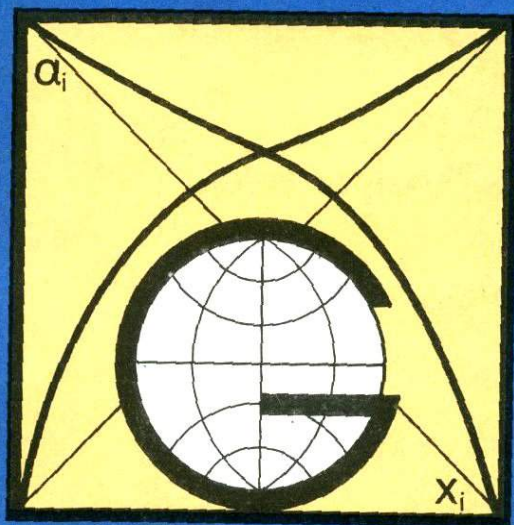


К.И. ШМУЛОВИЧ

# ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ПРОЦЕССАХ  
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ



«НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

К.И. ШМУЛОВИЧ

**ДВУОКИСЬ  
УГЛЕРОДА**  
**В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ПРОЦЕССАХ  
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ**

Ответственный редактор  
АКАДЕМИК АН СССР В.А. ЖАРИКОВ



МОСКВА  
"НАУКА"  
1988



4942

Двуокись углерода в высокотемпературных процессах минералообразования / К.И. Шмулович. — М.: Наука, 1988. — 184 с. — ISBN 5-02-002625-5

Монография подводит итоги исследования надкритических флюидных систем с углекислотой. Разработаны уравнения состояния и получены справочные таблицы термодинамических свойств чистой  $\text{CO}_2$  (до 10 кбар,  $1000^\circ\text{C}$ ; до 100 кбар,  $2000^\circ\text{C}$ ). Измерены и рассчитаны объемы смешения и коэффициенты активности компонентов растворов  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  до 5 кбар при  $400^\circ\text{C}$  и выше. Экспериментально оценены изменения свойств компонентов растворов в равновесии с породообразующими минералами и электролитами. Экспериментально измерены параметры равновесия 12 реакций минералообразования в одно-, и трехкомпонентном флюиде, представлены фазовые диаграммы минеральных равновесий в карбонатных системах. Предложена схема режима  $\text{CO}_2$  в эндогенном минералообразовании и модель эволюции состава при магматической дистилляции.

Для петрологов и геохимиков.

Табл. 17. Ил. 53. Библиогр.: 301 назв.

Рецензенты:

*И.П. Иванов, Н.Н. Перцев*

## ВВЕДЕНИЕ

Диоксид углерода (углекислота) является вторым по распространенности компонентом природных растворов. Этим объясняется длительный и устойчивый интерес минералогов, петрологов, петрографов и геохимиков к процессам, связанным с его поглощением, выделением и переносом.

Постановка исследований высокотемпературных карбонатных равновесий связана с идеями Д.С. Коржинского [47, 48] и Н.А. Боуэна [148], впервые установивших классификационное значение реакций декарбонатизации для фациального анализа метаморфических комплексов. Для дальнейшей детализации фациальных границ и однозначного определения физико-химических условий формирования парагенетических соотношений потребовались данные по термодинамическим свойствам двуокиси углерода как компонента природного флюида и экспериментальная калибровка равновесий важнейших реакций декарбонатизации. Основной вопрос заключался в оценках концентрационных соотношений главных летучих компонентов флюида – воды и углекислоты, поскольку они определяют принципиальную возможность переноса компонентов и их дифференциацию в транспортных процессах.

Разные методы исследования и разные исходные посылки при парагенетическом анализе давали разные и порой противоречивые оценки концентрационных соотношений, поэтому наметилась тенденция создания сложных схем эволюции состава флюида во времени и пространстве (глубинности). Однако все эти схемы основаны на сильно упрощенной модели природного флюида, не учитывающей достаточно мощные термодинамические эффекты, обусловленные самим фактом сложности флюидного состава. Именно в оценке роли термодинамических эффектов в высокотемпературном флюиде видел свою задачу автор предлагаемой работы.

Начало экспериментальных исследований двуокиси углерода как компонента высокотемпературного флюида относится к 50-м годам, когда Д. Кеннеди [220] измерил сжимаемость чистой  $\text{CO}_2$  до 140 МПа и 800 °С. Почти одновременно были предприняты первые попытки изучения высокотемпературных карбонатных равновесий под давлением чистой  $\text{CO}_2$  [187, 188]. На базе измерений Д. Кеннеди были построены первые широкодиапазонные таблицы термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  [221]. Ввиду недостаточной точности измерений Д.С. Кеннеди на кафедре теоретических основ теплотехники Московского энергетического института были выполнены широкие экспериментальные исследования теплофизических свойств  $\text{CO}_2$  [2, 17]. В настоящее время наиболее обобщающей монографией по термо-

динамическим свойствам чистых газов является работа Ю.П. Мельника [66], где сведены практически все имеющиеся экспериментальные результаты.

Сложные, двух- и более компонентные флюидные системы лишь начинают изучаться, сводных работ по термодинамике гомогенной области нет.

Исследования реакций с выделением (поглощением)  $\text{CO}_2$  выполняли во многих лабораториях. Широко известны экспериментальные результаты Л.С. Уолтера, Х.Гринвуда, П. Метца, В. Джоханнеса, Д.Б. Скиппена, Д.М. Керрика, Л.П. Плюсниной. В последние годы получены интересные данные по карбонатным равновесиям в верхней мантии (Х.Т. Хасельтон, Р.С. Ньютон, Д. Эгглер) и флюидно-магматическому взаимодействию с участием водно-углекислотного флюида (А.А. Кадик, Д.Х. Эгглер). Итоги экспериментальных работ и петрологических наблюдений в области карбонатных равновесий до конца 60-х годов подведены серией монографий по фациям метаморфизма коллектива новосибирских геологов — Н.Л. Добрецова, В.В. Ревердатто, Н.В. Соболева, В.С. Соболева, В.В. Хлестова [21, 22, 87].

Из работ последнего десятилетия необходимо отметить три обобщающие монографии. И.Д. Рябчиков [22] рассматривал флюидную фазу не только как среду минералообразования, но и как непосредственный объект исследования. Им получен принципиально важный вывод о возможности экстракции надкритическим флюидом металлов в промышленных количествах из предварительно необогащенных ими гранитоидов. В этой работе используются результаты [22] по магматической дистилляции. Н.Н. Перцев [77] на большом фактическом материале исследовал процессы высокотемпературного метаморфизма и метасоматоза карбонатных пород. С.Д. Малинин [57] впервые исследовал собственно углекислотные флюиды. Ему удалось на основе современной феноменологической теории растворов выявить основные закономерности фазовых равновесий в гидротермальных системах и дать количественные оценки процесса жильного минералообразования. Важно, что исследованная им модель флюида уже достаточно близка к реальному объекту — в ней, кроме воды, учитывались неполярный газ ( $\text{CO}_2$ ) и электролиты. Однако основные результаты этой работы относятся к области температур и давлений до 300–350 °С и первых десятков МПа. Естественно, что основная часть процессов метаморфизма, метасоматоза, магматической дистилляции не попадает в этот интервал.

Предлагаемая работа начата в 1965 г. При обработке результатов исследования высокотемпературных равновесий в системе  $\text{CaO-MgO-SiO}_2-\text{CO}_2$  выяснилось, что не только отсутствуют какие-либо достоверные сведения о термодинамических свойствах компонентов природного флюида, но даже для чистой  $\text{CO}_2$  обоснованные таблицы термодинамических свойств охватывают сравнительно узкий интервал параметров, совершенно недостаточный для анализа регионального метаморфизма. Поэтому наряду с продолжением исследований высокотемпературных карбонатных равновесий были поставлены специальные исследования методом  $P-V-T$  измерений для получения таблиц термодинамических функций  $\text{CO}_2$  в чистом виде и в смесях с  $\text{H}_2\text{O}$ .

Экспериментальной основой работы являются измерения сжимаемости

( $P-V-T$  соотношений) в чистой двуокиси углерода и смесях  $H_2O-CO_2$ , а также определение параметров равновесия 12 реакций в интервале температур 500–1100 °С и давлений до 500 МПа с флюидом разной степени сложности.

I часть посвящена изучению высокотемпературных  $CO_2$ -содержащих флюидных систем методом  $P-V-T$  измерений и методом, анализирующим смещение параметров равновесия в различных по составу растворах. Метод  $P-V-T$  измерений широко применяется в химической термодинамике и в прикладных физико-химических исследованиях. Экстремальные по параметрам  $P-V-T$  измерения выполнены специалистами по экспериментальной минералогии и геохимии [36, 99, 153, 219, 220].

II часть посвящена результатам изучения высокотемпературных реакций с углекислотой в системах, модельных для процессов контактового и регионального метаморфизма карбонатных пород. Поскольку исследования карбонатных равновесий не только дали фактический материал для построения фазовых диаграмм минеральных равновесий, но и оказались эффективным методом изучения надкритических растворов, не удалось избежать некоторых повторов и отступлений от последовательности изложения. В частности, методика и результаты исследования реакции карбонизации гроссуляра в водно-углекислотном и водно-углекислотно-солевом флюидах изложены во II части, а анализ неидеальности флюидных систем с использованием этих данных – в I части.

В III части сделана попытка количественного анализа условий образования некоторых фациально-определяющих парагенетических ассоциаций и рассмотрены общепетрологические вопросы режима  $CO_2$ . Предполагалось полностью окисленное состояние флюида, т.е. основные летучие компоненты – вода и углекислота. В настоящее время нет принципиальных сложностей в расчетах газовых равновесий, связанных с реакциями окисления, но в отсутствие точных данных по летучести кислорода бессмысленно учитывать тонкие эффекты неидеальности флюидных систем.

В рассмотренных высокотемпературных процессах условная нижняя граница проведена по изотерме 400 °С, при более низких температурах обычно используется иной термодинамический аппарат, в основе которого лежат стандартизация на бесконечное разведение, закон Генри и др. При температуре 400 °С и выше в фундаментальной системе  $H_2O-CO_2$  наблюдается неограниченная смесимость при любых давлениях, и разработанным аппаратом [50, 57] воспользоваться не удастся. В высокотемпературной области более эффективным оказалось применение элементов статистической физики, в частности понятия потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Исследования пяти наиболее высокотемпературных реакций выполнены в лаборатории отдела метаморфизма ИГЕМ АН СССР, все остальные – в ИЭМ АН СССР.

Автор выражает глубокую благодарность В.А. Жарикову, под руководством которого начиналась эта работа и который на всем ее протяжении оказывал постоянную поддержку и помощь.

Автор глубоко признателен за консультации, обсуждения петрологических и экспериментальных проблем, помощь в проведении полевых исследований Д.С. Коржинскому, М.А. Богомолу, И.П. Иванову, А.А. Мара-

кушеву, Н.Н. Перцеву, Л.Л. Перчуку, К.К. Подлесскому, Л.Н. Пожарицкой, В.В. Ревердатто, И.Д. Рябчикову, В.М. Шмонову.

При организации  $P-V-T$  измерений в ИЭМ АН СССР и обработке их результатов автору была предоставлена возможность использовать опыт и знания Д.С. Циклиса и И.Р. Кричевского.

При решении физико-химических задач автор пользовался консультированиями В.М. Валяшко, В.А. Мазура, А.Ю. Намиота, Е.Н. Терещенко.

В проведении экспериментальных и расчетных работ на разных этапах принимали участие сотрудники ИЭМ АН СССР: Н.П. Котова, Г.Г. Лихойдов, В.М. Витовтова, И.В. Закиров, А.К. Зарубин, В.Т. Хвостов, Н.В. Кузнецов, В.В. Чепелев, А.Г. Калинин.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

$A, B, C, \dots$ – коэффициенты уравнений	$\sigma, \epsilon$ – параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия
$a$ – активность	$\rho$ – плотность
$B_i$ – второй вириальный коэффициент	$\tau$ – приведенная температура, $T/T^{*P}$
$d$ – диаметр	$\mu$ – химический потенциал
$F$ – свободная энергия Гельмгольца	$Ab$ – альбит
$f$ – летучесть (фугитивность)	$Aкер$ – акерманит
$G$ – свободная энергия Гиббса, газоподобная фаза	$Альм$ – альмандин
$H$ – энтальпия	$Ан$ – анортит
$I$ – интенсивность рентгеновского отражения	$Анал$ – анальцит
$i, j$ – компоненты флюида	$Анд$ – андалузит
$k$ – константа Больцмана $1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/град	$Бит$ – битовнит
$L$ – жидкоподобная фаза, силикатный расплав	$Бич$ – бичулит
$M$ – молярность	$Бр$ – брусит
$m$ – моляльность, число молей	$Вез$ – везувиан
$N$ – число Авогадро, $6,0220943 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$	$Вол$ – волластонит
$P$ – давление	$Гей$ – гейкелит
$R$ – газовая постоянная, $8,131441$ Дж/моль · град	$Гел$ – геленит
$r$ – расстояние между молекулами	$Гр$ – гранат
$S$ – энтропия, растворимость	$Грос$ – гроссуляр
$t$ – температура, °C	$Ди$ – диопсид
$T$ – температура, К	$Дол$ – доломит
$U$ – потенциальная энергия взаимодействия пары молекул	$Ка$ – кальцит
$\frac{V_i}{V_j}$ – мольный объем компонента $i$	$Килх$ – килхоанит
$V_i^L$ – парциальный мольный объем компонента $i$	$Ки$ – кианит
$V^{L_i}$ – избыточный объем (объем смешения)	$Клг$ – клиногумит
$X_i$ – мольная доля компонента $i$	$Кор$ – корунд
$Z$ – сжимаемость	$Ко$ – коэзит
$\psi$ – коэффициент летучести (фугитивности)	$КПШ$ – калиевый полевоый шпат
$\gamma$ – коэффициент активности	$КЦо$ – клиноцоизит
	$Лар$ – ларнит
	$Маг$ – магнезит
	$Мг$ – магнетит
	$Мар$ – маргарит
	$Мел$ – мелилит (в индексе – содержание геленитового минала)
	$Мей$ – мейонит
	$Мер$ – мервинит
	$Ммг$ – монтмориллонит

*Монт* – монтичеллит  
*Мус* – мусковит  
*Не* – нефелин  
*Орт* – ортоклаз  
*Парг* – паргасит  
*Пер* – периклаз  
*Пл* – плагиоклаз  
*Пр* – пренит  
*Прт* – перовскит  
*Ран* – ранкинит  
*Рут* – рутил

*Сил* – силлиманит  
*Скап* – скаполит  
*Спур* – спуррит  
*Сф* – сфен  
*Тил* – тилленит  
*Тк* – тальк  
*Трем* – тремолит  
*Фл* – флогопит  
*Фор* – форстерит  
*Цо* – цоизит  
*Эн* – энстатит

## ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В РЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ И ИХ СМЕСЯХ

В представленной работе наряду с традиционными использованы понятия, сравнительно редко встречающиеся в геохимической литературе, где пока доминирует иная стандартизация и феноменологическая теория растворов. Кроме того, вместо обычной единой характеристики компонента газового раствора – летучести в работе обсуждаются отдельные вклады в эту величину, обусловленные разными эффектами неидеальности. Поэтому, прежде чем излагать полученные результаты, целесообразно ввести некоторые обозначения вместе с термодинамическими соотношениями, их определяющими.

Основной характеристикой компонента  $i$ , необходимой для расчетов петрологически важных реакций, является его химический потенциал  $\mu_i$ . В общем виде  $\mu_i$  определяется как частная производная от любого термодинамического потенциала (энтальпии, внутренней энергии, свободной энергии Гиббса или Гельмгольца) по массе (числу молей) компонента  $i$ :

$$\begin{aligned} \mu_i &= (\partial H / \partial m_i)_{S, P, m \neq m_i} = (\partial F / \partial m_i)_{T, V, m \neq m_i} = \\ &= (\partial G / \partial m_i)_{T, P, m \neq m_i}. \end{aligned} \quad (1)$$

Химический потенциал компонента  $i$ , представленного идеальным газом, в некоторых выбранных стандартных условиях ( $P_0$ ) равен

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P/P_0 \quad (2)$$

и является функцией температуры. Именно через  $\mu_i^0$  калорическое уравнение состояния входит в величину химического потенциала. Калорические уравнения состояния при стандартном давлении 1 атм (0,101325 МПа) практически всех важных для петрологии газовых компонентов известны с высокой точностью. В этой работе калорические свойства и, следовательно,  $\mu_i^0$  газов взяты из [105].

Переход от идеального газа к реальному по предложению Г.Н. Льюиса [54] осуществлялся с сохранением всех термодинамических соотношений для идеального газа введением новой функции – летучести, определяемой уравнением, аналогичным (2):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i/f_i^0. \quad (3)$$

Поскольку при  $P \rightarrow 0$  любой газ становится близким к идеальному,  $f_i^0 \rightarrow$

→  $P_0 = 1$  и выражение химического потенциала приобретает вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i. \quad (4)$$

Второе слагаемое в уравнении (4) может быть вычислено, если известна изотермическая зависимость  $V$  от  $P$ :

$$RT \ln f_i = \int_0^P V_i dP. \quad (5)$$

Вместо  $f_i$  можно вычислить коэффициент летучести  $\psi_i$ :

$$\Psi_i = f_i/P; \quad (6)$$

$$RT \ln \Psi_i = \int_0^P (V_i - RT/P) dP. \quad (7)$$

Для случая, когда компонент  $i$  является составной частью раствора, можно сохранить форму уравнения (5) и записать

$$RT \ln f_i = RT \ln X_i + \int_0^P \bar{V}_i dP. \quad (8)$$

По определению

$$X_i = m_i / \sum m_{i,j}; \quad \bar{V}_i = (\partial V / \partial m_i)_{P, T, m \neq m_i}. \quad (9)$$

В конкретных вычислениях интеграл в уравнении (8) удобнее разбить на три части:

$$RT \ln f_i = RT \ln X_i + \int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP + \int_0^P (V_i - RT/P) dP + RT \ln P. \quad (10)$$

Таким образом, для компонента  $i$  в растворе

$$\mu_i^{P, T} = \mu_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln P + \int_0^P (V_i - RT/P) dP + \int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP. \quad (11)$$

В случаях, когда последний интеграл достаточно мал и нет необходимости его учитывать, говорят об идеальном растворе реальных газов. Если малы два последних интеграла, химический потенциал вычисляется для идеального раствора идеальных газов. Из соображений общности формы записи выразим последний интеграл аналогично (7):

$$RT \ln \gamma_i = \int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP. \quad (12)$$

В рекомендациях IUPAC (1979 г.) и летучесть, и коэффициент активности в растворе при выражении концентрации через молярные доли обозначаются одной буквой  $f$ . Поскольку в этой работе последовательно вводятся поправки на неидеальность компонента в чистом виде ( $\psi$ ) и в растворе, автор принял различные обозначения. В дальнейшем всюду летучесть и коэффициент летучести определяются соотношениями (5), (6), а коэффициент активности компонента раствора – уравнением (12).

В выражении для летучести

$$f_i = P X_i \psi_i \gamma_i \quad (13)$$

последний сомножитель можно разбивать на вклады различных типов взаимодействия и по мере усложнения системы записывать

$$\gamma_i = \gamma^{\text{бин}} \gamma^{\text{тр}} \dots \quad (14)$$

Произведение  $X_i \gamma_i$  называется активностью компонента  $i$  ( $a_i$ ) и соответствует термодинамической концентрации. Эта величина выполняет те же функции, что и летучесть, — сохраняет форму термодинамических уравнений при переходе от идеальных к реальным растворам.

В I части используются некоторые понятия, выходящие за рамки классической термодинамики, которая прочно вошла в геохимическую литературу. Статистическая физика, хотя и широко применяется в современной термодинамике, пока почти не касалась наших задач. Однако успехи в разработке теории жидкости и плотных газов позволяют надеяться, что эта ситуация временная и мощный аппарат методов этой науки будет использован в разработке теории природной флюидной фазы.

Одним из важнейших понятий статистической физики является потенциал межмолекулярного взаимодействия, уже введенный в геохимическую литературу [66, 196]. Он характеризует энергию взаимодействия пары молекул в зависимости от расстояния между ними. Функциональная зависимость  $U(r)$  должна учитывать резкое возрастание сил отталкивания на коротких расстояниях, что соответствует ван-дер-ваальсовому "собственному объему молекул", и существование сил притяжения между ними, обуславливающих такой, например, макроскопический эффект, как конденсацию пара в жидкость.

Точный вид потенциальной функции может быть найден из квантово-механических расчетов в задаче многих тел (ядра+электроны), но пока они выполнены лишь для самых простых веществ (H и He). Для более сложных молекул приходится прибегать к модельным потенциальным функциям — "псевдопотенциалам", параметры аналитической формы которых подбираются из условия наилучшего согласования с экспериментальными данными. В общем случае эти параметры будут зависеть от типа исходных данных: вычисленные на основании измерений вязкости и  $P$ - $V$ - $T$  могут не совпадать. Простые формы модельного потенциала не точно воспроизводят реальную потенциальную функцию, кроме того, они, как правило, характеризуют взаимодействие лишь сферически-симметричных атомов (молекул) типа Ag или  $\text{CH}_4$ . Предпринимаются многочисленные попытки расширить область применимости модельных потенциалов, учитывая анизотропию силового поля молекул, имеющих постоянный дипольный момент (потенциал Штокмайера), несферичность реальной молекулы (например, потенциал Кихары), придавая несколько более реалистическую форму потенциальной кривой на коротких расстояниях (потенциал exp б). В этой работе использован наиболее изученный потенциал Леннарда-Джонса в форме

$$U(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (15)$$

На рис. 1 показана кривая потенциала (15) и введены величины  $\sigma$  и  $\epsilon$ , широко используемые в расчетах.

Потенциалом (15) можно аппроксимировать и несферические взаимодействия. При малой плотности несферичность сказывается слабо, но при средней и высокой плотности газа (близкой или большей критической) для сохранения количественного согласия в свойствах вещества приходится прибегать к процедуре поиска "эффективных" параметров  $\sigma$  и  $\epsilon$ , зависящих от температуры. Для решаемых далее задач важно, что потенциалом (15)

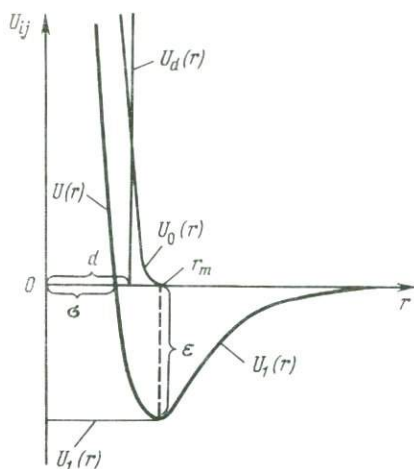


Рис. 1. Парный потенциал межмолекулярного взаимодействия с параметрами  $\sigma$  и  $\epsilon$  и принцип его разбиения на  $U_0(r)$  и  $U_1(r)$  в теории возмущений

можно описать и взаимодействие молекул, имеющих постоянный дипольный момент ( $\text{H}_2\text{O}$ ), с неполярными [18].

При выводе уравнений для расчетов свойств надкритических растворов в системах типа  $\text{H}_2\text{O}$ —неполярный газ и плотности газов при давлениях свыше 1 ГПа использованы методы теории возмущений, термодинамические положения которых восходят к

идеям Ван-дер-Ваальса. Энергию межмолекулярного взаимодействия разбивают на две части: короткодействующее отталкивание  $U_0(r)$  и далекодействующее притяжение  $U_1(r)$ , так чтобы

$$U(r) = U_0(r) + U_1(r). \quad (16)$$

Принцип разбиения ясен из рис. 1. Для упрощения расчетов потенциал  $U_0(r)$  заменяется наиболее простым потенциалом базисной системы твердых шаров —  $U_d(r)$ . Для потенциала  $U_d(r)$  существуют простые аналитические выражения, связывающие диаметр  $d$  с величинами сжимаемости ( $Z$ ) и свободной энергии Гельмгольца  $F$  (уравнение Карнахана—Старлинга [155]):

$$Z^{hs} = (1 + y + y^2 - y^3)/(1 - y)^3, \quad (17)$$

где  $y = 1/6(\pi N \rho d^3)$ ,

$$F^{hs} = Nk T y [(4 - 3y)/(1 - y)^2]. \quad (18)$$

Свободная энергия Гельмгольца реальной системы вычисляется как сумма  $F$  базисной системы и возмущения

$$F = F^{hs} + F^{LJ}, \quad (19)$$

где  $hs$  — твердосферный базис,  $LJ$  — Леннард-Джонсовское "возмущение". Из величины  $F$  легко получить необходимые для расчетов химических равновесий значения мольного объема и свободной энергии Гиббса. Сначала по уравнению состояния насчитываются давления при заданных величинах плотности (мольного объема) через соотношение

$$P = -(\partial F / \partial V)_T. \quad (20)$$

Затем интерполяцией или итерационными процедурами находим  $V$  для заданных (круглых) величин давлений. Свободная энергия Гиббса вычисляется из  $G = F + PV$ , а изотермическое приращение этой функции с давлением:

$$G^{T,P} - G^{T,P=1} = \int_1^P V_i dP. \quad (21)$$

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $\text{CO}_2$   
В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ФЛЮИДЕ**

При попытках автора создать модель флюидного режима контактовых роговиков на основе экспериментального изучения высокотемпературных карбонатных реакций выяснилось, что для экстраполяции минеральных равновесий в ограниченном  $P$ - $T$  интервале нет данных мольных объемов и свободных энергий Гиббса (или летучестей) углекислоты. Очевидный факт сложности флюидного состава в литературе игнорировался: флюид рассматривался либо как однокомпонентная система, либо как идеальное смешение реальных газов. В таких расчетах произвол в оценках физических условий формирования соответствующих минеральных парагенезисов становился столь широким, что выводы, основанные на имевшихся данных по свойствам флюидных растворов, в значительной степени обесценивались. Например, неопределенность оценки состава флюида (не максимальная!) по  $X_{\text{CO}_2}$  в  $\pm 0,2$  для  $X_{\text{CO}_2} \approx 0,25$  делала петрологически бессмысленными такого рода результаты, поскольку принципиально различные типы реакций и их последовательность наблюдаются в водно-углекислом флюиде при  $X_{\text{CO}_2} < 0,05-0,1$  или  $X_{\text{CO}_2} \geq 0,3-0,5$ .

Кроме того, оказалось, что в литературе отсутствуют сколько-нибудь обоснованные данные по термодинамическим свойствам  $\text{CO}_2$  для интервала параметров, соответствующего условиям контактового и регионального метаморфизма, не говоря уже о магмообразовании.

Углекислота при анализе условий метаморфизма играет роль, не менее важную, чем, например, вода для магматизма, и все исходные фациальные схемы глубинности основаны именно на реакциях с  $\text{CO}_2$  [47, 148]. Поэтому были предприняты специальные измерения, позволяющие определить термодинамические свойства  $\text{CO}_2$  в растворе, с большей или меньшей степенью достоверности моделирующем природный флюид. Несомненно, реальный флюид представляет собой столь сложный объект, что любые экспериментальные модели всегда являются упрощенными. Однако до предлагаемой работы было совершенно неизвестно, каковы следствия упрощения модели природного флюида и в каких границах по температуре, давлению и составу можно использовать ту или иную модель с сохранением хотя бы наиболее важных термодинамических характеристик соответствующих фаций.

В гл. I представлены результаты измерения термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  во флюиде с последовательным усложнением модели: чистая углекислота, бинарная смесь  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , тройные системы типа  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  — электролит. Приведены также некоторые данные по другим системам

( $\text{H}_2\text{O}$ —неполярный газ,  $\text{H}_2\text{O}$ —электролит), необходимые для обсуждения полученных соотношений. Естественно, что чем сложнее система, тем труднее получить необходимые для расчета основных термодинамических характеристик величины. Проблемы возрастают не только в связи с увеличением числа опытов соответственно увеличению числа необходимых по составу разрезов, но и из-за абсолютного уменьшения измеряемых величин. При исследовании растворов методом  $P$ - $V$ - $T$  измерений целью является определение не собственно мольного объема (как у чистого газа), а разности между реальным объемом смеси и аддитивным объемом компонентов. Поэтому по мере усложнения систем прибегали к некоторым теоретически обоснованным расчетам, дополняющим экспериментальные измерения.

## Г Л А В А 1 ЧИСТАЯ УГЛЕКИСЛОТА

К началу наших работ по двуокиси углерода  $P$ - $V$ - $T$  методом исследования термического уравнения состояния были выполнены в ограниченном интервале параметров. Для  $P$ - $T$  области наиболее интенсивных процессов регионального метаморфизма даже средних давлений почти нет экспериментальной основы расчета термодинамических свойств  $\text{CO}_2$ . В высокотемпературной области данных сравнительно мало, и не все они надежны. Конечно, по имеющимся данным можно получить оценки  $f_{\text{CO}_2}(P, T)$ , используя различные способы экстраполяции, но ясно, что точность их будет не очень высока, а неопределенность экстраполяции оценить вообще невозможно. К тому же такие экстраполированные величины  $V_{\text{CO}_2}$  (или  $\rho_{\text{CO}_2}$ ) не могут служить надежным стандартом при исследовании газовых растворов. Поэтому предприняты измерения, восполняющие пробел в наиболее интересном для петрологии метаморфизма интервале давлений от 200 до 800 МПа. Выбор температурного интервала, кроме того, определяется и тем, что с повышением температуры могла несколько увеличиваться погрешность из-за возрастания температурного градиента.

Д.С. Циклис с сотрудниками [114, 115] использовали пьезометр с двумя фланцами, болты которых имели сверления для водяного охлаждения. Из-за этого возникал резкий температурный перепад на концах пьезометра, который мог неточно воспроизводиться в параллельных опытах. Погрешность, возможно, и несильно выходила за пределы гарантированной точности, но при "дальней" экстраполяции по температуре могла заметно исказить оценки  $V_{\text{CO}_2}$  при  $T \approx 1000$  К и более. Поэтому измерения на изотерме  $400^\circ\text{C}$  были повторены. Верхний температурный предел определялся возможностями установки с "горячей" стенкой: существующие жаропрочные сплавы не гарантируют целостности пьезометра при  $t > 750^\circ\text{C}$  и  $P \approx 800$  МПа. Так как объем сжатого газа был сравнительно большим, разрыв пьезометра представлял большую опасность, поэтому мы ограничились верхним пределом  $t = 700^\circ\text{C}$ . Таким образом, экспериментальные результаты от 50 до  $700^\circ\text{C}$  (с учетом данных [114]) характеризовали большую часть температурного интервала метаморфических процессов и позволили для полного его описания прибегать лишь к "близкой" экстраполяции.

## Техника и методика эксперимента

Для измерений использован предложенный И.Р. Кричевским и реализованный Д.С. Циклисом [112–114] метод вытеснения, суть которого состоит в следующем. Точно при одной и той же температуре проводятся два опыта, в которых определяется количество газа в пьезометре. В одном из опытов в безградиентной зоне пьезометра находится только исследуемый газ, во втором — еще и цилиндр из металла с известным термическим расширением и сжимаемостью (рис. 2). Объем цилиндра определяли геометрически и гидростатическим взвешиванием, он составил  $13,570 \text{ см}^3$ . Выпуская порциями газ, определяли падение давления и количество выпущенного газа. Получали две кривые  $P-n$ , разность между которыми ( $\Delta p$ ) при  $P = \text{const}$  соответствует количеству газа в объеме, вытесненному металлическим (Ni) цилиндром-вкладышем. При такой схеме измерения удается избежать ошибок, связанных с существованием холодных зон в пьезометре, и можно заменить очень сложный и ненадежный расчет изменения объема пьезометра с давлением и температурой значительно более простым и точным расчетом изменения объема вкладыша. Кроме того, отпадает необходимость в громоздкой и не очень надежной операции по калибровке объема пьезометра. Схема установки для  $P-V-T$  измерений показана на рис. 3.

В установку входят также не показанные на схеме термостаты марганцевых блоков, сильфонный блок, общий для всех марганцевых катушек, пульт высокоточных регуляторов температур (ВРТ-3), система предварительного вакуумирования, используемая и для газоанализатора, насосная станция НГР для сжатия газа в мультипликаторе. Температуру внутри пьезометра измеряли образцовой (Pt-Pt + 10% Rh) термопарой второго класса, аттестованной во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии и стандартизации, с точностью  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Стабильность температуры во время опыта  $\pm 0,1^\circ$ , температурный градиент вдоль оси пьезометра при  $700^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении составил  $0,4^\circ$  на длине 190 мм,  $\pm 0,2^\circ$  на длине 160 мм и  $\pm 0,1^\circ$  на длине 110 мм. Длина вытесняющего вкладыша 190 мм. Погрешность, вносимая в измерение объема  $\text{CO}_2$  температурным градиентом, составляет  $0,02 \text{ см}^3/\text{моль}$  при 200 МПа и  $0,0051 \text{ см}^3/\text{моль}$  при 800 МПа (0,037 и 0,014% соответственно).

