

УДК 550.41+536.7

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ФЛЮИДНОЙ СИСТЕМЫ H₂O-CO₂-CaCl₂ И СВОЙСТВА ФЛЮИДНЫХ ФАЗ ПРИ *P-T* ПАРАМЕТРАХ СРЕДНЕЙ И НИЖНЕЙ КОРЫ

© 2019 г. М.В. Иванов, С.А. Бушмин

*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН
наб. Макарова, 2, 199034, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: m.v.ivanov@ipgg.ru

Поступила в редакцию 07.12.2018 г.;
Получена после доработки 26.12.2018 г.;
Принята к публикации 08.02.2018 г.

Предложена численная термодинамическая модель для одной из важнейших геологических флюидных систем – тройной системы H₂O-CO₂-CaCl₂ при *P-T* условиях средней и нижней коры и границы кора–мантия. Модель основана на ранее предложенном уравнении зависимости избыточной свободной энергии Гиббса от концентрации компонентов и впервые полученных *P-T* зависимостях коэффициентов уравнения состояния (EOS), выраженных через мольные объемы компонентов. Полученное уравнение состояния этой системы позволяет предсказывать свойства флюида, принимающего участие в большинстве процессов глубинного петрогенеза: фазовое состояние (гомогенное или многофазное), плотности флюидных фаз, концентрации компонентов в сосуществующих фазах, химические активности компонентов. Модель воспроизводит с высокой точностью все имеющиеся экспериментальные данные по фазовому состоянию тройной флюидной системы H₂O-CO₂-CaCl₂ в диапазонах температур 773.15–1073.15 К и давлений 0.1–0.9 ГПа, а также позволяет применение EOS за пределами экспериментально изученной области значений температуры и давления – до *P* = 2 ГПа и до *T* = 1673.15 К. Возможность корректной экстраполяции EOS обусловлена параметризацией *P-T* зависимостей через мольный объем воды, который при повышении температуры и давления либо остается в пределах его значений в экспериментальной области, либо крайне мало выходит за эти пределы.

Ключевые слова: флюид, уравнение состояния, H₂O-CO₂-CaCl₂, фазовое разделение, высокая температура, высокое давление, нижняя кора, мантия

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903274431-445>

ВВЕДЕНИЕ

Глубинные флюиды играют важную роль в процессах петрогенеза в земной коре и в транспорте вещества в ее верхние слои. При подъеме к поверхности глубинные флюиды испытывают значительные изменения таких параметров, как температура (*T*) и давление (*P*). При этом происходит изменение важнейших физико-химических свойств флюидов: химических активностей компонентов флюидов, степени диссоциации растворенных электролитов, кислотности флюида. Состав флюида может меняться как в результате взаимодействия с породой, так и вследствие изменения фазового состояния флюида. Совокупность этих обстоятельств делает актуальным теоре-

тическое исследование термодинамики природных флюидов. Достаточно типичен состав водного флюида, включающий хлориды щелочных и щелочноземельных металлов и неполярные газы, в частности CO₂. Флюиды такого состава играют важную роль в формировании метаморфических минеральных ассоциаций (например, Trommsdorff et al., 1985; Markl, Bucher, 1998; Heinrich et al., 2004; Manning, Aranovich, 2014). Наряду с наиболее распространенной солью NaCl, CaCl₂ является важным компонентом, присутствующим в природных водно-солевых флюидах. Флюиды, богатые CaCl₂, в том числе содержащие углекислый газ, играют важную роль в глубинных процессах метаморфизма и мета-

соматоза, выноса глубинного рудного вещества в верхние слои земной коры (Bischoff et al., 1996; Аранович, 2017).

В последнее время большой интерес вызывают явления, связанные с возможной гетерогенизацией сложных флюидов при высоких P и T . В настоящее время для тройной системы H_2O-CO_2-NaCl имеются термодинамические модели, позволяющие описывать ее фазовое состояние и получать ряд важных термодинамических характеристик при высоких температуре и давлении. Для $P-T$ режимов верхней части коры имеются современные модели (Sun, Dubessy, 2012; Dubacq et al., 2013). Для наиболее высоких $P-T$ параметров такие модели разработаны в (Duan et al., 1995; Аранович и др., 2010). В то же время для другой важнейшей флюидной системы – тройной системы $H_2O-CO_2-CaCl_2$ такие модели отсутствуют. Развитие термодинамической модели системы $H_2O-CO_2-CaCl_2$, функционирующей при $P-T$ параметрах, характерных для средней и нижней коры, является целью настоящей работы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Свободная энергия Гиббса

В настоящей работе мы представляем термодинамическую модель системы $H_2O-CO_2-CaCl_2$ для высоких давлений и температур, развитую на основе уравнения для избыточной свободной энергии Гиббса. Форма зависимости свободной энергии смешения Гиббса G^{mix} (Дж/моль) от концентрации компонентов совпадает с предложенной для тройной системы H_2O-CO_2-NaCl в (Аранович и др., 2010). В этой же работе приводятся соответствующие формулы для вычисления активностей компонентов тройной системы. В нашем случае для температуры (T , К), давления P и мольных долей компонентов $x_1 = x_{H_2O}$, $x_2 = x_{CO_2}$, $x_3 = x_{CaCl_2}$ ($\sum x_i = 1$) уравнение для свободной энергии Гиббса имеет вид:

$$G^{mix} = G^{id} + G_{\alpha} + G^{ex}, \quad (1)$$

$$G^{id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3), \quad (2)$$

$$G_{\alpha} = -x_1 RT \ln [1 + \alpha x_3 / (x_1 + x_3)] + x_3 \{ (1 + \alpha) RT \ln (1 + \alpha) + \alpha RT \ln [x_3 / (x_1 + x_3)] - (1 + \alpha) RT \ln [1 + \alpha x_3 / (x_1 + x_3)] \}, \quad (3)$$

$$G^{ex} = x_1 x_2 W_1(P, T) \rho_{12}(x_1, x_2) + x_1 x_3 W_2(P, T) + x_2 x_3 [x_2 W_3(P, T) + x_3 W_4(P, T)] / (x_2 + x_3) + x_1 x_2 x_3 W_5(P, T) \quad (4)$$

Слагаемое G^{id} представляет собой вклад в свободную энергию идеальной энтропии смешения трех компонентов системы. Слагаемое G_{α} дает дополнительный энтропийный вклад в свободную энергию, возникающий вследствие диссоциации (Аранович, Newton, 1996, 1997) молекул $CaCl_2$. α – «эффективная» степень диссоциации (среднее дополнительное число частиц, появляющееся в результате диссоциации одной молекулы $CaCl_2$). Полной диссоциации соответствует $\alpha = \alpha_0 = 2$. В уравнении для избыточной свободной энергии Гиббса G^{ex} слагаемое с коэффициентом W_1 описывает взаимодействие молекул воды и CO_2 . Это слагаемое совпадает с таковым из (Аранович и др., 2010; Аранович, 2013).

$$W_1 = 0.202046 \text{ м}^3/\text{моль},$$

$$\rho_{12}(x_1, x_2) = (x_1 + x_2) / (V_1 x_1 + V_2 x_2), \quad (5)$$

где $V_1 = V_{H_2O}$ и $V_2 = V_{CO_2}$ – мольные объемы чистой воды и углекислого газа при заданных температуре и давлении. Для этих двух величин имеются достаточно точные эмпирические формулы, описывающие весьма широкие диапазоны температур и давлений. Для воды это термодинамическая модель IAPWS-95 (Wagner, Pruß, 2002), с высокой точностью воспроизводящая весьма многочисленные экспериментальные результаты и применимая во всей области химической стабильности H_2O . Для углекислого газа имеется сходная термодинамическая модель (Span, Wagner, 1996), полученная на основе высокоточных экспериментальных данных для давлений до 800 МПа и температур до 1100 К. Сравнение результатов, даваемых уравнениями (Span, Wagner, 1996) с экспериментальными данными для температур до 1600 К и давлений до 3600 МПа, проведенное в той же работе, показало очень хорошее согласование с экспериментом. Данное обстоятельство позволило сделать вывод о применимости термодинамического описания CO_2 для всей области химической стабильности CO_2 (Span, Wagner, 1996). Это же обстоятельство обусловило предпочтение в настоящей работе модели (Span, Wagner, 1996) по сравнению с моделью (Zhang, Duan, 2009). Таким образом, описание зависимости взаимодействия молекул воды и CO_2 от P и T в нашей модели совпадает с моделью (Аранович и др., 2010). Аналогичные зависимости для величин α , W_2 , ..., W_5 существенно

отличаются от (Аранович и др., 2010) и будут рассмотрены ниже в их связи с экспериментальными данными.

Производные термодинамические величины

Как было отмечено, наша модель для свободной энергии Гиббса позволяет рассчитывать активности компонентов системы с использованием формул, приведенных в (Аранович и др., 2010). Для каждого компонента в системе из трех и более компонентов в качестве стандартного состояния выбирается состояние этого чистого компонента.

