.4	135.7	135.5	-3.0	141.8	6.3	-3.3
			136.3	136.1	136.2	136.2	-3.0	142.3	6.0	-3.3
			136.6	136.5	136.8	136.6	-3.0	142.9	6.3	-3.3
			137.1	137.0	137.3	137.1	-3.0	143.6	6.5	-3.3
			178.8	178.9	180.0	179.2	-8.8	181.8	3.0	-8.8
Y29-1	3 196.0	I	179.6	179.6	179.6	179.6	-8.8	182.3	2.7	-8.8
			180.5	180.3	180.6	180.5	-8.7	182.8	2.3	-8.7
			183.2	182.9	183.1	183.1	-8.6	185.2	2.0	-8.6
			184.3	184.0	184.6	184.3	-8.6	186.6	2.3	-8.6
Y15-1	3 104.5	I*	227.8	227.4	227.8	227.7	-2.7	238.3	10.5	-2.7
			229.3	229.7	229.4	229.5	-2.6	240.4	11.1	-2.7
			230.5	238.3	238.8	235.9	-2.6	241.1	10.6	-2.6
			214.3	213.8	214.5	214.2	-1.2	220.8	6.5	-1.2
Y27-2	3 551.5	I*	214.6	215.0	215.2	214.9	-1.3	221.1	6.5	-1.3
			215.1	217.8	218.3	217.1	-1.3	221.7	6.6	-1.3
			221.9	221.6	221.9	221.8	-1.3	229.8	7.9	-1.2
			222.2	222.5	222.7	222.5	-1.4	230.5	8.3	-1.3
3 807.5	I*	222.5	222.1	222.8	222.5	-1.4	230.5	8.0	-1.3	
		223.2	222.9	223.3	223.1	-1.4	231.2	8.0	-1.3	
		225.8	225.5	226.0	225.8	-1.4	232.4	6.6	-1.3	

注: * 代表图 6 虚线圈中数据, # 代表图 6 实线圈中数据, # 代表图 7 实线圈中数据。

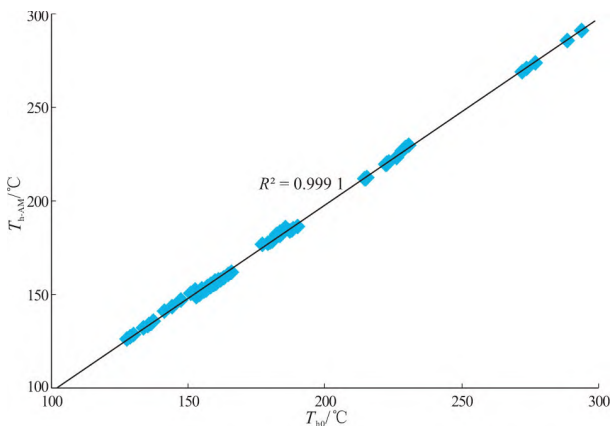


图 3 流体包裹体显微测温实验 T_{h0} 与 T_{h-AM} 交会图

Fig.3 Cross plots of T_{h0} and T_{h-AM} values of fluid inclusion microthermometric measurement

185 °C 和 210 ~ 220 °C 区间, 众数在 155 ~ 160 °C 之间; 但第一次低温相变测温后, 盐水包裹体 T_{h} 值主要分布的区间变化为 135 ~ 145 °C、155 ~ 165 °C、180 ~ 190 °C 和 220 ~ 230 °C, 众数在 160 ~ 165 °C 之间。由此表明, 盐水包裹体在进行低温相变测试之后, 其均一温度值总体呈现出一定程度的升高, 推测盐水包裹体在低温相变测温过程中发生了再平衡作用。结合 YANG 等^[28] 在方解石矿物中开展的

流体包裹体显微测温结果(图 4), 同样表明盐水包裹体在进行低温相变测温之后, 其均一温度值总体呈现一定程度的升高, 其 T_{h} 值的分布区间由原来的 66 ~ 128 °C 变为 66 ~ 195 °C。综合上述研究结果可以看出, 在低温相变测试过程中, 盐水包裹体发生再平衡作用的现象普遍存在, 但方解石矿物中盐水包裹体在低温相变测温前后的均一温度变化总体要高于石英矿物中的盐水包裹体, 表明石英矿物相较于方解石矿物具有更高的稳定性, 其内部的盐水包裹体具有更强的抵抗再平衡作用影响的能力。