Давление измеряли различными первичными приборами. В области низких давлений использовали три образцовых трубчатых манометра

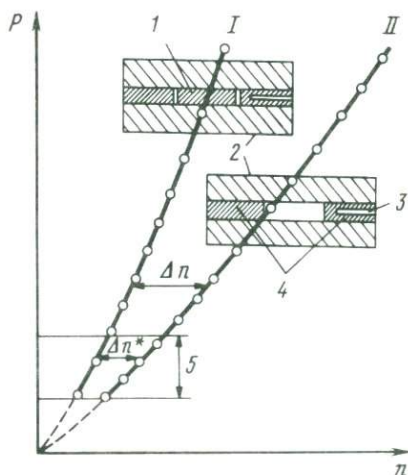


Рис. 2. Схема метода вытеснения

*I* — опыт с вкладышем; *II* — без вкладыша; 1 — вытесняющий вкладыш; 2 — пьезометр; 3 — термопарный канал; 4 — постоянный вкладыш; 5 — область нормировки;  $n$  — число молей газа в пьезометре

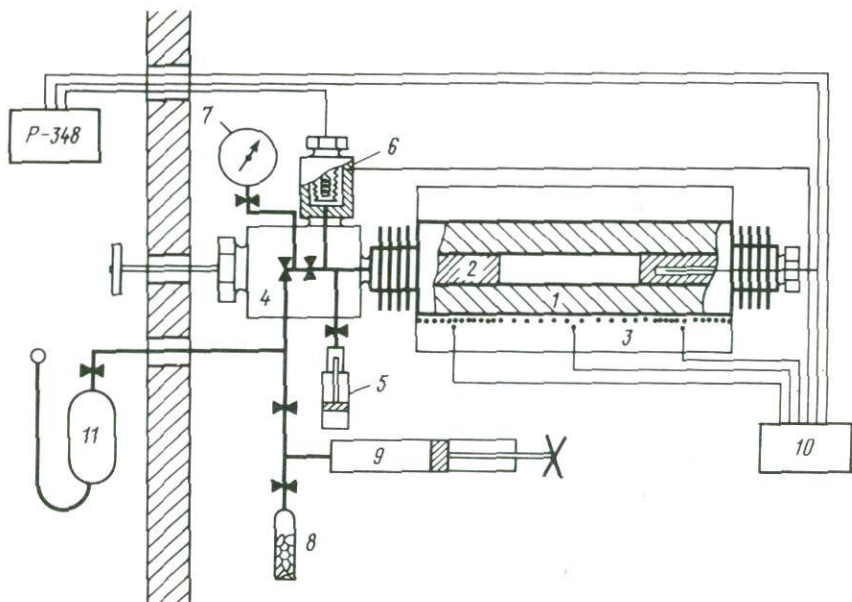


Рис. 3. Схема установки для измерений  $P-V-T$  соотношений в чистой  $\text{CO}_2$  методом вытеснения; вытесняющий вкладыш не показан

1 — колонка высокого давления (пьезометр) с цельновыточными радиаторами воздушного охлаждения; 2 — постоянные вкладыши для вытеснения "паразитных" объемов в зонах температурного градиента, один из вкладышей имеет глухие сверления для термпары; 3 — трехсекционная печь с регулирующими термопарами; 4 — пресс-клапаны тонкой регулировки для отбора порций газа во время опыта; 5 — мультипликатор для сжатия газа; 6 — термостатированные блоки манганиновых катушек (4 шт., показан один), температура блоков в ходе опыта измеряется и вводится поправка к показаниям манометров по калибровке; 7 — манометры Бурдона (3 шт.) для низких давлений; 8 — газификатор, загружаемый твердой  $\text{CO}_2$ ; 9 — пресс предварительного сжатия газа; 10 — термостат холодных спаев термпар; 11 — газоаналитическая установка, включающая ртутные насос и манометр, вакуумный пост и катетометр; P-348 — потенциометр класса 0,002 для измерения ЭДС термпар и сопротивления манганиновых катушек

(Бурдона) класса 0,4 с пределами измерения 250, 400 и 600  $\text{кг/см}^2$ , калиброванными по МП-600 класса 0,05. Калибровка позволила довести класс измерений до 0,2. Выше 50 МПа давление измеряли четырьмя термостатированными манганиновыми катушками, калиброванными до 1000 МПа во Всесоюзном институте физико-технических и радиоизмерений по грузопоршневому манометру МП-15000. Погрешность измерения давления при 200 Мпа составляла 1,6 МПа, при 500 — 2,2, при 800 МПа — 2,8 МПа.

В опытах использовали углекислоту, полученную перемораживанием из сухого (пищевого) льда с продувкой и сбросом в атмосферу более низкокипящих примесей.

Анализ количества выпущенного в одной порции газа проводили на термостатированном газоанализаторе с ртутным манометром, показания которого снимали катетометром. Суммарная ошибка измерения столба, нулевой отметки уровня ртути, колебаний температуры в термостате составила около 0,1%.

## Результаты $P-V-T$ измерений

Опыты проводили на изотермах 408,2, 516,2, 610,3, 707,5°С. При измерениях использовали систему регулировки температуры по трем обмоткам печи сопротивления, при выборе между "круглыми" значениями температуры или надежностью в воспроизведении температурного поля в параллельных опытах предпочитали последние. Измеренные и "сглаженные" графически по зависимости  $PV-P$  данные по мольным объемам  $\text{CO}_2$  представлены в табл. 1. Ниже 200 МПа экспериментальные данные не приводятся — слишком велик разброс вокруг плавной линии  $PV-P$ . Это обусловлено быстро возрастающей погрешностью измерений при манганиновых датчиках давления при возрастании абсолютной величины  $(\partial V/\partial P)_T$ . Ниже 60 МПа измерения проводили манометрами Бурдона, для более высоких давлений не было приборов класса "образцовых". Для интервала 200–60 МПа экспериментальные точки отсутствуют. Поскольку при давлениях ниже 60 МПа существовали высокоточные измерения и таблицы плотности  $\text{CO}_2$  М.П. Вукаловича и В.В. Алтунина [17], было решено отказаться от трудоемкой процедуры полной эвакуации газа из пьезометра в параллельных опытах, т.е. от приведения кривых  $P-n$  на рис. 2 в нулевую точку. Вместо этого получали участки кривых  $P-\Delta n$  в области перекрытия с данными [17], где и проводилась нормировка  $\Delta n$  по объему никелевого вкладыша и табулированным значениям  $\rho_{\text{CO}_2}$ .

Суммарная погрешность измерений мольных объемов оценена по

Таблица 1  
Результаты измерения  $(V_{\text{CO}_2}^{(1)})$  и "сглаженные"  
по кривым  $PV-P$  ( $V^{(2)}$ ) величины мольного объема  $\text{CO}_2$  (в  $\text{см}^3/\text{моль}$ )

$P$ , МПа	408,2°С		516,2		610,3		707,5°С	
	$V^{(1)}$	$V^{(2)}$	$V^{(1)}$	$V^{(2)}$	$V^{(1)}$	$V^{(2)}$	$V^{(1)}$	$V^{(2)}$
50		124,11*		146,91*		165,71*		184,63*
100		77,70		88,85		98,20		108,20
150		62,33		69,53		75,77		82,67
200	54,68	54,65	60,06	59,98	64,64	64,65	70,22	69,98
250	49,95	50,04	54,09	54,20	57,99	57,94	62,38	62,36
300	47,12	46,98	50,30	50,35	53,61	53,50	57,28	57,30
350	44,76	44,71	47,48	47,60	50,22	50,33	53,60	53,67
400	42,90	42,76	45,55	45,58	47,97	47,95	50,65	50,85
450	41,00	41,12	43,70	43,71	46,15	46,06	48,52	48,49
500	39,73	39,76	42,20	42,06	44,21	44,29	46,43	46,44
550	38,45	38,56	40,66	40,64	42,65	42,69	44,66	44,63
600	37,51	37,48	39,34	39,43	41,20	41,26	42,99	43,03
650	36,47	36,51	38,40	38,33	40,02	39,96	41,56	41,56
700	35,70	35,61	37,39	37,32	38,79	38,81	40,11	40,20
750	34,82	34,80	36,51	36,40	37,70	37,73	38,95	38,97
800	33,96	34,07	35,51	35,55	36,80	36,78	37,98	37,85

\* \* Опорные точки по [17].

Таблица 2  
 Абсолютные и относительные погрешности  $P-V-T$  измерений,  
 вычисленные по уравнению (2)

$P$ , МПа	408,2°С		707,5°С	
	см <sup>3</sup> /моль	$\delta$ , %	см <sup>3</sup> /моль	$\delta$ , %
200	$\pm 0,23$	$\pm 0,42$	$\pm 0,33$	$\mp 0,47$
500	$\pm 0,14$	$\pm 0,35$	$\pm 0,17$	$\pm 0,37$
800	$\pm 0,11$	$\pm 0,32$	$\pm 0,13$	$\pm 0,32$

соотношению

$$\delta V = \delta V^{\text{оп}} + (100/V) \sqrt{(\partial V/\partial T)_P^2 \delta T^2 + (\partial V/\partial T)_T^2 \delta P^2} = \pm 0,26\%, \quad (22)$$

где  $\delta V^{\text{оп}}$  – погрешность опорных данных, складывающаяся из неопределенности табличных данных по плотности  $\text{CO}_2$  при низких давлениях (0,10%), погрешности измерения количества газа (0,06%) и давления (0,1%). С учетом производных в подкоренном выражении (22) общая погрешность измерения мольного объема  $\text{CO}_2$  в абсолютных и относительных величинах приведена в табл. 2. Вычисленные значения неопределенности измерений относятся к собственно аппаратурной погрешности, обусловленной паспортными данными на измерительные приборы и калибровкой датчиков. Реальная погрешность может быть меньше, поскольку операция "сглаживания" позволяет частично избавиться от случайных ошибок. Все поправки на "сглаживание" по кривым  $PV-P$  лежат в пределах гарантированной погрешности: при 408,2 и 516,2°С – 0,14 см<sup>3</sup>/моль, при 610,3°С – 0,1, при 707,5°С – 0,2 см<sup>3</sup>/моль.

Непосредственное сопоставление полученных результатов с данными других авторов [114, 215, 237] невозможно из-за некруглых значений температуры в наших опытах. Оно будет выполнено при обсуждении интерполяционного уравнения состояния  $\text{CO}_2$ .

### Уравнения состояния $\text{CO}_2$ до 1000 МПа и 1300 К

Углекислота, участвующая в реакциях минералообразования магматических, метаморфических и метасоматических процессов, находится в состоянии, обычно называемом "флюидным". Сравнительно низкая температура критической точки ( $T^{\text{кп}} = 304,2$  К) делает бессмысленной терминологическую дискуссию о "жидкости" или "газе" при рассматриваемых в работе температурах. Широкий интервал плотностей от "газоподобных" ( $\rho_{\text{CO}_2} < \rho_{\text{CO}_2}^{\text{кп}} \approx 0,5$  см<sup>3</sup>) до "жидкоподобных" ( $\rho_{\text{CO}_2} > 3\rho_{\text{CO}_2}^{\text{кп}}$ ) приводит к сложным проблемам при построении теоретически обоснованного уравнения состояния.

Единственное уравнение, коэффициенты которого имеют ясный физический смысл, – вириальное, применимо лишь в ограниченной "газоподобной" области. Попытки расширить интервал его использования наталкиваются на практическую невозможность получения высших вириальных коэффициентов из экспериментальных данных. Кроме того, пока вообще не ясно, сходится ли вириальный ряд в пределе больших плотностей.

Для фазы с плотностью жидкости в нормальных условиях характерны очень сильное межчастичное взаимодействие, увеличение роли трудно-аппроксимируемой отталкивательной ветви парного межчастичного потенциала, заметный вклад ориентационных эффектов, что делает невозможным получение единого теоретически обоснованного уравнения состояния для широкого интервала параметров. Поэтому для разных областей физических параметров состояния используются различные методы описания термодинамических свойств, как чисто эмпирические, так и полутеоретические.

Наиболее полный обзор экспериментальных и теоретических работ по исследованию свойств  $\text{CO}_2$  дан в монографии В.В. Алтунина [2]. В этой работе приведены расчетные таблицы термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  на основе единого для жидкой и газовой фаз уравнения состояния в интервале от 0,1 до 300 МПа и от 215 до 1300 К. Уравнение для  $Z$  представлено в виде суммы степенных рядов:

$$Z = PV / RT = 1 + \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l b_{ij} (1/\tau - 1/\tau_0)^j (\rho - \rho_0)^i, \quad (23)$$

где  $\tau = T/304,2$ . Центром разложения является критическая точка ( $\tau_0 = 1$ ,  $\rho_0 = 0,468$ ). Уравнение содержит 49 констант, необходимых для точного представления массива экспериментальных данных. Основная идея, реализованная при составлении этого уравнения [3], состояла в статистической обработке разнородных опытных данных по сжимаемости и теплоемкости, с тем чтобы уравнение состояния наилучшим образом описывало и те и другие. Полученное уравнение по структуре эмпирическое, но воспроизводит значение второго вириального коэффициента с экспериментальной точностью. Третий и четвертый коэффициенты в уравнении В.В. Алтунина и О.Г. Гадецкого, возможно, также точно соответствуют вириальным. Однако эмпиричность этого уравнения привела к недостаточно точному описанию  $P$ - $V$ - $T$  свойств  $\text{CO}_2$  в той области, где при определении коэффициентов не было экспериментальных данных. При минимизации квадратичного функционала для наилучшего представления массивов  $P$ - $V$ - $T$  и  $C_p$  данных В.В. Алтунин и О.Г. Гадецкий использовали для  $P > 60$  МПа данные А. Михельса [237], полученные до 423 К и 300 МПа, Я. Юзы [215] — до 750 К и 400 МПа, А.Е. Головского и В.А. Цымарного [19] — до 330 К и 250 МПа. Таким образом, температурная зависимость  $\rho_{\text{CO}_2}$  при  $P > 60$  МПа оценивалась практически лишь на основе данных Я. Юзы, полученных относительным методом с использованием таблиц А. Михельса для низкотемпературной плотности  $\text{CO}_2$  (50–100°C). По мнению В.В. Алтунина [2, с. 159], оценка погрешности в 0,3% [225] представляется несколько оптимистичной, особенно при наивысших температурах.

Более поздние и надежные результаты Д.С. Циклиса и др. [114] хотя и вошли в обзорную монографию В.В. Алтунина [2], но при составлении уравнения состояния не использовались. Поэтому уравнение Алтунина-Гадецкого дает погрешность по объему, достигающую 1,3–1,5% при максимальных давлениях.

Таблицы В.В. Алтунина использовали К.С. Мо и К.Е. Габбинс [240] для вычисления констант уравнения состояния  $\text{CO}_2$ . Это полуэмпири-

ческое уравнение получено из теории возмущений для модели жидкости Ван-дер-Ваальса и имеет вид

$$P = P_d + b_1(T) \rho^2 + b_2(T) \rho^3, \quad (24)$$

где  $P_d$  — давление в системе твердых сфер, аппроксимированное уравнением Карнахана—Старлинга [155]. Коэффициенты  $b_1$  и  $b_2$  вычислены методом наименьших квадратов по данным [2, 17]. Результаты расчетов по уравнению (2) очень хорошо согласуются с табличными и экспериментальными данными во всем интервале давлений до 300 МПа, исключая окрестности критической точки.

Л.Л. Перчук [78], а затем Л.Л. Перчук и И.К. Карпов [80], обнаружив систематическую погрешность в вычислении  $G^{P,T} - G^{T,P=1}$  в таблицах Д.С. Циклиса с соавторами [115], представили свои таблицы термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  ( $V_{\text{CO}_2}$ ,  $\Delta G_{\text{CO}_2}^{P,T}$ ,  $S_{\text{CO}_2}$ ,  $\Psi_{\text{CO}_2}$ ) до 1000 МПа и  $1000^\circ\text{C}$ . Они получены на основе нескольких эмпирических полиномиальных уравнений состояния: для интервала до 150 МПа при  $200 < t < 1000^\circ\text{C}$  использовано уравнение Д.Р. Крамера [226], аппроксимирующее экспериментальные данные Д.С. Кеннеди [220]. Для  $150 < P < 300$  МПа И.К. Карпов с сотрудниками [42] получили полином, описывающий таблицы приведенной плотности  $\text{CO}_2$  Д.Т. Кеннеди и Д. Тодоса [221]. При  $300 < P < 1000$  МПа экспериментальные измерения Д.С. Циклиса и др. [114], выполненные в интервале  $50\text{--}400^\circ\text{C}$ , были экстраполированы в область высоких температур ( $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ ), используя гипотезу о линейности изобар в  $V\text{--}T$  координатах.

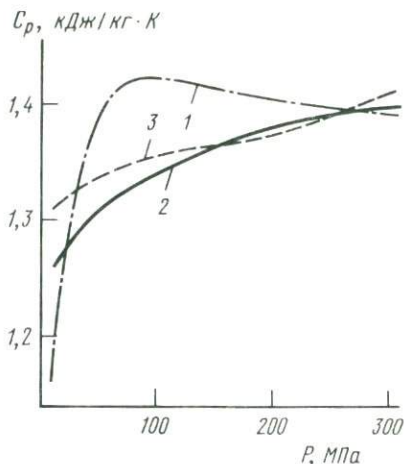
Проблемы линейности изобар ранее уже обсуждались в литературе: по измерениям Д.С. Циклиса  $(\partial V/\partial T)_P \approx \text{const}$ , но Я. Юза и др. [215] на основании собственных измерений пришли к выводу, что лишь при 200 МПа  $(\partial V/\partial T)_P \approx \text{const}$ , при  $P < 200$  МПа  $(\partial^2 V/\partial T^2)_P < 0$ , при  $P > 200$  МПа  $(\partial^2 V/\partial T^2)_P > 0$  ( $50\text{--}500^\circ\text{C}$ ). Гипотеза Л.Л. Перчука о  $(\partial V/\partial T)_P = \text{const}$  равносильна отсутствию зависимости изобарной теплоемкости от давления, что следует из известного термодинамического соотношения

$$(\partial C_P/\partial P)_T = -T (\partial^2 V/\partial T^2)_P. \quad (25)$$

$P\text{--}V\text{--}T$  соотношения во многих газах, обработанные Л.Л. Перчуком, в общем подтверждают гипотезу  $(\partial V/\partial T)_P = \text{const}$ , во всяком случае при  $P > 100\text{--}150$  МПа. Для  $\text{CO}_2$  возможна иная полуколичественная оценка этого факта. Как уже отмечалось, уравнение состояния  $\text{CO}_2$  Алтунина—Гадецкого получено при условии согласования экспериментальных измерений  $P\text{--}V\text{--}T$  и  $C_P$ . На рис. 4 нанесены значения  $C_P$  как функции давления при 600, 1000 и 1300 К. Из таблиц В.В. Алтунина [2] следует, что при  $P < 100$  МПа  $(\partial C_P/\partial P)_T$  могут быть очень велики, но выше 100 МПа, а особенно в интервале 200–300 МПа  $(\partial C_P/\partial P)_T \approx \text{const} \pm (1\text{--}3) \cdot 10^{-4}$  кДж/кг  $\cdot$  К  $\cdot$  МПа. Отсюда  $(\partial^2 V/\partial T^2)_P \approx \pm 10^{-5}$  см<sup>3</sup>/моль  $\cdot$  К<sup>2</sup>. Эта величина настолько мала, что изобары мольного объема  $\text{CO}_2$  можно считать линейными:  $(\partial V/\partial T)_P = \text{const}$ . К сожалению, расчет основан на уравнении состояния, коэффициенты которого в рассматриваемом интервале вычислены из  $P\text{--}V\text{--}T$  измерений, т.е. проверка линейности не выпол-

Рис. 4. Зависимость изобарной теплоемкости  $C_p$  от давления, по [2]

1 — при 600 К; 2 — при 1000 К; 3 — при 1300 К



не корректна. Однако пока никакие существующие экспериментальные результаты при давлениях выше 100 МПа не позволяют решить рассматриваемый вопрос однозначно: точность  $P-V-T$  измерений недостаточна, чтобы судить о второй производной объема по температуре, а измерения  $C_p$  выполнены при низких давлениях. Гипотеза линейности изобар при  $P > > 200$  МПа удовлетворительно согласуется не только с экспериментальными измерениями  $P-V-T$  соотношений реальных газов, но и с расчетами модельного леннард-джонсовского флюида.

Таблицы с широким набором термодинамических свойств  $CO_2$  получены группой сотрудников Московского энергетического института под руководством В.Н. Зубарева [29, 30]. Они охватывают интервал давлений до 200 МПа и температур до 2000 К. В.Н. Зубарев [29] использовал для углекислоты парный потенциал взаимодействия Леннард-Джонса [уравнение (15)] с постоянными параметрами  $\sigma = 3,8267 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 213$ ,  $T = 3828 \text{ К}$ . Расчеты выполнены по усеченному вириальному уравнению состояния, поскольку для этого потенциала вычислены лишь первые пять коэффициентов [143]. Результаты оказались достаточно хорошими: сопоставление с измерениями плотности  $CO_2$  показало, что среднеквадратичная погрешность составляла 0,12%. Важно подчеркнуть, что такой тип экстраполяции к высоким температурам представляется наиболее надежным, поскольку с повышением температуры уменьшаются эффекты, связанные с неаддитивностью вириальных коэффициентов и ориентационным вкладом за счет квадрупольного момента молекул  $CO_2$ . При определении параметров потенциала В.Н. Зубарев обнаружил, что даже при  $\rho_{CO_2} < < \rho_{CO_2}^{кр}$  наблюдается зависимость параметров потенциала от температуры, что связано с неадекватностью использованного потенциала. Расчеты для более реалистического потенциала сферической оболочки [30] незначительно улучшили представление экспериментальных данных ( $\delta\rho = 0,1$ ) по плотности.

Более поздние публикации таблиц термодинамических свойств  $CO_2$  Ю.П. Мельника [66] до 1500 МПа и И. Боттинги и П. Ричета [147] до 5000 МПа и 2100 К представляют собой попытку экстраполяции за 1000 МПа и выше 1000 °С наших данных [133]. До 1000 МПа они повторяют наши данные, причем аппроксимацию [147] нельзя признать удачной. Результаты этих работ будут рассмотрены в разделе, посвященном экстраполяции термодинамических свойств  $CO_2$ .

При разработке наших таблиц интервалы параметров от 450 до 1300 К

и от 0,1 до 1000 МПа были выбраны как компромисс между желанием сохранить погрешность не выше 1% в основных величинах ( $V_{\text{CO}_2}$ ,  $\Delta G_{\text{CO}_2}^{P,T}$ ,  $f_{\text{CO}_2}$ ,  $S_{\text{CO}_2}$ ,  $\Psi_{\text{CO}_2}$ ) и иерархией задач петрологии. Автор полагал, что основные проблемы минерало- и рудообразования связаны с процессами именно в этой области, т.е. в земной коре.

Весь интервал параметров был разбит по давлению на два участка:  $P < 200$  МПа и  $P \geq 200$  МПа. Для давлений ниже 200 МПа эмпирическое уравнение состояния подобрано методом корректировочных функций для величины  $\alpha = V_{\text{CO}_2} - RT/P$  по данным М.П. Вукаловича и В.В. Алтунина [17] до 60 МПа и 1000°С. Интервал между 60 и 200 МПа интерполировался по данным Я. Юзы и др. [215], но с учетом точного совпадения по  $V_{\text{CO}_2}$  с изобарой 200 МПа (см. табл. 1). Результаты Д.С. Кеннеди [220] не учитывались, поскольку, как показано в работе М.П. Вукаловича и В.В. Алтунина [17, с. 31], они содержат систематическую погрешность, возрастающую с температурой. Данные А. Михельса и др. [237] относятся к более низким температурам.

Общий вид уравнения состояния для интервала давлений ниже 200 МПа таков:

$$V_{\text{CO}_2} = (RT/P) + B_0 + [P/(AP + E)] + DP \exp(KP), \quad (26)$$

где

$$B_0 = \frac{0,536T - 380,4}{0,01268T - 2,5345}; \quad (27)$$

$$A = \frac{T - 273,15}{3,8511 \cdot 10^{-5}T - 0,1158055T^2 + 106,0165T - 13222}; \quad (28)$$

$$E = 2000 \left( \frac{1}{9,1481 \cdot 10^{-3}T + 19,977 - B_0} - A \right). \quad (29)$$

Дополнительная корректировочная функция с экспонентой необходима в области  $450 < T < 900$  К:

$$D = (16T - 16210,4)/(T - 273,15)^2; \quad (30)$$

$$K = 0,0021(T - 273,15) - 0,0109. \quad (31)$$

Сопоставление с имеющимися данными ( $\delta V\% = (V_{\text{лит}} - V_{\text{табл}}) \cdot 100 / V_{\text{табл}}$ ) дало следующие результаты: в выборке из 54 точек для интервала 200–800°С и 10–60 МПа [17] было две точки с  $\delta = 0,72\%$  (при 250°С), четыре точки с  $\delta = 0,5\text{--}0,7\%$ , восемь точек с  $\delta = 0,2\text{--}0,5\%$  и 40 точек с  $\delta < 0,2\%$ . Среднеквадратичное отклонение наших таблиц от данных [17] оценивается в 0,25%, что практически совпадает с точностью уравнения В.В. Алтунина.

Сопоставление с данными Я. Юзы и др. [215] показывает несколько большие величины  $\delta V_{\text{CO}_2}$ , особенно в интервале 100–150 МПа и 200–300°С, возрастающие до 1,6%.

Д.С. Циклис на примере многих сильносжатых газов пришел к выводу (обзор – в монографии Д.С. Циклиса [113]), что, поскольку сжатые газы близки по плотности и  $(\partial\rho/\partial P)_T$  к жидкости, экспериментальные результаты хорошо аппроксимируются уравнением Тэйта. Видоизмененное Там-

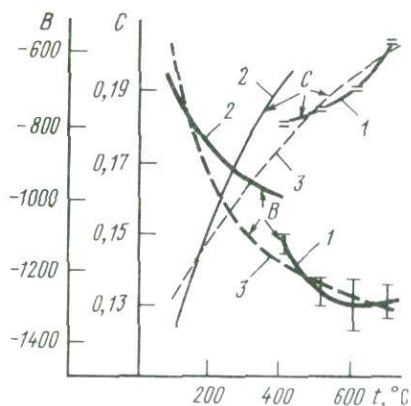


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов уравнения Тэйта (32)

1 — по нашим данным (с пределами неопределенности); 2 — по [114]; 3 — аппроксимация

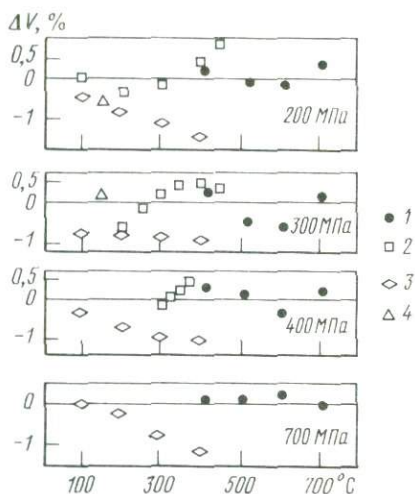


Рис. 6. Отклонение экспериментальных значений мольных объемов  $\text{CO}_2$  от линейности изобар

1 — наши данные; 2 — [215]; 3 — [113]; 4 — [237]

маном (по [113]) в интегральной форме оно имеет вид

$$V = V_0 - V_0 C \ln (B + P)/(B + P_0), \quad (32)$$

где  $C, B$  — константы, причем либо обе зависят от  $T$ , либо только  $B$ . Это уравнение, обладающее неплохими экстраполяционными возможностями (что было показано на примере аргона и азота), было выбрано для аппроксимации наших измерений и Д.С. Циклиса [114]. Исследованы зависимости коэффициентов  $B$  и  $C$  в уравнении (32) от температуры (рис. 5). Хотя общая тенденция возрастания констант с температурой и существует, вторые производные  $C$  по температуре имеют разный знак и разрыв при  $400^\circ\text{C}$  достаточно велик. Интерполяция констант в интервале  $100\text{--}700^\circ\text{C}$  (см. рис. 5, 3) приводит к отклонению расчетных величин от экспериментальных до  $0,7\text{--}1\%$  при точности последних около  $0,3\%$ .

Поскольку, несмотря на многочисленные работы, посвященные анализу уравнения (32) и поиску физического смысла констант  $B$  и  $C$ , он остается не вполне ясным и теоретически обосновать температурную зависимость  $B$  и  $C$  не удается, был выбран иной путь аппроксимации, комбинирующий уравнение (32) и гипотезу линейности изобар. Линейной интерполяцией между точками из табл. 1 и наиболее низкими температурами ( $50^\circ\text{C}$ ) из работы Д.С. Циклиса и др. [114], где должна быть минимальной погрешность из-за температурного градиента, были вычислены изобары  $\text{CO}_2$  в интервале  $100\text{--}800$  МПа. На рис. 6 показаны результаты сопоставления части этих изобар и экспериментальных точек. Линейные изобары хорошо согласуются с нашими данными, результатами Я. Юзы и А. Михельса. Только измерения Д.С. Циклиса и др. [114] дают разницу до  $1,2\%$ , системати-

Т а б л и ц а 3  
 Мольные объемы  $V$  (в см<sup>3</sup>/моль) и  $G^{P,T} - G^{T,P=1} = \Delta G$  (в кДж/моль)  
 до 1000 МПа и 1300 К по уравнению (35)

$P$ , МПа	450 К		500		550		600 К	
	$V$	$\Delta G$	$V$	$\Delta G$	$V$	$\Delta G$	$V$	$\Delta G$
10,00	330,91	16,74	388,19	18,80	440,28	20,81	489,56	20,80
20,00	153,73	18,94	187,44	21,44	216,99	23,84	244,33	26,19
30,00	102,47	20,18	125,88	22,96	146,48	25,61	165,58	28,18
40,00	80,90	21,09	98,05	24,06	113,47	26,89	127,97	29,63
50,00	69,81	21,84	82,82	24,96	94,87	27,92	106,41	30,79
60,00	63,17	22,50	73,88	25,74	83,12	28,81	92,61	31,78
70,00	58,71	23,11	66,98	26,44	75,09	29,60	83,10	32,66
80,00	55,46	23,68	62,38	27,09	69,28	30,32	76,19	33,45
90,00	52,97	24,22	58,90	27,69	64,90	30,99	70,96	34,19
100,00	50,99	24,74	56,19	28,27	61,50	31,62	66,89	34,88
110,00	49,39	25,24	54,03	28,82	58,79	32,22	63,64	35,53
120,00	48,07	25,73	52,27	29,35	56,59	32,80	61,00	36,15
130,00	46,98	26,20	50,83	29,86	54,78	33,35	58,82	36,75
140,00	46,07	26,67	49,63	30,37	53,28	33,89	57,00	37,33
150,00	45,29	27,12	48,61	30,86	52,00	34,42	55,46	37,89
160,00	44,64	27,57	47,75	31,34	50,92	34,93	54,15	38,44
170,00	44,08	28,02	47,01	31,81	49,99	35,44	53,01	38,97
180,00	43,59	28,45	46,38	32,28	49,19	35,93	52,03	39,50
190,00	43,17	28,89	45,82	32,74	48,49	36,42	51,17	40,02
200,00	42,80	29,32	45,34	33,20	47,87	36,90	50,41	40,52
250,00	40,49	31,40	42,53	33,39	44,57	39,21	46,61	42,94
300,00	38,77	33,38	40,51	37,46	42,25	41,38	43,99	45,20
350,00	37,42	35,28	38,95	39,45	40,48	43,44	42,00	47,35
400,00	36,32	37,12	37,68	41,36	39,04	45,43	40,39	49,41
500,00	34,57	40,66	35,68	45,02	36,78	49,22	37,89	53,32
600,00	33,22	44,05	34,14	48,51	35,05	52,80	35,96	57,01
700,00	32,12	47,32	32,88	51,86	33,64	56,24	34,40	60,52
800,00	31,19	50,48	31,82	55,09	32,45	59,54	33,08	63,89

$P$ , МПа	650 К		700		750		800 К	
	$V$	$\Delta G$	$V$	$\Delta G$	$V$	$\Delta G$	$V$	$\Delta G$
10,00	537,04	24,77	583,32	26,73	628,72	28,68	673,48	30,62
20,00	270,25	28,50	295,18	30,79	319,39	33,06	343,06	35,32
30,00	183,68	30,71	201,05	33,20	217,87	35,68	234,27	38,13
40,00	141,82	32,32	155,16	34,96	168,09	37,58	180,70	40,18
50,00	117,54	33,60	128,53	36,37	138,83	39,11	149,08	41,82
60,00	101,87	34,69	110,89	37,56	119,71	40,39	128,34	43,20
70,00	90,99	35,66	98,72	38,61	106,31	41,52	113,76	44,41
80,00	83,04	36,52	89,80	39,55	96,45	42,53	102,99	45,49
90,00	77,01	37,32	83,00	40,41	88,91	43,46	94,74	46,47
100,00	72,29	38,07	77,66	41,21	82,98	44,31	88,23	47,39
110,00	68,52	38,77	73,38	41,96	78,21	45,12	82,98	48,24
120,00	65,44	39,44	69,88	42,68	74,29	45,88	78,67	49,05
130,00	62,90	40,08	66,97	43,36	71,03	46,61	75,06	49,82

Таблица 3 (продолжение)

P, МПа	650 К		700		750		800 К	
	V	$\Delta G$	V	$\Delta G$	V	$\Delta G$	V	$\Delta G$
140,00	60,76	40,70	64,53	44,02	68,28	47,30	72,01	50,55
150,00	58,95	41,30	62,44	44,66	65,93	47,97	69,40	51,26
160,00	57,39	41,88	60,65	45,27	63,90	48,62	67,14	51,94
170,00	56,05	42,45	59,10	45,87	62,14	49,25	65,17	52,60
180,00	54,88	43,00	57,74	46,45	60,59	49,87	63,45	53,25
190,00	53,85	43,54	56,54	47,03	59,23	50,47	61,92	53,87
200,00	52,94	44,08	55,48	47,59	58,02	51,05	60,55	54,49
250,00	48,65	46,61	50,69	50,23	52,73	53,81	54,77	57,36
300,00	45,74	48,97	47,48	52,68	49,22	56,35	50,96	59,99
350,00	43,53	51,20	45,05	54,99	46,58	58,75	48,11	62,47
400,00	41,75	53,33	43,11	57,19	44,47	61,02	45,83	64,81
500,00	38,99	57,36	40,09	61,35	41,20	65,30	42,30	69,21
600,00	36,88	61,15	37,79	65,24	38,70	69,29	39,61	73,30
700,00	35,16	64,74	35,92	68,92	36,68	73,05	37,44	77,15
800,00	33,72	69,19	34,35	72,43	34,98	76,63	35,62	80,80