Другой важнейшей величиной, получаемой из нашей модели, является плотность трехкомпонентного флюида. Плотность флюида получается из его мольного объема, который дается соотношением:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, x_i} = V^{\text{mix}} + x_1 V_1 + x_2 V_2 + x_3 V_3,$$

где

$$V^{\text{mix}} = \left(\frac{\partial G^{\text{mix}}}{\partial P} \right)_{T, x_i}.$$

Вычисление мольных объемов воды и углекислого газа при заданных температуре и давлении было описано выше. Мольный объем расплавленного CaCl_2 при высоком давлении мы получили, используя уравнение для мольного объема расплавленной соли из (Driesner, 2007):

$$V_3 = (M_3 / \rho_{0, \text{CaCl}_2}) [1 - 0.1 \cdot \ln(1 + 10^{-4} P \kappa_T)],$$

где $M_3 = 110.984$ – молекулярный вес CaCl_2 , κ_T его изотермическая сжимаемость, ρ_{0, CaCl_2} – плотность при атмосферном давлении. Согласно (Janz, 1988), плотность расплава CaCl_2 при атмосферном давлении линейно зависит от температуры:

$$\rho_{0, \text{CaCl}_2} = 2.5261 - 4.225 \cdot 10^{-4} T, \text{ г/см}^3.$$

В (Vockris et al., 1962) для адиабатической сжимаемости κ_S расплава CaCl_2 экспериментально получена линейная зависимость от температуры. В этой же работе даны экспериментальные значения отношения изобарической C_p и изохорической C_V теплоемкостей расплава CaCl_2 $\gamma = C_p / C_V$ для трех различных температур 800, 900 и 1000°C. Использование соотношения между величинами κ_S , κ_T и γ , следующего из уравнений (1) и (5) работы (Vockris, Richards, 1957) позволяет вычислить значения κ_T в этих трех температурных точ-

ках. На основе этих величин нами получена линейная аппроксимация температурной зависимости κ_T , которая имеет вид:

$$\kappa_T = 1.6264 \cdot 10^{-13} T - 3.6753 \cdot 10^{-11}, \text{ Па}^{-1}.$$

Сочетание приведенных формул определяет зависимость V_3 от температуры и давления.

Опорные экспериментальные данные

Основной массив экспериментальных данных, пригодных для калибровки уравнения состояния тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ выше критической точки воды, образуют результаты экспериментов по фазовому состоянию этой системы (Zhang, Frantz, 1989; Shmulovich, Graham, 2004). Эти эксперименты ограничены диапазоном температур от 773.15 К до 1073.15 К и давлений от 100 МПа до 900 МПа. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 1. Численные значения параметров, определяющих зависимости от температуры и давления величин α и W_2, \dots, W_5 , должны быть подобраны таким образом, чтобы вычисляемые из модели положения границы, разделяющей области гомогенного и двухфазного флюидов – сольвуса или бинодали (Diamond, 2003; Heinrich, 2007), соответствовали экспериментальным данным.

Аппроксимация P-T зависимостей и численный подбор параметров

Для любой отдельно взятой комбинации температуры и давления соответствующим подбором численных значений α и W_2, \dots, W_5 , в формулах (1)–(4) возможно получение модельного сольвуса, полностью отвечающего экспериментальным данным (Zhang, Frantz, 1989; Shmulovich, Graham, 2004). Критически важным для построения термодинамической модели, пригодной как для определения фазового состояния флюида вне экспериментально изученных комбинаций P - T , так и для расчета более широкого круга термодинамических параметров, является нахождение таких форм зависимости параметров (α , W_2, \dots, W_5) от температуры и давления, которые при минимальном числе эмпирических коэффициентов воспроизводили бы экспериментальные данные в максимально широком диапазоне P и T .

Рассмотрение зависимости параметров модели от температуры и давления мы начнем с величины α . Степень диссоциации молекул CaCl_2 во флюиде должна, вообще говоря, зависеть от всех определяющих систему пара-

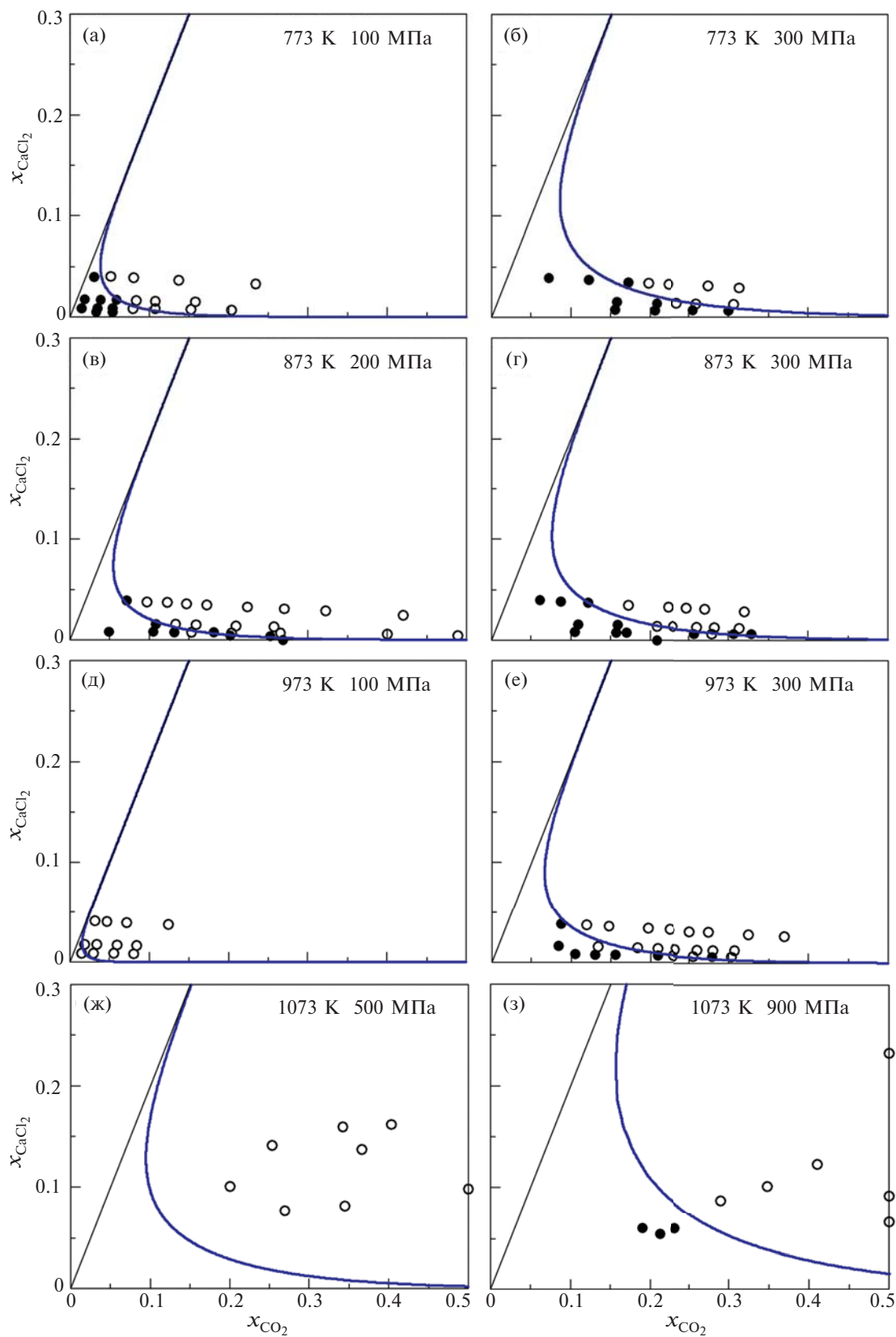


Рис. 1. Экспериментальные и модельные данные по фазовому состоянию системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$. Незалитые кружки – двухфазный флюид, залитые кружки – гомогенный флюид, сплошные линии – граница гомогенной области (сольвус) по нашей модели. Экспериментальные данные: (а)–(е) – (Zhang, Frantz, 1989); (ж)–(з) – (Shmulovich, Graham, 2004).

метров. Точный вид этой зависимости неизвестен и в рамках настоящей работы не может быть получен. Однако нашей целью является получение согласованного с экспериментом термодинамического описания системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$. Для достижения этой цели оказывается достаточным введение для величины α разумной аппроксимации, которая усредненным образом описывает зависимость α от температуры и давления.