在第一次低温相变测温前, 盐水包裹体的 T_{m} 值主要分布于以下几个区间: -8.8 ~ -8.3 °C、-6.0 ~ -5.3 °C、-3.8 ~ -3 °C 和 -1.4 ~ -1.2 °C (图 5), 利用 BODNAR^[29] 提出的盐度—冰点对应公式可以得到等效盐度(质量分数, 下同)分布区间分别为: 12.05% ~ 12.62%、8.28% ~ 9.21%、4.96% ~ 6.16% 和 2.07% ~ 2.41%, 众数在 4.96% ~ 6.16% 之间。而在第一次低温相变测温后, 盐水包裹体的 T_{m} 值的主要分布区间为: -8.8 ~ -8.3 °C、-6.0 ~ -5.3 °C、-3.8 ~ -3.3 °C 和 -1.3 ~ -0.7 °C, 对应等效盐度分布区间分别为 12.05% ~ 12.62%、8.28% ~ 9.21%、5.41% ~ 6.16% 和 1.22% ~ 2.24%, 众数在 5.41% ~ 6.16% 之

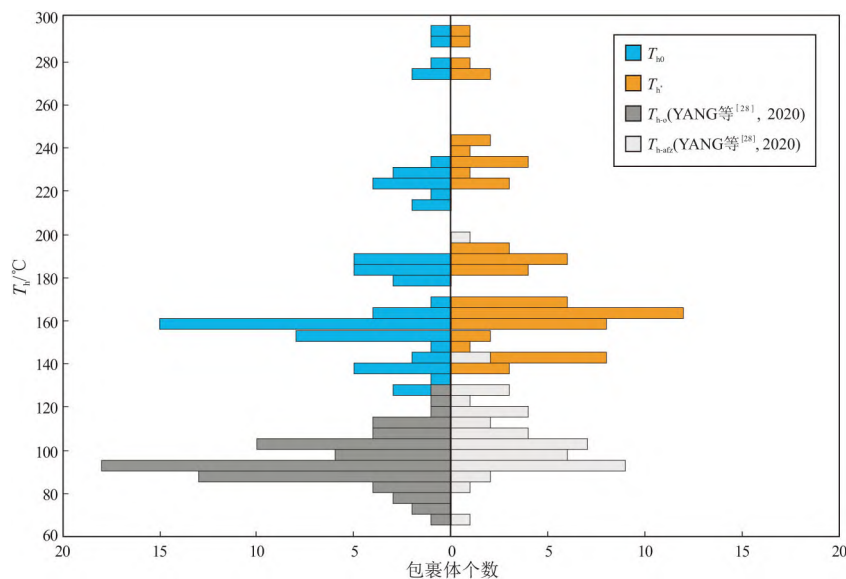


图 4 低温相变测温前后盐水包裹体均一温度变化

Fig.4 Barcharts of T_h values before and after low-temperature phase-change measurement, respectively

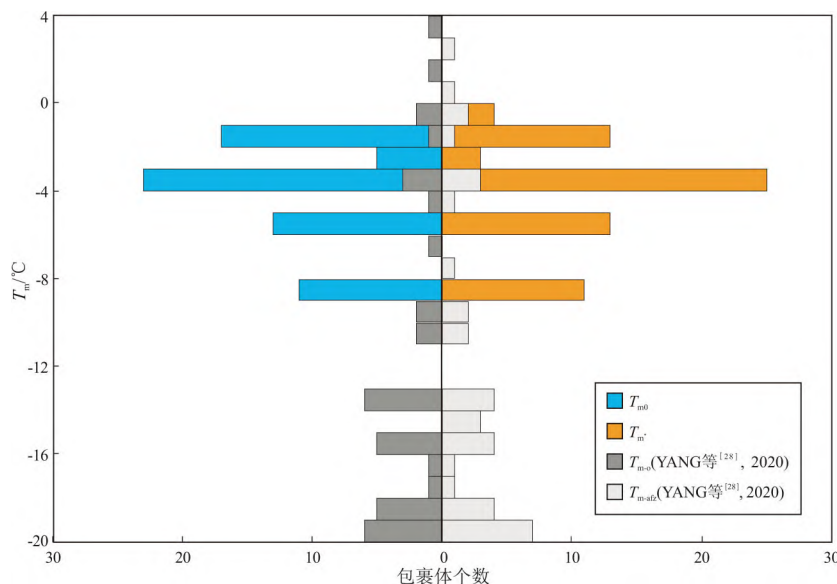


图 5 低温相变测温前后盐水包裹体冰点温度变化

Fig.5 Barcharts of T_m values before and after low-temperature phase-change measurement, respectively