P, МПа	850 К		900		950		1000 К	
	V	$\Delta G$	V	$\Delta G$	V	$\Delta G$	V	$\Delta G$
10,00	717,75	32,55	761,63	34,48	805,21	36,41	848,54	38,34
20,00	366,31	37,57	389,23	39,81	411,89	42,05	434,33	44,28
30,00	250,32	40,58	266,11	43,01	281,67	45,43	297,05	47,85
40,00	193,04	42,76	205,16	45,33	217,10	47,89	228,89	50,44
50,00	159,12	44,51	168,99	47,19	178,71	49,86	188,30	52,51
60,00	136,81	45,98	145,14	48,75	153,35	51,51	161,46	54,25
70,00	121,08	47,27	128,29	50,12	135,41	52,95	142,43	55,77
80,00	109,44	48,42	115,80	51,33	122,07	54,23	128,27	57,12
90,00	100,50	49,47	106,18	52,44	111,79	55,40	117,34	58,34
100,00	93,43	50,44	98,56	53,46	103,64	56,48	108,67	59,47
110,00	87,71	51,34	92,39	54,42	97,02	57,48	101,62	60,52
120,00	83,00	52,19	87,30	55,32	91,56	58,42	95,78	61,51
130,00	79,06	53,00	83,03	56,17	86,97	59,31	90,88	62,44
140,00	75,72	53,78	79,40	56,98	83,06	60,16	86,70	63,33
150,00	72,85	54,52	76,29	57,76	79,70	60,97	83,10	64,18
160,00	70,37	55,23	73,58	58,51	76,78	61,76	79,97	64,99
170,00	68,20	55,93	71,22	59,23	74,23	62,51	77,22	65,78
180,00	66,29	56,60	69,13	59,93	71,97	63,24	74,80	66,54
190,00	64,60	57,25	67,28	60,61	69,96	63,95	72,63	67,28
200,00	63,09	57,89	65,62	61,28	68,16	64,64	70,69	67,99
250,00	56,81	60,88	58,85	64,37	60,89	67,85	62,93	71,32
300,00	52,70	63,61	54,44	67,20	56,18	70,77	57,92	74,33
350,00	49,63	66,16	51,16	69,84	52,69	73,49	54,21	77,13
400,00	47,19	68,58	48,55	72,33	49,90	76,05	51,26	79,76
500,00	43,41	73,10	44,51	76,97	45,62	80,82	46,72	84,65
600,00	40,53	77,29	41,44	81,26	42,35	85,21	43,27	89,14
700,00	38,20	81,23	38,96	85,28	32,72	89,31	40,48	93,33
800,00	36,25	84,95	36,88	89,07	37,52	93,17	38,13	97,25

Т а б л и ц а 3 (окончание)

P, МПа	1050		1100		1200		1300 K	
	V	Δ G	V	Δ G	V	Δ G	V	Δ G
10,00	891,67	40,27	934,63	42,19	1020,14	46,03	1105,19	49,87
20,00	456,59	46,51	478,69	48,74	522,53	53,18	565,92	57,61
30,00	312,28	50,26	327,38	52,66	357,23	57,46	386,67	62,25
40,00	240,55	52,99	252,10	55,52	274,90	60,58	297,32	65,63
50,00	197,79	55,16	207,18	57,80	225,70	63,07	243,87	68,31
60,00	169,47	56,99	177,40	59,72	193,04	65,15	208,36	70,56
70,00	149,38	58,58	156,26	61,38	169,81	66,96	183,09	72,51
80,00	134,41	59,99	140,49	62,86	152,46	68,57	164,19	74,25
90,00	122,84	61,28	128,29	64,20	139,02	70,02	149,54	75,81
100,00	113,65	62,46	118,58	65,43	128,32	71,36	136,86	77,25
110,00	106,17	63,56	110,68	66,58	119,59	72,60	128,34	78,58
120,00	99,97	64,59	104,13	67,65	112,35	73,75	120,02	79,82
130,00	94,76	65,56	98,61	68,67	106,24	74,85	113,74	80,99
140,00	90,31	66,48	93,90	69,63	101,02	75,88	108,03	82,10
150,00	86,48	67,37	89,84	70,55	96,50	76,87	103,09	83,15
160,00	83,14	68,22	86,30	71,43	92,57	77,81	98,78	84,16
170,00	80,21	69,03	83,19	72,27	89,11	78,72	94,99	85,13
180,00	77,62	69,82	80,43	73,09	86,04	79,60	91,62	86,06
190,00	75,31	70,59	77,97	73,88	83,30	80,44	88,62	86,96
200,00	73,23	71,33	75,77	74,65	80,84	81,26	85,91	87,84
250,00	64,97	74,76	67,01	78,20	71,09	85,04	75,17	91,84
300,00	59,66	77,87	61,01	81,40	64,89	88,43	68,37	95,42
350,00	55,74	80,75	57,27	84,37	60,32	91,56	63,37	98,70
400,00	52,62	83,46	53,98	87,14	56,70	94,48	59,41	101,77
500,00	47,82	88,47	48,93	92,28	51,14	99,86	53,34	107,39
600,00	44,18	93,06	45,09	96,97	46,99	104,75	48,75	112,49
700,00	41,24	97,33	42,00	101,32	43,53	109,27	45,05	117,17
800,00	38,78	101,33	39,42	105,39	40,68	113,47	41,95	121,52

чески возрастающую с повышением температуры, что и должно наблюдаться при возрастании температурного градиента.

Значения  $(\partial V/\partial T)_P$  вычислены графо-аналитически с учетом наших результатов и данных других авторов и несколько отличаются от принятых Л.Л. Перчуком [78] и Л.Л. Перчуком и И.К. Карповым [80] из-за расширения области интерполяции.

Поскольку зависимость  $(\partial V/\partial T)_P$  от  $P$  подобна зависимости  $V$  от  $P$  и величины  $(\partial V/\partial T)_P$  тоже уменьшаются с давлением, из соображений общности вида уравнения удобно представить зависимость  $(\partial V/\partial T)_P$  от  $P$  через уравнение типа Гэйтэ:

$$(\partial V/\partial T)_P = (\partial V/\partial T)_{P_0} - (\partial V/\partial T)_P C \ln(B_1 + P)/(B_1 + P_0). \quad (33)$$

В интервале 200–800 МПа значения  $(\partial V/\partial T)_P$ , вычисленные по уравнению (33), отличаются от значений, полученных линейной интерполяцией данных Д.С. Циклиса с сотрудниками и наших не более чем на 0,2%.

Комбинация уравнений (32) и (33) дает уравнение состояния  $\text{CO}_2$ ,

передающее  $P$ - $V$ - $T$  измерения в интервале  $100$ – $700^\circ\text{C}$  и  $200$ – $800$  МПа с погрешностью, приблизительно равной точности экспериментальных измерений, и удобное для "короткой" экстраполяции до  $1000^\circ\text{C}$  и до  $1000$  МПа:

$$V = V_0 + C \ln(B + P)/(B + P_0) + (\partial V/\partial T)_{P_0} (T - T_0) - (\partial V/\partial T)_{P_0} (T - T_0) C_1 \ln(B_1 + P)/(B_1 + P_0). \quad (34)$$

В этом уравнении  $B$ ,  $B_1$  и  $C$ ,  $C_1$  не зависят от  $T$ :  $B \cdot 10^{-1} = -123,3$  МПа,  $B_1 \cdot 10^{-1} = -144,7$  МПа,  $C = 0,18555$ ,  $C_1 = 0,3035$ . При  $P_0 = 200$  МПа и  $T_0 = 773,15$  К  $V_0 = 59,19$  см<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> и  $(\partial V/\partial T)_{P_0} = 0,050718$  см<sup>3</sup> · град<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>. В удобной для расчета численной форме уравнение (28) имеет вид ( $P$  – МПа,  $T$  – К):

$$V_{\text{CO}_2} = 17,771 - 25,28856 (10P - 1233) + 0,1479286 T + 27,40306 (10P - 1447) - 0,0354434 T (10P - 1447). \quad (35)$$

Среднеквадратичное отклонение  $V_{\text{CO}_2}$ , вычисленных по уравнению (35) от измеренных при температурах  $100$ – $700^\circ\text{C}$ , составляет  $0,34\%$ .

Уравнения состояния  $\text{CO}_2$  (26) и (35) были использованы для аналитического вычисления термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  в области интерполяции и "короткой" экстраполяции до  $1300$  К при экспериментальной основе от  $300$  до  $1000$  К и до  $1000$  МПа при основе  $0$ – $800$  МПа. Сокращенные результаты по мольным объемам и приращениям свободной энергии Гиббса и давлением представлены в табл. 3, полные – опубликованы в [133].

### Экстраполяция термодинамических свойств $\text{CO}_2$ до $10$ ГПа и $2000$ К

В последние годы заметно возрос интерес петрологов к термодинамическим свойствам углекислоты при параметрах, выходящих за рамки "короткой" экстраполяции эмпирическими уравнениями. Обнаружение включений высокоплотного флюида, состоящего почти целиком из жидкой  $\text{CO}_2$ , в минералах, образовавшихся предположительно в условиях верхней мантии [257], стимулировало экспериментальные исследования равновесия минералов мантии Земли с углекислотой [161]. Для обработки результатов таких экспериментов и построения модели мантийного флюида необходимы таблицы плотностей и летучестей  $\text{CO}_2$  как минимум до  $3$ – $5$  ГПа и  $1500$ – $2000$  К.

Попытка "дальней" экстраполяции на область параметров, в 2 раза превышающую экспериментально изученную, предпринята Ю.П. Мельником (1978 г.). Для большинства неполярных газов он использовал закон соответственных состояний, но для  $\text{CO}_2$  по нашим таблицам была рассчитана величина  $\alpha = V_{\text{CO}_2} - RT/P$  от  $0,5$  до  $1$  ГПа, которая линейно экстраполировалась до  $1,5$  ГПа. В результате оказалось, что при  $1,5$  ГПа термическое расширение  $\text{CO}_2$  составляет около  $1,4\%$ , т.е. меньше, чем у твердых кристаллических тел (кварц и металлическое железо – около  $4,3\%$ , диопсид –  $3,6\%$ ). Еще при подготовке наших таблиц [133] была сделана попытка исследовать экстраполяционные возможности уравнения Тэйта, использованного для интерполяции экспериментальных данных. Достичь согласованного описания  $(\partial V/\partial P)_T$  и  $(\partial V/\partial T)_P$  нам не удалось, поскольку уже

при 1,5 ГПа  $(\partial V/\partial T)_P = 0$  в уравнении (34). Отсюда, видимо, и нефизические значения теплового расширения  $\text{CO}_2$ , получающиеся из таблиц Ю.П. Мельника [66].

Широкий интервал по давлению и температуре перекрывает работа Д. Бридвела и Д. Праушнитца [150], где на основе закона соответственных состояний построены диаграммы в приведенных координатах до 2000  $P^*$  и 50  $T^*$ . В случае углекислоты это соответствует приблизительно 15 ГПа и 15 000 К. Базовыми веществами для построения диаграмм были  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{H}_2$  и He. Оценку точности этих диаграмм дать очень трудно, но даже в области, где имеются экспериментальные измерения  $P$ - $V$ - $T$  свойств базовых веществ, погрешность достигает 3,5% по плотности и 6% по коэффициенту летучести (по оценке авторов диаграмм). Такая точность неприемлема в расчетах минеральных равновесий, поскольку погрешность 6% при измерении  $\psi$  дает вклад в свободную энергию Гиббса, превышающий 3 ккал/моль.

В 1981 г. практически одновременно опубликованы три работы, посвященные экстраполяции термодинамических свойств сильносжатых неполярных газов на примере  $\text{CO}_2$  до давлений 2–5 ГПа и температур около 2000 К. В основу этих работ положены наши  $P$ - $V$ - $T$  данные и измерения Д.С. Циклиса и др. [114].

И. Боттинга и П. Ричет [147] использовали простую форму эмпирического уравнения состояния Редлиха–Квонга:

$$P = RT/(V - b) - a/V(V + b)^{1/2}, \quad (36)$$

где в соответствии с исходными посылками константы  $a$  и  $b$  должны иметь ван-дер-ваальсовый смысл [252]. И. Боттинга и П. Ричет сделали величины  $a$  и  $b$  функциями плотности, причем вид функциональной зависимости различный для трех интервалов:  $\rho < 0,24$  г/см<sup>3</sup>,  $0,24 < \rho < 0,93$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho > 0,93$  г/см<sup>3</sup>. По таким трем уравнениям вычислены таблицы термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  до плотности 1,625 г/см<sup>3</sup> в пределах 2200 К и 5 ГПа.

Идея разбиения  $P$ - $V$ - $T$  пространства на области, отличающиеся только плотностью, основана на достаточно корректном предположении, что именно плотность через среднее расстояние между молекулами определяет в данном интервале важнейшие особенности межмолекулярного взаимодействия. Поэтому результаты И. Боттинги и П. Ричета для столь простого уравнения состояния, как (36), получались неплохими, однако точность воспроизведения  $P$ - $V$ - $T$  поверхности лишь немногим лучше, чем на диаграмме для закона соответственных состояний.

Другая попытка экстраполяции термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  также основана на использовании уравнения состояния Редлиха–Квонга, но в более усложненной форме [205, 207, 223, а также личное сообщение]. Д.М. Керрик и Д.К. Якобс первый член уравнения (36), учитывающий отталкивание между молекулами, заменили аппроксимационным уравнением (17) и методом наименьших квадратов подобрали коэффициенты уравнения для  $a$  вида

$$a(P) = c + d/V + e/V^2. \quad (37)$$

Для  $\text{CO}_2$  в интервале 0,2–0,8 ГПа и 400–700 °С уравнение состояния

Д.М. Керрика и Д.К. Якобса (по данным авторов) по  $V_{\text{CO}_2}$  дает погрешность от  $-2$  до  $+3,5\%$ . Следует отметить, однако, что в работе Д.М. Керрика и Д.К. Якобса [223] получена линейная зависимость приращения свободной энергии Гиббса от давления ( $RT \ln f_{\text{CO}_2}$ ), что означает  $(\partial V / \partial P)_T = 0$ . Это обусловлено исчезающе малым вкладом второго члена уравнения (36) в  $V_{\text{CO}_2}$  при больших плотностях и, главное, неадекватностью твердосферного приближения при высоких давлениях. В реальных газах отталкивание существенно более "мягкое" и даже отталкивательная ветвь потенциала Леннард-Джонса со степенями 12 и 6 оказывается слишком "жесткой".

Результаты Д.М. Керрика и Д.К. Якобса приведены только в виде уравнения состояния, плотности и летучести чистых компонентов и не табулированы, поэтому в дальнейшем с ними мы свои данные не сопоставляем.

В настоящее время теория плотных газовых систем интенсивно разрабатывается, чему способствует возникновение мощных источников воздействия на вещество, расширивших возможности физического эксперимента, для интерпретации результатов которого необходимы уравнения состояния. Пока, однако, результаты далеко не столь совершенны, чтобы в интересующем нас диапазоне параметров можно было использовать чью-либо законченную разработку.

В наших работах [104, 135] мы отказались от чисто эмпирических уравнений состояния, исходя из следующих соображений. В обозримом будущем физических измерений  $P$ - $V$ - $T$  соотношений в газах при температурах  $100$ – $2000$  К и давлениях свыше  $2$ – $3$  ГПа ожидать не приходится. Следовательно, какая-либо проверка такого типа уравнений невозможна. Именно в силу эмпиричности результаты могут иметь практически любую погрешность. Правда, исходное уравнение Редлиха–Квонга (РК) [уравнение (36)] можно рассматривать как "испорченное" уравнение Ван-дер-Ваальса, так как хотя РК содержит некую физическую обоснованность параметров, но форма уравнения чисто эмпирическая. Однако любые усложнения простых эмпирических и полуэмпирических уравнений приводят к потере их основных достоинств – физически ясного смысла констант, простоты и аналитичности решения. Необходимо использовать численные методы, а в этом случае сложность исходного уравнения не является препятствием.

В основу нашей модели уравнения состояния  $\text{CO}_2$  положена модификация принципа соответственных состояний. При таком подходе возникает проблема газа-прообраза. Ни один реально существующий газ не подходит для такой роли либо по особенностям межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, подобия, либо по интервалу исследованных параметров. Поэтому в качестве эталона был выбран гипотетический флюид, молекулы которого взаимодействуют по потенциалу Леннард-Джонса в парно-аддитивном приближении.

Отталкивательная ветвь потенциала (15) аппроксимируется уравнением состояния системы твердых сфер, но диаметр этих сфер является сложной функцией температуры и плотности, отражая "эффективный" характер такой аппроксимации. Е.Н. Терещенко [104] исследовал асимптотическое поведение параметров потенциала в пределах высоких температур и плотностей и предложил параметризацию зависимостей  $d$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon$ .

В результате получено уравнение состояния леннард-джонсовского флюида в приближении "среднего поля" с большим числом констант, хорошо согласующееся с массивом данных машинного эксперимента, проведенного методами Монте-Карло и молекулярной динамики [104].

Следующий этап построения уравнения состояния заключался в выборе температурной формы зависимости "эффективных" параметров потенциала (15) применительно к столь сложным молекулам, какими являются гантели O-C-O, поскольку потенциал (15) подразумевает сферически-симметричное взаимодействие. Единственным газом, кроме CO<sub>2</sub>, P-V-T соотношения которого изучены при давлениях свыше 0,1 ГПа в широком диапазоне температур, является азот [4].

Используя экспериментальные данные и уравнения состояния леннард-джонсовского флюида, минимизацией  $(Z^{\text{экп}} - Z^{\text{LJ}})^2$  были найдены "эффективные" значения  $\sigma$  и  $\epsilon$  CO<sub>2</sub> и азота для различных температур (рис. 7). Для азота  $\sigma$  линейно растет с температурой, для CO<sub>2</sub> P-V-T измерения Д.С. Циклиса и др. [114] дают  $\sigma_{\text{CO}_2} = \text{const}$ , а по нашим данным зависимость  $\sigma_{\text{CO}_2}$  от температуры аналогична азоту. В обоих случаях  $\epsilon_{\text{CO}_2}$  уменьшается с температурой. Анализ исходных данных [114] показал, что результаты дважды "сглажены": сначала по PV-P, что обычно при P-V-T измерениях, а затем по V<sub>CO<sub>2</sub></sub>-T, т.е. в них уже заложена линейная зависимость V<sub>CO<sub>2</sub></sub> от T. Поскольку наши P-V-T данные не включают a priori какой-либо зависимости V<sub>CO<sub>2</sub></sub> от T, температурная функция  $\sigma$  определялась по ним. Температурные функции  $\sigma$  и  $\epsilon$  для CO<sub>2</sub>, аргона, азота, окиси углерода и водорода были представлены в виде

$$\sigma_i = a_1 + a_5 T \cdot 10^{-4}; \quad (38)$$

$$\epsilon/k = a_2 + a_3 \exp(-a_4 T \cdot 10^{-3}). \quad (39)$$

Константы уравнений (38) и (39) приведены в табл. 4.

Именно в выборе параметров модельного потенциала и заключается идея использования принципа соответственных состояний — подбирая  $\sigma$  и  $\epsilon$  из согласования расчетных и экспериментальных плотностей (давлений), мы тем самым "приводим" CO<sub>2</sub> и другие реальные газы к гипотетическому леннард-джонсовскому флюиду. Используемое уравнение состояния решено относительно давления, поэтому термодинамические свойства перечисленных газов вычислялись для заданных значений плотности (мольного объема) и температуры. Переход к более удобному виду таблиц потребовал интерполяционной процедуры (табл. 5). При низких температурах зависимость объема конкретного газа от давления по уравнению состояния леннард-джонсовского флюида в приближении среднего поля не фиксирует строго фазовый переход в твердое тело, но на изотерме появляются "странности", например понижение вычисленных P с ростом  $\rho$ . Однако если проэкстраполировать кривые плавления [178] по модифицированному С.М. Стишовым [101] уравнению Симона

$$P_{\text{пл}} = a_6 \cdot 10^{-3} T^{1,25} - a_7 \cdot 10^{-2} T^{0,5}, \quad (40)$$

окажется, что все "странности" начинаются после превращения вычис-

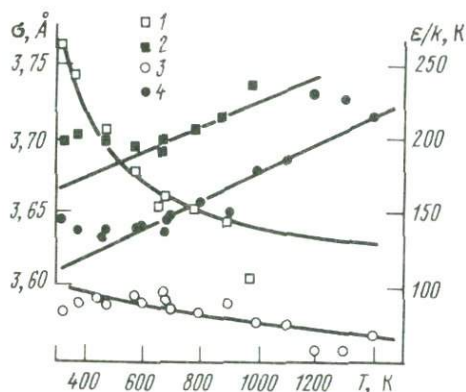


Рис. 7. Зависимость эффективных параметров потенциала (15) Леннарда-Джонса от температуры

1, 2 -  $\text{CO}_2$ : 1 -  $\epsilon$ , 2 -  $\sigma$ ; 3, 4 - азот: 3 -  $\epsilon$ , 4 -  $\sigma$

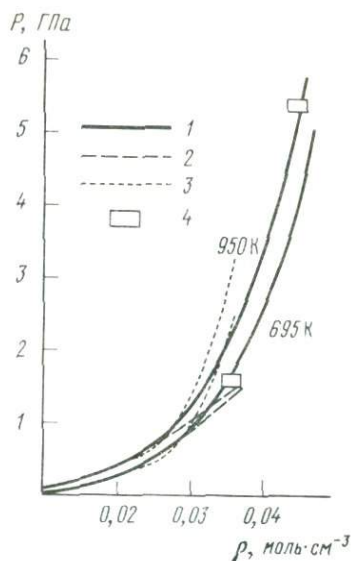


Рис. 8. Вычисленные значения давления для заданных плотности  $\text{CO}_2$  и температуры 1 - [132]; 2 - [66], экстраполяция; 3 - [147]; 4 - данные ударного сжатия [31]

ленных  $P_{\text{пл}}$ , т.е. в области твердого тела. Коэффициенты уравнения (40) также приведены в табл. 4.

Обратный расчет  $P$ - $V$ - $T$  соотношений в области физического эксперимента позволяет оценить точность предложенного уравнения состояния. В табл. 4 представлены средние и максимальные отклонения расчетных и экспериментальных данных при  $P \geq 0,2$  ГПа. Для меньших давлений уравнение не используется, поскольку оно пока неточно воспроизводит величину второго вириального коэффициента. В качестве комментария к табл. 4 следует указать, что по  $\text{CO}_2$  при  $t \approx 400$  °С наши данные и данные Д.С. Циклиса и др. различаются на 1,2% при оценке точности в 0,4 и 0,5% соответственно. По аргону разность между различными измерениями порядка 1,5%.

Возможны два способа проверки достоверности представленных в табл. 5 величин, но, к сожалению, косвенные. Первый основан на экспериментальных исследованиях вещества в ударных волнах, где одновременно почти адиабатически возрастают плотность, давление и температура. Первые две величины могут быть в принципе получены из опытных данных, температура пока не определяется, а вычисляется по какому-либо уравнению состояния. В.Н. Зубарев и Г.С. Телегин [31] исследовали ударную сжимаемость углекислоты и азота с начальными параметрами для  $\text{CO}_2$   $T = 196$  К,  $\rho = 1,54$  г/см<sup>3</sup>. Температура вычислялась по уравнению состояния для потенциала Леннарда-Джонса. Однако в его обычной форме (15) не удалось получить удовлетворительного согласия с экспери-

Таблица 4  
 Коэффициенты  $a_i$  уравнений (38) – (40), средние  
 и максимальные отклонения (в %) вычисленных мольных объемов  
 от полученных экспериментально

$a_i$	Ar	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
1	3,396	3,725	3,580	3,592	3,02	3,640
2	112,727	139,571	30,821	32,448	0,0727	133,00
3	0	0	79,626	83,831	0,189	579,64
4	0	0	0,571	0,571	0,0799	4,795
5	0	0	0,974	0,977	1,278	0,863
6	2,053	2,236	3,447	–	–	3,87
7	6,669	7,468	9,815	–	–	25,493
$\delta_{\text{ср}}$	0,31	0,44	0,36	0,81	0,29	0,88
$\delta_{\text{max}}$	0,93	1,28	1,18	1,76	0,81	1,91

ментальной ударной адиабатой Гюгонио из-за слишком "жесткого" отталкивания, обусловленного степенью 12. В.Н. Зубарев и Г.С. Телегин, взяв девятую степень для репульсивной части, рассчитали таблицы необходимых интегралов и получили хорошее согласие с экспериментом. Проблема "жесткости" потенциала (15) в нашем случае решалась с помощью "эффективного" диаметра, зависящего от температуры и плотности. На рис. 8 показаны точки по [31] для 695 и 950 К (следующая точка –  $T = 2140$  К,  $P = 16,2$  ГПа,  $\rho = 2,43$  моль · см<sup>3</sup> – выходит за пределы наших таблиц) и соответствующие изотермы по нашему уравнению состояния, таблицам И. Боттинги и П. Ричета [147] и Ю.П. Мельника [66]. Рис. 8 не только показывает согласуемость данных ударного сжатия и используемых уравнений состояния, но и позволяет понять, какой величины может достигать ошибка определения давления образования минерала с включениями чистой или почти чистой углекислоты, если использовать недостаточно обоснованную экстраполяцию. В относительных величинах разница между таблицами И. Боттинги и П. Ричета [147] и нашими [133, 135] приведена на рис. 9. Она характеризует достоверность описания уравнением Редлиха–Квонга областей экспериментальных данных и экстраполяции. Различие это знакопеременно, но закономерно изменяется с давлением, достигая в исследованном интервале 2,5%. Поскольку летучесть вычисляется как интеграл объема по давлению, величины, вычисленные И. Боттингой и П. Ричетом при 2–3 ГПа, хорошо согласуются с нашими. Второй способ проверки таблиц основан на сравнении вычисленных по уравнению состояния летучестей CO<sub>2</sub> и экспериментально определенных параметров равновесия реакций карбонатизации и термодинамических констант участвующих минералов. Такую операцию предприняли, в частности, Д.М. Керрик и Д.К. Якобс, используя ее для подтверждения достоверности своего уравнения состояния. Сравнение наших табулированных значений  $RT \ln f_{\text{CO}_2}$  с вычислениями из экспериментальных данных Х.Т. Хасельтона и др. [189] показало, что разница в 2 раза меньше, чем у И. Боттинги и П. Ричета, и почти в 3 раза меньше, чем у Д.М. Керрика и Д.К. Якобса, у которых они практически совпадают с данными

Таблица 5

Мольные объемы (в см<sup>3</sup>/моль)  
и приращения свободной энергии Гиббса (в кДж/моль)  
с давлением ( $\Delta G^{T,P} - G^{T,P=1}$ ) двуокиси углерода до 2000 К и 10 ГПа

P, ГПа	400 К		450		500		550 К	
	V	$\Delta$	V	$\Delta$	V	$\Delta$	V	$\Delta$
0,90	29,53	49,16	30,18	54,37	30,83	59,28	31,47	63,97
1,00	28,94	52,08	29,52	57,36	30,10	62,33	30,68	67,08
1,10	28,41	54,95	28,95	60,28	29,47	65,31	29,99	70,11
1,20	27,95	57,77	28,43	63,15	28,91	68,22	29,38	73,08
1,30	27,53	60,54	27,96	65,97	28,40	71,09	28,84	75,99
1,40	27,14	63,27	27,54	68,74	27,94	73,91	28,35	78,85
1,50	26,78	65,97	27,15	71,48	27,53	76,68	27,90	81,66
1,60	26,45	68,63	26,80	74,18	27,14	79,41	27,50	84,43
1,80	25,86	73,86	26,16	79,47	26,46	84,77	26,77	89,86
2,00	—	—	25,60	84,64	25,87	90,00	26,14	95,14
2,50	—	—	24,44	97,14	24,65	102,62	24,87	107,88
3,00	—	—	—	—	23,69	114,69	23,86	120,06
3,50	—	—	—	—	—	—	23,04	131,78
4,00	—	—	—	—	—	—	22,33	143,11
5,00	—	—	—	—	—	—	—	—
6,00	—	—	—	—	—	—	—	—
7,00	—	—	—	—	—	—	—	—
8,00	—	—	—	—	—	—	—	—
9,00	—	—	—	—	—	—	—	—
10,00	—	—	—	—	—	—	—	—

P, ГПа	600 К		650		700		750 К	
	V	$\Delta$	V	$\Delta$	V	$\Delta$	V	$\Delta$
0,90	32,11	68,49	32,74	72,88	33,37	77,19	34,00	81,42
1,00	31,26	71,76	31,83	76,11	32,40	80,48	32,98	84,76
1,10	30,51	74,74	31,04	79,25	31,56	83,67	32,09	88,02
1,20	29,86	77,76	30,34	82,32	30,83	86,79	31,32	91,19
1,30	29,28	80,72	29,73	85,33	30,18	89,84	30,64	94,28
1,40	28,76	83,62	29,18	88,27	29,60	92,83	30,02	97,32
1,50	28,29	86,48	28,68	91,16	29,07	95,76	29,47	100,29
1,60	27,85	89,28	28,22	94,01	28,59	98,65	28,98	103,21
1,80	27,09	94,77	27,42	99,57	27,75	104,28	28,09	108,92
2,00	26,43	100,12	26,72	104,99	27,03	109,76	27,34	114,46
2,50	25,09	112,99	25,33	117,98	25,58	122,89	25,84	127,74
3,00	24,06	125,27	24,36	130,37	24,47	135,39	24,70	140,36
3,50	23,21	137,08	23,39	142,27	23,58	147,40	23,78	152,47
4,00	22,49	148,49	22,65	153,78	22,83	159,00	23,01	164,17
5,00	21,28	170,36	21,44	175,80	21,60	181,19	21,77	186,53
6,00	—	—	20,43	196,70	20,61	202,28	20,77	207,79
7,00	—	—	—	—	19,72	222,44	19,92	228,13
8,00	—	—	—	—	—	—	19,12	247,64
9,00	—	—	—	—	—	—	—	—
10,00	—	—	—	—	—	—	—	—

Т а б л и ц а 5 (продолжение)

P, ГПа	800 К		850		900		950 К	
	V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
0,90	34,63	85,59	35,26	89,73	35,89	93,83	36,51	97,90
1,00	33,55	89,00	34,12	93,20	34,70	97,35	35,27	101,49
1,10	32,62	92,31	33,15	96,56	33,68	100,77	34,21	104,96
1,20	31,81	95,53	32,30	99,83	32,80	104,09	33,29	108,33
1,30	31,10	98,67	31,55	103,02	32,02	107,34	32,48	111,62
1,40	30,46	101,75	30,89	106,14	31,33	110,50	31,76	114,84
1,50	29,88	104,77	30,29	109,20	30,70	113,60	31,12	117,98
1,60	29,36	107,73	29,75	112,20	30,14	116,65	30,54	121,06
1,80	28,44	113,51	28,80	118,05	29,16	122,57	29,52	127,06
2,00	27,66	119,11	27,99	123,73	28,32	128,32	28,65	132,88
2,50	26,11	132,54	26,38	137,30	26,66	142,04	26,94	146,75
3,00	24,93	145,29	25,17	150,18	25,41	155,05	25,66	159,89
3,50	23,99	157,51	24,20	162,52	24,42	167,50	24,65	172,46
4,00	23,20	169,30	23,40	174,41	23,60	179,49	23,81	184,57
5,00	21,94	191,85	22,12	197,14	22,30	202,41	22,48	207,68
6,00	20,94	213,27	21,11	218,74	20,28	224,18	21,45	229,62
7,00	20,10	233,78	20,27	239,42	20,44	265,03	20,60	250,63
8,00	19,33	253,49	19,53	259,31	19,71	265,10	19,88	270,87
9,00	18,56	272,44	18,83	278,48	19,04	284,47	19,23	290,41
10,00	—	—	18,17	296,95	18,42	303,19	18,62	309,34

P, ГПа	1000 К		1050		1100		1150 К	
	V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
0,90	37,14	101,95	37,76	105,98	38,38	110,00	39,00	114,01
1,00	35,84	105,60	36,41	109,69	36,99	113,77	37,56	117,83
1,10	34,74	109,13	35,27	113,27	35,80	117,41	36,33	121,53
1,20	33,79	112,55	34,28	116,75	34,78	120,94	35,27	125,11
1,30	32,95	115,89	33,41	120,14	33,88	124,37	34,34	128,59
1,40	32,20	119,15	32,64	123,44	33,08	127,71	33,52	131,98
1,50	31,53	122,33	31,93	126,67	32,37	130,99	32,79	135,29
1,60	30,93	125,45	31,33	129,83	31,72	134,19	32,12	138,54
1,80	29,88	131,53	30,24	135,98	30,61	140,42	30,97	144,84
2,00	28,99	137,41	29,32	141,94	29,66	146,45	30,00	150,94
2,50	27,23	151,45	27,52	156,12	27,80	160,79	28,09	165,44
3,00	25,91	164,72	26,17	169,53	26,42	174,33	26,68	179,12
3,50	24,87	177,40	25,10	182,34	25,33	187,26	25,56	192,16
4,00	24,01	189,62	24,23	194,66	24,44	199,69	24,65	204,71
5,00	22,66	212,93	22,85	218,17	23,04	223,40	23,23	228,61
6,00	21,62	235,05	21,79	240,47	21,96	245,88	22,13	251,27
7,00	20,77	256,23	20,93	261,82	21,09	267,39	21,25	272,95
8,00	20,04	276,63	20,20	282,37	20,36	288,11	20,52	293,83
9,00	19,40	296,34	19,57	302,25	19,72	308,14	19,88	314,02
10,00	18,82	315,45	18,99	321,52	19,16	327,58	19,31	333,61

Таблица 5 (продолжение)