Очевидно, что степень диссоциации молекул CaCl_2 должна зависеть от плотности воды. С одной стороны, если температура не столь высока, чтобы вызвать диссоциацию в газовой фазе, то при стремлении плотности воды к нулю степень диссоциации также должна стремиться к нулю. С другой стороны, для сильного электролита CaCl_2 при высокой плотности воды естественно ожидать, что степень диссоциации будет близка к максимальной $\alpha = \alpha_0 = 2$. Данным качественным соображениям отвечает формула:

$$\alpha(V_1) = \frac{\alpha_0}{1 + a^2 \left[\sqrt{(V_1 - V_0)^2 + q^2} + V_1 - V_0 \right]} \quad (6)$$

с параметрами a , V_0 и q , обеспечивающая плавный переход от $\alpha(V_1) \approx \alpha_0$ при $V_1 < V_0 - q$ к $\alpha(V_1) \approx \alpha_0 / [1 + 2a^2(V_1 - V_0)]$ при $V_1 > V_0 + q$ с переходной областью шириной $2q$ в окрестности $V_1 = V_0$. Формула, аналогичная знаменателю в уравнении (6), была использована в (Ivanov, 2001) для обеспечения плавного перехода между вещественными и подвергнутыми комплексному вращению координатами в уравнении Шредингера. Поскольку точный вид зависимости степени диссоциации неизвестен, мы воспользовались формулой (6) с подбираемыми на основе эксперимента параметрами a , V_0 и q . Такой подход оказался достаточным для описания имеющегося экспериментального материала.

Для нахождения отвечающей экспериментальным данным формы зависимости коэффициентов W_2, \dots, W_5 от температуры и давления мы провели численный подбор значений W_2, \dots, W_5 отдельно для каждой P - T комбинации, для которой имеются данные в работах (Zhang, Frantz, 1989; Shmulovich, Graham, 2004).

Также как при работе с полным набором экспериментальных данных (см. ниже) подбор численных значений параметров осуществлялся путем минимизации функции, зависящей от расстояния от линии фазовой границы

(определяемой параметрами модели) до экспериментальных точек, попадающих при данных значениях параметров в «неправильные» области. Данная функция может являться как суммой квадратов этих расстояний, так и обеспечивающей большую робастность алгоритма минимизации суммой этих расстояний в степени меньше 2. В представленном расчете минимизация осуществлялась для суммы расстояний в степени 1.25, что обеспечивает меньшее влияние отскакивающих экспериментальных точек на результат. Подробности расчетной методики будут опубликованы отдельно.

Свободная энергия Гиббса рассчитанная с полученными для отдельных P - T комбинаций значениями W_2, \dots, W_5 , определяет границу гомогенный флюид-двухфазный флюид (сольвус), не противоречащую экспериментальным данным. Поскольку экспериментальные точки достаточно удалены друг от друга и не образуют сплошных полей, такое определение величин W_2, \dots, W_5 не является однозначным и служит лишь инструментом для выявления их P - T зависимостей. Анализ полученных данных показал, что для описания имеющегося набора экспериментальных данных достаточно предположить линейную зависимость W_2, \dots, W_5 от мольного объема воды

$$W_i(P, T) = u_{i0} + u_{i1} V_1(P, T), \quad i = 2, \dots, 5. \quad (7)$$

Анализ барической зависимости свойств глубинных водосодержащих флюидов (Manning, 2018) показывает, что в области высоких давлений, выше 0.5 ГПа, характерных для средней и нижней частей земной коры, изменение их физико-химических свойств с повышением давления происходит значительно более плавно, чем при относительно низких давлениях. Таким же образом ведет себя и мольный объем воды (рис. 2), что обуславливает и соответствующее поведение величин W_2, \dots, W_5 . С физической точки зрения, также более естественным является описание взаимодействия молекул воды с молекулами растворенного в ней вещества через мольный объем воды, а не через величину давления. Давление является внешним фактором, определяющим мольный объем воды. Весьма сложная зависимость этой величины от давления (Wagner, Pruß, 2002) основывается на экспериментальном материале, на порядки превосходящем по числу измерений и их точности данные, относящиеся к взаимодействию воды с растворенными веществами. При этом физиче-

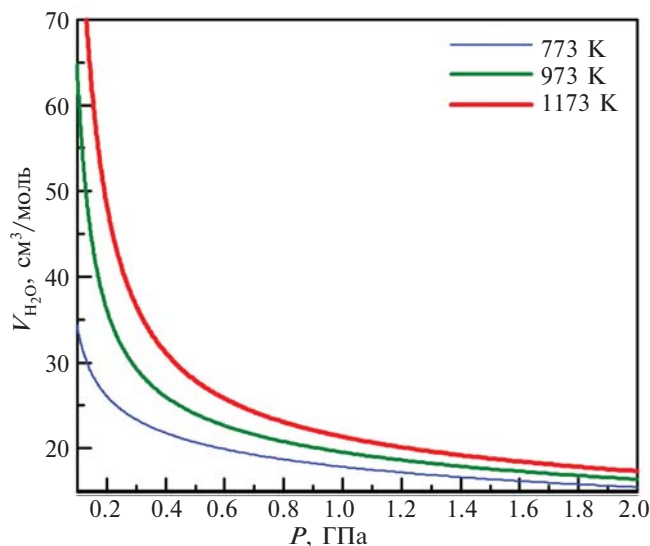


Рис. 2. Зависимость мольного объема воды от давления при нескольких значениях температуры.

ское взаимодействие молекул воды и молекул растворенного вещества, описываемое величинами W_2, \dots, W_5 , в первую очередь зависит от межмолекулярных расстояний, определяемых мольным объемом.

Твердая и расплавленная фазы CaCl_2

При некоторых количественных соотношениях компонентов в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ помимо флюидных фаз могут появляться также твердые либо расплавленные фазы CaCl_2 . В отличие от флюидных фаз, экспериментальные данные по термодинамике твердого CaCl_2 при давлениях выше атмосферного, включая его температуру плавления, отсутствуют. В то же время существуют достаточно подробные экспериментальные данные по зависимости от давления температуры плавления галидов натрия (Pistorius, 1966). Для этих соединений экспериментальные зависимости температуры плавления от давления $T_m(P)$ с высокой точностью аппроксимируются уравнением Саймона (Simon, Glatzel, 1929; Pistorius, 1966):

$$T_m(P) = T_0[(P - P_0)/A + 1]^{1/c},$$

где P_0 может быть принято равным нулю, а T_0 является температурой плавления при атмосферном давлении. Экспериментально установленные значения параметров A и c для NaCl равны 15 кбар и 2.969 соответственно. Величина Ac определяет начальный наклон кривой плавления:

$$(dT_m/dP)_{P=0} = T_0/(Ac).$$

В то же время значение величины Ac может быть определено из равенства:

$$T_0/(Ac) = (\Delta V_f / \Delta S_f)_{P=0}$$

(Pistorius, 1966), где ΔV_f это изменение мольного объема при плавлении, а ΔS_f — соответствующее изменение энтропии. Величины ΔS_f для NaCl и CaCl_2 различаются не слишком сильно и составляют 26.223 и 27.314 Дж/К/моль соответственно (Chase, 1988). Однако величины ΔV_f для этих двух соединений различны и составляют 7.55 cm^3/mole для NaCl и 0.49 cm^3/mole для CaCl_2 (Schinke, Sauerwald, 1952). Отсюда следует, что T_m для CaCl_2 увеличивается с давлением значительно медленнее, чем в случае NaCl . Для полной кривой плавления мы приняли значение величины $c = 2.969$, что дает $T_m = 1084$ К при 2 ГПа против $T_0 = 1045$ К, в то время как для NaCl $T_0 = 1074$ К и $T_m = 1357$ К при 2 ГПа.

Выше температуры плавления для CaCl_2 , как и для других легко растворимых солей, предполагается смесимость с водой в любых пропорциях (Shmulovich, Graham, 2004; Sterner et al., 1992; Chou I-Ming, 1987). Ниже точки плавления наличие или отсутствие кристаллической фазы CaCl_2 в равновесии с его водным раствором определяется изменением химического потенциала CaCl_2 при переходе из твердой в жидкую фазу $\Delta\mu(T)$. Для атмосферного давления эта величина как функция температуры может быть получена из термодинамических таблиц (Chase, 1988). Для более высоких давлений мы использовали эту же функцию с модифицированной температурой $\Delta\mu(T - T_m + T_0)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Соответствие модельных результатов эксперименту

Соответствие термодинамической модели (1)–(7) экспериментальным результатам было подтверждено совместным уточнением параметров $u_{i0}, u_{i1}, a, V_0, q$. Полученные численные значения параметров модели приведены в таблице, а рассчитанные с их помощью сольвусы показаны в виде сплошных линий на рис. 1. Видно, что согласие между экспериментальными результатами и теоретическими предсказаниями нашей модели очень хорошее. Помимо работ (Zhang, Frantz, 1989; Shmulovich, Graham, 2004) экспериментальные данные по рассматриваемой нами системе были представлены

Шмуловичем и Плясуновой (1993). Позднее эти данные были критически пересмотрены в (Shmulovich, Graham, 2004). Согласно объяснениям, приведенным в последней работе, результаты Шмуловича и Плясуновой (1993) содержат систематическую ошибку, уменьшающуюся с увеличением температуры. Таким образом, результаты этой работы для $T = 773.15$ К оказываются непригодными для использования. Однако, в связи с крайней ограниченностью доступного экспериментального материала для давлений выше 0.3 ГПа, помимо данных (Zhang, Frantz, 1989; Shmulovich, Graham, 2004), мы использовали при уточнении параметров модели результаты (Шмулович, Плясунова, 1993) для $P = 0.5$ ГПа и $T = 973.15$ К со значительно меньшим, чем для других экспериментальных данных, весом.