间。由此可见,盐水包裹体在进行低温相变测温前后,其冰点温度值变化较小或基本不发生变化。图 5 中同时展示了 YANG 等^[28] 研究低温相变测温前后方解石矿物中盐水包裹体冰点温度的分布状况,结果显示在第一次低温相变测温前,盐水包裹体的 T_m 值主要分布在 $-19.5 \sim 3.1$ °C, 可得最大等效盐度为 22.03%, 第一次低温相变测温后,盐水包裹体 T_m 值主要分布区间为 $-19.5 \sim 3.1$ °C, 同样可以发现,盐水包裹体在进行低温相变测温前后,其冰点温度值变化较小或基本不发生变化。综合上述测温结果可以得出,盐水包裹体在低温相变测温过程中只发生了体积变化(拉伸作用)而并未发生

流体成分的改变。

由图 6 可见, T_{h0} 与低温相变测温前后的 ΔT_h 整体表现出良好的负相关关系 ($R^2 = 0.9153$), 表明具有较低均一温度值(较小的气体充填度)的盐水包裹体相较于具有较高均一温度值(较高的气体充填度)的盐水包裹体更容易发生再平衡作用。产生这一现象的原因可能是因为气体充填度的增加可以在低温相变过程中补偿冰体积增加所产生的影响。图 6 中分别用实线圈和虚线圈标记了两组偏离拟合曲线的样品点,其中实线圈中的样品点具有气体充填度较高、且 ΔT_h 值也较高的特点。产生这一现象的原因是这些样品点的盐度

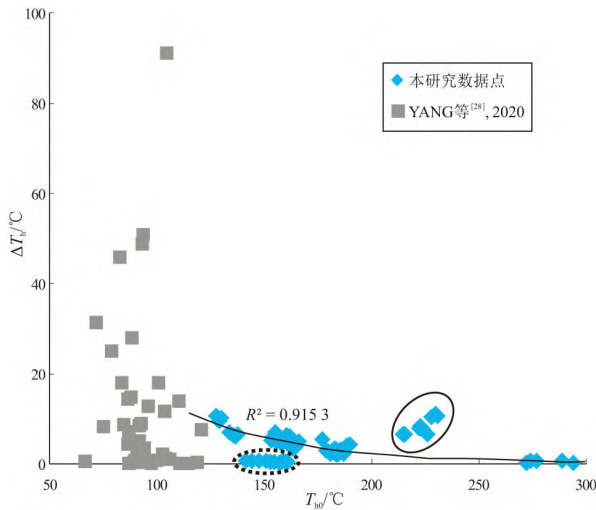


图 6 流体包裹体显微测温实验 T_{h0} 与 ΔT_h 交会图
Fig.6 Cross plots of T_{h0} and ΔT_h values
of fluid inclusion microthermometric measurement

(2.07%~2.41%)明显低于拟合曲线上均一温度值在 175~190 °C 范围内样品点的盐度(9.21%~12.26%),因此发生了较明显的再平衡作用。图 6 虚线圈中的样品点具有气体充填度较低、 ΔT_h 值也较低的特点。产生这一现象的原因是这些样品点的盐度(8.28%~12.05%)明显高于拟合曲线上均一温度值与其相近的样品点的盐度(5.41%~6.16%),因此发生了较弱的再平衡作用。这些现象表明了具有较高盐度的盐水包裹体可以在一定程度上减缓再平衡作用的影响。图 6 中灰色的方形展示了 YANG 等^[28]研究方解石矿物中的盐水包裹体 T_{h0} 与 ΔT_h 的相关关系。可以看出, ΔT_h 值同样普遍为正值,说明低温相变测温过程中盐水包裹体发生再平衡作用的现象是普遍存在的,因此在对盐水包裹体进行低温相变测量后,再重复测量其均一温度值,得到的结果可能是错误的。此外,由图 6 中可以发现方解石矿物中盐水包裹体的 ΔT_h 值普遍高于石英矿物中盐水包裹体的 ΔT_h 值,表明石英相较于方解石具有更高的稳定性,其内部的盐水包裹体具有更强的抵抗再平衡作用影响的能力。

初次冰点温度值与低温相变测温前后均一温度值差值整体表现出良好的正相关关系 ($R^2=0.7551$) (图 7),表明盐水包裹体的盐度越高,其在低温相变测温过程中受到再平衡作用的影响越弱,即具有较高盐度的盐水包裹体表现出较高的稳定性。图 7 中实线圈标记了一组偏离拟合曲线的样品点,该组样品点具有盐度较低、 ΔT_h 值也较低的特点。产生这一现象的原因是该组样品点的均一温度值(271.8~293.7 °C)明显高于拟合曲线上与其盐度相近的包裹体的均一温度值(127.2~133.5 °C),