P, ГПа	1200 К		1250		1300		1350 К	
	V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
0,90	39,62	118,01	40,24	121,99	40,85	125,97	41,47	129,94
1,00	38,13	121,89	38,69	125,94	39,26	129,97	39,82	134,00
1,10	36,86	125,64	37,38	129,74	37,91	133,83	38,43	137,91
1,20	35,76	129,27	36,25	133,42	36,74	137,56	37,24	141,69
1,30	34,81	132,79	35,27	136,99	35,73	141,18	36,19	145,37
1,40	33,96	136,23	34,41	140,48	34,83	144,71	35,27	148,93
1,50	33,20	139,59	33,62	143,88	34,03	148,15	34,45	152,42
1,60	32,52	142,87	32,92	147,20	33,31	151,52	33,70	155,83
1,80	31,33	149,26	31,70	153,66	32,06	158,05	32,42	162,44
2,00	30,33	155,42	30,67	159,89	31,01	164,35	31,35	168,81
2,50	28,38	170,08	28,67	174,70	28,96	179,32	29,25	183,93
3,00	26,93	183,89	27,19	188,65	27,45	193,41	27,70	198,15
3,50	25,80	197,06	26,03	201,94	26,26	206,82	26,49	211,69
4,00	24,87	209,72	25,08	214,72	25,29	219,71	25,51	224,69
5,00	23,41	233,82	23,60	239,02	23,79	244,21	23,98	249,39
6,00	22,31	256,66	22,48	262,04	22,65	267,41	22,82	272,77
7,00	21,42	278,51	21,58	284,05	21,74	289,59	21,90	295,11
8,00	20,67	299,54	20,83	305,24	20,98	310,94	21,13	316,61
9,00	20,03	319,89	20,18	325,74	20,33	331,58	20,47	337,40
10,0	19,47	339,63	19,61	345,63	19,76	351,62	19,90	357,59

P, ГПа	1400 К		1450		1500		1550 К	
	V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
0,90	42,07	133,90	42,68	137,86	43,29	141,81	43,90	145,76
1,00	40,38	138,02	40,95	142,04	41,50	146,05	42,06	150,06
1,10	38,95	141,99	39,47	146,06	39,99	150,12	40,51	154,18
1,20	37,72	145,82	38,21	149,94	38,69	154,06	39,18	158,17
1,30	36,65	149,54	37,11	153,71	37,56	157,87	38,02	162,02
1,40	35,70	153,15	36,13	157,37	36,57	161,58	37,00	165,77
1,50	34,86	156,68	35,27	160,93	35,68	165,18	36,09	169,43
1,60	34,10	160,13	34,49	164,42	34,88	168,71	35,28	172,99
1,80	32,79	166,81	33,15	171,18	33,51	175,55	33,86	179,91
2,00	31,68	173,26	32,02	177,70	32,35	182,13	32,68	186,55
2,50	29,54	188,53	29,83	193,13	30,11	197,72	30,40	202,29
3,00	27,96	202,89	28,21	207,62	28,47	212,34	28,72	217,06
3,50	26,72	216,55	26,96	221,40	27,19	226,24	27,42	231,08
4,00	25,72	229,65	25,94	234,61	26,15	239,57	26,36	244,52
5,00	24,17	254,56	24,36	259,72	24,54	264,87	24,73	270,02
6,00	22,99	278,12	23,16	283,46	23,33	288,78	23,50	294,10
7,00	22,05	300,63	22,21	306,13	22,37	311,62	22,53	317,10
8,00	21,28	322,28	21,43	327,93	21,58	333,58	21,72	339,22
9,00	20,62	343,22	20,76	349,02	20,90	354,81	21,04	360,59
10,00	20,04	363,54	20,18	369,49	20,32	375,42	20,45	381,33

Т а б л и ц а 5 (окончание)

P, ГПа	1600 К		1650		1700		1750 К	
	V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
0,90	44,50	149,70	45,10	153,64	45,70	157,58	46,30	161,52
1,00	42,61	154,06	43,17	158,06	43,72	162,05	44,27	166,04
1,10	41,03	158,24	41,54	162,29	42,05	166,34	42,56	170,38
1,20	39,66	162,27	40,14	166,37	40,62	170,47	41,10	174,56
1,30	38,47	166,18	38,92	170,33	39,37	174,47	39,82	178,61
1,40	37,43	169,97	37,86	174,16	38,28	178,35	38,71	182,53
1,50	36,50	173,67	36,90	177,90	37,31	182,13	37,71	186,35
1,60	35,66	177,27	36,05	181,55	36,44	185,82	26,82	190,08
1,80	34,22	184,26	34,58	188,60	34,93	192,94	35,29	197,28
2,00	33,02	190,98	33,35	195,39	33,67	199,80	34,00	204,21
2,50	30,69	206,87	30,97	211,43	31,25	216,00	31,53	220,56
3,00	28,98	221,76	29,23	226,46	29,48	231,16	29,73	235,85
3,50	27,65	235,91	27,88	240,73	28,10	245,55	28,33	250,36
4,00	26,57	249,46	26,78	254,39	26,99	259,31	27,20	264,23
5,00	24,92	275,15	25,10	280,28	25,28	285,41	25,47	290,52
6,00	23,67	299,42	23,84	304,72	24,00	310,02	24,17	315,31
7,00	22,68	322,58	22,84	328,04	22,99	333,50	23,14	338,95
8,00	21,87	344,84	22,01	350,46	22,16	356,06	22,30	361,66
9,00	21,18	366,36	21,32	372,11	21,46	377,86	21,59	383,60
10,00	20,59	387,23	20,72	393,12	20,85	399,01	20,98	404,84

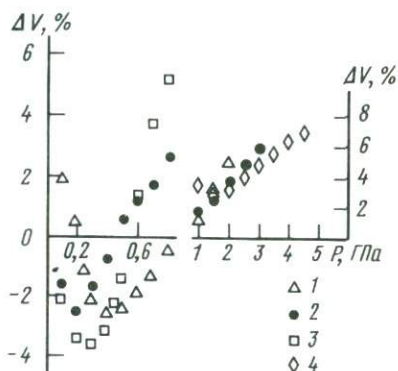
P, ГПа	1800 К		1850		1900		2000 К	
	V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
0,90	46,90	165,45	47,49	169,37	48,09	173,29	49,28	181,13
1,00	44,82	170,02	45,37	174,01	45,91	177,99	47,00	185,94
1,10	43,07	174,42	43,58	178,45	44,09	182,49	45,10	190,54
1,20	41,57	178,65	42,05	182,74	42,52	186,82	43,47	194,97
1,30	40,27	182,74	40,72	186,87	41,17	191,00	42,06	199,25
1,40	39,13	186,71	39,55	190,89	39,98	195,06	40,82	203,39
1,50	38,12	190,57	38,52	194,79	38,92	199,00	39,72	207,42
1,60	37,21	194,33	37,59	198,59	37,98	202,84	38,73	211,34
1,80	35,64	201,61	35,99	205,95	36,34	210,27	37,04	218,91
2,00	34,33	208,61	34,66	213,01	34,99	217,40	35,64	226,17
2,50	31,81	225,11	32,10	229,66	32,38	234,20	32,94	243,27
3,00	29,98	240,54	30,23	245,22	30,48	249,89	30,97	259,23
3,50	28,56	255,16	28,78	259,96	29,01	264,75	29,46	274,32
4,00	27,41	269,14	27,62	274,05	27,83	278,95	28,24	288,74
5,00	25,65	295,63	25,83	300,73	26,02	305,82	26,38	316,00
6,00	24,34	320,59	24,50	325,86	24,67	331,13	24,99	341,65
7,00	23,30	344,39	23,45	349,82	23,60	355,25	23,90	366,08
8,00	22,45	367,25	22,59	372,83	22,73	378,40	23,01	389,52
9,00	21,73	389,32	21,86	395,05	22,00	400,76	22,26	412,15
10,00	21,11	410,74	21,24	416,59	21,37	422,43	21,62	434,08

Д.Р. Холлоуэя [196]. Линейная интерполяция изотерм  $\ln f_{\text{CO}_2}$  [189] в общем подтверждается нашими расчетами по принятому уравнению состояния. Конечно, углекислота при 1,5–4,5 ГПа остается сжимаемым веществом и  $(\partial \ln f_{\text{CO}_2} / \partial P)_T \neq \text{const}$ , но кривизна изотерм логарифма летучести очень мала. Во всем этом интервале давлений наши расчетные величины попадают в пределы неопределенности оценки Х.Т. Хасельтона и др. Более детальный анализ показал, что метод определения летучести в настоящее время может рассматриваться только как косвенное свидетельство корректности уравнения состояния, поскольку точность термодинамических констант большинства минералов при  $T > 1000$  К невелика, а их

Рис. 9. Молярные объемы  $\text{CO}_2$  [147] по изотермам

$$\Delta V (\%) = 100 (V_{\text{Б-Р}} - V_{\text{ШМ}}) / V_{\text{ШМ}};$$

1 — 500 К, 2 — 1000, 3 — 1300, 4 — 2000 К



сжимаемость и термическое расширение изучены совершенно недостаточно. Расчет параметров равновесия реакций карбонатизации [135]



с использованием наших данных по  $V_{\text{CO}_2}$  и  $f_{\text{CO}_2}$  при 1200–1800 °С и 1–5 ГПа показал, что все экспериментальные кривые попадают в область неопределенности расчетного положения, обусловленную только минимальной оценкой погрешности термохимических констант минералов, приведенной в справочнике [255].

В заключение необходимо еще раз подчеркнуть, что полученные результаты, хотя и не противоречат имеющимся данным, но эмпирический вид зависимости "эффективных" параметров потенциала от температуры, а также некоторые допущения, принятые при выводе, в частности парно-аддитивное приближение, не позволяют рассматривать выбранное уравнение состояния как имеющее строгую теоретическую основу.

СИСТЕМА  $H_2O-CO_2$ 

Рассмотрим термодинамику гомогенной части системы  $H_2O-CO_2$ , главным образом при температурах выше критической температуры  $H_2O$  ( $373^\circ C$ ). Область гетерогенных фазовых равновесий, т.е. более низких температур, с исчерпывающей полнотой исследована С.Д. Малининым [57]. Однако сопоставление наших данных и данных С.Д. Малинина представляет очень сложную задачу, поскольку в изучении свойств растворов реализованы два принципиально разных подхода. Нами в надкритическом диапазоне за эталон принимается энергетическая характеристика взаимодействия между однородными молекулами (стандартное состояние — состояние чистого компонента при  $P$  и  $T$  смеси). В докритической гетерофазовой области, как это принято в термодинамике разбавленных растворов, эталоном является взаимодействие между различными типами молекул (стандартизация на бесконечное разведение). Различие в стандартизации обусловлено объективными причинами: при докритических температурах растворимость газов в воде невелика и взаимодействие молекул газа между собой можно не учитывать; в гомогенной области разбавленные растворы очень трудно, а порой и невозможно исследовать с приемлемой экспериментальной точностью.

Основной термодинамической характеристикой газового компонента раствора является его летучесть. В идеальных газовых растворах по правилу Льюиса

$$f_i^* = f_i X_i, \quad (45)$$

где летучесть компонента  $i$  является линейной функцией его концентрации. Правило Льюиса является хорошим первым приближением для высокотемпературных газовых растворов, однако оно дает очень большие ошибки при вычислении свойств компонентов в области, близкой к критической температуре смеси (для данного  $P$ ), и в сравнительно разбавленных растворах. Поскольку в водосодержащих смесях критическая температура высококипящего компонента достаточна для протекания реакции минералообразования, необходимо оценить границы возможного использования уравнения (45) и степень отклонения растворов от идеальности в околокритическом диапазоне температур.

В настоящее время для расчета  $f_i^*$  по экспериментальным данным используют два основных метода:  $P-V-T-X$  и датчика химического потенциала.

В методе  $P-V-T-X$  измеряется объем смеси ( $V^{\text{mix}}$ ) или изменение при смещении компонентов объема ( $V^E$ ) или давления ( $P$ ). Объем смешения (избыточный объем) может быть вычислен, если известны  $V^{\text{mix}}$  и мольные объемы чистых компонентов:

$$V^E = V^{\text{mix}} - \sum_i V_i X_i, \quad (46)$$

и представляет собой наиболее удобную величину для анализа гомогенных растворов. Обработка результатов основана на уравнении Гиллеспая—Лерберга для летучести компонентов газового раствора

$$RT \ln f_i = RT \ln P X_i + \int_0^P (\bar{V}_i - RT/P) dP. \quad (47)$$

По определению

$$\bar{V}_i = (\partial V^{\text{mix}} / \partial X_i)_{P, T}, \quad (48)$$

и для данного  $X_i$  парциальный мольный объем может быть вычислен, если известна зависимость  $V^E$  или  $V^{\text{mix}}$  от  $X_i$ :

$$\bar{V}_i(X_i) = V_i + V^E + (1 - X_i)(\partial V^E / \partial X_i)_{P, T}. \quad (49)$$

Е.У. Франк и К. Тодхайд [169] выполнили измерения в диапазоне температур 400–750°С, давлений 30–200 МПа и представили результаты в виде таблицы сжимаемости ( $Z$ ) с шагом 10 МПа, 50°С,  $X_{\text{CO}_2} = 0,2$ . Т. Такахаши и Е. Шрайбер [275], а позднее Б.Н. Рыженко и С.Д. Малинин [96] обработали экспериментальные данные этих измерений графически и представили таблицы, позволяющие оценить величины  $\gamma_i$ . Вторая серия измерений  $P$ – $V$ – $T$ – $X$  соотношений выполнена Х. Гринвудом [182] в интервале 400–800°С, 0,1–50 МПа. Он представил зависимость  $V(P, T, X)$  в полиномиальной форме и рассчитал диаграммы  $a_i$ – $X_i$  [183]. В обеих экспериментальных работах принята методика пьезометра постоянного объема с независимым источником давления. Изменение объема пьезометра с давлением и температурой учитывается калибровкой по чистым компонентам с известными  $P$ – $V$ – $T$  свойствами. Объемы пьезометров одного порядка, различия в измерительной технике и последовательности проведения опытов не носят принципиального характера. Однако результаты измерений согласуются очень плохо. По данным Е.У. Франка и К. Тодхайда, существует температура инверсии знака отклонения системы  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  от закона Рауля (около 600°С), выше которой активность компонента меньше его мольной доли. В измеряемых величинах это означало, что  $V^E < 0$  в широком диапазоне давлений и составов. По данным Х. Гринвуда, практически во всем исследованном интервале  $V^E > 0$  и  $a_i > X_i$ , хотя отклонения от идеальности очень малы. На рис. 10 приведены для сравнения экспериментальные данные Е.У. Франка и К. Тодхайда [169] и Х. Гринвуда [182], пересчитанные на объемы смещения для 500 и 600°С с интервалами неопределенности, указанными авторами. Учитывая, что расчет  $\gamma_i$  в соответствии с уравнениями (47)–(49) требует дифференцирования  $V^E$  по составу, при котором, как принято считать, точность уменьшается почти на порядок, такие результаты нельзя признать удовлетворительными.

Анализ экспериментальных методик при отсутствии опыта  $P$ – $V$ – $T$ – $X$  измерений в бинарных системах не позволил выяснить причины несогласованности опубликованных результатов. Поэтому были предприняты  $P$ – $V$ – $T$ – $X$  измерения в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$ . Измерения проводились на двух установках с внешним нагревом, но одна предназначена для низких и средних (до 200 МПа) [27], а другая – для высоких давлений [117].

На первой установке И.В. Закировым выполнены измерения на изотермах 400 и 300°С [28]. Для области давлений, превышающих 100 МПа, проведение  $P$ – $V$ – $T$ – $X$  измерений осложнилось тем, что заранее можно было предполагать очень небольшие величины измеряемых  $V^E$ . Ранее вообще не было каких-либо экспериментальных измерений при столь высоких давлениях в высокотемпературных газовых растворах: данные В.Я. Маслен-

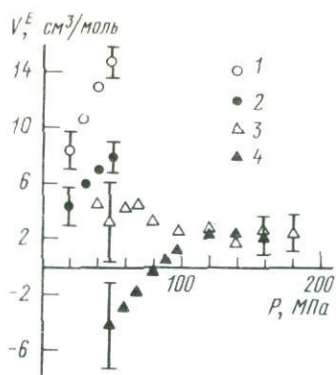


Рис. 10. Экспериментальные  $P-V-T$  данные для системы  $H_2O-CO_2$  при  $X_{CO_2} = 0,2$   
 1, 2 - [182]; 3, 4 - [169]; 1, 3 -  $500^\circ C$ ;  
 2, 4 -  $600^\circ C$

никовой и др. [63–65] по бинарным системам  $Ar-He$ ,  $He-N_2$ ,  $N_2-Ar$  до 700 МПа и  $150^\circ C$  опубликованы лишь в 1977–1979 гг.

Решение задачи измерения  $P-V-T-X$  свойств водосодержащих и, следовательно, химически агрессивных высокотемпературных смесей с приемлемой точностью стало возможным,

когда В.М. Шмонов [119] разработал оригинальную модификацию метода вытеснения. Вторая установка является модифицированным вариантом представленной на рис. 3. Давления до 250 МПа измеряли не манганиновыми катушками, а непосредственно грузо-поршневым манометром ПМ-2500, а выше – трубчатым манометром СВ-6000, калиброванным по грузо-поршневому манометру МП-15000 до 500 МПа. Погрешность измерения давления составляла  $\pm 0,02-0,15$  МПа до 250 МПа и  $\pm 0,8$  МПа до 500 МПа. Вместо газоанализатора с ртутным манометром для определения количества газа применяли два параллельно подключенных серийных вольмометра ДАГВ-2 с паспортной точностью 0,2%. Главное отличие методики состояло в замене никелевого вытесняющего вкладыша тонкостенной герметичной золотой ампулой, содержащей смесь  $H_2O-CO_2$  или чистую воду. Состав смеси задавался заранее и контролировался весовым методом. Общий объем ампулы  $\sim 14$  см<sup>3</sup>, количество смеси 2,7–5,3 г. В колонке создавали давление  $CO_2$ , затем колонку разогревали до заданной температуры, выстаивали в течение 4–5 ч и начинали порциями выпускать  $CO_2$ . Измеряли количество выпущенного газа и падение давления. Выпуски проводили до тех пор, пока по предварительным ориентировочным подсчетам объем исследуемой смеси достигал 3/4 полного объема ампулы. Затем для предотвращения ее разгерметизации и проявления “геометрической” жесткости колонку охлаждали, выпускали, измеряя количество, весь оставшийся газ и ампулу извлекали. После контрольного взвешивания при подтверждении целостности ампулы ее прокальвали, высушивали, вновь помещали в колонку и повторяли опыт снова при тех же температурах. В результате строили две изотермические кривые  $P-n_{CO_2}$ , разность между которыми соответствовала количеству  $CO_2$  в объеме, занимаемом смесью  $H_2O-CO_2$  в ампуле первого опыта. Жесткость ампулы не учитывалась, при толщине стенки 0,2 мм она легко сжималась слабым нажатием пальцев.

Зная объемные свойства  $CO_2$ , можно рассчитать объемные свойства смеси. Поскольку  $V_{CO_2}(P, T)$  были измерены в том же диапазоне температур на той же установке, погрешность измерений существенно ниже, чем в случае прямых измерений объема смеси с калибровкой по стандартным веществам. В исследуемом диапазоне параметров  $V_{H_2O}$  определялись экспериментально точно так же, как и  $V^{mix}$  смеси  $H_2O-CO_2$ . Таким обра-

зом, все возможные систематические ошибки измерений, кроме концентрационных, с одинаковыми знаками входят как в величины  $V^{\text{mix}}$ , так и в  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $V_{\text{CO}_2}$ , а при вычислении  $V^E$  по уравнению (46) они взаимно погашаются.

Рассмотренная методика в принципе позволяет проводить  $P$ - $V$ - $T$ - $X$  измерения разнообразных, в том числе химически агрессивных сред. Основные ее ограничения связаны со сравнительно небольшим объемом ампулы, который лимитируется диаметром колонки пьезометра и длиной безградиентной зоны. Малый объем ампулы не позволяет "почувствовать" избыточные объемы при давлениях 0,7–1 ГПа и заставляет заканчивать эксперимент при давлениях не ниже 50–100 МПа во избежание разрыва ампулы.

Экспериментальных измерений  $P$ - $V$ - $T$ - $X$  соотношений для отдельных составов смеси в ограниченном интервале давлений недостаточно для вычислений летучести или коэффициента активности компонентов раствора. В соответствии с уравнениями (47)–(49) необходимо знать функциональную зависимость  $V^E$  и  $V^{\text{min}}$  от  $X_i$  во всем интервале давлений. Поэтому целесообразно изложение наших и обзор имеющихся в литературе экспериментальных результатов совместить с попыткой теоретического подхода к рассматриваемым проблемам.

Анализ накопленной информации по объемным свойствам бинарных систем типа  $\text{H}_2\text{O}$ –неполярный газ (включая  $\text{CO}_2$ ) показал, что ее удобно разделить на три условные области: низких давлений – до 10 МПа, средних – от 10 до 100 МПа и высоких – свыше 100 МПа. Это обусловлено границами использования современных экспериментальных установок – при переходе в другую область становится неудовлетворительной точность измерения либо давления, либо количества вещества в пьезометре. В соответствии с этим делением рассмотрим  $P$ - $V$ - $T$ - $X$  свойства бинарной системы  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$ .

### Низкие давления ( $P \leq 10$ МПа)

Проблема отдельного расчета  $V^E$  в области низких давлений возникла из-за странной асимптотики этой величины при  $P \rightarrow 0$  в экспериментальных измерениях Е.У. Франка и К. Тодхайда [169] и И.В. Закирова [136]. Специальных экспериментальных измерений в этой области практически нет, поскольку для получения надежных результатов необходимо либо измерять непосредственно объемные или барические эффекты смешения, либо работать с пьезометром очень большого объема. Данные Х. Гринвуда [182] не очень надежны, поскольку в его измерениях  $\delta V^E > V^E$  для  $P < 10$  МПа.

Как отмечалось для других газовых систем малой плотности, расчет термодинамических свойств, основанный на теоретически строгом уравнении состояния, дает результаты, хорошо согласующиеся с наиболее точными экспериментальными измерениями [29, 30]. Иногда расчетные результаты предпочтительнее, поскольку удовлетворительная физическая модель при решении вычислительных проблем позволяет учесть все важнейшие особенности изучаемого объекта. Экспериментальные данные обычно отражают лишь какое-либо одно свойство ( $V^E$ ,  $P^E$ , теплота смешения, изменение теплоемкости или скорости звука) и не всегда согласуются друг с другом.

Теоретически обоснованное уравнение состояния газов и газовых смесей (вириальное) имеет вид бесконечного ряда:

$$Z = PV/RT = 1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + D(T)/V^3 \dots \quad (50)$$

Для области низких давлений можно пренебречь вкладом высших вириальных коэффициентов и записать усеченное уравнение (50) в виде

$$Z = 1 + B_f(T)/V, \quad (51)$$

где  $B(T)$  – второй вириальный коэффициент, для смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  определяемый из соотношения

$$B_{\text{mix}} = B_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2B_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2} X_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{CO}_2} + B_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2}^2. \quad (52)$$

Объем газа или смеси для заданных  $P$  и  $T$  определяется как корень квадратного уравнения:

$$PV^2 - RTV - B_f RT = 0. \quad (53)$$

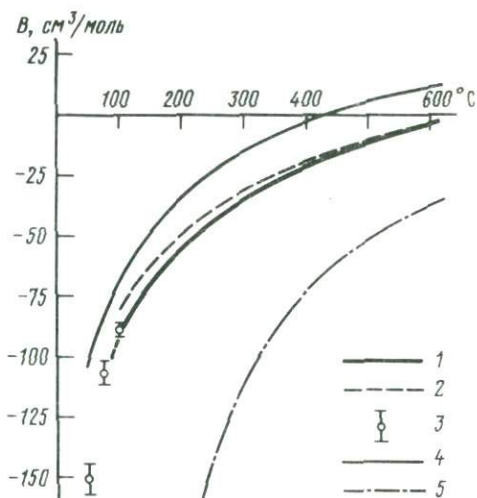
Вириальные коэффициенты чистых газовых компонентов известны:  $B_{\text{H}_2\text{O}}$  – по Д.С. Келлу [218],  $B_{\text{CO}_2}$  – по В.В. Алтунину [2]. Основная задача сводится к нахождению смешанного (перекрестного) вириального коэффициента  $B_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2}$ , характеризующего парные взаимодействия разнородных молекул. Дж. Гиршфельдер и др. [18, с. 185] показали, что взаимодействие полярных и неполярных молекул может быть представлено тем же видом потенциала, что и неполярных. Поэтому с помощью таблиц параметров потенциала Леннард-Джонса со степенями 12 и 6, приведенных в работе Дж. Гиршфельдера и др. [18, с. 880], были вычислены значения  $B_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2}$  в интервале температур 100–800°С (рис. 11). В высокотемпературном интервале материала для сопоставления нет, но для области ниже 100° С.Р. Козн и А.Д. Кинг [159] вычислили величины перекрестных вторых вириальных коэффициентов из данных по растворимости воды в  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и этане. Следует отметить не только согласованность величин в пределах погрешности расчета С.Р. Козна и А.Д. Кинга, но и тот факт, что расчетные коэффициенты калорического уравнения состояния ( $PV-ZRT$ ) согласуются с результатами изучения фазовых равновесий. Это очень сильный критерий достоверности уравнения состояния, поскольку даже при удовлетворительном представлении объемных данных далеко не всегда удается достичь такого же согласия с экспериментом по фазовым равновесиям.

Из вычисленных величин  $B_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2}$  и табулированных значений  $B_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $B_{\text{CO}_2}$  были рассчитаны  $B_{\text{mix}}$  и по уравнению (51) –  $V^{\text{mix}}$  и  $VE$  (табл. 6). Данные относятся к гомогенной области растворов, отсутствие значения  $VE$  в табл. 6 означает, что смеси, подчиняющиеся модели уравнения (51), переходят в гетерофазовую область. В скобках даны величины  $VE$ , полученные по вириальному уравнению с пятью коэффициентами [143], обсуждаемому в следующем разделе. С возрастанием давления увеличивается и вклад высших вириальных коэффициентов, поэтому, хотя величины в скобках не столь ясно обоснованы, они ближе к действительности.

Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными измерениями Х. Гринвуда [182], не выходя за пределы неопределенности, которые, правда, достаточно велики –  $\pm 4 \text{ см}^3/\text{моль}$  в величинах  $VE$ .

Рис. 11. Значения вторых вириальных коэффициентов воды и углекислоты и перекрестные вириальные коэффициенты  $B_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2}$ , вычисленные по [18]

1, 2 — параметры потенциала (15) для  $\text{CO}_2$ , вычисленные из  $P-V-T$  измерений: 1 — [237], 2 — [232]; 3 — [159]; 4 —  $B_{\text{CO}_2}$ ; 5 —  $B_{\text{H}_2\text{O}}$



Измерения Е.У. Франка и К. Тодхайда ограничены снизу давлениями 20 МПа, поэтому сопоставления с ними носят ориентировочный характер. Тем не менее необходимо отметить, что уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом

ни при каких температурах не дает отрицательных значений  $V^E$  в области давлений до 25 МПа, а такие величины намечаются по измерениям Е.У. Франка и К. Тодхайда при температуре 600 °С и выше (см. рис. 10). Именно этими "отрицательными" значениями  $V^E$  и обусловлен вывод Б.Н. Рыженко и С.Д. Малинина [96] о температуре инверсии отклонения от закона Рауля системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . Поскольку система при  $P \rightarrow 0$  должна подчиняться уравнению состояния со вторым вириальным коэффициентом, результаты Е.У. Франка и К. Тодхайда при низких давлениях следует признать некорректными.

Не зная деталей экспериментальной техники, очень трудно определить источник погрешности данных Е.У. Франка и К. Тодхайда при  $P \rightarrow 0$ . Наиболее вероятными представляются две гипотезы. Во-первых, это обусловлено тем, что из-за относительно большого объема "холодных" (неизотермических) зон количество газа в пьезометре уменьшается главным образом за счет "горячей" зоны, и, следовательно, возможно некоторое завышение итоговой измеренной плотности, отнесенной к температуре "горячей" зоны. Во-вторых, опыт  $P-V-T$  измерений показывает, насколько возрастает погрешность измерения давления и ее вклад в величины  $VE$  при  $P \rightarrow 0$ . Возможно, что неполный учет вклада  $(\partial V/\partial P)_{P \rightarrow 0}$  в оценку погрешности измерений привел к сужению действительного интервала неопределенности. Обе гипотезы в результате должны приводить к уменьшению ошибки с возрастанием давления, что и наблюдается в действительности. Последние результаты измерений [172, 173] хорошо согласуются с расчетными величинами из табл. 6. Измерения И.В. Закирова [27], так же как Е.У. Франка и К. Тодхайда, не использовались при расчетах активности [138], поскольку они противоречили расчетам величин, хотя даже тщательный анализ экспериментальной методики не позволил найти источник погрешности. Мы тем не менее предпочитали опираться на теоретически обоснованные величины, полагая, что в этой области параметров теория достаточно надежна. Действительно, впоследствии И.В. Закиров [28] обнаружил, что его "отрицательные объемы смешения" есть следствие счетной ошибки при

Т а б л и ц а 6  
Объемы смешения в системе  $H_2O-CO_2$  (в  $cm^3/моль$ )  
до 10 МПа, вычисленные по уравнениям (51) – (53)

$X_{CO_2}$	0,1 МПа	1	2	5	10 МПа
100°С					
0	—	—	—	—	—
0,2	55,8	88,7	—	—	—
0,4	83,2	121,3	—	—	—
0,6	82,8	113,1	—	—	—
0,8	55,0	71,4	—	—	—
200°С					
0,2	19,5	22,3	27,0	—	—
0,4	29,1	32,8	38,3	—	—
0,6	29,0	32,2	36,7	—	—
0,8	19,4	21,1	23,6	—	—
300°С					
0,2	8,9	9,5	10,3	13,9	38,6
0,4	13,3	14,1	15,1	19,5	43,6
0,6	13,3	14,0	14,9	18,5	36,5
0,8	8,8	9,2	9,8	11,8	21,3
400°С					
0,2	4,8	5,0	5,3	6,3 (9,0)	8,8 (11,6)
0,4	7,2	7,5	7,9	9,1 (12,9)	12,1 (15,9)
0,6	7,2	7,5	7,8	8,8 (12,6)	11,3 (14,9)
0,8	4,8	5,0	5,1	5,7 (8,3)	7,1 (9,6)
500°С					
0,2	3,2	3,3	3,5	4,0 (4,3)	5,0 (5,1)
0,4	4,8	5,0	5,2	5,8 (6,4)	7,1 (7,2)
0,6	4,8	5,0	5,1	5,7 (6,0)	6,8 (6,9)
0,8	3,2	3,3	3,4	3,7 (3,3)	4,4 (3,8)

экстраполяции объемных измерений к точке  $P = 0$ . Этот пример показателен для оценки эффективности теории уравнений состояния даже на ее нынешнем уровне — теоретические расчеты, противоречащие экспериментальным результатам, оказались точнее.

### Область давлений 10–100 МПа

Эта область представляет особый интерес, поскольку в ней  $V^E$  надкритических водосодержащих бинарных систем достигают наибольших значений. Изотермические кривые  $V^E-P$  для всех надкритических систем имеют характерную форму с максимумом, положение которого зависит от критических параметров высококипящего компонента и температуры. Су-

ществование резкого максимума  $V^E$  в области пересечения кривой  $V^E-P$  с критической изохорой высококипящего компонента обуславливает значительный вклад диапазона давлений 10–100 МПа в интеграл уравнения (47). На рис. 12 приведены имеющиеся измерения при 400°C, на рис. 13 – при 500°C, изотерма 600°C – на рис. 10, при 700°C картина аналогична 500 и 600°C. Точки, соответствующие измерениям Е.У. Франка и К. Тодхайда [169] и М. Герига [172], вычислены из приведенных ими значений  $V^{\text{mix}}$  и таблиц для чистых компонентов ( $\text{H}_2\text{O}$  – [88],  $\text{CO}_2$  – [133]). Х. Гринвуд [183] в цикле измерений проводил опыты с чистыми компонентами, эти данные и были использованы для расчета  $V^E$ , и, следовательно, систематическая погрешность должна уменьшаться. Значения  $V^E$  рассчитаны И.В. Закировым [28]. Величина погрешности на рис. 12 и 13 не показана. Неопределенность измерений Е.У. Франка и К. Тодхайда и Х.Гринвуда уже отмечалась (см. рис. 10). М. Гериг привел оценки по параметрам  $\delta V = 0,45\%$ ,  $\delta T = 0,5\%$ ,  $\delta P = 0,5\%$ , откуда суммарная погрешность  $\delta V^{\text{mix}} \approx 0,8\%$ . Эта величина, отнесенная к  $V^E$ , должна быть увеличена приблизительно на порядок. Суммарная погрешность измерений  $V^{\text{mix}}$  И.В. Закирова оценивается им в 0,2%.

Из сопоставления результатов различных авторов, проводивших  $P-V-T$  измерения в диапазоне 10–100 МПа, видно, что всегда можно найти область параметров, где даже в среднем неплохо согласующиеся данные различаются больше чем на величину погрешности эксперимента, вычисленную из паспортных данных использованных приборов. Следовательно, невозможно провести аппроксимационную кривую, лежащую в пределах неопределенности измерений. Отдать же предпочтение какому-либо автору нет объективных оснований – каждая методика имеет как свои достоинства, так и недостатки. Поэтому необходимо было выбрать иной способ аппроксимации  $P-V^E-T$  зависимостей в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  и в других системах аналогичного типа ( $\text{H}_2\text{O}$ –неполярный газ). Очевидно, что путь, выбранный американскими исследователями [167, 186, 223, 260], не самый лучший: он основан на использовании эмпирического по сути уравнения Редлиха–Квонга и подгонке параметров к экспериментальным данным. Из рис. 12 и 13 следует, что, хотя имеются четыре системы измерений, не совсем ясно, к какой из них подгонять параметры – произвол в выборе опорных величин неизбежно скажется на результате. Эта ситуация типична для всех эмпирических уравнений состояния (анализ результатов применения уравнения Редлиха–Квонга дан ниже).