Численные параметры модели, согласно уравнениям (1)–(7)

a	8.94694554E-01	моль ^{1/2} /см ^{3/2}
V_0	3.88162078E+01	см ³ /моль
q	3.89103466E-00	см ³ /моль
u_{20}	2.49162269E+03	Дж/моль
u_{21}	3.33471967E+01	Дж/см ³
u_{30}	-1.86735799E+05	Дж/моль
u_{31}	1.54381283E+04	Дж/см ³
u_{40}	-1.79267486E+05	Дж/моль
u_{41}	1.54210444E+04	Дж/см ³
u_{50}	-8.92808790E+04	Дж/моль
u_{51}	4.45755021E+02	Дж/см ³

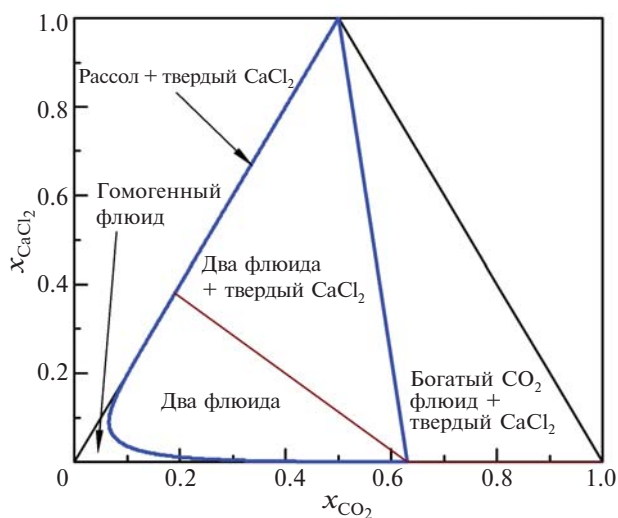


Рис. 4. Фазовая диаграмма для системы $H_2O-CO_2-CaCl_2$ при $T = 773.15$ К и $P = 0.2$ ГПа.

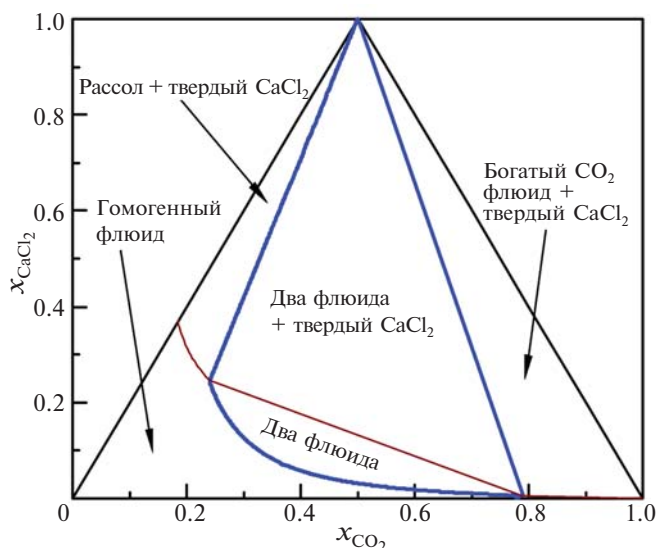


Рис. 3. Общий вид фазовой диаграммы для системы $H_2O-CO_2-CaCl_2$ при температурах ниже точки плавления $CaCl_2$ ($T = 773.15$ К, $P = 1.2$ ГПа). Жирные линии – границы области сосуществования двух флюидных фаз. Тонкие линии – границы области существования твердой фазы $CaCl_2$.

Фазовые соотношения при различных температурах и давлениях

Примеры фазовых диаграмм для системы $H_2O-CO_2-CaCl_2$ при различных значениях T и P как ниже, так и выше точки плавления $CaCl_2$ приведены на рис. 3–8. На рис. 3 представлен общий вид фазовой диаграммы системы $H_2O-CO_2-CaCl_2$ при $T < T_m$. Диаграмма состоит из пяти полей, различающихся числом флюидных фаз и наличием или отсутствием твердого $CaCl_2$. При относительно низких концентрациях CO_2 и $CaCl_2$ фазовым состоянием системы является однородный флюид.

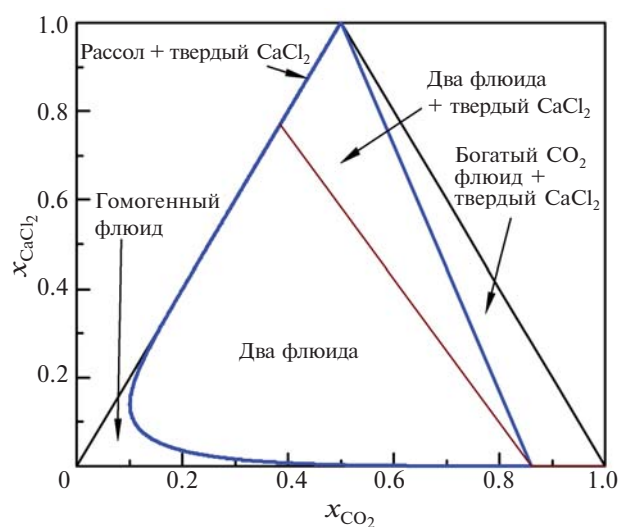


Рис. 5. Фазовая диаграмма для системы $H_2O-CO_2-CaCl_2$ при $T = 973.15$ К и $P = 0.5$ ГПа.

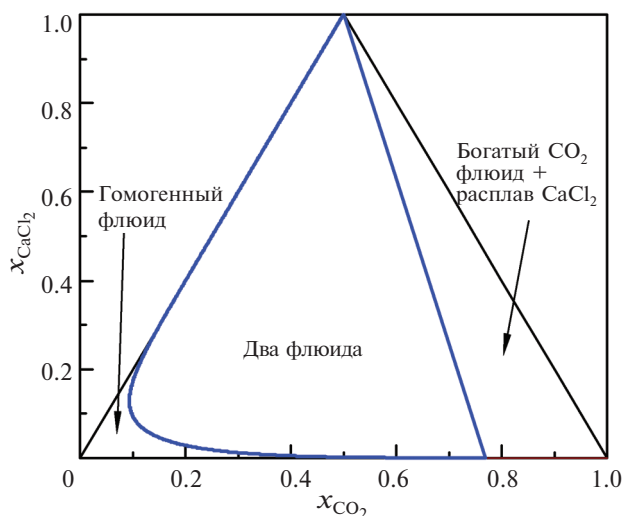


Рис. 6. Фазовая диаграмма для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ при температуре выше точки плавления CaCl_2 ($T = 1123.15$ К и $P = 0.5$ ГПа).

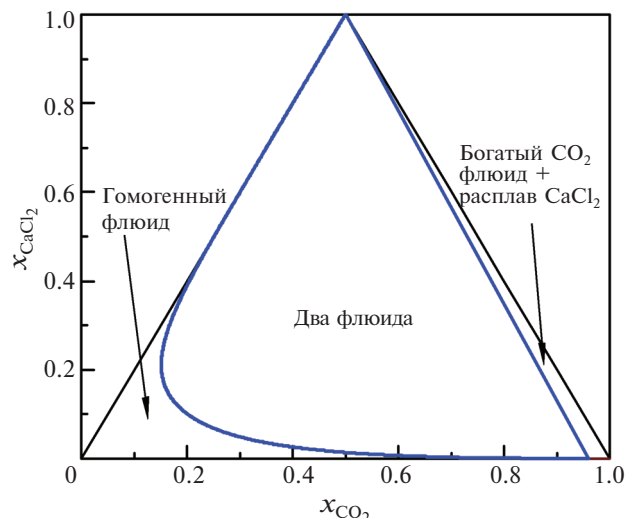


Рис. 7. Фазовая диаграмма для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ при $T = 1123.15$ К и $P = 0.9$ ГПа.