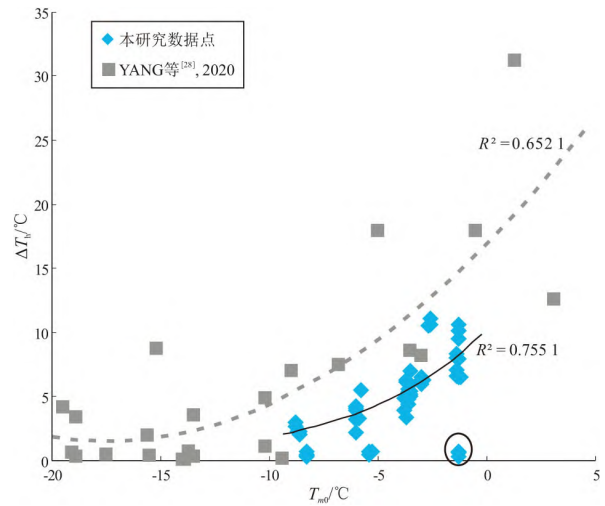
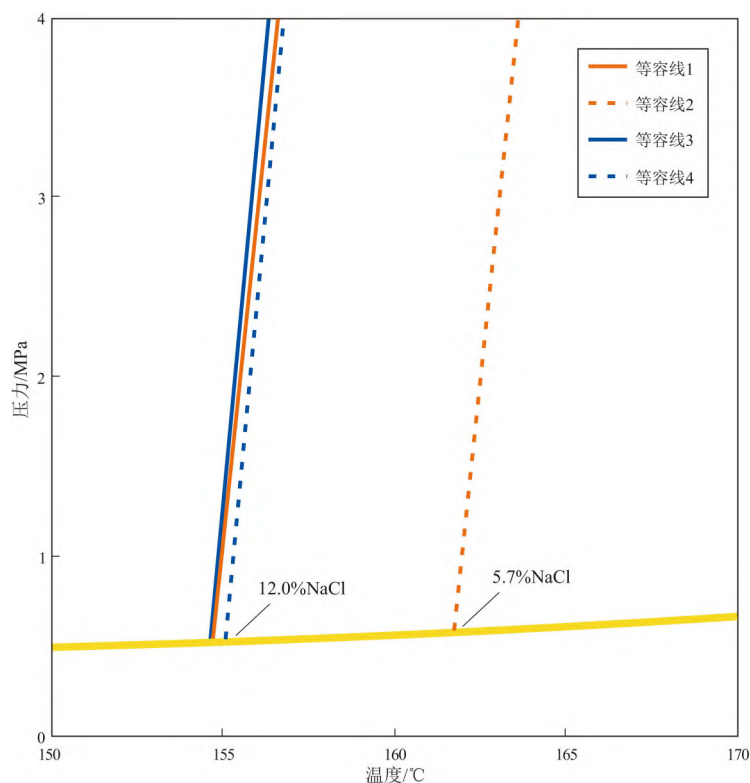


图 7 流体包裹体显微测温实验 T_{m0} 与 ΔT_h 交会图
Fig.7 Cross plots of T_{m0} and ΔT_h values
of fluid inclusion microthermometric measurement

因此,虽然实线圈中的样品点具有较低的盐度,但由于其气体充填度较高,反而发生了较弱的再平衡作用。图 7 中深灰色的点代表 YANG 等^[28]研究方解石矿物中的盐水包裹体 T_{m0} 与 ΔT_h 的相关关系,两者总体呈现正相关性 ($R^2=0.6521$),同样表明随着盐水包裹体盐度的升高,其在低温相变测温过程中受到再平衡作用的影响越弱,但方解石矿物中盐水包裹体的 ΔT_h 值总体高于石英矿物中盐水包裹体的 ΔT_h 值,说明石英矿物相较于方解石矿物具有更高的稳定性,其内部的盐水包裹体具有更强的抵抗再平衡作用影响的能力。