Мы использовали другой метод расчета  $V^E$ , полагая, что ясная физическая модель с теоретически обоснованным расчетом на ее основе свойств газовых смесей имеет несомненное преимущество перед эмпирическим уравнением состояния, даже если в настоящее время эта модель слишком проста для точной передачи экспериментальных данных. В основу расчетов положена идея “эффективного” модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия, в соответствии с которой реальный потенциал взаимодействия молекул сложных форм и распределения заряда заменяется сферически-симметричным потенциалом. Параметры последнего становятся зависящими от параметров состояния. Объемные соотношения в исследуемой системе вычислим из вириального уравнения (50). Перепишем формально вириальный ряд (50) в виде суперпозиции уравнений

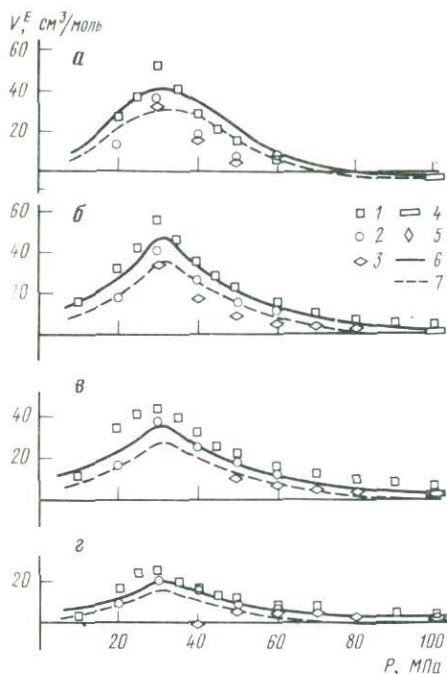


Рис. 12. Зависимость избыточных объемов в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  от давления при  $400^\circ\text{C}$

1 - [28]; 2 - [172]; 3 - [169]; 4 - [182]; 5 - данные табл. 9; 6, 7 - расчеты по уравнениям состояния (55) - (61): 6 -  $\xi = 1$ , 7 -  $\xi = 0,85$ ; а-г -  $X_{\text{CO}_2}$ : а - 0,2, б - 0,4, в - 0,6, г - 0,8

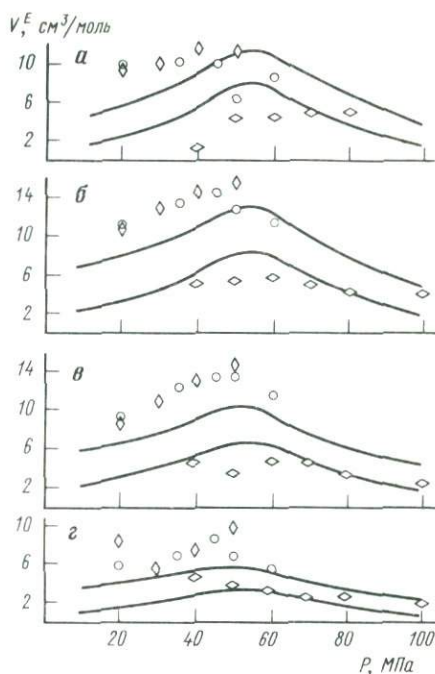


Рис. 13. Зависимость избыточного объема в система  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  от давления при  $500^\circ\text{C}$   
Условные обозначения такие же, как на рис. 12

состояния, соответствующих силам отталкивания и притяжения:

$$Z = Z^{hs} + Z^{attr} = \sum_{i=1}^{\infty} B_i^{hs} \rho^{i-1} + \sum [B_i(T) - B_i^{hs}] \rho^{i-1}, \quad (54)$$

где  $B_i^{hs}$  -  $i$ -й вириальный коэффициент для потенциала твердых сфер, учитывающего только силы отталкивания. Первое слагаемое в (50) с высокой точностью описывается аппроксимацией Паде в форме уравнения Карнахана-Старлинга (17). Притяжение учтем вириальным разложением для потенциала Леннард-Джонса с пятью коэффициентами, вычисленными Д.А. Баркером и др. [143]:

$$Z^{attr} \approx \sum_{i=2}^5 [B_i^{LJ}(T) - B_i^{hs}] \rho^{i-1}. \quad (55)$$

Окончательно модель уравнения состояния, принятая в расчетах, имеет вид

$$Z = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} + \sum_{i=2}^5 [B_i^{LJ}(T) - B_i^{hs}] \rho^{i-1}. \quad (56)$$

Параметры уравнения:  $\sigma$ ,  $d$  – диаметр твердых сфер,  $\epsilon$  – глубина потенциальной ямы (см. рис. 1). Модель уравнения состояния одинакова как для чистых компонентов, так и для смесей. Параметры модельного уравнения состояния для чистых компонентов находились минимизацией нелинейного функционала:

$$\min \Sigma [Z_{\text{экср}}(V_n, T) - Z^{(56)}(\sigma, \epsilon)]^2, \quad (57)$$

где  $n$  – число контрольных точек. За контрольные точки принимались значения из таблиц С.А. Ривкина, А.А. Александрова [88] для  $\text{H}_2\text{O}$  и наши [133] для  $\text{CO}_2$ . Некоторые сложности возникли при определении параметров потенциала для  $\text{H}_2\text{O}$ . Очевидно, что для столь сильно полярного компонента, как вода, потенциал Леннарда-Джонса является слишком грубым приближением, не учитывающим ориентационный вклад в потенциальную функцию. Для более подходящих потенциалов (типа Штокмайера) нет расчетов высших вириальных коэффициентов. Аналогичная неполярным компонентам процедура обработки  $P$ – $V$ – $T$  данных (57) приводит к параметрам, обратный расчет по которым по (56) дает ошибку до 15–20% при 400–500°С. Поскольку основной задачей расчета была характеристика эффектов смешения в бинарных смесях, расширили понятие "эффективного" межмолекулярного потенциала и для воды ввели зависимость  $\sigma$  и  $\epsilon$  не только от температуры, но и от давления (плотности). Несмотря на то что такой подход не имеет достаточно строго физического обоснования, он оказался эффективным для вычисления объемов смешения в водосодержащих надкритических смесях. Параметры потенциала для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  приведены в табл. 7. Для  $\text{CO}_2$  оказалось, что следует учитывать температурную зависимость только для  $\epsilon/K$  вида

$$\epsilon/K = A + BT + CT^2, \quad (58)$$

а в рассматриваемом диапазоне температур можно принять

$$\sigma = \text{const} \quad (59)$$

(см. рис. 7, диапазон  $T < 800$  К). Для расчета мольных объемов смеси и объемного эффекта смешения необходимые значения  $\sigma^{\text{mix}}$  и  $\epsilon^{\text{mix}}$  определялись по уравнениям

$$\sigma^{\text{mix}} = \sigma_i X_i^2 + X_i X_j (\sigma_i + \sigma_j) + \sigma_j X_j^2; \quad (60)$$

$$\epsilon^{\text{mix}} = \epsilon_i X_i^2 + 2X_i X_j \xi \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} + \epsilon_j X_j^2. \quad (61)$$

Множитель  $\xi$ , в принципе являющийся функцией поляризуемости молекулы неполярного компонента [18], можно рассматривать как подгоночный коэффициент. В большинстве исследованных  $P$ – $V$ – $T$  методом надкритических смесей  $\text{H}_2\text{O}$ –неполярный газ ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Xe}$ ) удовлетворительное согласие с экспериментом получается при  $\xi = 1$ . Для системы  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  наличие сравнительно большого разброса экспериментальных точек разных авторов оставляет широкие возможности для подбора подгоночного параметра. Расчеты были выполнены для интервала  $0,2 < \xi < 1,4$ . На рис. 12 и 13 нанесены две кривые  $V^E$ – $P$ : для  $\xi = 0,85$  и  $\xi = 1$ . Ни одна из них не попадает в пределы погрешности какой-либо системы измерений во всем интервале давлений, но кривая для  $\xi = 0,85$  заметно лучше описывает экспериментальные точки, особенно при 500°С. Поэтому в дальнейшем при рас-

Т а б л и ц а 7  
 Параметры потенциала (15) для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , использованные  
 в расчетах объемов смешения по уравнениям (56), (60), (61)

Газ	$P$ , МПа	Параметры	673, 15 К	773,15	873,15 К
$\text{CO}_2$	0,1–100	$\sigma$ , А	3,680	3,679	3,682
		$\epsilon/k$ , К	195,25	189,72	179,56
$\text{H}_2\text{O}$	10	$\sigma$ , А	3,488	3,29	3,205
		$\epsilon/k$ , К	484,66	496,32	491,88
		$\sigma$ , А	3,27	3,199	3,086
	20	$\epsilon/k$ , К	513,32	514,77	514,69
		$\sigma$ , А	3,658	2,933	3,905
		$\epsilon/k$ , К	522,47	537,09	537,44
	50	$\sigma$ , А	2,761	2,779	2,820
		$\epsilon/k$ , К	504,32	503,80	511,34
		$\sigma$ , А			
	100	$\epsilon/k$ , К			

чете коэффициентов активности использовались результаты с  $\xi = 0,85$ , но только для корректировки концентрационной и температурной зависимости объемного эффекта смешения.

#### Высокие давления ( $P > 100$ МПа)

Для этого интервала давлений информация по любым газовым смесям крайне ограничена. Для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  известны лишь не очень надежные данные [169] – до 300 МПа, показывающие значительное уменьшение объемных эффектов смешения при  $P > 100-200$  МПа. На основе самых общих соображений можно было предполагать нивелирующую роль давления, но очень важно получить какие-либо количественные оценки объемных эффектов смешения. Из-за большого интервала интегрирования в уравнении (47) даже очень малые величины  $V^E$  (порядка  $1 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) могут дать заметный вклад в термодинамические функции. Измерения  $P-V-T-X$  соотношений в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при  $P > 100$  МПа были выполнены с двумя составами при  $500^\circ\text{C}$  ( $X_{\text{CO}_2} = 0,398, 0,277$ ) и тремя составами при  $400^\circ\text{C}$  ( $X_{\text{CO}_2} = 0,6232, 0,3161, 0,0867$ ). На обеих изотермах проведено по опыту, в котором ампула заполнялась чистой водой. Полные результаты измерений содержатся в [135], в табл. 8 представлен исходный фактический материал – количество углекислоты, находящейся в пьезометре, зависящее от давления и состава раствора в ампуле. Составы с  $X_{\text{CO}_2} = 1$  соответствуют открытой ампуле без смеси, с  $X_{\text{CO}_2} = 0$  – запаянной ампуле с чистой водой. Количество молей ( $n$ ) – результат пересчета данных взвешивания на состав раствора и его количество. В табл. 9 и 10 приведены вычисленные значения мольных объемов смеси ( $V^{\text{mix}}$ ), аддитивных мольных объемов ( $V_{ad} = \sum V_i X_i$ ) и  $V^E$ . Аддитивные объемы вычислялись по таблицам С.В. Бернема и др. [154] для воды и нашим [133] для  $\text{CO}_2$ . Суммарная аппаратурная погрешность измерения  $V^{\text{mix}}$ , рассчитанная через производные, аналогично (22), составляет от  $\pm 1,6\%$  при 150–

Таблица 8

Количество газа-эталоны, находящегося в пьезометре, приведенное к 273,15 К и 760 мм рт.ст. (в см<sup>3</sup>)

P, МПа	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>				
	1,0000 (-) *	0,6232 (0,0800)	0,3161 (0,1061)	0,0867 (0,1545)	0,0000 (0,3289)
400° С					
100	7655	—	—	—	5104
150	9165	7824	7785	7650	6267
200	10302	8894	8830	8670	7201
250	11212	9769	9682	9502	7973
300	11962	10506	10433	10210	8619
350	12648	11194	11081	10860	9223
400	13247	11795	11676	11426	9761
450	13796	12346	12215	11952	10237

P, МПа	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>			
	1,000 (-)	0,398 (0,1862)	0,227 (0,1952)	0,000 (0,2211)
500° С				
100	8435	—	5686	6467
150	9978	—	7395	7880
200	11152	8266	8567	9877
250	121124	9213	9537	9869
300	12977	10045	10080	10659
350	13696	10758	—	—
400	14290	11361	—	—
450	14841	11938	—	—
500	15375	12513	—	—

\* В скобках — число молей.

200 МПа до  $\pm 0,7\%$  при 500 МПа. Относительная погрешность измерения возрастает приблизительно на порядок, поскольку  $V^E$  есть малая разность двух величин —  $V^{\text{mix}}$  и  $V_{ad}$ . Высокая точность воспроизведения величин  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  (погрешность менее 0,5%) позволяет оценить погрешность измерения  $V^E$  в 5–10%. Опыт сопоставления  $P$ – $V$ – $T$  данных при высоких давлениях показывает, что действительная погрешность, характеризующаяся разницей измеренных разными авторами мольных объемов, обычно больше, чем оцененная ими. Поэтому пока нет контрольных экспериментов, выполненных другими лабораториями, будем полагать, что в измеренных значениях  $V^E$  погрешность составляет  $\pm 10\% V_{\text{max}}^E$ , т.е. около 0,5 см<sup>3</sup>/моль.

Методика измерений, принятая в эксперименте, обладает важным достоинством: последующее уточнение  $P$ – $V$ – $T$  свойств газа-эталоны не требует повторных измерений в смесях, можно пересчитать полученные данные на новые, более точные значения мольных объемов  $\text{CO}_2$ .

Т а б л и ц а 9  
 Мольные объемы смеси ( $V^{\text{mix}}$ ), аддитивные мольные объемы ( $V_{ad}$ )  
 и избыточные мольные объемы ( $V^E$ ) при 400° С (в см<sup>3</sup>/моль)

P, МПа	$X_{\text{CO}_2} = 0,6232$			$X_{\text{CO}_2} = 0,3161$		
	$V^{\text{mix}}$	$V_{ad}$	$V^E$	$V^{\text{mix}}$	$V_{ad}$	$V^E$
100	—	—	—	—	—	—
150	45,82	46,77	-0,95	35,56	35,53	+0,03
200	42,67	42,31	+0,36	33,64	32,70	+0,94
250	40,09	39,16	+0,93	32,05	30,66	+1,39
300	37,96	36,98	+0,98	30,07	29,20	+0,87
350	36,04	35,32	+0,72	29,30	28,06	+1,24
400	34,53	34,00	+0,53	28,15	27,16	+1,00
450	33,19	32,87	+0,32	27,29	26,38	+0,91

Т а б л и ц а 10  
 Мольные объемы смеси ( $V^{\text{mix}}$ ), аддитивные мольные объемы ( $V_{ad}$ )  
 и объемные смешения ( $V^E$ ) при 500° С (в см<sup>3</sup>/моль)

P, МПа	$X_{\text{CO}_2} = 0,398$			$X_{\text{CO}_2} = 0,227$			$X_{\text{CO}_2} = 0,000$		
	$V^{\text{mix}}$	$V_{ad}$	$V^E$	$V^{\text{mix}}$	$V_{ad}$	$V^E$	$V^{\text{mix}}$	$V^*$	$V^E$
100	—	—	—	53,82	45,75	+8,07	34,02	34,12	-0,10
150	—	—	—	40,02	37,45	+2,57	28,70	28,62	+0,08
200	41,10	39,22	+1,88	35,12	33,63	+1,49	26,08	26,13	-0,05
250	37,60	36,38	+1,22	31,87	31,16	+0,71	24,64	24,56	+0,08
300	35,30	33,96	+1,34	29,83	29,45	+0,38	23,50	23,42	+0,08
350	33,45	32,34	+1,11	—	—	—	—	—	—
400	31,80	31,05	+0,75	—	—	—	—	—	—
450	30,25	29,97	+0,28	—	—	—	—	—	—
500	28,75	28,88	-0,13	—	—	—	—	—	—

\*По [154].

Значения  $V^E$  как функция давления представлены на рис. 14. Анализ концентрационной зависимости  $V^E$  показывает существование области  $V^E < 0$  в составах с низкой концентрацией углекислоты при  $P \approx 100$  МПа и 400° С. На изотерме 500° С такой области нет. Аналогичная картина отмечалась и в системах  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$  [230, 288]. Однако специальные измерения  $P-V-T-X$  соотношений в этой области системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ , выполненные В.М. Шмоновым, в лаборатории проф. Е.У. Франка (ФРГ), не дали отрицательных объемов смешения в водных составах при  $P \approx 100$  МПа. Пока неясно, является ли  $V^E < 0$  следствием особенностей исследованных систем или это экспериментальная ошибка. В расчетах коэффициентов активности мы опирались на экспериментальные данные;

$X_{CO_2} = 0,0867$			$X_{CO_2} = 0$		
$V^{mix}$	$V_{ad}$	$V^E$	$V^{mix}$	$V_{ad}$	$V^E$
—	—	—	25,94	26,05	-0,11
26,80	27,18	-0,38	24,08	23,97	+0,11
25,60	25,51	+0,19	22,85	22,79	+0,06
24,60	24,18	+0,42	21,88	21,90	-0,03
23,65	23,25	+0,40	21,20	21,19	+0,01
22,95	22,53	+0,42	20,65	20,60	+0,05
22,40	21,90	+0,50	20,14	20,11	+0,03
21,85	21,38	0,47	19,81	19,70	+0,11

большого вклада в величины  $\gamma_i$  эта область не дает. Второй важный факт следует из закономерного уменьшения  $V^E$  во всем интервале от 200 до 500 МПа при 500°C и намекающегося уменьшения  $V_{к}^E$  500 МПа в составе  $X_{CO_2} = 0,3161$  при 400°C. Очевидно, что выше 500 МПа исследования  $P$ - $V$ - $T$ - $X$  соотношений должны иметь точность почти на порядок выше достигнутой. Даже в области исследованных давлений состав  $X_{CO_2} = 0,6232$ , достаточно концентрированный по любому из компонентов, имеет величины  $V^E$ , почти неотличимые от 0 с учетом принятого интервала неопределенности. Каких-либо возможностей сопоставления полученных величин или теоретического основания для их предвычисления пока нет. Теория плотных газов решает уже многие вопросы термодинамики чистых компонентов, но даже двойные смеси, не говоря о более сложных, пока практически не рассматривались. Расчеты по вириальному уравнению дают почти во всем интервале давлений  $V^E < 0$ . Это неудивительно, поскольку вириальное разложение вообще справедливо лишь в ограниченной области плотностей, а при  $\rho \rightarrow \rho_{ж}$  вириальный ряд расходится.

Аналогичная ситуация существует и в безводных смесях. В.Я. Масленникова и др. [63–65], выполнив измерения  $V^{mix}$  в системах He–Ar, He–N, N–Ar при температурах до 150°C и  $P = 800$  МПа, обнаружили, что во всем интервале измерений  $V^E > 0$ . Расчеты В.А. Абовского [1] для этих систем с использованием более сложного способа разбиения потенциала позволили удовлетворительно описать  $P$ - $V$ - $T$ - $X$  соотношения, но также дают инверсию знака  $V^E$  при некоторых  $P = P_m$ . Варьирование параметрами потенциала лишь меняет величину  $P_m$ , не меняя результата.

Проблему знака  $V^E$  при высоких давлениях пока нельзя считать решенной. Она близко смыкается с задачей исследования фазовой диаграммы водосодержащих смесей. Многочисленные работы по критическим явлениям в бинарных системах позволили удовлетворительно классифицировать их по типам, но пока совершенно неясен вопрос, существует ли в системах I и II типов (по Д.С. Циклису [119], I тип – все критические температуры больше  $T_{кр}$  высококипящего компонента, II тип – с температурным миниму-

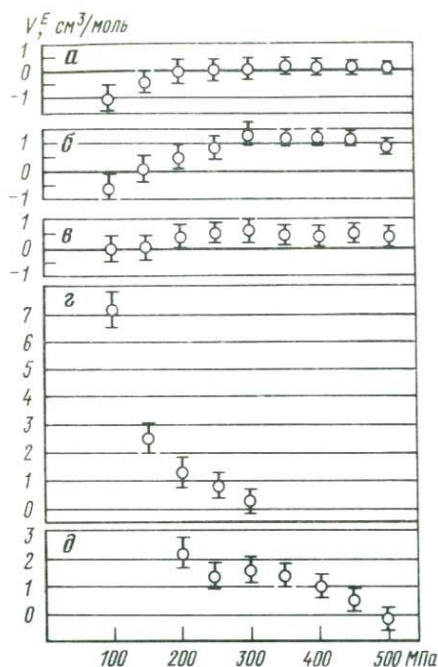


Рис. 14. Экспериментальные значения избыточных объемов в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  и интервалы неопределенности при 400 и 500°С от 100 до 500 МПа (по данным табл. 9, 10)  
 $a-v - 400^\circ\text{C}$ ;  $X_{\text{CO}_2}$ :  $a - 0,0867$ ,  
 $б - 0,3161$ ,  $в - 0,6232$ ;  $г, д - 500^\circ\text{C}$ ;  
 $X_{\text{CO}_2}$ :  $г - 0,227$ ,  $д - 0,398$

мом критической кривой) инверсия знака  $(\partial T_{\text{кр}}/\partial P)$  от положительных значений к отрицательным. Изменение знака производной  $(\partial T_{\text{кр}}/\partial P)$  и  $V^E$  выше некоторого  $P$  отражает одно явление — уменьшение степени неидеальности системы:  $V^E$  — поскольку интеграл в (47) начинает уменьшаться,  $(\partial T_{\text{кр}}/\partial P)$  — поскольку расширяется поле гомогенности. Именно поэтому представляется актуальной задача оценки степени неидеальности флюидных систем в гигапаскаль-

ном интервале давлений. Пока неясны перспективы физического эксперимента в этой области, предпринимаются попытки модельных исследований объемных свойств флюидных систем методом Монте-Карло.

В настоящее время можно лишь эмпирически на основе принципа подобия предполагать, что поскольку в системе  $\text{Ar}-\text{N}_2$  при приведенных по высококипящему компоненту ( $\text{Ar}$ )  $T^* \approx 2,5$  и  $P^* \approx 160$   $V^E > 0$ , то и в водосодержащих системах до 2–3 ГПа  $V^E > 0$ . Следовательно, до этих давлений можно ожидать непрерывного повышения критических температур бинарных систем и возрастания степени неидеальности (коэффициентов активности). Естественно, что это лишь гипотеза, причем основанная на недоказуемом подобии систем  $\text{H}_2\text{O}$ —неполярный газ и  $\text{Ar}-\text{N}_2$ .

### Расчет коэффициентов активности компонентов системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

Основная проблема расчета  $\gamma_i$  заключается в установлении и обосновании концентрационной зависимости  $V^E$ , поскольку проводится операция дифференцирования по составу — уравнение (48). Как было показано выше, существует значительный произвол в выборе оптимальных величин  $V^E$  при заданных  $P-T-X$  параметрах до 100 МПа, а выше погрешность исходных данных также допускает весьма разнообразные пути аппроксимации. С другой стороны, при расчете коэффициентов активности целесообразно опираться все-таки на экспериментальные измерения: как видно из рис. 14 и 15, теория не всегда дает удовлетворительные результаты.

Поэтому был выбран промежуточный метод, состоящий в следующем.

Из табл. 9 и 10, а также диаграмм на рис. 12–14 все данные, включая расчетные по вириальному уравнению (56), были перенесены на диаграммы  $V^E - X_i$  при  $(P, T) = \text{const}$ . На каждой изотерме (400, 600, 600°C) строились 20 изобар, по восемь из них представлено на рис. 15. Анализ зависимости  $V^E - X_i$  показал, что для аппроксимации достаточно двухпараметрического уравнения Маргулеса вида

$$V^E = X_i (1 - X_i) (AX_i + B). \quad (62)$$

Это уравнение позволяет учесть достаточно четко наблюдаемый экспериментально факт асимметрии зависимости  $V^E - X_i$  и получить знакопеременную кривую  $V^E - X_i$ , как это, по-видимому, наблюдается при 400°C и 100 МПа. Для более сложного разложения в ряд Маргулеса нет оснований из-за разброса экспериментальных точек. Константы уравнения (62) вычислялись при наличии большого числа точек методом наименьших квадратов, в противном случае уравнение (62) решалось относительно двух реперных точек с контролем полученной кривой по остальным. Затем было проведено графическое "сглаживание" кривых зависимости констант  $A$  и  $B$  от давлений. По "сглаженным" величинам  $A$  и  $B$  рассчитывались значения  $V^E$  (см. рис. 15). Абсолютные величины погрешности аппроксимации видны на графиках.

Аналитическое дифференцирование уравнения (62) позволяет с учетом уравнений (48) и (49) получить  $\bar{V}_i - V_i$ :

$$\bar{V}_i - V_i = X_i (1 - X_i) (AX + B) + (1 - X_i) (-3AX^2 + 2AX_i - 2BX_i + B). \quad (63)$$

Во введении было показано, что изотермический интеграл правой части уравнения Гиллеспая–Лерберга (47) удобно разбить на две части: одна дает коэффициент летучести чистого компонента при давлении  $P$  – уравнение (7), вторая является определением коэффициента активности – уравнение (12). Таким образом, коэффициент активности компонента  $i$  в смеси при стандартизации на состояние чистого компонента  $i$  при давлении и температуре смеси определяется по уравнению

$$\gamma_i = \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP \right]. \quad (64)$$

Интегрирование  $(\bar{V}_i - V_i)$  по давлению было проведено графически и аналитически с подбором различных полиномиальных функций. Результаты оказались практически тождественными. В табл. 11 приведены значения объемов смешения  $V^E$ , парциальных мольных избыточных объемов компонентов  $(\bar{V}_i - V_i)$  и коэффициентов активности, вычисленных для изотерм 400, 500 и 600°C до 500 МПа. Погрешность табулированных величин оценить довольно трудно, поскольку не всегда ясно, какова реальная точность исходных данных по  $V^E$ , следовательно, какова точность аппроксимации. Ориентировочно можно полагать, что при 50–100 МПа неопределенность в  $\gamma_i$  составляет около  $\pm 0,1$  безразмерной единицы, при 500 МПа эта погрешность может возрасти до  $\pm 0,2$  единиц. Приведенные оценки погрешности близки к максимально возможным, вероятный интервал неопределенности в 1,5–2 раза ниже. Это объясняется сравнительно малой чувствительностью интегральной функции к возможным отклонениям интегри-



руемой величины. В единицах энергии погрешность интеграла (64) в  $100 \text{ см}^3 \cdot \text{МПа}$  даст около 20 кал в  $RT \ln \gamma_i$ .

В табл. 11 величины  $\gamma_i$  даны в сравнительно узком температурном диапазоне ( $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ), поэтому целесообразно попытаться провести экстраполяцию по температуре. Если полагать, что измерения Е.У. Франка и К. Тодхайда и все расчеты коэффициентов активности на их основе неверны, никакой инверсии знака отклонения от закона Рауля нет и система  $\text{H}_2\text{O}\text{--CO}_2$  качественно не отличается от других газовых смесей, то с повышением температуры в некотором ограниченном интервале до начала ионизации  $\gamma_i$  должен стремиться к 1. Уже при  $700^\circ\text{C}$  в первом приближении можно считать  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx \gamma_{\text{CO}_2} \approx 1$  за исключением разбавленных растворов. Эта область, по-видимому, не может изучаться  $P\text{--}V\text{--}T$  методом, некоторая информация о ней получена методом минеральных равновесий (см. ниже).

Более сложные проблемы возникают при попытках экстраполяции в низкотемпературную область. Температура  $400^\circ\text{C}$  ограничивает снизу проявления глубокого метаморфизма; низкотемпературное метаморфическое и метасоматическое преобразование, а также все основные процессы рудообразования остаются вне рассмотрения. Здесь обычно используют иную стандартизацию (на бесконечное разведение), поэтому невозможна термодинамическая стыковка последовательно протекающих процессов, начинающихся, например, с магматического замещения и заканчивающихся образованием низкотемпературных жильных тел. Очевидная целесообразность получения оценок коэффициентов активности компонентов системы  $\text{H}_2\text{O}\text{--CO}_2$  в низкотемпературной области заставила провести не вполне корректную операцию экстраполяции с привязкой отдаленных точек по фазовой диаграмме.

Смысл этой операции состоит в следующем. Строили кривые зависимости изобарических коэффициентов активности  $\text{CO}_2$  от состава по табл. 11. Затем для некоторых составов строили кривые зависимости  $\gamma_{\text{CO}_2}$  от температуры. Это позволило охарактеризовать изобарические сечения в интервале  $350\text{--}600^\circ\text{C}$ . Затем использовали равенство химических потенциалов (активностей) компонента в двух равновесно сосуществующих фазах. Из изобарического сечения фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O}\text{--CO}_2$  [277] определяли равновесные концентрации компонентов. Каждой температуре ниже критической бинарного раствора отвечает одна такая пара составов, соответствующая водной и уголекислотной ветвям. Для составов, богатых  $\text{CO}_2$ , коэффициенты активности в гомогенной области не могут заметно отличаться от 1, поэтому было принято, что при  $X_{\text{CO}_2} \geq 0,8$   $\gamma_{\text{CO}_2} \approx 1$ , при  $0,5 < X_{\text{CO}_2} < 0,8$   $\gamma_{\text{CO}_2}$  — линейная функция температуры, наклон которой определен в температурном интервале  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ . С учетом этих правил мы стремились получить плавную кривую, связывающую пары значений  $\gamma_{\text{CO}_2}$  для каждой температуры и проходящую через критическую точку

Рис. 15. Аппроксимация концентрационной зависимости объемных эффектов смешения в системе  $\text{H}_2\text{O}\text{--CO}_2$  (сплошная линия)

1 — [28]; 2 — [169]; 3 — данные табл. 9, 10; 4 — экстраполяция наших измерений от  $200\text{--}500$  к  $100$  МПа; 5 — [182]; 6 — расчет  $V^E$  по вириальному уравнению состояния (56) — (61) с  $\xi = 0,85$ ; а —  $400$ , б —  $500$ , в —  $600^\circ\text{C}$

Т а б л и ц а 11

Объемы смешения ( $V^E$ ), избыточные парциальные объемы ( $\bar{V}_i^* = \bar{V}_i - V_i$ ) (в см<sup>3</sup>/моль) и коэффициенты активности компонентов в системе H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> при температурах 400, 500 и 600° С и давлениях до 500 МПа

$P$ , МПа	$V^E$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^*$	$\bar{V}_{\text{CO}_2}^*$	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\gamma_{\text{CO}_2}$	$V^E$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^*$	$\bar{V}_{\text{CO}_2}^*$	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\gamma_{\text{CO}_2}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
400° С										
$X_{\text{CO}_2} = 0$						$X_{\text{CO}_2} = 0,1$				
10	0	0	77	1	1,10	6,7	1,8	58	1	1,07
30	0	0	210	1	1,80	18	3	153	1,01	1,53
50	0	0	110	1	3,20	9,5	1	83	1,02	2,35
100	0	0	-25	1	3,90	-1,7	-0,8	-10	1,02	2,86
200	0	0	6	1	3,28	0,5	0,1	4	1,01	2,72
300	0	0	9	1	3,78	0,7	0,2	6	1,01	2,98
500	0	0	5	1	4,90	0,4	0,1	4	1,02	3,55
$X_{\text{CO}_2} = 0,2$						$X_{\text{CO}_2} = 0,4$				
10	11,5	4	43	1,0	1,05	16	13	20	1,01	1,03
30	30	11	108	1,03	1,35	40	37	46	1,11	1,14
50	16,3	5	60	1,06	1,83	22	19	28	1,22	1,30
100	-2	-2,5	0	1,06	2,21	0	-8	9	1,25	1,50
200	0,8	0,4	2,7	1,04	2,27	1	1,2	0,6	1,20	1,64
300	1,2	0,6	3,7	1,05	2,40	1,4	1,7	0,9	1,23	1,66
500	0,7	0,3	2,2	1,07	2,67	0,8	1	0,5	1,29	1,70
$X_{\text{CO}_2} = 0,6$						$X_{\text{CO}_2} = 0,8$				
10	15	26	8	1,03	1,01	9	40	1,5	1,05	1,00
30	36	68	14	1,21	1,04	20	95	2	1,30	1,00
50	21	37	10	1,46	1,08	12	55	1,8	1,71	1,01
100	3	-4,5	8	1,60	1,18	4	8	3	2,14	1,04
200	0,7	1,9	-0,1	1,56	1,26	0,3	1,9	-0,1	2,33	1,06
300	1	2,7	-0,1	1,62	1,26	0,4	2,6	-0,2	2,43	1,06
500	0,6	1,6	-0,1	1,76	1,25	0,2	1,6	-0,1	2,62	1,06
$X_{\text{CO}_2} = 0,9$						$X_{\text{CO}_2} = 1$				
10	5	46	0,3	1,06	1,00	0	52	0	1,07	1
30	10	104	0,3	1,33	1,00	0	108	0	1,35	1
50	6,7	63	0,4	1,81	1,00	0	70	0	1,86	1
100	2,8	20	0,9	2,50	1,01	0	37	0	2,93	1
200	0,1	1,5	0	3,03	1,01	0	0,7	0	4,12	1
300	0,1	2	0	3,13	1,01	0	0,9	0	4,18	1
500	0,1	1,2	0	3,32	1,01	0	0,5	0	4,29	1
500° С										
$X_{\text{CO}_2} = 0$						$X_{\text{CO}_2} = 0,1$				
10	0	0	40	1	1,03	3,5	0,45	31,2	1,00	1,02
30	0	0	58	1	1,20	4,9	0,83	41,9	1,00	1,14
500	0	0	96	1	1,52	7,9	1,60	64,8	1,01	1,35
100	0	0	33	1	2,52	2,8	0,47	23,8	1,01	1,91
200	0	0	6	1	3,42	0,6	0,02	5,5	1,02	2,40
300	0	0	4	1	3,70	0,4	-0,02	4,4	1,02	2,60
500	0	0	1	1	4,0	0,1	-0,02	1,4	1,02	2,84