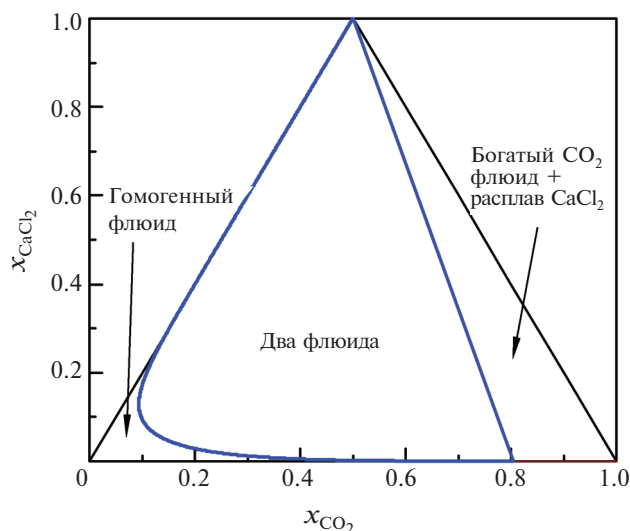


Рис. 8. Фазовая диаграмма для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ при $T = 1073.15$ К и $P = 0.5$ ГПа.

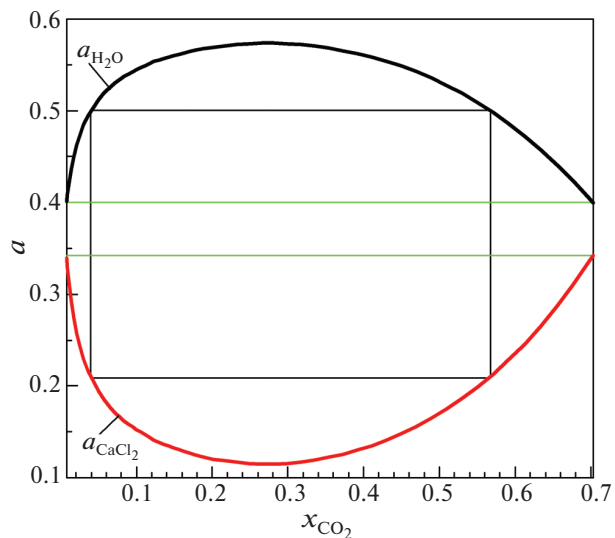


Рис. 9. Активности воды и CaCl_2 вдоль сольвуса при $T = 1123.15$ К и $P = 0.9$ ГПа.

Увеличение концентрации этих компонентов при не слишком малой доле CO_2 ведет к разделению флюида на две фазы – одну с преимущественным содержанием CO_2 и малой концентрацией CaCl_2 и, вторую, со значительным содержанием CaCl_2 и малым содержанием CO_2 . Увеличение концентрации CaCl_2 как в однородном, так и в двухфазном флюиде приводит к появлению сосуществующего с флюидом твердого CaCl_2 . При очень большой доле CO_2 система состоит из твердого CaCl_2 , сосуществующего с флюидом, состоящим из CO_2 с некоторым количеством воды и пренебрежимо малой долей CaCl_2 .

Фазовая диаграмма на рис. 3 построена для $T = 773.15$ К и $P = 1.2$ ГПа. При этих параметрах хорошо видны все области возможных

фазовых состояний системы. Мольный объем воды $V_1 = 17.2$ см³/моль при этих параметрах меньше, чем его минимальные значения в экспериментальной области ($V_1 = 23.3$ см³/моль при $T = 773.15$ К, $P = 0.3$ ГПа; $V_1 = 21.1$ см³/моль при $T = 1073.15$ К, $P = 0.9$ ГПа). Аналогичные фазовые диаграммы для области экспериментальных значений параметров приведены на рис. 4 и 5. Для этих параметров область сосуществования насыщенного рассола с кристаллическим хлоридом кальция оказывается весьма близкой к оси $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$, что означает практически нулевую растворимость углекислого газа в насыщенном растворе CaCl_2 .

Фазовые диаграммы системы при $T > T_m$ представлены на рис. 6–8. Их вид проще, чем для $T < T_m$. Помимо областей гомогенного

флюида и двух сосуществующих флюидных фаз эти диаграммы могут содержать область сосуществования расплавленного CaCl_2 и преимущественно углекислотного флюида с некоторым количеством воды и пренебрежимо малым содержанием CaCl_2 . С ростом давления эта область становится уже и, в конечном счете, исчезает (рис. 6 и 7). Увеличение температуры ведет к некоторому расширению этой области (рис. 8 и б).

Активности компонентов

Наша термодинамическая модель включает в себя полное описание свободной энергии Гиббса, что делает возможным вычисление активностей компонентов системы. В частности, можно рассчитать значения активности воды на сольвусе (границе раздела областей гомогенного и двухфазного флюида), что, в свою очередь, позволяет определить составы сосуществующих флюидных фаз в двухфазной области.

Кривые активности воды и CaCl_2 вдоль сольвуса представлены на рис. 9. В крайней левой и правой точках рисунка активность воды принимает равные значения 0.4. Эти точки соответствуют двум сосуществующим флюидным фазам, составы которых отвечают концам конноды на рис. 10. Верхняя горизонтальная линия на рис. 9 отвечает активности воды 0.5. Ей соответствует более короткая коннода на рис. 10. На этом же рисунке показаны линии равных активностей воды в области гомогенного флюида. Максимальное значение активности воды на рис. 9 отвечает критической точке при заданных P - T параметрах. В противоположность этому, активность CaCl_2 минимальна в критической точке и возрастает при удалении от нее. Изолинии активностей CaCl_2 и конноды, соединяющие точки, отвечающие составам сосуществующих фаз, представлены на рис. 11. Совершенно очевидным является увеличение активности CaCl_2 с возрастанием его мольной доли. Однако для сосуществующих флюидных фаз равными являются активности всех трех компонентов. Составы сосуществующих фаз, отвечающие коннодам с активностью CaCl_2 0.2 или 0.3, весьма различаются. Верхним концам этих коннод соответствуют концентрированные водно-солевые растворы с чрезвычайно малым содержанием CO_2 . Напротив, нижним концам коннод соответствуют водно-углекислотные флюиды

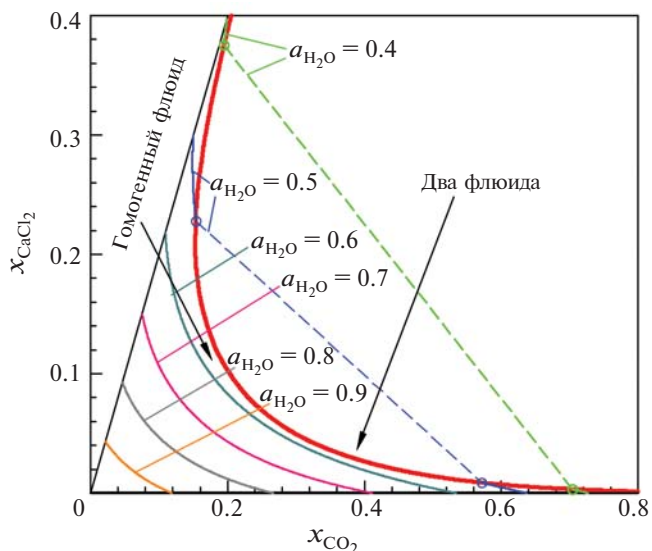


Рис. 10. Активность воды в зависимости от состава гомогенного флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ при $T = 1123 \text{ K}$ и $P = 0.9 \text{ ГПа}$. Жирная сплошная линия – (сольвус), разделяет области гомогенного и двухфазного флюида, пунктир – конноды сосуществующих флюидных фаз, тонкие сплошные – изолинии $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – химической активности воды.

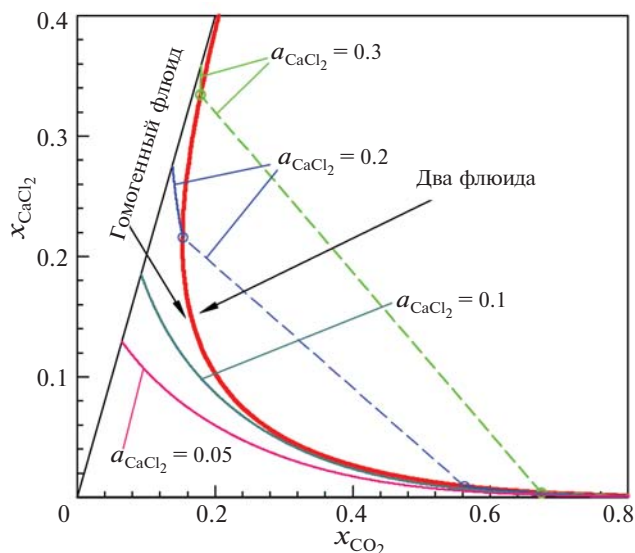


Рис. 11. Активность CaCl_2 в зависимости от состава гомогенного флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ при $T = 1123 \text{ K}$ и $P = 0.9 \text{ ГПа}$. Жирная сплошная линия – (сольвус), разделяет области гомогенного и двухфазного флюида, пунктир – конноды сосуществующих флюидных фаз, тонкие сплошные – изолинии a_{CaCl_2} – химической активности CaCl_2 .