在此基础上,重构了图 2b 与图 2c 中两种不同组分盐水包裹体的等值线与等容线(图 8),其中图 2b 中盐水包裹体的均一温度为 154.7 °C,盐度为 5.7%(质量分数);图 2c 中盐水包裹体的均一温度为 154.6 °C,盐度为 12.0%。由图 8 可以看出,两类盐水包裹体的等值线几乎完全重合,温度范围为 150~170 °C,压力范围为 0.49~0.66 MPa。低温相变测温前后,图 2b 中盐水包裹体的等容线由等容线 1 ($T_h=154.7$ °C, $V_m=19.7$ cm³/mol) 变化至等容线 2 ($T_h=161.7$ °C, $V_m=19.8$ cm³/mol),包裹体的体积发生了明显变化;而图 2c 中盐水包裹体在低温相变测温前后其等容线由等容线 3 ($T_h=154.6$ °C, $V_m=19.8$ cm³/mol) 变化至等容线 4 ($T_h=155.1$ °C, $V_m=19.8$ cm³/mol),包裹体的体积基本未发生变化。对比这两类盐水包裹体的 P - T 相图可以看出,虽然这两类盐水包裹体的均一温度比较接近,但在低温相变测温过程中,由于低盐度盐水包裹体受到水结冰体积膨胀作用的影响更大,导致其发生了明显的

图8 两种不同组分盐水包裹体的 $P-T$ 相图Fig.8 $P-T$ projection of two brine inclusions having different salinity values

再平衡作用(拉伸),而具有较高盐度的盐水包裹体却可以在一定程度上减缓再平衡作用的影响,保存包裹体的原始地质信息。

3 结论

(1)低温相变测温过程中盐水包裹体会发生拉伸甚至泄露,导致盐水包裹体的均一温度值会有一些的上升,但冰点温度值基本不变;在进行低温相变测温之前,盐水包裹体的均一温度可以被多次重复测试;对盐水包裹体进行低温相变测温之后再重复测试其均一温度,得到的均一温度值可能是错误的,不能反映包裹体的原始流体信息。

(2)相较于方解石矿物,石英内部的盐水包裹体具有更强的抵抗再平衡作用影响的能力;具有较高的气体充填度的盐水包裹体和具有较高盐度的盐水包裹体可以在一定程度上减缓再平衡作用的影响。

(3)在低温相变测温过程中,由于水结冰产生的体积膨胀作用,盐水包裹体发生拉伸甚至泄露等再平衡现象是普遍存在的,从而导致盐水包裹体的均一温度值普遍升高。若对盐水包裹体进行低温相变测温之后再重复测试其均一温度,得到的均一温度值可能是错误的,无法反映包裹体记录的原始

流体信息。因此,流体包裹体显微测温实验应严格按照先均一温度测试、后低温相变测试的顺序进行,若流体包裹体开展低温相变测试之后,便不能再用于均一温度的测试。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

作者贡献/Authors' Contributions

刘可禹和杨鹏参与实验设计;张书林完成实验操作;所有作者均参与论文的写作和修改;所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

The study was designed by LIU Keyu and YANG Peng. The experimental analysis was completed by ZHANG Shulin. The manuscript was drafted and revised by all the authors. All the authors have read the last version of the paper and consented for submission.

参考文献:

- [1] ROEDDER E. Fluid inclusions [M]//RIBBE P H. Reviews in mineralogy. Washington: Mineralogical Society of America, 1984.
- [2] GOLDSTEIN R H, REYNOLDS T J. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals [M]. Tulsa: SEPM, 1994.
- [3] 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
LU Huanzhang, FAN Hongrui, NI Pei, et al. Fluid inclusions [M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [4] APLIN A C, MACLEOD G, LARTER S R, et al. Combined use of confocal laser scanning microscopy and PVT simulation for estima-