Т а б л и ц а 11 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
		$X_{CO_2} = 0,2$				$X_{CO_2} = 0,4$					
10	6,2	1,7	23,8	1,00	1,02	8,9	6,6	12,4	1,00	1,00	
30	8,3	3,1	29,1	1,01	1,10	1,10	10,3	11,8	1,03	1,05	
50	12,8	5,7	41,0	1,02	1,23	15,3	17,9	11,6	1,08	1,09	
100	4,7	1,75	16,5	1,05	1,54	6,20	5,86	6,65	1,18	1,17	
200	1,1	1,39	4,9	1,07	1,82	1,84	0,82	3,37	1,25	1,26	
300	0,87	-0,01	4,4	1,07	1,96	1,65	0,41	3,51	1,26	1,33	
500	0,27	-0,04	1,6	1,07	2,15	2,58	0,04	1,40	1,27	1,44	
		$X_{CO_2} = 0,6$				$X_{CO_2} = 0,8$					
10	8,6	13,9	5,1	1,01	1,00	5,5	23,0	1,16	1,02	1,00	
30	9,4	18,6	3,3	1,06	1,02	5,3	25,1	0,32	1,09	1,00	
50	11,5	28,8	0,06	1,14	1,02	5,2	30,8	-1,26	1,19	1,00	
100	5,3	10,6	1,80	1,33	1,03	2,9	14,1	0,16	1,42	1,00	
200	2,04	2,46	1,77	1,48	1,06	1,5	5,4	0,51	1,66	1,00	
300	4,00	1,96	2,02	1,53	1,09	1,6	5,3	0,62	1,80	1,01	
500	0,76	0,62	0,85	1,59	1,14	0,62	2,02	0,27	2,02	1,02	
		$X_{CO_2} = 0,9$				$X_{CO_2} = 1$					
10	3,00	28,0	0,28	1,02	1,00	0	32,2	0	1,03	1	
30	2,2	26,7	0,02	1,11	1,00	0	26,7	0	1,12	1	
50	2,2	26,7	-0,47	1,21	1,00	0	16,3	0	1,20	1	
100	1,50	14,9	0,00	1,41	1,00	0	14,8	0	1,35	1	
200	0,88	7,6	0,13	1,68	1,00	0	10,2	0	1,64	1	
300	0,94	7,9	0,17	1,90	1,00	0	11,2	0	1,94	1	
500	0,38	3,14	0,07	2,25	1,00	0	4,6	0	2,48	1	
		600° С									
		$X_{CO_2} = 0$				$X_{CO_2} = 0,1$					
10	0	0	15	1	1,01	1,21	0,3	9,7	1,00	1,01	
30	0	0	22	1	1,06	1,79	0,4	14,4	1,00	1,04	
50	0	0	30	1	1,14	2,47	0,5	20,1	1,00	1,09	
100	0	0	25	1	1,41	2,15	0,3	18,5	1,00	1,26	
200	0	0	9	1	1,78	0,87	0,04	8,3	1,01	1,52	
300	0	0	2	1	1,91	0,21	-0,09	2,2	1,01	1,63	
500	0	0	0,5	1	1,99	0,06	-0,01	0,7	1,01	1,70	
		$X_{CO_2} = 0,2$				$X_{CO_2} = 0,4$					
10	1,92	1,00	5,8	1,00	1,00	2,16	2,9	1,1	1,00	1,00	
30	2,84	1,4	8,7	1,00	1,02	3,25	4,2	1,8	1,01	1,00	
50	3,97	1,8	12,6	1,01	1,05	4,72	5,6	3,4	1,02	1,01	
100	3,65	1,3	13,2	1,02	1,16	4,94	4,35	5,8	1,06	1,05	
200	1,64	0,21	7,4	1,03	1,34	2,76	1,24	5,0	1,11	1,13	
300	0,44	-0,06	2,2	1,03	1,43	0,82	0,20	1,8	1,12	1,18	
500	0,14	-0,02	0,08	0,3	1,43	0,30	-0,02	0,7	1,12	1,22	
		$X_{CO_2} = 0,6$				$X_{CO_2} = 0,8$					
10	1,44	4,3	-0,5	1,00	1,00	0,48	3,8	-0,4	1,00	1,00	
30	2,24	6,4	-0,5	1,02	1,00	0,82	6,0	-0,5	1,02	1,00	
50	3,48	8,9	-0,1	1,04	1,00	1,50	9,3	-0,4	1,04	1,00	

Таблица 11 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
100	4,42	8,2	1,9	1,11	1,00	2,60	11,8	0,3	1,12	1,00
200	3,07	3,7	2,6	1,20	1,03	2,24	8,2	0,8	1,29	1,00
300	1,00	1,0	1,0	1,24	1,06	0,78	2,7	0,3	1,39	1,00
500	0,39	0,3	0,4	1,27	1,08	0,32	1,05	0,14	1,46	1,00
	$X_{\text{CO}_2} = 0,9$						$X_{\text{CO}_2} = 1$			
10	0,14	2,4	-0,12	1,00	1,00	0	0,0	0	1,00	1
30	0,27	4,1	-0,16	1,01	1,00	0	0,9	0	1,00	1
50	0,61	7,6	-0,16	1,03	1,00	0	4,2	0	1,01	1
100	1,36	13,1	0,05	1,11	1,00	0	14	0	1,08	1
200	1,32	11,3	0,30	1,31	1,00	0	15	0	1,32	1
300	0,47	3,9	0,08	1,46	1,00	0	5,6	0	1,53	1
500	0,20	1,6	0,04	1,58	1,00	0	2,4	0	2,70	1

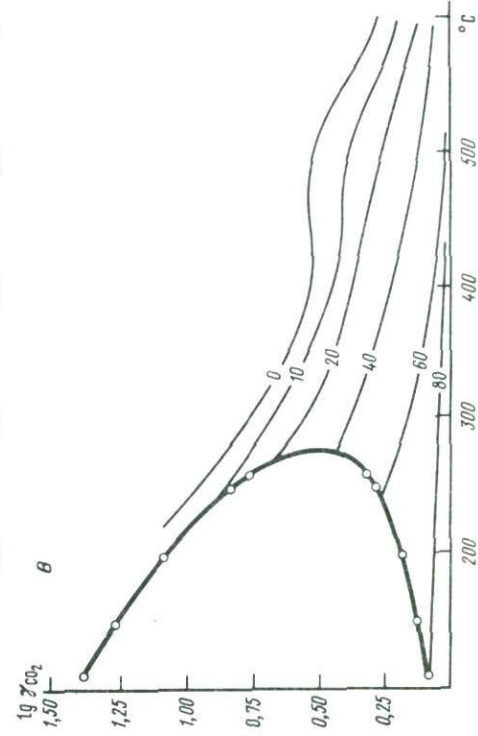
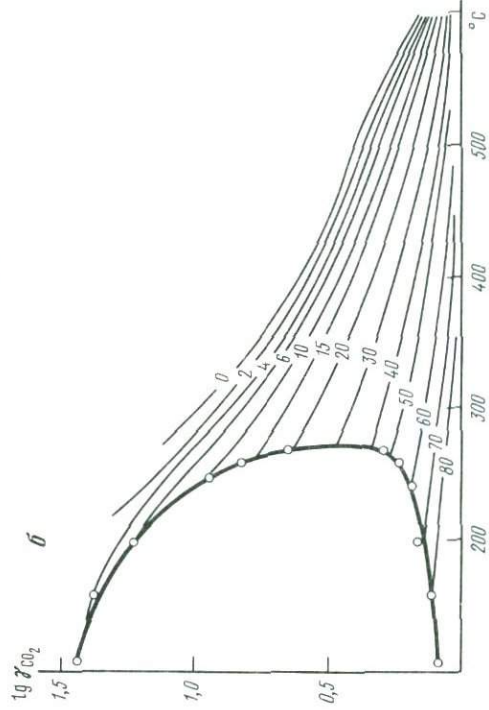
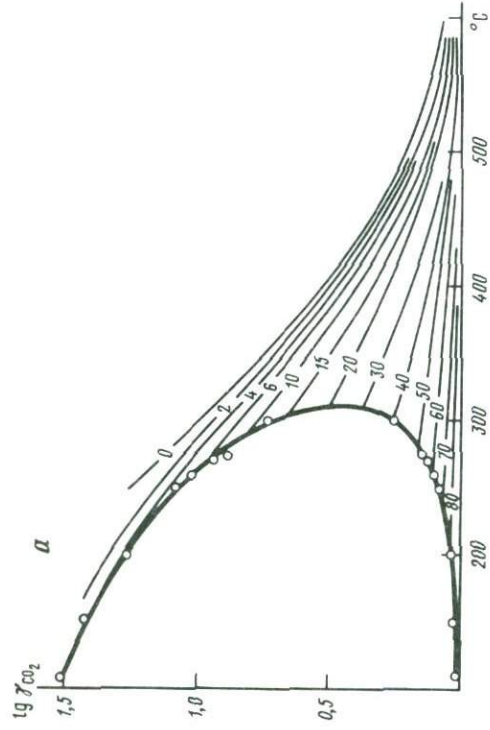
бинарной системы при соответствующей температуре. Эта процедура носит подгоночный характер и несколько упрощается, если ее проводить в координатах  $\ln \gamma_{\text{CO}_2} - T$ . Соединением точек на кривой коэффициентов активности в равновесных фазах с соответствующими кривыми для постоянных составов по  $P-V-T$  данным были получены зависимости коэффициентов активности от температуры для 50, 100 и 200 МПа, представленные на рис. 16 (а-в).

Следует подчеркнуть две особенности приводимых диаграмм. Во-первых, как уже отмечалось, они являются подгоночными в том смысле, что гипотезы, принятые при их построении, не более чем "разумное приближение". Во-вторых, исходные кривые, построенные по  $P-V-T$  измерениям в области малых концентраций  $\text{CO}_2$ , отражают не столько экспериментальные результаты, сколько аналитические возможности двухпараметрического уравнения Маргулеса, выбранного для представления концентрационной зависимости объемного эффекта смешения. Поэтому в табл. 11 данные для  $X = 0$  наименее надежны, они приведены лишь для удобства интерполяции при оценках  $\gamma_i$  в интервале составов  $0 < X_i < 0,1$ . Есть основания полагать, что такие составы достаточно распространены в природных процессах. Как уже отмечалось, коэффициенты активности  $\text{CO}_2$ , полученные С.Д. Малининым [57, табл. 3], относятся к другой стандартизации и прямое сопоставление с нашими величинами невозможно. Однако концентрационные зависимости  $\gamma_{\text{CO}_2}$  должны быть в принципе одинаковыми. По С.Д. Малинину, зависимость  $\ln \gamma_{\text{CO}_2}$  от  $X_{\text{CO}_2}$  линейна. Однако на рис. 16, б, в видно, что с достаточно хорошим приближением линейная зависимость логарифма коэффициентов активности  $\text{CO}_2$  наблюдается, например, на изотерме  $300^\circ\text{C}$ . Равный шаг по ординате для равных интервалов состава получился



Рис. 16. Изобарическая интерполяция коэффициентов активности  $\text{CO}_2$  между вычисленными из  $P-V-T$  измерений при  $400-600^\circ\text{C}$  и оцененными по фазовой диаграмме системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при  $100-300^\circ\text{C}$

а - 50 МПа; б - 100 МПа; в - 200 МПа; цифры у кривых - состав, мол.%  $\text{CO}_2$



(эта гипотеза при построении диаграмм не рассматривалась) совершенно независимо для концентраций, не превышающих 10–15 мол. %  $\text{CO}_2$ , но именно к такой области составов и относится весь разработанный С.Д. Малининым аппарат. Из приведенных выше результатов ясно, с какой высокой, практически недостижимой при современном развитии техники эксперимента точностью необходимо выполнять  $P$ – $V$ – $T$ – $X$  измерения, чтобы вычисленные коэффициенты активности были действительно обоснованными. Поэтому в последние годы предпринимаются попытки обходного пути решения проблемы. В частности, развитие буферной техники позволило получить непосредственно значения  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  при известной величине концентрации. Идея метода состоит в комбинации буферов активности  $\text{HCl}$  и  $\text{O}_2$ . Солянокислый буфер ( $\text{Ag} + \text{AgCl}$ ) дает возможность, измеряя концентрацию  $\text{HCl}$  в закалочном растворе, через константу равновесия вычислить равновесную летучесть водорода, которая подставляется в константу ионного равновесия воды вместе с летучестью кислорода, задаваемой отдельным буфером. В первой публикации по системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  [157] по этой методике получили результаты, резко отличающиеся от наших: при 600, 700°С и 200 МПа в области составов с  $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0,4$   $a_{\text{H}_2\text{O}} < X_{\text{H}_2\text{O}}$  вплоть до  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6$  при  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8$  ( $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,75$ ). В этом случае парциальные мольные объемы воды в водных составах должны быть существенно меньше 0 в широком интервале давлений, что не подтверждалось ни измерениями Е.У. Франка и К. Тодхайда по системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  в области  $P > 100$  МПа, где их результаты неплохо согласуются с нашими, ни температурной экстраполяцией наших данных, ни, наконец, какой-либо идеей физического явления, приводящего к контракции водных растворов неполярного газа при высоких температурах и давлениях. В последующей работе [158] авторы обнаружили методическую ошибку, исправив которую получили активности воды при 400 МПа и 600°С, уже несколько превышающие наши значения. Это различие, хотя и достаточно велико (для  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2$  наше значение  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1,42$ , по И.М. Чоу и Р.Д. Уильямсу  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,1$ ; для  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6$   $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  соответственно 1,12 и 1,25), но вполне объяснимо. В обсуждаемых экспериментах смесь  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  находится в непосредственном контакте с кислородным буфером  $\text{Ni}$ – $\text{NiO}$  компоненты которого при параметрах опытов частично растворены в исследуемом флюиде. К чему приводит растворение дополнительных, относительно нелетучих компонентов системы в высокотемпературном флюиде, рассмотрено ниже, но именно в разбавленных растворах эффект максимален по отношению к "растворенному" летучему компоненту флюида.

### Определение соотношения активность–концентрация компонентов в высокотемпературных растворах $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$ из минеральных равновесий

Надкритические растворы с концентрацией неполярного компонента  $X_{\text{H}_2} < 0,2$  практически невозможно исследовать  $P$ – $V$ – $T$  методом: из-за очень малых величин  $V^E$  результаты будут отражать не столько собственно экспериментальные данные, сколько алгебраические особенности функции, принятой для их аппроксимации. Отсутствие надежных экспериментов в этой области препятствует и разработке теории высокотемпературных разбавленных растворов, а использование чисто модельных представлений

наталкивается на пока непреодолимые трудности, обусловленные спецификой растворителя —  $H_2O$ .

Поэтому для характеристики высокотемпературной части системы  $H_2O-CO_2$  при  $X_{CO_2} \leq 0,2$  использован иной метод, названный И.Р. Кричевским методом датчика химического потенциала (ДХП). Впервые в геохимической литературе метод ДХП был использован одновременно для определения активностей  $CO_2$  [285] и  $H_2O$  [144]. Идея метода состоит в следующем. Исследуется какое-либо фазовое равновесие типа реакции с поглощением или выделением  $CO_2$  ( $H_2O$ ):



под давлением чистой  $CO_2$  ( $P_{CO_2}$ ) и в системе  $H_2O-CO_2$  ( $P_{общ}$ ). Реакция (65) выбирается таким образом, чтобы вода не входила в состав исходных и полученных фаз. Для реакции такого типа с константой равновесия, равной летучести  $CO_2$  (чистой или в смеси), уравнение изотермы реакции имеет вид

$$(\partial \ln f_{CO_2} / \partial P)_T = -\Delta V / RT. \quad (66)$$

Если проинтегрировать при  $\Delta V_s = \text{const}$ , то после преобразования получаем для активности  $CO_2$  в смеси

$$a_{CO_2} = X_{CO_2} \gamma_{CO_2} = (P_{CO_2} \psi_{CO_2}^2) : \left\{ P_{общ} \psi_{CO_2} \exp \frac{\Delta V_s (P_{общ} - P_{CO_2})}{RT} \right\}. \quad (67)$$

Анализ этого уравнения показывает, что точность вычисления зависит от точности определения равновесного давления  $CO_2$  в однокомпонентном флюиде и концентрации  $CO_2$  в смеси. Другой вариант метода ДХП был использован для расчета активности  $H_2O$  в системе  $H_2O-CO_2$  — анализим. Идея была та же, но интегрировалось уравнение изобары реакции при известной величине  $\Delta S_{реак}$ . Изотермическое решение целесообразно применять для оценки  $\gamma_i$  при больших значениях производной  $(\partial T_{реак} / \partial P_{реак})$ , изобарическое — при малых. Методическим особенностям эксперимента, аппаратуре, критериям равновесия и детальным результатам по изучению минеральных равновесий посвящена II часть работы. Здесь будут приведены только те данные, которые непосредственно использовались для оценки коэффициентов активности компонентов надкритического флюида.

Наглядно метод ДХП можно продемонстрировать на примере реакций



Реакции (68) и (69) под давлением чистой углекислоты изучены автором [123] и Л.С. Уолтером [286]. Под давлением 100 МПа сложного флюида те же равновесия изучены В.К. Булатовым [12]. На рис. 17 объединены результаты трех работ. На ординате совмещены два параметра: для чистой  $CO_2$  —  $\lg P_{CO_2}$ , для смеси  $H_2O + CO_2$  —  $\lg P_{общ} X_{CO_2}$ . В принципе необходимо

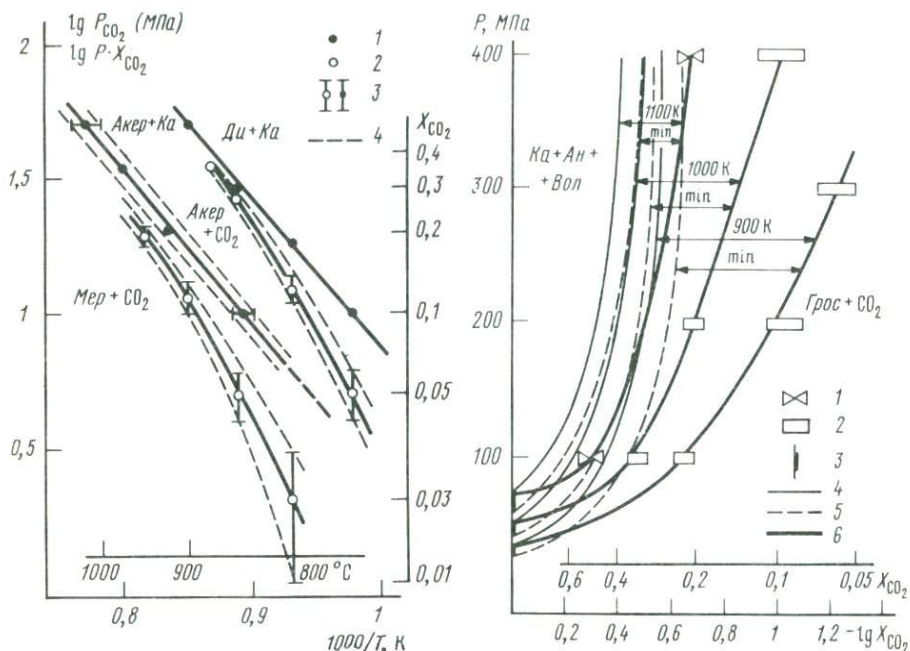


Рис. 17. Высокотемпературные равновесия реакций (68) и (69)

1 – под давлением чистой углекислоты; 2 – смеси  $H_2O + CO_2$ , 100 МПа; 3 – интервал неопределенности в сложном флюиде; 4 – неопределенность положения кривых;  $X_{CO_2}$  – для 100 МПа

Рис. 18. Зависимость равновесной концентрации  $CO_2$  в реакции карбонатизации гросуля от давления

1 – экспериментальные данные Г. Хошека [197]; 2 – данные автора; 3 – неопределенность "стандартного" равновесного давления чистой углекислоты; 4, 5 – расчетные положения для "идеального" смешения; 6 – экспериментальные изотермы в системе  $H_2O - CO_2$

каждую точку линии равновесия при  $P = P_{CO_2}$  пересчитать по изотермам на общее давление 100 МПа, чтобы учесть изменение коэффициентов летучести чистой углекислоты и объема твердых фаз. Однако для реакций (68) и (69) в масштабе рис. 16, б

$$\left\{ \psi_{CO_2}^P / \psi_{CO_2}^P \exp \left[ \frac{\Delta V_s(P - P_{CO_2})}{RT} \right] \right\} \approx 1. \quad (70)$$

Следовательно, в принятых координатах разность между точками, соответствующими  $P = P_{CO_2}$  и  $P_{общ} = 1000$  МПа ( $H_2O + CO_2$ ), непосредственно дает величины  $lg \gamma_{CO_2}$ . К сожалению, количественным оценкам  $\gamma_{CO_2}$  препятствует большая степень неопределенности положения кривых  $P_{общ} = 100$  МПа ( $H_2O + CO_2$ ) при  $X_{CO_2} \rightarrow 0$  (см. рис. 17). Как и в системе  $P - V - T$  данных (см. табл. 11), коэффициенты активности  $CO_2$  уменьшаются с ростом ее концентрации. Однако в той области температур, где уже из системы  $P - V - T$  измерений следует почти идеальное смешение, ме-

тод ДХП дает значительное отклонение от закона Рауля. Анализ погрешности эксперимента со смесями  $H_2O + CO_2$  показал, что главный вклад в погрешность дает термический параметр, пропорциональный  $(\partial X_{CO_2}^{р\text{авн}}/\partial T)_P$ . Следовательно, для более точных значений  $\gamma_{CO_2}$  необходимо выбирать реакции с минимальной величиной изменения энтропии, поскольку

$$(\partial X_{CO_2}^{р\text{авн}}/\partial T)_P \approx (X_{CO_2} \Delta S_{\text{реак}}/RT). \quad (71)$$

Такая реакция была изучена специально как вариант метода ДХП [128]:



Справа вместе с  $CO_2$  (большая  $S$ ) гроссуляр с аномально малой энтропией, и  $\Delta S_{\text{реак}}$  относительно мала. Результаты по изотермам 900, 1000 и 1100 К представлены на рис. 18. Два варианта "идеального" смешения приблизительно соответствуют минимальной и максимальной оценкам равновесных давлений чистой углекислоты в реакции (72). Подробно "стандартное" положение  $P_{CO_2} - T$  кривой реакции (72) обсуждается во II части работы. Нельзя исключить, что современная система самосогласованных констант минералов дает погрешность, возрастающую в высокотемпературной области. Другим объяснением странного резкого повышения  $\gamma_{CO_2}$  с температурой, которое следует из рис. 18, если проследить температурный ход на изобаре 100 МПа, может быть некоторое занижение равновесных концентраций  $CO_2$  в опытах Г. Хашека [197]. К такому выводу пришли Д.М. Керрик и Е.Д. Гент [43], объясняя сдвиг равновесных  $X_{CO_2}$  карбонизацией образовавшегося в реакции волластонита при закалке. Вряд ли это объяснение справедливо, поскольку наши данные по гроссуляровому равновесию (72) [126] отлично согласуются с результатами Г. Хашека, а они получены иной методикой, со специальным анализом процесса закалки. Поэтому расчет  $\gamma_{CO_2}$  выполнен в двух вариантах — для  $P_{CO_2}$  при 900, 1000 и 1100К, равных соответственно 33, 50, 74 или 27, 42, 56 МПа. Разность между кривыми "идеального" смешения и экспериментальными дает непосредственно величину  $\lg \gamma_{CO_2}$  для соответствующих  $P$ ,  $T$  и  $X_{CO_2}$ , поскольку расчетные положения "идеальной" кривой дают величину равновесной активности  $CO_2$ . На рис. 17 слева показаны результаты определения  $a_{CO_2}$  главным образом по данным графика на рис. 18 с привлечением двух дополнительных точек: 100 МПа и  $X_{CO_2} = 0,05$  — по графику на рис. 17 и 400 МПа и  $X_{CO_2} = 0,3$  — по волластонитовому равновесию.

Методом ДХП была оценена разница между активностью и равновесной концентрацией воды в реакции дегидратации альцима [52]:



Поскольку это равновесие при  $P = P_{H_2O}$  изучено в широком  $P-T$  интервале, удобнее оказалось использовать уравнение изобары реакции

$$\left[ \partial \ln \left( \frac{a_{H_2O}}{a_{ан}} \right)^2 / \partial T \right]_P = \Delta S_{\text{реак}}/RT. \quad (74)$$

Изменение энтропии в реакции определялось по уравнению Клапейрона, и в интервале 100–400 МПа и 520–644°С  $\Delta S_{\text{реак}} = (9,3-10,7) \pm 2$  кал. Ак-

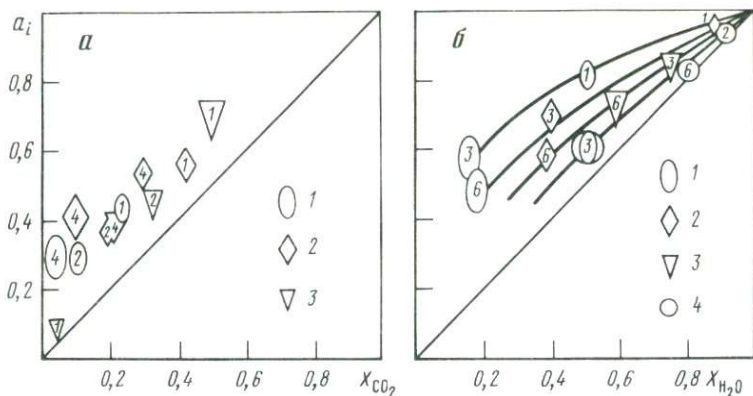


Рис. 19. Соотношения активность-концентрация летучих компонентов системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  - минералы, полученные методом ДХП  
 а -  $\text{CO}_2$ : 1-3 -  $T$ , К (1 - 900, 2 - 1000, 3 - 1100); б -  $\text{H}_2\text{O}$ : 1-4 -  $T$ , К (1 - 450, 2 - 500, 3 - 550, 4 - 600); размер знаков приблизительно соответствует интервалу неопределенности величин; цифры внутри знаков - давление ( $\cdot 100$  МПа)

тивность аналитического минала определялась по уравнению  $a_{\text{ан}} = 10^{-3} \cdot 0,442 (T_0 - T) - 88,3$ , где  $T_0$  - температура равновесия при  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Результаты в виде диаграммы активность  $\text{H}_2\text{O}$ -концентрация представлены на рис. 19. Видно, что метод ДХП для активности  $\text{CO}_2$  не дает явной зависимости  $\gamma_{\text{CO}_2}$  от температуры и давления, несмотря на заметно увеличивающуюся разницу между кривыми с ростом давления (см. рис. 18). По-видимому, доминирует концентрационный эффект. Для  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  температурная зависимость достаточно наглядна, а барическая - в пределах погрешности эксперимента не проявляется.

Замечательной особенностью результатов, приведенных на рис. 19, является их очень плохая согласуемость с данными  $P$ - $V$ - $T$  измерений. Действительно, из табл. 11 следует, что с повышением температуры в интервале  $400$ - $600^\circ\text{C}$  неидеальность системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  быстро уменьшается (см. также рис. 16) и выше  $600^\circ\text{C}$  ( $900$  К) эти растворы близки к идеальным, т.е. для них должен выполняться закон Рауля. Сравнивая коэффициенты активности, вычисленные из  $P$ - $V$ - $T$  измерений и полученные методом ДХП, получаем систематическое завышение величин для летучих компонентов в системах, содержащих алюмосиликатные минералы. Этот эффект начинает проявляться уже при давлениях  $100$  МПа, причем при очень высоких температурах (вплоть до  $900^\circ\text{C}$ ). При таких температурах и экспериментальные  $P$ - $V$ - $T$  измерения [183], и расчеты по вириальному уравнению состояния дают соотношения  $a_i/X_i \approx 1$ . Разницу в активностях компонентов надкритических растворов  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , вычисленных из  $P$ - $V$ - $T$  данных и методом ДХП, невозможно во всех случаях объяснить погрешностью эксперимента, как правило, это значимое различие. В рамках чистой модельной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  наблюдаемый эффект необъясним, повышение активности летучих компонентов флюида обусловлено влиянием растворенной алюмосиликатной составляющей

В доказательство выдвинутого предположения можно привести два косвенных аргумента. И.Д. Рябчиков [92], обработав результаты Г.П. Ор-

ловой и А.С. Ефимова [72] по растворимости  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в эвтектике  $Kв+Ab+Opr+\text{H}_2\text{O}$  при  $1000^\circ\text{C}$  и  $100\text{--}400$  МПа, получил  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,1$ . Однако эта оценка относится к промежуточному составу  $X_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{CO}_2} = 0,5$ . С уменьшением концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  во флюиде величины  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  должны расти. Это согласуется с ожидаемым следствием выдвинутого предположения: поскольку силикатная часть содержит относительно растворимые компоненты (Na, K), то и влияние на активность летучих должна быть больше.

Более поздняя работа [162] основана на экспериментальных исследованиях совместной растворимости  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в альбитовом расплаве, выполненных в интервале  $300\text{--}3000$  МПа и  $850\text{--}1400^\circ\text{C}$ . Используя модель С.В. Бертнера [152] для водно-альбитового расплава, авторы этой работы рассчитали температурную, барическую и концентрационную зависимости  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ . Температурная зависимость  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  парадоксальна — коэффициенты активности растут, по мнению авторов, с температурой от  $600$  до  $1200^\circ\text{C}$  (для  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2$ ) от  $1,5$  до  $2$  при  $300$  МПа и от  $2,5$  до  $3,2$  при  $700$  МПа. При  $2000$  МПа температурный эффект не выражен. Барическая зависимость  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  также имеет сложную форму — коэффициенты активности достигают максимума при  $800\text{--}1000$  МПа, а затем уменьшаются. В этой работе интересно наблюдение, прямо доказывающее высокую растворимость силикатной части при параметрах опытов — в продуктах закалки флюидной части обнаруживаются слабо дупреломляющие неидентифицированные фазы, стекло с показателем преломления, отличающимся от альбитового стекла, или в опытах при  $1500\text{--}2000$  МПа — карбонаты. Поскольку основой для оценки  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  служили активности воды [152] в альбитовом расплаве, не очень надежные вследствие эмпирического подхода к описанию модели, полученные значения можно рассматривать как полуколичественные. Тем не менее по порядку величины  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  при температурах  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$  очень близки к  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  при  $727$  и  $827^\circ\text{C}$  (см. рис. 19). Из этого следует, что коэффициентов активности, вычисленных из  $P\text{--}V\text{--}T$  соотношений, в общем случае недостаточно для точных петрологических расчетов: компоненты силикатных систем значительно повышают коэффициенты активности флюидных компонентов, причем эффект этот возрастает с температурой и понижением концентрации.

### Активность $\text{CO}_2$ в сложных системах $\text{H}_2\text{O}$ —неполярные газы

Задачей этого раздела является оценка измерения активности  $\text{CO}_2$  в случае, когда модель флюида представлена псевдотройной системой  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CO}_2\text{--}$  неполярный газ. Природные аналоги такой системы возникают, например, в равновесии с графитом ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ) или в присутствии заметных количеств химически инертных компонентов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$  и другие благородные газы). Предварительно рассмотрим бинарные системы типа  $\text{H}_2\text{O}$ —неполярный газ в надкритическом диапазоне температур..

Экспериментальные  $P\text{--}V\text{--}T$  измерения в системах  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{Xe}$ ,  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{H}_2$  выполнены школой проф. Е.У. Франка [221, 261, 288], в системах  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CH}_4$  — А.Р. Базаевым и др. [6].  $P\text{--}V\text{--}T$  параметры системы  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CH}_4$  были вновь промерены В.М. Шмоновым. Обработка результатов  $P\text{--}V\text{--}T$  измерений была предпринята в 1979 г. [137], так что

Таблица 12

"Эффективные" параметры  $\sigma$  (в Å),  $\epsilon/k$  (в К) потенциала Леннард-Джонса (15) для аргона, метана, азота и водорода

T, К	Ar		CH <sub>4</sub>		N <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>	
	$\sigma$	$\epsilon/k$	$\sigma$	$\epsilon/k$	$\sigma$	$\epsilon/k$	$\sigma$	$\epsilon/k$
400	3,397	116,2	—	—	3,628	99,3	2,890	20,0
500	3,378	117,2	—	—	3,623	97,3	2,886	24,7
600	3,366	117,4	3,639	120,8	3,629	100,2	2,880	30,2
700	3,382	116,8	3,636	108,4	3,638	99,2	2,873	36,0
800	3,408	123,4	3,633	106,1	3,647	100,2	2,866	43,6
900	3,436	133,4	3,636	95,6	3,656	102,6	—	—
1000	3,450	142,5	3,641	81,2	—	—	—	—

данные Т.М. Севарта [261] и В.М. Шмонова (не опубликованы) в нее не вошли и могут быть использованы для проверки предсказательной силы выбранного уравнения состояния.