с малым количеством соли. Тем не менее активность CaCl_2 в этих флюидах столь же высока, как и в концентрированных водно-солевых растворах.

Плотность флюида

Важнейшей характеристикой флюида, определяющей его транспортные и физико-химические свойства, является его плотность (Driesner, 2007; Mao et al., 2015; Manning, 2018). На рис. 12 представлен пример расчета плотности трехкомпонентного флюида по нашей модели. При $T = 1123$ К и $P = 900$ МПа плотности чистых фаз составляют 0.835, 1.132

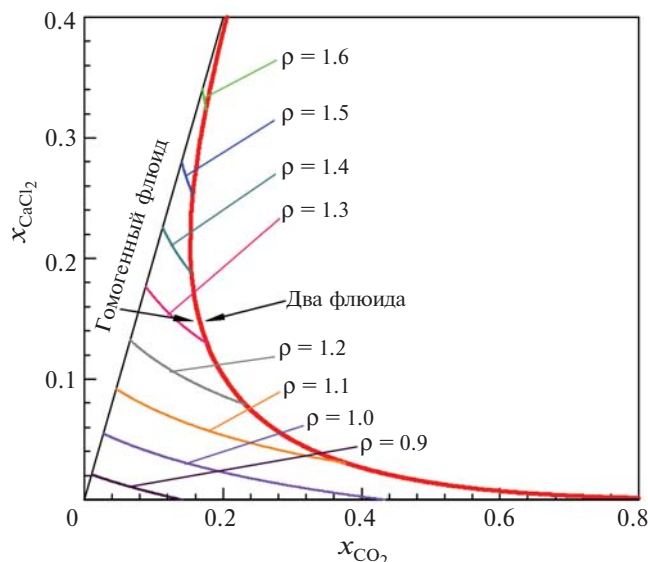


Рис. 12. Плотность ρ ($\text{г}/\text{см}^3$) гомогенного флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ в зависимости от концентрации его компонентов при $T = 1123$ К и $P = 0.9$ ГПа.

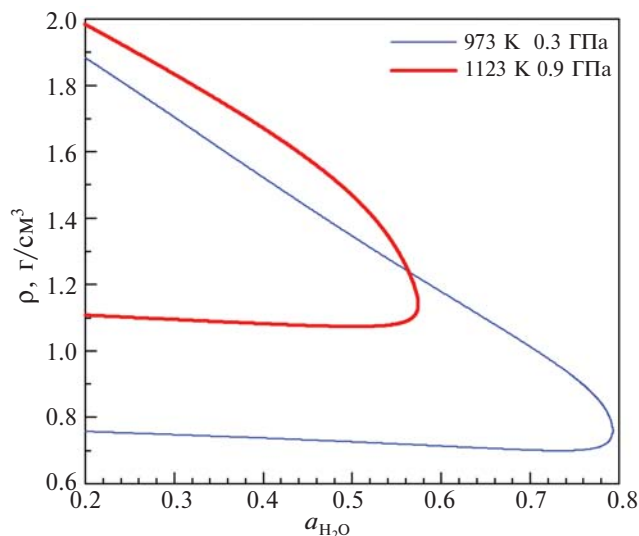


Рис. 13. Плотность флюида на сольвусе в зависимости от активности воды.

Точки на верхней и нижней ветвях кривых, отвечающие одной и той же активности воды, соответствуют плотностям сосуществующих флюидных фаз. Верхняя ветвь каждой кривой – плотность флюида с высоким содержанием CaCl_2 , нижняя ветвь – преимущественно водно-углекислотный флюид с малым содержанием CaCl_2 .

и $2.239 \text{ г}/\text{см}^3$ для H_2O , CO_2 и CaCl_2 соответственно. Представленный набор изолиний плотности ρ позволяет проследить ее увеличение по мере замены наименее плотного компонента H_2O на более плотные CO_2 и CaCl_2 . На рис. 13 представлена плотность флюида на сольвусе в зависимости от активности воды. Каждая кривая на этом рисунке состоит из двух ветвей, сходящихся при активности воды, соответствующей критической точке. Верхняя ветвь кривой дает плотность флюидной фазы с более высоким содержанием CaCl_2 , нижняя ветвь отвечает флюидной фазе преимущественно водно-углекислотного состава с малым содержанием CaCl_2 . Любая мысленно проведенная вертикальная линия на этом рисунке, пересекающая в двух точках кривую $\rho(a_{\text{H}_2\text{O}})$, соответствует конноде, а точки пересечения определяют плотности сосуществующих флюидных фаз. Для двух показанных на рисунке зависимостей $\rho(a_{\text{H}_2\text{O}})$ (соответствующих двум комбинациям P и T) плотности фаз с высоким содержанием CaCl_2 сравнительно близки. В противоположность этому, плотность водно-углекислотного флюида достаточно сильно зависит от давления и уменьшается при его снижении. В конечном счете, при достаточно низких давлениях это приводит к разделению флюида на условно газовую фазу, состоящую из воды и углекислого газа, и много более плотный рассол, практически не содержащий CO_2 .

Сравнение с системой $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$

Достаточно интересным является вопрос сходства и различия в поведении водных флюидов с углекислым газом и различными солями. На рис. 14 мы приводим сравнение линий сольвуса и коннод, отвечающих определенным значениям активности воды для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$. Данные для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ получены по нашей модели, данные для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ – по модели (Аранович и др., 2010). Растворимость CO_2 в $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ существенно ниже, чем в $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, поэтому область двухфазного флюида на фазовой диаграмме для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ шире, чем на фазовой диаграмме для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$. Конноды, отвечающие активности воды 0.4, весьма близки для обеих систем как по расположению, так и по наклону. Для большей активности воды 0.5 взаимное расположение коннод остается достаточно близким, однако угол наклона конноды для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ относительно

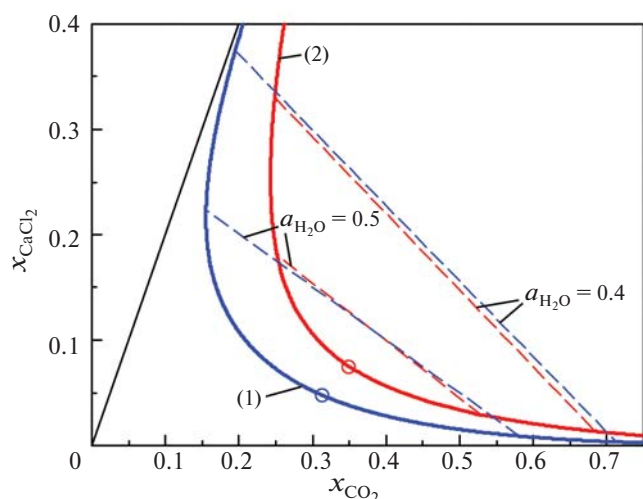


Рис. 14. Сольвусы и коннды сосуществующих флюидных фаз для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ (1, настоящая работа) и для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ (2, Аранович и др., 2010) при $T = 1073.15 \text{ K}$ и $P = 0.9 \text{ ГПа}$. Незалитыми кружками обозначены критические точки.

горизонтальной оси меньше. С дальнейшим увеличением активности воды коннды приближаются к критическим точкам. При этом различие в углах наклона коннды для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ увеличивается. Максимально возможные значения активности воды в области сосуществующих флюидных фаз существенно различаются для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$. В приведенном на рис. 14 примере с $T = 1073.15 \text{ K}$ и $P = 0.9 \text{ ГПа}$ эти величины составляют 0.572 для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ и 0.547 для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$.

Возможности экстраполяции в область более высоких P - T параметров

Термодинамическая модель (1)–(7) с приведенными в таблице параметрами воспроизводит имеющиеся экспериментальные данные в диапазоне температур 773.15–1073.15 K и давлений 0.1–0.9 ГПа. Наша параметризация P - T зависимостей коэффициентов свободной энергии Гиббса через естественные и хорошо известные величины мольного объема воды и CO_2 делает возможным применение нашей модели за пределами экспериментального диапазона P - T параметров. Возможности такой экстраполяции способствует то обстоятельство, что как плотность воды, так и плотность CO_2 , вместе с соответствующими мольными объемами, слабо изменяются вблизи верхней границы экспериментального диапазона P - T параметров. В первую очередь это относится

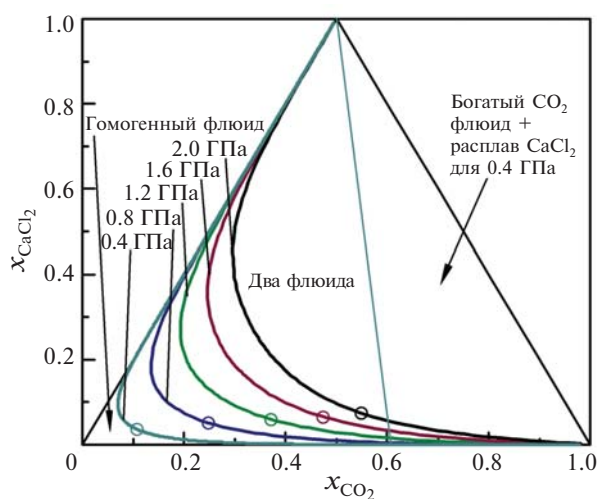


Рис. 15. Фазовые диаграммы для серии различных величин давления при температуре 1173.15 K. Жирные линии – сольвусы, разделяющие область гомогенного флюида (левее и ниже линии) и область двух сосуществующих флюидных фаз (правее и выше). Незалитыми кружками обозначены критические точки, в которых химическая активность воды достигает максимального значения для данного сольвуса и для соответствующей области двухфазного флюида. Для $P = 0.4 \text{ ГПа}$ фазовая диаграмма содержит область сосуществования расплавленного CaCl_2 и флюида, богатого CO_2 (правее тонкой линии). Для более высоких давлений фазовые диаграммы содержат только области флюидных фаз.