- ting the composition and physical properties of petroleum in fluid inclusions[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1999, 16(2): 97-110.
- [5] PIRONON J, CANALS M, DUBESSY J, et al. Volumetric reconstruction of individual oil inclusions by confocal scanning laser microscopy[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1998, 10(6): 1143-1150.
- [6] DUBESSY J, AUDEOUD D, WILKINS R, et al. The use of the Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions [J]. *Chemical Geology*, 1982, 37(1/2): 137-150.
- [7] DUBESSY J, MOISSETTE A, BÄKKER R J, et al. High-temperature Raman spectroscopic study of H₂O-CO₂-CH₄ mixtures in synthetic fluid inclusions; first insights on molecular interactions and analytical implications [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1999, 11(1): 23-32.
- [8] PIRONON J, BARRES O. Semi-quantitative FT-IR microanalysis limits; evidence from synthetic hydrocarbon fluid inclusions in sylvite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(3): 509-518.
- [9] PIRONON J, THIÉRY R, AYT OUGOUDAL M, et al. FT-IR measurements of petroleum fluid inclusions; methane, *n*-alkanes and carbon dioxide quantitative analysis [J]. *Geofluids*, 2001, 1(1): 2-10.
- [10] STASIUK L D, SNOWDON L R. Fluorescence micro-spectrometry of synthetic and natural hydrocarbon fluid inclusions; crude oil chemistry, density and application to petroleum migration [J]. *Applied Geochemistry*, 1997, 12(3): 229-241.
- [11] RYDER A G. Quantitative analysis of crude oils by fluorescence lifetime and steady state measurements using 380 nm excitation [J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(1): 107-116.
- [12] GUILLAUME D, TEINTURIER S, DUBESSY J, et al. Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H₂O-NaCl-CH₄ fluid inclusions [J]. *Chemical Geology*, 2003, 194(1/3): 41-49.
- [13] APLIN A C, LARTER S R, BIGGE M A, et al. Confocal microscopy of fluid inclusions reveals fluid-pressure histories of sediments and an unexpected origin of gas condensate [J]. *Geology*, 2000, 28(11): 1047-1050.
- [14] APLIN A C, LARTER S R, BIGGE M A, et al. PVTX history of the North Sea's Judy oilfield [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2000, 69-70: 641-644.
- [15] THIÉRY R, PIRONON J, WALGENWITZ F, et al. PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamic); a new modeling tool for the characterization of hydrocarbon fluid inclusions from volumetric and microthermometric measurements [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2000, 69-70: 701-704.
- [16] EADINGTON P J, LISK M, KRIEGER F W. Identifying oil well sites; US, 5543616 [P]. 1996-08-06.
- [17] LISK M, O'BRIEN G W, EADINGTON P J. Quantitative evaluation of the oil-leg potential in the Oliver gas field, Timor Sea, Australia [J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(9): 1531-1542.
- [18] LIU Keyu, EADINGTON P. Quantitative fluorescence techniques for detecting residual oils and reconstructing hydrocarbon charge history [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(7): 1023-1036.
- [19] LIU Keyu, EADINGTON P, MIDDLETON H, et al. Applying quantitative fluorescence techniques to investigate petroleum charge history of sedimentary basins in Australia and Papua New Guinea [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 57(1/2): 139-151.
- [20] LIU Keyu, GEORGE S C, LU Xuesong, et al. Innovative fluorescence spectroscopic techniques for rapidly characterising oil inclusions [J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 72: 34-45.
- [21] GEORGE S C, KRIEGER F W, EADINGTON P J, et al. Geochemical comparison of oil-bearing fluid inclusions and produced oil from the Toro sandstone, Papua New Guinea [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(3/4): 155-173.
- [22] GEORGE S C, VOLK H, AHMED M. Oil-bearing fluid inclusions; geochemical analysis and geological applications [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2004, 20(6): 1319-1332.
- [23] GEORGE S C, VOLK H, AHMED M. Geochemical analysis techniques and geological applications of oil-bearing fluid inclusions, with some Australian case studies [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 57(1/2): 119-138.
- [24] WATERMAN D, HORSFIELD B, HALL K, et al. Application of micro-scale sealed vessel thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for the organic analysis of airborne particulate matter; linearity, reproducibility and quantification [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 912(1): 143-150.
- [25] VOLK H, FUENTES D, FUERBACH A, et al. First on-line analysis of petroleum from single inclusion using ultrafast laser ablation [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(2): 74-77.
- [26] 张翥. 含油气盆地流体包裹体分析技术及应用 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2016.
- ZHANG Nai. Fluid inclusion analysis techniques and applications in oil and gas-bearing basins [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2016.
- [27] THIÉRY R, PIRONON J, WALGENWITZ F, et al. Individual characterization of petroleum fluid inclusions (composition and *P-T* trapping conditions) by microthermometry and confocal laser scanning microscopy; inferences from applied thermodynamics of oils [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2002, 19(7): 847-859.
- [28] YANG Peng, LIU Keyu. Fluid inclusion re-equilibration in carbonate rock caused by freezing during microthermometric analysis [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(1): 580-582.
- [29] BODNAR R J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(3): 683-684.
- [30] BAKKER R J. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties [J]. *Chemical Geology*, 2003, 194(1/3): 3-23.
- [31] BODNAR R J, VITYK M O. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions [C] // Fluid inclusions in minerals; methods and applications. Pontignano; Siena, 1994.

(编辑 黄娟)