Расчет  $V^E$  в системах H<sub>2</sub>O–неполярный газ проводился по той же схеме, что и в системе H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>. В табл. 12 приведены вычисленные из  $P$ – $V$ – $T$  данных чистых компонентов параметры модельного потенциала Леннард-Джонса (параметры для H<sub>2</sub>O приведены в табл. 7).  $V^{\text{mix}}$  и  $V^E$  вычислялись из вириального уравнения состояния, причем при расчете объемы чистых компонентов также были вычислены из вириального ряда с пятью коэффициентами. Поскольку системы H<sub>2</sub>O–неполярный газ выходят за рамки работы, здесь приводятся лишь некоторые изотермо-изобарические сечения  $V^E - \bar{X}_i$  гиперповерхностей H<sub>2</sub>O–неполярный газ (рис.20). Важно отметить, что согласуемость расчетных и экспериментальных значений  $V^E$  достигается без подгоночного параметра в уравнении комбинирования глубины потенциальной ямы: в (61)  $\xi = 1$ . Анализ экспериментальных и вычисленных величин  $V^E$  в системах H<sub>2</sub>O–CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O–N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O–Xe, H<sub>2</sub>O–Ag позволил прийти к несколько неожиданному выводу: индивидуальные различия в этих системах при разных давлениях и температурах находятся почти в пределах точности эксперимента. Дифференцирование по составу при определении парциального мольного объема еще более "сглаживает" индивидуальные различия, и коэффициенты активности компонентов, вычисленные по уравнениям (56), (60)–(64), совпадают в пределах погрешности расчета  $\gamma_i$ . Поэтому на основе экспериментальных измерений в системах H<sub>2</sub>O–Ag и H<sub>2</sub>O–Xe, выполненных в диапазоне давлений до 300 МПа и при температурах 400 и 440°С, а также расчетов по вириальному уравнению для более высоких температур была получена обобщенная диаграмма активность–концентрация компонентов (рис. 21). Эта диаграмма является оценочной и не претендует на согласованность с данными  $P$ – $T$ – $X$  экспериментов. Однако порядок величин  $a_i$  она дает, по-видимому, достаточно правильно. Точно оценить погрешность вычисленных значений активности довольно трудно, поскольку экспериментальные данные по системам H<sub>2</sub>O–неполярный газ крайне ограничены как по температуре, так и по давлению. Базовые  $P$ – $V$ – $T$  измерения имеют суммарную

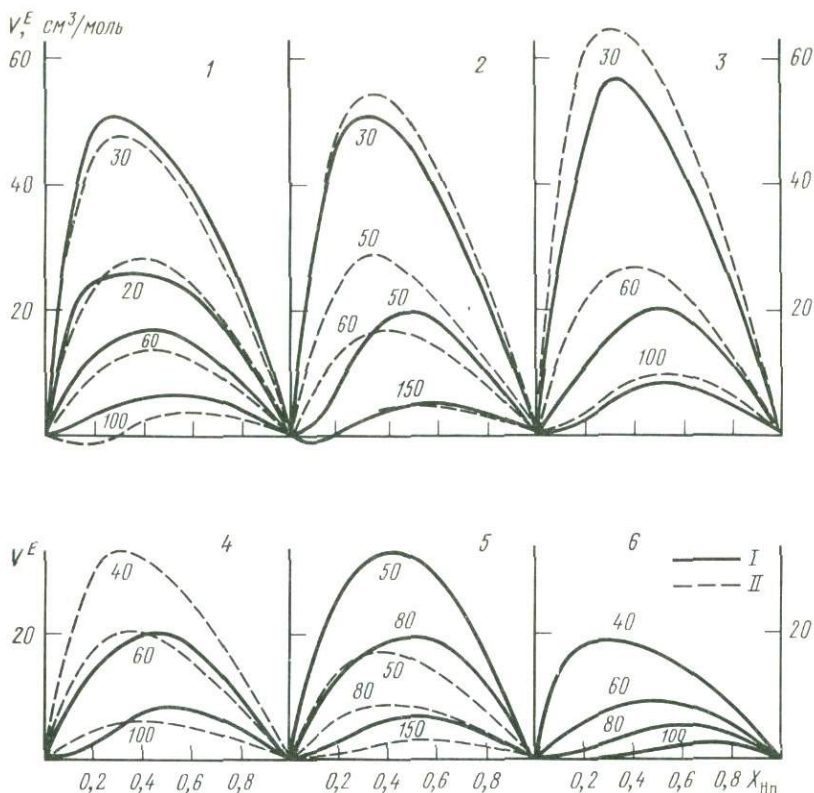


Рис. 20. Зависимость избыточного объема от концентрации неполярного компонента в системах  $\text{H}_2\text{O}$ –неполярный газ (Нп)

*I* – аппроксимация экспериментальных данных; *II* – результаты расчетов по уравнениям (56)–(61); цифры у кривых – давление в МПа; 1 – система  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CH}_4$  при  $400^\circ\text{C}$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ar}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ; 3 –  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2$ ,  $400^\circ\text{C}$ ; 4 –  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ar}$ ,  $440^\circ\text{C}$ ; 5 –  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ar}$ ,  $500^\circ\text{C}$  [180, 230]; 6 –  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{HCl}$ ,  $450^\circ\text{C}$  [142]

погрешность от 0,2 до 0,5%; отнесенная к величинам избыточных объемов, она должна быть увеличена до 2–5%. Дифференцирование экспериментально установленной зависимости обычно также увеличивает погрешность на порядок. Таким образом, суммарная ошибка в величинах  $(\bar{V}_i - V_i)$  может достигать 20–50%. При интегрировании по давлению погрешности разного знака частично компенсируют друг друга, поэтому погрешность полученных величин разности  $(\gamma_i - 1)$  мы оцениваем в  $\pm 25\%$ . Возвращаясь к рис. 20, следует еще раз отметить эффективность расчета объемных соотношений до 100 МПа по вириальному уравнению состояния. В частности, экспериментальные данные [189, 230] по системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ar}$  приводили к выводу о странном повышении объемных эффектов смешения и, следовательно, коэффициентов активности с температурой. Это можно видеть на рис. 20, если сравнить измеренные  $V^E$  при  $440$  [230] и  $500^\circ\text{C}$  [180]. Расчеты по модели уравнения состояния такого эффекта не подтвердили. Детальный анализ установок и методики Х. Гринвуда позволил прийти к выводу о су-

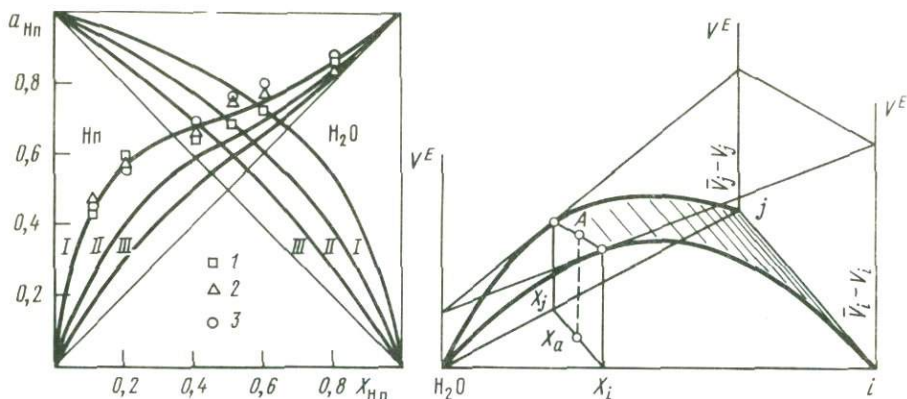


Рис. 21. Обобщенная диаграмма активность—концентрация компонентов в системе  $\text{H}_2\text{O}$ —неполярный газ (Нп) при 100 МПа

1 — аргон; 2 — азот; 3 — метан; I—III — изотермы 400, 500, 600°С соответственно

Рис. 22. Схема определения избыточного парциального объема неполярного компонента в тройной системе  $\text{H}_2\text{O}$ —2 неполярных газа ( $i$  и  $j$ ). Неполярные компоненты образуют между собой идеальный раствор

существовании в его измерениях систематического сдвига концентраций в сторону уменьшения реального содержания воды, что в пересчете на  $V^{\text{mix}}$  дает погрешность 2–3% или в пересчете на  $V^E$  — 20–30%. Приведенная на рис. 21 диаграмма активность—концентрация может быть с коррективками использована и для более широкого класса веществ. На рис. 20 приведены результаты измерения объемных соотношений в системе  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{HCl}$  [142]. Сравнивая их с кривыми  $V^E$ — $X_i$  для  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Ar}$  при 440°С, можно видеть, что в системе  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{HCl}$  объемные эффекты смешения на 30–50% меньше. Следовательно, в первом приближении и коэффициенты активности  $\text{HCl}$  будут в 1,3–1,5 раза меньше. Для грубых оценок этот вывод можно распространить и на другие электролиты, имеющие в надкритическом растворе недиссоциированную часть.

В последние годы большой интерес геохимиков вызывает система  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{H}_2$  как вследствие широкого применения буферной техники эксперимента, так и в связи с анализом окислительных реакций в гидротермальных системах. Результаты расчетов объемных свойств системы  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{H}_2$ , показанные на рис. 20, позволили предполагать, что в этой системе активности  $\text{H}_2$  на 15–20% выше, чем следует из обобщенной диаграммы на рис. 21, и что система должна принадлежать к I типу (подобно системе  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{He}$ ) — критическая температура в бинарной системе непрерывно повышается от критической точки воды. На рис. 20 видно, что, хотя согласие выполненных впоследствии объемных измерений [261] с нашими расчетами неполное, оба сделанных вывода оказались верными. Лишь повышенные активности  $\text{H}_2$  оцениваются по новым данным в 10–15%. Экспериментальное исследование коэффициентов активности водорода в смеси  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{H}_2$  [225] проведено для очень разбавленных растворов ( $X_{\text{H}_2} \approx 10^{-6}$ – $10^{-7}$ ), поэтому эти результаты несопоставимы с нашими прогнозными оценками.

Переход от бинарных к тройным системам  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ —неполярный газ методически несложен, и в принципе можно провести соответствующие расчеты, используя изложенную выше методику. Однако полное отсутствие экспериментального материала, позволяющего проверить полученные результаты, и большое количество принятых допущений и упрощений делает расчеты в сложном флюиде несколько спекулятивными. Поэтому целесообразно привести лишь некоторые простые соображения, позволяющие оценить коэффициенты активности какого-либо компонента в сложной смеси.

Экспериментальные результаты по  $P-V-T$  соотношениям в бинарных системах неполярных компонентов показывают, что при температурах  $400^\circ\text{C}$  и выше они вполне могут рассматриваться как идеальные растворы без заметных эффектов смешения во всем интервале давлений [63–65, 296, 297]. Если полагать, что во всех бинарных системах  $\text{H}_2\text{O}$ —неполярный газ, составляющих сложный флюид,  $V^E$  одинаковы при одинаковых  $X_i$  (что в первом приближении, по-видимому, подтверждается данными рис. 20), то можно сформулировать следующее правило: коэффициент активности неполярного компонента  $i$  в сложном флюиде, состоящем из  $\text{H}_2\text{O}$  и нескольких различных неполярных газов, приближенно равен коэффициенту активности компонента  $i$  в бинарной системе  $\text{H}_2\text{O}-i$  при  $X_i$ , равном сумме мольных долей неполярных газов. Это заключение можно проиллюстрировать (рис. 22) примером тройной системы  $\text{H}_2\text{O}-i-j$  (ось ординат  $V^E$ ). Плоскость, касательная к поверхности в точке  $A$ , при линейной зависимости  $V^E$  от соотношения  $X_i/X_j$  (при постоянной величине  $X_{\text{H}_2\text{O}}$ ) будет отсекает на соответствующих ординатах отрезки  $\bar{V}_i-V_i$  и  $\bar{V}_j-V_j$ . Они равны тем отрезкам, которые отсекались бы на ординате в бинарной системе при  $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{бин}} = X_i^{\text{ТР}} + X_j^{\text{ТР}}$ . Отсюда через уравнение (64) следует приведенное выше правило.

Интересно отметить, что столь простые соображения дают результаты, практически тождественные полученным с использованием машинного расчета по новой модификации уравнения Редлиха—Квонга для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$  [207].

### Уравнение состояния Редлиха—Квонга

В последние годы учет неидеальности системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  в петрологической литературе осуществляется расчетом активности компонентов по уравнению состояния Редлиха—Квонга

$$P = RT/V - b - a(T)/T^{0.5}(V + b)V, \quad (75)$$

где константы  $a$ ,  $b$  имеют ван-дер-ваальсовский смысл:  $b$  характеризует силы отталкивания и приближенно равно учетверенному объему молекул,  $a$  — силы притяжения между ними. Использование этого подкупающе простого уравнения для описания системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  основано на идее, выдвинутой Р. Де Сантисом и др. [260], в соответствии с которой аттракционную константу для полярного компонента делят на две части:

$$a_i = a_i^0 + a_i^*(T), \quad (76)$$

где  $a_i^0$  соответствует действию дисперсионных (лондоновских) сил и не за-

висит от температуры;  $a_i^*(T)$  – зависящий от  $T$  вклад в силы притяжения водородных связей, постоянных диполей и высших мультиполей. Из эмпирических правил комбинирования константы для смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  находятся по соотношениям

$$b_{\text{mix}} = b_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{H}_2\text{O}} + b_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2}; \quad (77)$$

$$a_{\text{mix}} = a_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2} X_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{CO}_2} + a_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2}^2; \quad (78)$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2} = [a_{\text{H}_2\text{O}}^0 a_{\text{CO}_2}^0]^{0,5} + 0,5R^2 T^{5/2} K, \quad (79)$$

где  $K$  – константа равновесия реакции



Используя эту модификацию уравнения Редлиха–Квонга (МРК), Д.Р. Халлоуэй [196] вычислил по  $P$ – $V$ – $T$  данным константы для чистых компонентов и вывел аналитически уравнение для расчета летучести компонента бинарной смеси. Позднее Д.С. Флауэрс [167] обнаружил, что уравнение Д.Р. Халлоуэя для  $f_i$  неточно, поскольку в нем не выполняются соотношения Гиббса–Дюгема.

Изложенные выше результаты  $P$ – $V$ – $T$  измерений для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  позволяют проверить возможности уравнения Редлиха–Квонга для описания первообразной функции  $V^E$  и  $\gamma_i$ .

На рис. 23 представлены результаты расчета  $V^E$  для  $X_{\text{CO}_2} = 0,2$  с константами для чистых компонентов из работ Р. Де Сантиса [260] и Д.Р. Халлоуэя [196]. При  $500^\circ\text{C}$  согласие с экспериментом очень плохое, особенно при средних давлениях. Еще хуже согласуемость результатов при  $400^\circ\text{C}$ , а при  $600^\circ\text{C}$  и выше вообще  $V^E < 0$  при  $P < 60$  МПа. При  $P > 100$  МПа независимо от значений исходных констант результаты получаются одинаковыми и неплохо согласуются с экспериментальными. В предположении, что источником столь большой ошибки расчета  $V^E$  является неверная высокотемпературная асимптотика константы равновесия (80) и что при надкритических температурах  $K \rightarrow 0$ , вычислены  $V^E$  по соотношениям (75)–(78), но с обычным правилом комбинирования аттракционной константы:

$$a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2} = \sqrt{a_{\text{H}_2\text{O}}^0 a_{\text{CO}_2}^0}. \quad (81)$$

Результаты оказались значительно лучше (см. рис. 23, 3). Слабая чувствительность  $V^E$  при  $P > 100$  МПа к величине констант уравнения Редлиха–Квонга для смеси позволяет предполагать возможность его использования для оценки приращения коэффициента активности с давлением в том интервале, где нет экспериментальных данных. Проверка в этой области пока невозможна. Из последних работ, использующих уравнение состояния типа (75), отметим цикл Д.М. Керрика и Д.К. Якобса [205, 207, 223]. В этих работах уравнение (75) модифицировано следующим образом: вместо  $RT/(V-b)$  введено уравнение Карнахана–Старлинга (17), а аттракционная функция  $a(T)$  представлена в виде укороченного ряда по объему:

$$a(P, T) = c + d/V + e/V^2, \quad (82)$$

коэффициенты которого определяются из  $P$ – $V$ – $T$  данных для чистых компонентов. Обратный расчет  $P$ – $V$ – $T$  соотношений чистых компонентов дает,

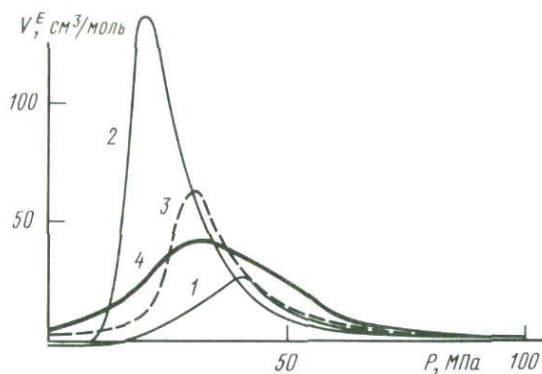


Рис. 23. Качество описания гомогенной области системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  различными вариантами уравнения Редлиха-Квонга

Расчет избыточных объемов при  $400^\circ\text{C}$ ,  $X_{\text{CO}_2} = 0,2$ : 1 – с константами из [196]; 2 – с константами из [260]; 3 – то же, но перекрестная аттракционная по (81); 4 – аппроксимация экспериментальных данных

по данным авторов, погрешность по объему в пределах  $\pm 2\%$ . Сравнение вычисленных Д.М. Керриком и Д.К. Якобсом значений летучести  $\text{CO}_2$  с нашими (см. табл. 5) при  $P > 1$  ГПа показало, как и следовало ожидать, что летучесть, по Д.М. Керрику, выше, разница при  $1400^\circ\text{C}$  и 4 ГПа достигает 30 кДж/моль. Источником ошибки является твердосферное приближение: в нашем уравнении диаметр твердых сфер зависит от температуры и плотности, отражая "мягкость" отталкивания, а уравнение Карнахана-Старлинга аппроксимирует абсолютно "жесткое" отталкивание.

Для смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  численные данные коэффициентов активности авторы не представили, а привели только диаграммы активность-концентрация. Сопоставление с нашими величинами сделано на рис. 23. Хотя Д.М. Керрик и Д.К. Якобс привели результаты до 3 ГПа, уже сопоставление в пределах области давлений, где имеются экспериментальные  $P-V-T$  измерения (до 500 МПа), показывает очень большое систематическое занижение вычисленных по МРК активностей как  $\text{H}_2\text{O}$ , так и  $\text{CO}_2$ . При  $53^\circ\text{C}$  погрешность несколько меньше, что позволяет надеяться на возможность использования модели уравнения Керрика-Якобса при высоких температурах. Расчеты коэффициентов активности компонентов по МРК немногим проще, чем по принятым нами, и выполняются также на ЭЦВМ. Видно сближение подходов к решению проблемы надкритических гомогенных флюидных систем. Однако очевидным недостатком уравнения (75) является его "эмпиричность", не позволяющая предсказать заранее область применимости и знак систематической погрешности.

Анализ качества описания изобарических  $T-X_{\text{CO}_2}$  экспериментальных кривых реакций карбонатизации анортита, сфена и ассоциации кальцит + форстерит [206] показывает, что МРК дает тем лучшие результаты, чем выше давление. При 100–200 МПа и  $400-500^\circ\text{C}$  вычисленные концентрации в 2 раза превышают экспериментальные, а при 500–600 МПа согласие достаточно хорошее. Выше было показано, что даже точное описание соотношений активность-концентрация компонентов системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  недостаточ-

но для представления экспериментальных  $T-X_{\text{CO}_2}$  кривых реакций декарбонизации. Поэтому уравнение Якобса—Керрика, удовлетворительно представляющее экспериментальные данные при параметрах, где велика роль растворенных форм силикатно-карбонатной ассоциации, не может рассматриваться как уравнение состояния системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  — это подгоночное эмпирическое уравнение для интер- и экстраполяции  $T-X_{\text{CO}_2}$  изобарических кривых.

### ГЛАВА 3

#### ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ ТИПА $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ —ЭЛЕКТРОЛИТ

В предыдущей главе уже отмечалось, что даже сравнительно небольшие концентрации растворенных во флюиде компонентов силикатных минералов заметно изменяют активности летучих. Тем более такой эффект можно ожидать от легкорастворимых солей. Модель природного флюида, не учитывающая солевой нагрузки, по-видимому, слишком примитивна для количественных оценок условий минералообразования в физически измеряемых координатах. В подтверждение этого положения можно привести два главных аргумента.

Во-первых, работы по газовой-жидким включениям в метаморфических породах [23, 100] дают удовлетворительное совпадение  $T$  минералообразования с независимо определенными температурами метаморфизма только по включениям с кристаллами галоидных солей, т.е. концентрация электролита в них много больше, чем предельная растворимость соли при нормальной температуре. Г.Б. Наумов и В.Б. Наумов [69] на огромном фактическом материале (до 5000 включений) показали, что существует достаточно убедительная прямая корреляция между температурой минералообразования и концентрацией соли во флюиде, причем при  $700^\circ\text{C}$  средняя концентрация доходит до 70 вес.% в эквиваленте  $\text{NaCl}$ . Из диаграммы  $T-C_{\text{NaCl}}$  [69] следует, в частности, что, кроме общего повышения  $C_{\text{NaCl}}$  с температурой, наблюдается еще и заметная, явно статистически значимая концентрация точек, соответствующих наблюдаемым соотношениям вблизи кривой насыщенного раствора  $\text{NaCl}$  в воде при высоких температурах. Следовательно, эта граница имеет не только физико-химический смысл, но и реализуется в ходе эволюции состава флюида.

Во-вторых, принципиальным для термодинамического анализа надкритических систем является результат С.Д. Малинина [57], показавшего, что величина константы Сеченова при повышении температуры проходит через минимум. Обнаруженный им эффект означает, что степень высаливания, или активность неполярного компонента в растворе электролита, может либо возрастать с температурой ( $P_i, X_i = \text{const}$ ), либо уменьшаться, но значительно медленнее, чем в бинарной системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . Особую важность это положение приобретает в связи с отмеченной выше корреляцией между температурой и составом природного флюида, так как степень высаливания есть функция концентрации.

Из самых общих соображений, основанных на резком уменьшении

степени диссоциации электролита с повышением температуры и стремлении сложных растворов к "идеальности", можно было бы ожидать, что при пока неизвестных, но достаточно высоких  $T$  эффекты взаимодействия в тройных системах будут малы и  $a_{\text{CO}_2} \approx X_{\text{CO}_2}$ . К сожалению, существующие теоретические разработки проблем термодинамики надкритических растворов не позволяют получить каких-либо количественных оценок. Разработанный С.Д. Малининым подход основан на уравнении фазового равновесия Кричевского—Ильинской, где к закону Генри добавлены поправки, учитывающие изменение парциального объема и активности растворяемого газа. Очевидно, что область применения этого подхода ограничена параметрами, при которых определены (или могут быть определены) коэффициенты использованного уравнения. Поскольку при  $T > T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кр}}$  константа Генри в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  не имеет ясного физического смысла из-за гомогенности раствора, необходимо использовать иной подход к оценке влияния электролита на свойства летучих компонентов флюида.

Данных по тройным системам с электролитом при  $T > T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кр}}$  крайне мало, поэтому для характеристики изменения коэффициентов активности  $\text{CO}_2$  в высокотемпературных растворах с электролитом целесообразно рассмотреть имеющийся материал в более широком, чем определено во введении, диапазоне температур.

Опыт исследования карбонатных равновесий в растворах электролитов [130, 131, 263] показал, что при интерполяции результатов возникают две проблемы: фазовое состояние надкритического углекислотно-водно-солевого раствора и количественная оценка изменения  $\gamma_{\text{CO}_2}$  из-за введения в "стандартную" систему ( $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ) электролита.

### Фазовые равновесия в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{MeCl}$

Не останавливаясь на работах по высаливанию при  $T < 100^\circ\text{C}$ , приведем здесь только результаты более высокотемпературных исследований. В наиболее важных с точки зрения адекватности модели природному флюиду системах  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$  известны исследования растворимости  $\text{CO}_2$  С.Д. Малинина [56, 57], С. Такеноучи и Д.С. Кеннеди [278], С.Ф. Пруттона и Р.Л. Сэвиджа [292], А.Д. Эллиса и Р.М. Голдинга [165]. Во всех этих работах определялась только концентрация  $\text{CO}_2$  в водно-солевой жидкости, ни распределение соли между фазами, ни состав газовой фазы не измерялись.

Единственная работа, где определено содержание  $\text{CO}_2$  в обеих сосуществующих фазах при повышенных температурах и давлениях, выполнена М. Геригом [172]. В ней, кроме экспериментальных, приведены и некоторые результаты топологического анализа тройной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ . Сводка имеющихся данных по фазовым равновесиям представлена на рис. 24.

Первое очевидное следствие, вытекающее из анализа экспериментальных данных и уже отмечавшееся С.Д. Малининым, — при равных концентрациях электролита, давлениях и температурах  $\text{CaCl}_2$  является более "высаливающим" электролитом, чем  $\text{NaCl}$ . Используя в качестве модели

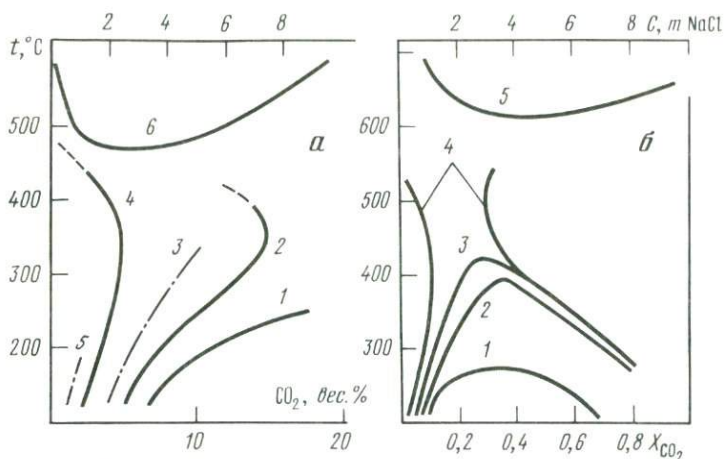


Рис. 24. Экспериментальные данные по фазовым равновесиям в системах  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -электролит

*a* – изобара 50 МПа: 1 –  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  [278], 2 – 1,1 м NaCl [103, 165], 3 – 1 м  $\text{CaCl}_2$  [252], 4 – 4,3 м NaCl [172], 5 – 3,9 м  $\text{CaCl}_2$  [249], 6 –  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  [270]; *б* – данные [172]: 1 –  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , 100 МПа, 2 – 200 МПа, 3 – 100 МПа, 4 – 70 МПа; 5 –  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  [270]

природного флюида систему  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ , нужно иметь в виду, что количественные оценки высаливания являются в этом смысле минимальными. Второе следствие связано со сложной формой температурной растворимости  $\text{CO}_2$  при постоянном давлении. На изобарической диаграмме 50 и даже 70 МПа при не очень высокой общей солености возможны две температуры гомогенизации тройной системы снизу и сверху. Первая связана с повышением растворимости  $\text{CO}_2$  в воде с изобарическим ростом температуры, при этом сохраняются типичные свойства растворов и фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . Вторая температура "гетерогенизации" – распада гомогенного тройного раствора – связана с характерным для водно-солевых систем высокотемпературным расслаиванием. Конкретные параметры и границы явлений определяются общим содержанием соли и  $\text{CO}_2$  в системе и по имеющимся данным однозначно не могут быть прокальброваны. Основное препятствие здесь, кроме ограничений по параметрам, заключается в неполноте информации о составах фаз. М. Гериг [172] визуально наблюдал появление второй фазы, но его диаграмма явно не согласуется с диаграммой фазовых равновесий в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  [270]. Критическая точка псевдобинарной системы  $\text{H}_2\text{O} - 6$  вес.% NaCl имеет координаты  $\sim 435^\circ\text{C}$  и 39 МПа. По диаграмме М. Герига при давлениях 50 и 70 МПа кривые растворимости приходят в точки с температурами, соответствующими критическим температурам при этих давлениях в бинарной системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ , но при более высоких концентрациях соли: 50 МПа,  $475^\circ\text{C}$ , 9,5 вес.% NaCl; 70 МПа,  $530^\circ\text{C}$ , 14 вес.% NaCl. Следовательно, кривые на рис. 24,б относятся к различным содержаниям соли в водно-солевой фазе и, строго говоря, к разным псевдобинарным сечениям. Видимо, за исключением очень разбавленных растворов соли никакие фазовые равновесия в тройной

Рис. 25. Изобарическая диаграмма фазовых равновесий в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ ;  $P = 50$  МПа

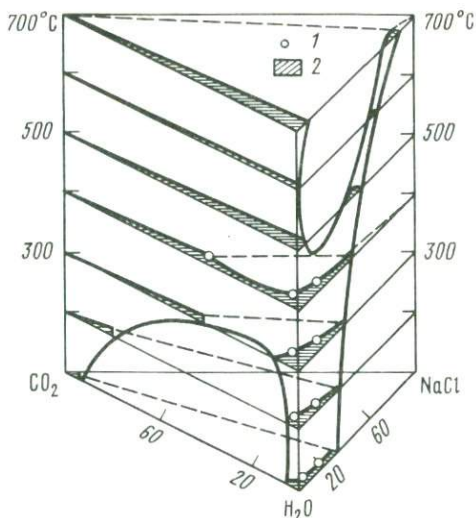
1 — экспериментальные данные [172] по составу фаз в сечениях с 7 и 20 вес.% NaCl (по отношению к воде); 2 — области гомогенности

системе нельзя рассматривать как псевдобинарные. Этот вывод лишает нас возможности построить достаточно наглядную трехмерную фазовую диаграмму, поэтому анализ приходится вести на основе изобарических сечений. На рис. 25 представлена схема фазовых равновесий в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  при  $P = 50$  МПа. В основу построения положены экспериментальные результаты по бинарным краевым  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  [217, 270]

и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  [277] и тройной  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  [172, 278] системам. Некоторые поля нанесены чисто качественно — пока ничего не известно о растворимости  $\text{CO}_2$  в водно-солевых растворах с концентрацией выше 20 вес.% и при температурах выше  $450^\circ\text{C}$ . Относительное положение состава углекислотной фазы при  $400^\circ\text{C}$  показано гипотетически, поскольку предполагается равенство соотношения  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  в этой фазе при 50 и  $70-100$  МПа [172]. Содержание NaCl в углекислотной фазе не известно при всех температурах. Вероятно, оно совершенно ничтожно, но для графической ясности точка состава при  $400^\circ\text{C}$  отодвинута от краевой системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . При  $500^\circ\text{C}$  и выше предполагается, что в равновесии с водно-солевым раствором находится практически чистая углекислота. Наиболее бросающейся в глаза особенностью тройной диаграммы являются крайне узкие поля существования гомогенных растворов.

Повышение давления не меняет характера диаграммы, область гомогенности по-прежнему остаются узкие поля, "прижатые" к краевым системам. При 100 МПа несколько меняются лишь количественные показатели, в частности координаты критических точек: в системах  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$   $T_{кр}$  уменьшается на  $\sim 40^\circ$ , а в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  — возрастает на  $\sim 150^\circ$ . Быстрый рост критической температуры в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  с давлением выводит область расслаивания краевой водно-солевой системы из границ диаграммы, и уже при давлениях выше 125 МПа топологическая схема изотермы  $700^\circ\text{C}$  подобна разрезу  $400^\circ\text{C}$  на рис. 27. При давлениях выше 100 МПа данные по фазовым равновесиям практически отсутствуют, исключая псевдобинарный разрез  $\text{CO}_2$ —раствор с 5 вес.% NaCl при 200 МПа (см. рис. 26). Можно ожидать некоторого повышения растворимости  $\text{CO}_2$  в водно-солевой фазе, но насколько и при каких давлениях, пока не известно.

Система  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  наиболее изучена, для других электролитов данных почти нет. Можно сделать лишь некоторые качественные оценки



из соображений, основанных на анализе краевых систем. Система  $H_2O-KCl$  качественно, а в изученной экспериментально области [109] и количественно подобна системе  $H_2O-NaCl$ . В тройной системе со сложным электролитом  $H_2O-NaCl-KCl$  расширяется поле гомогенности растворов в сторону более высоких концентраций соли, судя по политермической диаграмме М.И. Равича [85], почти до 20 вес.% в эквиваленте  $NaCl$  вдоль эвтонической кривой. Как уже отмечалось, в растворах  $CaCl_2$  концентрация  $CO_2$  меньше, чем в растворах  $NaCl$  (см. рис. 26), т.е. тройная диаграмма  $H_2O-CO_2-CaCl_2$  должна иметь еще более узкие (меньше почти в 2 раза) поля гомогенности, чем на рис. 27.

В общем для сложного модельного флюида природных процессов минералообразования  $H_2O-CO_2$  (+ другие неполярные газы) +  $NaCl$  (+  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ) фазовые равновесия должны быть подобными изображенным для системы  $H_2O-CO_2-NaCl$ , возможны лишь небольшие количественные изменения. Вопрос о реальном фазовом состоянии природного флюида на разных этапах метаморфизма обсуждается в III части работы.

### Изменение активности $CO_2$ в надкритических водно-солевых растворах

В предыдущем разделе было показано, что в водно-солевых флюидных системах растворимость  $CO_2$  ограничена при любых температурах. Поскольку в чистой воде выше  $400^\circ C$   $CO_2$  растворяется неограниченно при давлениях до 1000 МПа, можно говорить о существовании эффекта "надкритического высаливания". В обычном диапазоне температур высаливание измеряется через отношение растворимости газа в воде к растворимости в солевой системе, и уравнение Сеченова связывает высаливание с концентрацией электролита:

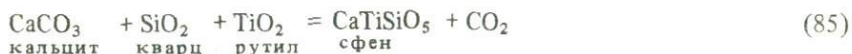
$$\lg(S^0/S^*) = K_S m, \quad (83)$$

где  $S^0$  — растворимость газа в чистой воде;  $S^*$  — в солевой системе;  $K_S$  — константа Сеченова. Ограничения применимости уравнения Сеченова преодолел С.Д. Малинин, учтя поправку на изменение парциального объема  $CO_2$  при переходе из водного раствора в водно-солевой и концентрационную поправку в форме квадратичной функции от  $X_{H_2O}$ . Однако и уравнение Сеченова, и уравнение Малинина для флюидных систем неприменимы — при надкритических температурах не имеют физического смысла величины  $S^0$  в уравнении (83) и константы Генри в уравнении Малинина, кроме того, оба уравнения базируются на стандартизации к бесконечному разделению. Поэтому в дальнейшем под термином "надкритическое высаливание" будем понимать не соотношение растворимостей газа, а изменение активности неполярного компонента при введении в систему  $H_2O$ —неполярный газ электролита. Наиболее полно это явление можно было бы исследовать на основе фазовой диаграммы тройной системы, но это дело будущего. Пока для оценки петрологической роли эффекта "надкритического высаливания" методом датчика химического потенциала. Использовались реакции карбонатизации гроссуляра [130, 131] — уравнение (72) и



В присутствии электролита метод предъявляет очень строгие требования химической инертности фаз с катионом и анионом электролита. Именно поэтому был выбран электролит  $\text{CaCl}_2$ , так как в случае более "модельного" для природного флюида ( $\text{NaCl}$ ) пришлось бы определять и учитывать изменение состава плагиоклаза, что внесло бы дополнительную неопределенность в конечный результат. В растворах  $\text{CaCl}_2$  активности твердых фаз не меняются по сравнению с бессолевой системой: хлор ни в одну из фаз не входит, а кальций присутствует в достаточном количестве. В работе Х.С. Йодера и др. [295] показано, что даже при  $850^\circ\text{C}$  и 500 МПа растворимость ортоклазового минала в анортите не превышает 3 вес.%. В нашей области исследования можно предполагать еще меньшую взаимную растворимость калиевого полевого шпата и анортита, что позволило провести такое же изучение реакций (72) и (84) с растворами  $\text{KCl}$ .