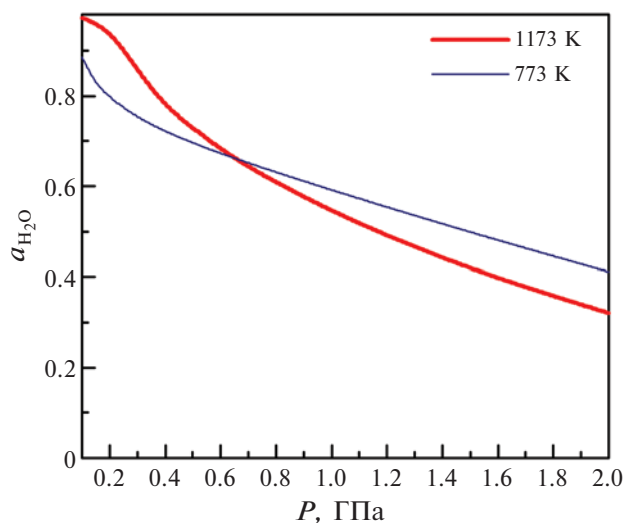


Рис. 16. Максимальные активности воды в двухфазной области для флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$.

к наиболее интересной с практической точки зрения возможности использования модели при высоких и очень высоких давлениях (см. рис. 2). Диапазон экспериментальных значений давления, использованных при построении нашей модели, от 0.1 до 0.9 ГПа.

Мольный объем воды, который полностью определяет поведение нашей модели, в этом интервале давлений изменяется приблизительно в 3 раза. В то же время увеличение давления от 0.9 ГПа до 2 ГПа приводит к снижению этой величины всего на 20%, что позволяет предположить возможность даже более серьезной экстраполяции, чем в приведенном ниже примере. При этом увеличение температуры выше 1173.15 К может повышать мольный объем воды для давлений 0.9–2 ГПа до его значений в экспериментальной области.

Проверка нашей модели при температурах и давлениях, выходящих за пределы экспериментально исследованной области, показала отсутствие проблем в ее использовании по меньшей мере до давлений 2 ГПа и температур до 1673.15 К. Пример использования нашего уравнения состояния для высоких P - T параметров приведен на рис. 15, где для $T = 1173.15$ К представлены сольвусы для диапазона от 0.4 ГПа до 2 ГПа. С увеличением давления возрастает растворимость CO_2 в рассоле H_2O - CaCl_2 и, соответственно, сокращается многофазная область, в которой возможно сосуществование двух флюидных фаз.

Важной петрологической характеристикой является достигаемая в критических точках максимальная активность воды, возможная в области сосуществования двух флюидных фаз. На рис. 15 критические точки обозначены кружками. Величины активности воды в критических точках в зависимости от давления представлены на рис. 16 для двух значений температуры. При возрастании давления от 0.1 ГПа до 2 ГПа эти величины убывают более чем в два раза. Интересно также отметить, что рост давления вызывает значительное повышение концентрации CO_2 в критических точках, сопровождающееся достаточно малым изменением концентрации CaCl_2 .

Флюид в реальной геологической системе

Отмеченное выше различие в физико-химических свойствах, например, в предельных величинах активности воды для двухфазных несмесимых флюидов в системах H_2O - CO_2 - NaCl и H_2O - CO_2 - CaCl_2 имеет значение для интерпретации и анализа данных по флюидным системам реальных геологических процессов. В качестве примера рассмотрим результаты исследования флюидной фазы НР гранулитов и сингранулитовых НР метасоматитов в Лапландском гранулитовом

поясе Фенноскандинавского щита (Бушмин и др., 2017, 2018, 2019) с особым вниманием к величинам активности H_2O . Значения активности воды около $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.51$, рассчитанные по минеральным равновесиям при 10–11 кбар и 900°C, лежали в поле гомогенного H_2O - CO_2 - NaCl флюида. Эти же значения активности воды лежали в диапазоне, допускающем сосуществование двух несмесимых фаз в системе H_2O - CO_2 - CaCl_2 . Исследование флюидных включений в минералах тех же образцов показало, что во флюидной фазе, наряду с растворенной солью NaCl , в преобладающем количестве присутствует соль CaCl_2 . Это, наряду с другими результатами, позволило сделать вывод о том, что в диапазоне P - T параметров исследованных НР гранулитов (10–11 кбар и 900°C) существует обширная область составов H_2O -флюидов с разным содержанием CO_2 и хлоридов Na и Ca , в которой гомогенный флюид расслаивается на контрастные по химическому составу и свойствам флюидные фазы рассола и H_2O - CO_2 флюида, и эта область значительно расширяется в присутствии CaCl_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученное нами уравнение состояния (1)–(7) для трехкомпонентного флюида H_2O - CO_2 - CaCl_2 с параметрами, приведенными в таблице, воспроизводит все имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные по фазовому состоянию (гомогенному или двухфазному) тройной флюидной системы H_2O - CO_2 - CaCl_2 (Zhang, Frantz, 1989; Shmulovich, Graham, 2004). Экспериментальные данные охватывают диапазон температур 773.15–1073.15 К и диапазон давлений 0.1–0.9 ГПа. Используемая нами параметризация P - T зависимостей коэффициентов свободной энергии Гиббса через естественную и хорошо известную величину мольного объема воды делает возможным применение нашей модели за пределами экспериментального диапазона P - T параметров. Приведены примеры применения модели в диапазоне давлений 0.1–2 ГПа. Таким образом, в настоящем исследовании на примере важнейшей геохимической флюидной системы с CaCl_2 мы показали, что сосуществование несмесимых флюидов с контрастными физико-химическими свойствами – рассолов и CO_2 -богатых флюидов, возможно в широ-

ком диапазоне составов не только при P - T условиях верхней и средней коры, но и при давлениях и температурах нижней коры—верхней мантии. Предложенная нами модель позволяет получать количественные характеристики этих сосуществующих флюидных фаз, важнейшими из которых являются их составы, плотности, активности H_2O и растворенных солей и неполярных газов. Именно эти характеристики определяют, в первую очередь, растворимость породообразующих минералов и транспорт наверх растворенного глубинного вещества (например, Newton, Manning, 2010; Manning, 2018).

Возможное дальнейшее развитие и уточнение предложенного термодинамического описания трехкомпонентной системы H_2O - CO_2 - $CaCl_2$, прежде всего, связано с необходимостью получения дополнительных экспериментальных данных как по собственно тройной системе, так и по ее бинарным подсистемам. Наличие таких экспериментальных данных позволило бы, в частности, применить в области высоких температур и давлений более продвинутую и точную, но содержащую большее число параметров, термодинамическую модель системы H_2O - $CaCl_2$ (Иванов и др., 2018а, 2018б).

Благодарности. Авторы выражают благодарность Л.Я. Арановичу (ИГЕМ РАН) за ценные и продуктивные замечания и предложения.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках исследовательской темы ИГГД РАН 0153-2019-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аранович Л.Я. Флюидно-минеральные равновесия и термодинамические свойства смешения флюидных систем // *Петрология*. 2013. Т. 21. № 6. С. 588–599.

Аранович Л.Я. Роль рассолов в высокотемпературном метаморфизме и гранитизации // *Петрология*. 2017. Т. 25. № 5. С. 491–503.

Аранович Л.Я., Закиров И.В., Сретенская Н.Г., Геря Е.В. Тройная система H_2O - CO_2 - $NaCl$ при высоких P - T параметрах: Эмпирическая модель смешения // *Геохимия*. 2010. № 5. С. 1–10.

Бушмин С.А., Вапник Е.А., Иванов М.В., и др. Флюиды гранулитов высоких давлений: Лапландский гранулитовый пояс (Фенноскандинавский щит) // *Геодинамические обстановки и термодинамические*

условия регионального метаморфизма в докембрии и фанерозое. СПб.: ИГГД РАН, 2017. С. 40–43.

Бушмин С.А., Иванов М.В., Вапник Е.А. Флюиды НР-гранулитов: фазовое состояние и геохимические следствия // *Современные проблемы магматизма, метаморфизма и геодинамики* (Конференция, посвященная 85-летию со дня рождения Л.Л. Перчука 23–24 ноября 2018 г.). М.: ИЭМ РАН, 2018. С. 24–25.

Бушмин С.А., Вапник Е.А., Иванов М.В., и др. Флюиды гранулитов высоких давлений // *Петрология*. 2019. В печати.

Иванов М.В., Бушмин С.А., Аранович Л.Я. Эмпирическая модель свободной энергии Гиббса для растворов $NaCl$ и $CaCl_2$ произвольной концентрации при температурах 423.15 К–623.15 К и давлении насыщенного пара // *Докл. АН*. 2018а. Т. 479. № 5. С. 556–560.

Иванов М.В., Бушмин С.А., Аранович Л.Я. Уравнения состояния для растворов $NaCl$ и $CaCl_2$ произвольной концентрации при температурах 423.15 К–623.15 К и давлении до 5 кбар // *Докл. АН*. 2018б. Т. 481. № 6. С. 74–78.

Шмулович К.И., Плясунова Н.В. Фазовые равновесия в тройных системах H_2O - CO_2 -соль ($CaCl_2$, $NaCl$) при высоких температурах и давлениях // *Геохимия*. 1993. № 5. С. 666–684.

Aranovich L.Y., Newton R.C. H_2O activity in concentrated $NaCl$ solutions at high pressures and temperatures measured by the brucite – periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 125. P. 200–212.

Aranovich L.Y., Newton R.C. H_2O activity in concentrated KCl and KCl - $NaCl$ solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 127. P. 261–271.

Bischoff J.L., Rosenbauer R.J., Fournier R.O. The generation of HCl in the system $CaCl_2$ - H_2O : Vapor-liquid relations from 380–500°C // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1996. V. 60. P. 7–16.

Bockris J. O'M., Richards N.E. The compressibilities, free volumes and equation of state for molten electrolytes: Some alkali halides and nitrates // *Proc. R. Soc. Lond.* A. 1957. V. 241. P. 44–66.

Bockris J.O'M., Pilla A., Barton J.L. The compressibilities of certain molten alkaline earth halides and the volume change upon fusion of the corresponding solids // *Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine*. 1962. V. 7. № 1. P. 59–77.

Chase M.W. Jr. NIST-JANAF thermochemical tables // *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph* № 9. 1988. P. 1–1951.

Chou I-Ming. Phase relations in the system $NaCl$ - KCl - H_2O : III. Solubilities of halite in vapor-saturated liquids above 445°C and redetermination of phase equilibrium properties in the system $NaCl$ - H_2O to 1000°C and 1500 bars // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. P. 1965–1975.

- Driesner T.* The system H₂O-NaCl. Part II: Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000°C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 X_{NaCl} // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 4902–4919.
- Diamond L.W.* Introduction to gas-bearing, aqueous fluid inclusions // *Fluid inclusions: Analysis and interpretation.* Eds. Samson I., Anderson A., Marshall D. Mineralogical Association of Canada. Short Course Series. 2003. V. 32. P. 101–158.
- Duan Z., Möller N., Weare J. H.* Equation of state for the NaCl-H₂O-CO₂ system: prediction of phase equilibria and volumetric properties // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 2869–2882.
- Dubacq B., Bickle M.J., Evans K.A.* An activity model for phase equilibria in the H₂O-CO₂-NaCl system // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2013. V. 110. P. 229–252.
- Heinrich W.* Fluid immiscibility in metamorphic rocks // *Rev. Mineral. Geochem.* 2007. V. 65. P. 389–430.
- Heinrich W., Churakov S.S., Gottschalk M.* Mineral-fluid equilibria in the system CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂-NaCl and the record of reactive fluid flow in contact metamorphic aureoles // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 148. P. 131–149.
- Ivanov M.V.* Complex rotation in two-dimensional mesh calculations for quantum systems in uniform electric fields // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2001. V. 34. P. 2447–2473.
- Janz G.J.* Thermodynamic and transport properties for molten salts: Correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. V. 17. Suppl. 2. P. 1–309.
- Manning C.E.* Fluids of the lower crust: Deep is different // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2018. V. 46. P. 67–97.
- Manning C.E., Aranovich L.Y.* Brines at high pressure and temperature: thermodynamic, petrologic and geochemical effects // *Precamb. Res.* 2014. V. 253. P. 6–16.
- Mao S., Hu J., Zhang Y., Lü M.* A predictive model for the PVTx properties of CO₂-H₂O-NaCl fluid mixture up to high temperature and high pressure // *Appl. Geochem.* 2015. V. 54. P. 54–64.
- Markl G., Bucher K.* Composition of fluids in the lower crust inferred from metamorphic salt in lower crustal rocks // *Nature.* 1998. V. 391. P. 781–783.
- Newton R.C., Manning C.E.* Role of saline fluids in deep-crustal and upper-mantle metasomatism: insights from experimental studies // *Geofluids.* 2010. V. 10. P. 58–72.
- Pistorius C.W.F.T.* Effect of Pressure on the Melting Points of the Sodium Halides // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 3513–3519.
- Schinke H., Sauerwald F.* Über die Volumenänderung beim Schmelzen und den Schmelzprozeß bei Salzen // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1952. Bd. 287. S. 313–324.
- Simon F.E., Glatzel G.* Bemerkungen zur Schmelzdruckkurve // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1929. Bd. 178. S. 309–316.
- Shmulovich K.I., Graham C.M.* An experimental study of phase equilibria in the systems H₂O-CO₂-CaCl₂ and H₂O-O₂-NaCl at high pressures and temperatures (500–800°C, 0.5–0.9 GPa): geological and geophysical applications // *Contrib Mineral Petrol.* 2004. V. 146. P. 450–462.
- Span R., Wagner W.* A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1996. V. 25. P. 1509–1596.
- Sterner S.M., Chou I-Ming, Downs R.T., Pitzer K.S.* Phase relations in the system NaCl-KCl-H₂O: V. Thermodynamic-PTX analysis of solid-liquid equilibria at high temperatures and pressures // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 2295–2309.
- Sun R., Dubessy J.* Prediction of vapor-liquid equilibrium and PVTx properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. Part II: Application to H₂O-NaCl and CO₂-H₂O-NaCl system // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2012. V. 88. P. 130–145.
- Trommsdorff V., Skippen G., Ulmer P.* Halite and sylvite as solid inclusions in high-grade metamorphic rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1985. V. 89. P. 24–29.
- Wagner W., Pruß A.* The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002. V. 31. P. 387–535.
- Zhang C., Duan Z.H.* A model for C-O-H fluid in the Earth mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta* 2009. V. 73. P. 2089–2102.
- Zhang Y.-G., Frantz J.D.* Experimental determination of the compositional limits of immiscibility in the system CaCl₂-H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures using synthetic fluid inclusions // *Chem. Geol.* 1989. V. 74. P. 289–308.

EQUATION OF STATE OF THE FLUID SYSTEM $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ AND PROPERTIES OF FLUID PHASES AT P - T PARAMETERS OF THE MIDDLE AND LOWER CRUST

M.V. Ivanov* and S.A. Bushmin

*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences
St. Petersburg, 199034, Russia*

**E-mail: m.v.ivanov@ipgg.ru*

A numerical thermodynamic model is proposed for one of the most important geological fluid system – triple system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ at P - T conditions of the middle and lower crust, as well as for the crust-mantle boundary. The model is based on the equation for concentration dependence of the excess Gibbs free energy, proposed earlier, and for the first time obtained P - T dependencies of the coefficients of the equation of state (EOS) expressed via molar volumes of the components. The EOS allows predictions of the properties of the fluid, participating in the majority of the processes of depth petrogenesis: its phase state (homogeneous or multi-phase), densities of the fluid phases, concentrations of the components in the co-existing phases, and chemical activities of the components. The model precisely reproduces all available experimental data on the phase state of the ternary fluid system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ in the ranges of temperature 773.15–1073.15 K and pressures 0.1–0.9 GPa and allows, as well, correct application of the EOS beyond the experimentally studied domain of temperatures and pressures – namely up to $P = 2$ GPa and up to $T = 1673.15$ K. The possibility of the correct extrapolation of our EOS is ensured by using the parametrization of P - T dependencies via the molar volume of water. The latter remains in the experimental domain of values or very near to its boundaries, when increasing temperatures and pressures.

Keywords: fluid, equation of state, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$, phase splitting, high temperature, high pressure, low crust, mantle

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903274431-445>