Насколько важен точный выбор реакции и электролита для изучения надкритического высаливания, видно из неудавшейся попытки аналогичных исследований Д.К. Якобса и Д.М. Керрика [206]. Они изучали сдвиг равновесия реакции



при 200 и 600 МПа в растворах с 5 и 10 вес.%  $\text{NaCl}$  (0,9 и 1,9 *m*). Химическая инертность твердых фаз не вызывает сомнения, но реакция имеет сравнительно большой энтропийный эффект, и, как следует из оценки погрешности, равновесные концентрации  $\text{CO}_2$  должны иметь широкий интервал неопределенности. Так и оказалось: хотя некоторый сдвиг равновесных концентраций (почти одинаковый для растворов обоих составов) и наблюдался, пределы неопределенности концентраций  $\text{CO}_2$  с  $\text{NaCl}$  и без него перекрываются.

Мы провели около 400 опытов с различными растворами и при разных параметрах. Во всех опытах исходной была смесь фаз *Грос* + *Ка* + *Вол* + *Ан*, кристаллизованных в гидротермальных опытах из смеси окислов по стехиометрии, соответствующей чистому безводному гроссуляру (технику, методику, измерительные приборы, критерии равновесия и др. см. во II части). Равновесие определялось по диаграммам изменения относительной интенсивности фаз за время опыта. Специально проведена статистическая обработка результатов рентгеновского анализа продуктов 10 опытов с растворами разной концентрации и исходных материалов для характеристики возможной погрешности метода. Исследовалось статистическое распределение величин

$$K_1 = \frac{(I_{\text{Грос}}/I_{\text{Ка}})_{\text{оп}}}{(I_{\text{Грос}}/I_{\text{Ка}})_{\text{исх}}} ; K_2 = \frac{(I_{\text{Грос}}/I_{\text{Ан}})_{\text{оп}}}{(I_{\text{Грос}}/I_{\text{Ан}})_{\text{исх}}} \quad (86)$$

Средняя погрешность определения для  $K_1$  и  $K_2$  0,08, 0,14, максимальная — 0,17, 0,3 соответственно. Эти величины характеризуют "чувствительность" метода в определении степени протекания реакции. Экспериментальные результаты изучения реакции (84) при 500–800 $^\circ\text{C}$  и 100 МПа с флюидной фазой  $\text{CO}_2 + \text{CaCl}_2$  разной исходной концентрации представлены на рис. 26 в виде графиков логарифма изменения относительной

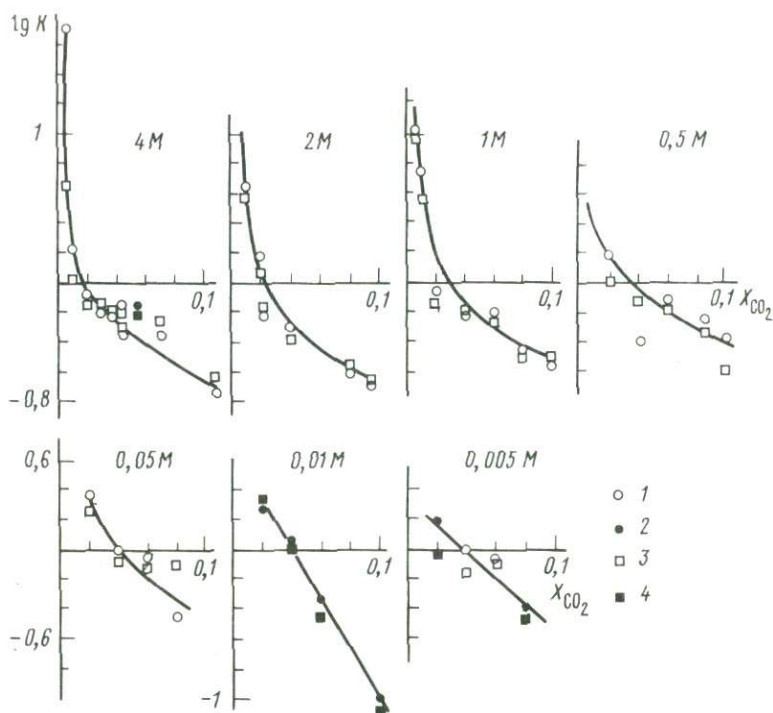


Рис. 26. Данные количественного рентгеновского анализа в относительных величинах  $K_1$  и  $K_2$  (86) для реакций (72) и (84);  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P = 100\text{ МПа}$

1, 2 —  $K_1$ ; 3, 4 —  $K_2$ ; 2, 4 — опыты с многократной пересъемкой для набора статистики; равновесие — при пересечении с нулевой абсциссой

интенсивности рефлексов соответствующих фаз ( $\lg K_1$  и  $\lg K_2$ ) против исходной концентрации углекислоты. В соответствии с этими диаграммами равновесные концентрации  $\text{CO}_2$  при  $500^\circ\text{C}$  оцениваются в 4 мол.% при концентрации  $\text{CaCl}_2$  от 0,005 до 0,5 М, 3 мол.% при 1 М концентрации, 2% в 2 М и 1,5% в 4 М. Погрешность определения равновесной концентрации можно оценить из разброса точек на рис. 28, она близка к 0,5 мол.%. Эта величина представляет не столько абсолютную погрешность, сколько "чувствительность" метода. Меньшие изменения концентрации  $\text{CO}_2$  практически не отражаются на результатах. Абсолютная погрешность измерений равновесной концентрации оценивается в  $\pm 2$  мол.%, причем наибольший вклад в нее вносит неопределенность в оценке направления протекания реакции. Статистическая обработка данных рентгенофазового анализа, особенно точек вблизи положения равновесия, позволяет довести точность до  $\pm 1$  мол.%. Положение равновесия при  $600^\circ\text{C}$  определяется с довольно узким интервалом неопределенности:  $0,09 < X_{\text{CO}_2}^{\text{равн}} < 0,109$  [130, 131].

Чтобы сравнить равновесные концентрации  $\text{CO}_2$  реакций (72) и (84) с  $\text{CaCl}_2$  и без него, необходимо возможно точнее определить положение равновесия в чистом бессолевоом флюиде. К сожалению, скорость реакций карбонатизации при  $500^\circ\text{C}$  крайне мала и прямо исследовать эту величину

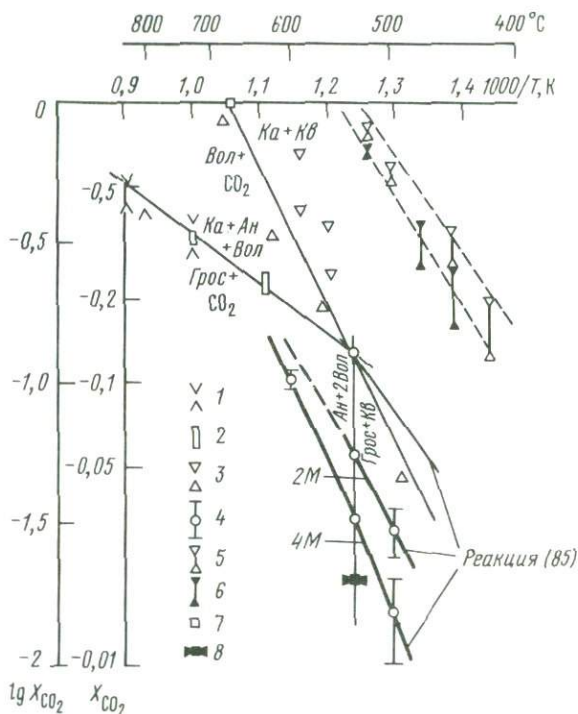
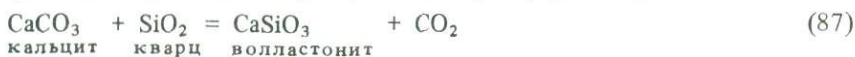


Рис. 27. Изобарическая (100 МПа) диаграмма моновариантных равновесий между Грос, Вол, Ан, Ка, Кв под давлением сложного флюида  $H_2O-CO_2-H_2O-CO_2$ -соль 1 - [197]; 2 - [128]; 3 - [181]; 4 - данные автора для системы с электролитом (см. рис. 35); 5, 6 - [206], реакция (85): 5 - бессолевая система, 6 - вместо воды - растворы с 5 и 10 вес.% NaCl (совпадают); 7 - "стандартное" положение волластонитовой реакции под давлением чистого  $CO_2$ , по [300]; 8 - твердофазовая реакция [202]

довольно сложно. Однако "стандартную" равновесную концентрацию в бессолевой системе с достаточно узким интервалом неопределенности можно вычислить термодинамически из параметров равновесия реакции (72) по данным Г. Хашека [197] и нашим [128], реакции



при 100 МПа, исследованной Х. Гринвудом [181], и реакции



изученной Х.Г. Хукенхольцем и др. [202]. Результаты всех этих работ на редкость хорошо согласуются друг с другом в виде пучка моновариантных реакций. На рис. 27 показаны экспериментальные результаты Г. Хашека и Х. Гринвуда, но из последних исключены данные со степенью протекания реакции 10% и менее, поскольку они могут отражать эффект закалки. Данные автора и Х.Г. Хукенхольца показаны с интервалом неопределенности. Пучок моновариантных кривых, сходящихся в одной точке,

удовлетворяет всем собственно экспериментальным данным, что, казалось бы, однозначно доказывает их достоверность. Однако в последние годы появились сомнения в корректности параметров волластонитового равновесия, определенных Р.Д. Харкером и О.Ф. Таттлом [188]. Весьма возможно, хотя трудно объяснить, что температуры волластонитового равновесия завышены ими на  $\sim 40^\circ$ . Оценим по рис. 27 как минимально возможные "стандартные" равновесные концентрации  $\text{CO}_2$  (в мол.%):  $8 \pm 1$  при  $500^\circ\text{C}$ ;  $18 \pm 1$  при  $600^\circ\text{C}$ ;  $30 \pm 2$  при  $700^\circ\text{C}$ ;  $44 \pm 2$  при  $800^\circ\text{C}$ . На той же диаграмме показаны интерполяционные линии моновариантных реакций (72) и (84) в 4 М и 2 М растворах  $\text{CaCl}_2$  при  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ , характеризующие сдвиг равновесных концентраций  $\text{CO}_2$ .

При более высоких температурах (700 и  $800^\circ\text{C}$ ) эксперименты не дали однозначных результатов, несмотря на широкие вариации исходных соотношений  $\text{CO}_2/(\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2)$ . Как следует из графиков на рис. 28, при  $800^\circ\text{C}$  сравнительно интенсивная карбонатизация наблюдается в составах с 10 и 18 мол.%  $\text{CO}_2$ , при  $700^\circ\text{C}$  нет ясности вплоть до составов с 5 мол.%  $\text{CO}_2$ . Сначала мы пытались исследовать возможности появления систематических ошибок. Однако ни увеличением продолжительности опытов, ни применением импульсного встряхивателя не удалось добиться роста гроссуляровой фазы, хотя в бессолевой системе равновесие фиксируется довольно уверенно. Под давлением чистого раствора  $\text{CaCl}_2$  (1 вес.%) гроссуляр растет быстро даже при меньших давлениях. В таком флюиде был исследован верхний предел устойчивости гроссуляра при  $840\text{--}900^\circ\text{C}$  и 50 МПа [126]. Возможность влияния на результат "закалочных" фаз проверена двумя сериями параллельных опытов при одинаковых условиях, причем одни закачивались изобарически, а в других перед закалкой давление резко сбрасывалось и ампулы разрывались. Такой способ позволил избавиться от закалочного волластонита [128] и согласовать положение экспериментальных и расчетных  $T\text{--}X_{\text{CO}_2}$  кривых. В опытах с гроссуляровым составом, проведенных при  $700^\circ\text{C}$ , методика закалки с разрывом оказалась неэффективной. Результаты опытов по-прежнему были неинтерпретируемы: количество кальцита в продуктах опытов "с разрывом", естественно, уменьшается, но и по  $K_2$  нельзя отметить заметный сдвиг реакции.

Не дало результата варьирование соотношением раствор/навеска от 2,5/1 до 0,5/1 (по массе). Видимо, инконгруэнтная растворимость также не играет существенной роли в фазовом соотношении продуктов опытов. Наиболее вероятным предположением, объясняющим столь широкое поле карбонатизации гроссуляра и неустойчивые результаты анализа соотношения минералов в продуктах опытов при  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ , является неомогенность флюидной фазы. При этом в области распада образуются две флюидные фазы — водно-солевая жидкость с очень малой концентрацией  $\text{CO}_2$  и углекислотная фаза с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , которая и задает большую активность углекислоты в обеих фазах.

Анализ фазовых соотношений в системах  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CO}_2\text{--}$ электролит, выполненный в предыдущем разделе, позволяет сделать такое предположение для параметров наших опытов. Действительно, в растворе с 20 вес.%  $\text{NaCl}$  (4,3 м) при  $450^\circ\text{C}$  и 100 МПа растворяется около 10 вес.%  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2} \approx 0,05$ ). По данным С.Д. Малинина [57] и С.Ф. Пруттона и Р.Л. Сэ-

виджа [249], в растворах  $\text{CaCl}_2$  углекислоты в 1,5–2 раза меньше. Более высокотемпературных данных нет, но из диаграмм на рис. 24 и 25 следует, что с повышением температуры концентрация  $\text{CO}_2$  в водно-солевой фазе может уменьшаться. По-видимому, водно-солевая фаза системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$  при исходной 4 М концентрации  $\text{CaCl}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и 700–800 °С содержит не более 1–2 мол.%  $\text{CO}_2$ . Совершенно неизвестно, какой состав имеет равновесная с ней углекислотная фаза. Ясно, что  $X_{\text{CO}_2}$  в ней больше, чем в среднем для системы, но какой порядок величин, определить пока невозможно. Если предположить, что вторая фаза состоит из чистой углекислоты и что водно-солевая фаза при параметрах опыта имеет плотность, в 1,3 раза большую, чем плотность чистой воды (как при 20 °С), то можно ориентировочно оценить объем, занимаемый этими фазами. Расчет показывает, что  $\text{CO}_2$  при 700 °С и 100 МПа занимает около 20% объема ампулы, водно-солевая фаза – 30%, твердая навеска – 10–15%. Эти величины имеют такой же порядок и при 800 °С. Результаты, представленные на рис. 27, трудно объяснить, если углекислотная фаза при параметрах опыта будет более тяжелой, т.е. при допущении возрастания плотности водно-солевой фазы лишь в 1,3 раза. Если более плотной и более концентрированной, чем исходный раствор, является водно-солевая фаза, то отсутствие реакции может быть обусловлено крайне малым содержанием  $\text{CO}_2$  во флюидной фазе, контактирующей с навеской. Кальцит в продуктах опытов может появляться как закалочная фаза из углекислотного флюида. С такой моделью согласуется отсутствие корреляции  $K_1$  и  $K_2$  при 700 °С, но не совсем ясна причина коррелируемости  $K_1$  и  $K_2$  при 800 °С. Поскольку в температурном диапазоне 700–800 °С много неясного, проблема "надкритического высаливания" требует экспериментального исследования.

Область гетерофазности системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ –соль должна уменьшаться с давлением (см. рис. 26). Действительно, эксперименты при 700 °С и 400 МПа позволили получить достаточно четкую зависимость степени протекания реакции от  $X_{\text{CO}_2}$ , и равновесная концентрация  $\text{CO}_2$  для реакции (72) оценивается в  $6,5 \pm 1$  мол.% "Стандартная" концентрация в бессолевой системе оценена интерполяцией хорошо согласующихся данных Г. Хошека [897] (при 725 °С  $X_{\text{CO}_2} = 0,11$ , при 825 °С  $X_{\text{CO}_2} = 0,21$ ) и автора [128] (при 627 °С  $X_{\text{CO}_2} = 0,02 \pm 0,01$ , при 727 °С  $X_{\text{CO}_2} = 0,10 \pm 0,01$ ). Равновесная концентрация  $\text{CO}_2$  при 400 МПа и 700 °С без электролита равна  $8 \pm 1$  мол.%, что в пределах погрешности согласуется с аналогичной величиной в солевой системе. Следовательно, очень большого влияния электролита на карбонатные равновесия при давлениях порядка 400–500 МПа ожидать не приходится, во всяком случае для концентрации соли в пределах 10 мол.% и температур около 700 °С.

Аналогичные эксперименты с растворами  $\text{KCl}$  были выполнены для исходных концентраций 1, 4, 6 и 6 т (единицы концентраций электролита выбирались по соображениям удобства подготовки эксперимента) (рис. 28). При 500 и 600 °С различия в результатах определения равновесных концентраций  $\text{CO}_2$  в 4 М растворе  $\text{CaCl}_2$  и 4,6 т  $\text{KCl}$  лежат практически в пределах погрешности. При 700 °С в 4,6 т растворах  $\text{KCl}$  не обнаружено заметного сдвига равновесных  $X_{\text{CO}_2}$  по сравнению с бессолевой

системой, хотя степень протекания реакции достаточно для интерпретации результатов. В 1 *m* растворах KCl реакция идет довольно медленно и не очень ясно интерпретируются результаты, в 6 *m* растворах проведено немного опытов. Задача детального изучения системы с KCl не ставилась, поскольку, во-первых, этот электролит обычно присутствует в меньших концентрациях, чем NaCl, а, во-вторых, пока нет никаких данных о фазовой диаграмме и растворимости углекислоты в системе H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–KCl. Как следует из экспериментов с растворами CaCl<sub>2</sub>, без фазовой диаграммы системы интерпретация результатов носит лишь гипотетический характер.

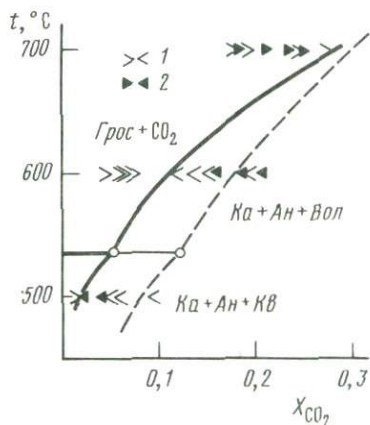


Рис. 28.  $T$ - $X_{CO_2}$  диаграмма равновесий реакций (72), (84), (87) и (88) при 100 МПа в растворах KCl  
1 – 4, 6 *m*; 2 – 6 *m*

Эксперименты при более высоких параметрах пока систематически не проводились. Отдельные опыты, проведенные на установке с внутренним нагревом ("газовая бомба") при 925 °C и 5 кбар в 4 *M* растворе CaCl<sub>2</sub>, показали, что  $X_{CO_2}^{равн} < 0,17$ , а в бессолевой системе  $X_{CO_2}^{равн} \approx 0,29$ .

Заканчивая изложение экспериментальных данных по изучению реакций декарбонизации, необходимо отметить, что наблюдаемые эффекты смещения параметров равновесия заметны и при более низких температурах: по данным [84], при 350 и 400 °C ( $P_{общ} = 100$  МПа) и реакции  $Mmт + Ka + H_2O = Pr + CO_2$  в бессолевой системе равновесны  $X_{CO_2} = 0,12$  и 0,16, а в растворе 0,05 *M* NaCl равновесны  $X_{CO_2} = 0,02$  и 0,05 соответственно. Это, конечно, не чистое "высаливание", так как твердые фазы нельзя полагать химически инертными к электролиту, но интересен сам факт очень резкого уменьшения равновесных  $X_{CO_2}$  даже в достаточно разбавленных растворах NaCl.

Из полученных экспериментально результатов по смещению равновесных  $X_{CO_2}$  в системах с электролитом по сравнению с бессолевым флюидом можно попытаться количественно оценить эффект "надкритического высаливания". Целесообразно, во всяком случае пока отсутствует теория межмолекулярного взаимодействия в надкритических сложных смесях, воспользоваться стандартным приемом, позволяющим все эффекты неаддитивности смешения объединить в один параметр – коэффициент активности ( $\gamma_i$ ). Из условия постоянства химического потенциала CO<sub>2</sub> при сохранении равновесия моновариантной ассоциации  $Грос +$

Т а б л и ц а 13  
 Расчет коэффициентов надкритического высаливания  $\text{CO}_2$   
 из минеральных и фазовых равновесий

$t, ^\circ\text{C}$	4 M раствор $\text{CaCl}_2$			1 M раствор $\text{CaCl}_2$ и 1 m KCl		
	$X_{\text{CO}_2}$	$\gamma_{\text{CO}_2}^*$	$\delta\gamma_{\text{CO}_2}^*$	$X_{\text{CO}_2}$	$\gamma_{\text{CO}_2}^*$	$\delta\gamma_{\text{CO}_2}^*$
700				0,3 <sup>m</sup>	1	—
600	0,1	1,7	$\pm 0,3$	0,16 <sup>m</sup>	1,1	—
500	0,015	1,4	$\pm 2$	0,04	1,8	$\pm 0,4$
	4,3 m раствор NaCl			1,1 M раствор NaCl		
400	0,05	4,3	—	0,2	1,4	—
300	0,04	2,8	—	0,1	1,5	—
200	0,02	2,1	—	0,04	1,2	—

Пр и м е ч а н и е. m — 1 m раствор KCl.

+  $Ka + An + \text{Вол} (Kв)$  и  $(P, T) = \text{const}$  следует:

$$\gamma_{\text{CO}_2}^0 X_{\text{CO}_2}^0 = \gamma_{\text{CO}_2}^s X_{\text{CO}_2}^s, \quad (89)$$

где индексы 0 и s относятся к бессолевой системе и системе с электролитом соответственно. Поскольку в общем случае  $\gamma_i = F(X_i)$ , разделим  $\gamma^s$  на две части:

$$\gamma_{\text{CO}_2}^s = \gamma_{\text{CO}_2}^{s(0)} \gamma_{\text{CO}_2}^*, \quad (90)$$

где  $\gamma^{s(0)}$  — коэффициент активности  $\text{CO}_2$  в бессолевой системе при концентрации углекислоты, равной  $X_{\text{CO}_2}$  в присутствии соли;  $\gamma_{\text{CO}_2}^*$  — собственно изменение коэффициента активности  $\text{CO}_2$  — высаливание электролитом. Результаты расчета  $\gamma_{\text{CO}_2}^*$  представлены в табл. 13. Для сравнения в нее включены оценки коэффициента высаливания в форме поправочного множителя к концентрации, полученные из данных по растворимости  $\text{CO}_2$  в водно-солевых растворах (см. рис. 24). Величины  $\gamma_{\text{CO}_2}^*$  вычислены с учетом следующих предположений: 1) вся соль находится в водно-солевой фазе, и ее концентрация соответствует исходной для псевдобинарного разреза; 2) состав углекислотной фазы, равновесной с 4,3 m раствором NaCl, не отличается от состава, равновесного с 1,1 m раствором.

Из соображений общего типа межмолекулярного взаимодействия в обеих фазах (не очень надежного из-за значительной разницы в диэлектрических свойствах сред) можно полагать, что принятые допущения вносят погрешности разного знака, хотя бы частично компенсирующие друг друга.

К сожалению, далеко не во всех случаях удается дать хотя бы ориентировочно интервал неопределенности полученных величин. Кроме погрешности, вызванной принятыми допущениями, и ошибки собственно экспериментальных определений равновесных концентраций  $\text{CO}_2$ , в него войдут и неопределенность в значениях  $\gamma_{\text{CO}_2}^0$ , которая также может быть значительной из-за процедуры дифференцирования объемных эффектов смеше-

ния по составу. Поэтому приводимые данные можно рассматривать лишь как качественную характеристику влияния электролита на активность  $\text{CO}_2$ .

Замечательной особенностью эффекта надкритического высаливания является его сильное влияние на фазовую диаграмму тройной флюидной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  и на равновесные концентрации  $\text{CO}_2$  в реакциях минералообразования. При этом  $\gamma_{\text{CO}_2}^*$  не очень велики (см. табл. 13). Столь значительные изменения параметров равновесий вплоть до разрыва гомогенности при сравнительно небольших повышении коэффициентов активности  $\text{CO}_2$  в растворах электролитов обусловлены еще одним эффектом — неидеальностью системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . В бессолевой системе  $\gamma_{\text{CO}_2}^0$  почти экспоненциально возрастает с понижением  $X_{\text{CO}_2}$  (см. табл. 11). Поэтому для сохранения постоянства химического потенциала небольшой сдвиг  $X_{\text{CO}_2}$  за счет  $\gamma_{\text{CO}_2}^*$  в сторону уменьшения приводит к заметному возрастанию  $\gamma_{\text{CO}_2}^0$ , что, в свою очередь, вновь понижает  $X_{\text{CO}_2}^{\text{равн}}$ . Существование эффекта надкритического высаливания в гомогенной области позволяет понять источник различия в соотношениях  $a_{\text{CO}_2}-X_{\text{CO}_2}$ , полученных методами  $P-V-T$  и ДХП. Из приведенных выше результатов следует, что повышение концентрации растворенных компонентов силикатных систем с температурой и давлением приводит к повышению  $\gamma_{\text{CO}_2}$ , причем тем большему, чем ниже  $X_{\text{CO}_2}$ . Именно такое соотношение получается при интерпретации экспериментальных данных на рис. 19 и 20.

### Активность $\text{H}_2\text{O}$ в системах с электролитом

Некоторые метаморфические парагенезисы, например метапелитовые, часто не содержат карбонатных ассоциаций, позволяющих оценить концентрацию  $\text{CO}_2$  при их формировании. В этом случае общее содержание неполярных газов рассчитывают через разность  $(1 - X_{\text{H}_2\text{O}})$ , т.е. исходной информацией является концентрация воды. В гл. 2 уже рассматривались соотношения активность—концентрация компонентов в бинарных системах  $\text{H}_2\text{O}$ —неполярный газ, в том числе  $\text{CO}_2$ . Для более полного понимания режима летучих в рамках трехкомпонентной модели природного флюида  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ —электролит необходимо исследовать аналогичную функцию и в другой краевой системе типа  $\text{H}_2\text{O}$ —соль. Без таких данных расчет концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  из величины ее летучести (активности) может быть основан только на гипотезе идеального раствора, границы применимости которой аргіогі неизвестны.

Парадоксальность современной ситуации в оценках активности  $\text{H}_2\text{O}$  в растворах электролитов заключена в том, что экспериментально получены два противоречивых вывода из зависимости  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  от температуры. С одной стороны, исследование М.А. Урусовой [107] по давлению насыщенного пара в растворах электролитов показали, что для всех электролитов I—I с повышением температуры возрастает  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  (напомним, что при  $25^\circ\text{C}$  вследствие гидратации ионов  $a_{\text{H}_2\text{O}} < X_{\text{H}_2\text{O}}$ ). Для таких электролитов, как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCl}$ , при  $t \approx 300^\circ\text{C}$  и  $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0,7$   $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  заметно больше 1. Анализ этих данных, правда, показал, что величина коэффициента активности, достигающая почти 1,5 при  $550^\circ\text{C}$  для  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaOH}$ , определяется не столько вычисленными из экспериментальных данных

величинами  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ , сколько занижением расчетной мольной доли  $\text{H}_2\text{O}$ , обусловленным принятой гипотезой о полной диссоциации электролита. По данным А.С. Квиста и В.Л. Маршалла [251], при 450–550 °С и 50–80 МПа  $K_D(\text{NaCl}) \approx 10^{-3}$ , и, следовательно, соль почти недиссоциирована. Если результаты М.А. Урусовой пересчитать на мольные концентрации в предположении существования только формы  $\text{NaCl}$ , то в пределах погрешности эксперимента  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ , т.е. растворы в системах  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  ( $\text{NaOH}$ ) близки к "идеальным". Измерения объемных свойств растворов показывают, что при температурах 400–500 °С и давлениях 40–100 МПа наблюдается сильная контракция и  $V^E < 0$ . Как известно, гидратация ионов электролита при 25 °С приводит к резкому уменьшению  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  вследствие того, что часть  $\text{H}_2\text{O}$  уходит в гидратную сферу ионов. Поэтому для увязки величин  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ , вычисленных по давлению паров над растворами, с объемными измерениями необходимо предполагать, что в надкритических условиях энергетический эффект от разрушения структуры  $\text{H}_2\text{O}$  при введении в систему электролита (вплоть до высоких концентраций) больше, чем эффект гидратации. Такое соотношение кажется маловероятным, тем более в надкритическом диапазоне температур. Вероятно, принятый подход к вычислению  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ , основанный на стандартизации к нефизичной экстраполяционной кривой  $L-G$  в закритические параметры, в значительной степени обуславливает столь высокие значения  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Методом датчика химического потенциала Х.Х. Барнс и В.Д. Эрнст [144] исследовали зависимость  $a_{\text{H}_2\text{O}}-X_{\text{H}_2\text{O}}$ , используя в качестве потенциал-задающей ассоциации пару периклаз–брусит. Тщательно выполненная экспериментальная работа по определению положений равновесия позволила с хорошей точностью оценить энтропию реакции и вычислить  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ . Оказалось, что в интервале 558–635 °С и 50–200 МПа  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1$ . Таким образом, все имеющиеся пока экспериментальные данные для надкритического диапазона температур, полученные разными методами, неплохо согласуются между собой и указывают на почти "идеальное" смешение в гомогенных растворах:  $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx X_{\text{H}_2\text{O}}$ .

С другой стороны, изобарическое повышение температуры приводит к гетерогенности в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –электролит (см. рис. 24, 25), т.е. система становится настолько "неидеальной", что не может сохраняться в гомогенном состоянии. В системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  критические температуры (в °С), выше которых в широком интервале составов сосуществуют две фазы, равны при 30 МПа – 410, при 50 МПа – 470, при 70 МПа – 530, при 100 МПа – 625.

Х.Х. Барнс и В.Д. Эрнст [144] исследовали систему  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ . Как отмечала М.А. Урусова [108], более высокие значения коэффициентов активности воды в растворах  $\text{NaOH}$  по сравнению с растворами  $\text{NaCl}$  свидетельствуют о большей степени ассоциации ионов в растворах  $\text{NaOH}$ , чем  $\text{NaCl}$ . При умеренных температурах  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaCl}$  являются одинаково сильными электролитами, тогда как при повышенных температурах  $\text{NaOH}$  становится более слабым электролитом, чем  $\text{NaCl}$ .

Мы предприняли попытку, сохранив методику, принятую Х.Х. Барнсом и В.Д. Эрнстом, получить оценку  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  в растворах  $\text{NaCl}$ , используя возможности современных гидротермальных установок, расширить ис-

следуемый интервал параметров, провести исследования при 400, 600 и 800 МПа и повысить концентрации электролита до 20 *m*.

Предполагается, что получаемый брусит соответствует чистому гидрату и Cl в структуре практически не входит, поскольку в пределах погрешности измерения параметры решетки бруситов, синтезированных при 600 МПа, 600 °С в чистой воде, 10 и 20 *m* растворах NaCl, идентичны.

Продолжительность всех опытов 170 ч; опыты проведены в золотых ампулах; закалка реактора в струе воды со сжатым воздухом; температура реактора снижалась от опытной до 100 °С за 1 мин, соль в ампулу вводили сухой навеской в расчетном количестве. Результаты для 400 МПа представлены на рис. 29,а, где можно видеть сдвиг концентрации электролита за счет выделившейся (поглощенной) в реакции воды. Границы условных обозначений 3 и 4 соответствуют начальным и конечным концентрациям. На рис. 29 показана зависимость температуры равновесия от концентрации NaCl в предположении  $a_{H_2O} = X_{H_2O}$ . Расчет "идеального" смешения дает одинаковые результаты как при оценке  $\Delta S_{реак}$  по уравнению Клаузиуса—Клапейрона для кривой равновесия без электролита, так и из табличных значений  $S_{мин}$  [255]. Разница между вычисленной температурой равновесия в предположении идеальности растворов H<sub>2</sub>O—NaCl и экспериментальной достигает 40 °С при 20 *m* концентрации. При одинаковой температуре реальные равновесные концентрации воды (см. рис. 29), пересчитанные в мольные доли, дают величину  $a_{H_2O}$ , концентрации на кривой "идеального" раствора —  $X_{H_2O}$ . Согласованность рассчитанных величин  $a_{H_2O}$  при 400 МПа (см. рис. 29,б) и точек из [144] для растворов NaOH с концентрацией 5 и 12,5 *m* по изобарам 100 и 200 МПа не является критерием их достоверности, поскольку практически все точки относятся к разным температурам. Видимо, такая интегральная функция, как активность воды, сравнительно малочувствительна к особенностям отдельных электролитов, во всяком случае в пределах группы I—I. Вдоль линии моновариантного равновесия периклаз—брусит от 550 °С и 100 МПа до 700 °С и 400 МПа активность воды одинаково зависит от концентрации в растворах NaOH и NaCl (см. рис. 29,б), т.е. повышение давления компенсирует изменение активности за счет роста температуры. Поскольку эти два параметра меняются сопряженно, только на основе результатов, полученных методом ДХП, трудно выделить зависимость  $a_{H_2O}$  от одного параметра, для этого приходится привлекать дополнительную информацию.

В монографии Р. Робинсона и Р. Стокса [89] табулированы значения активности воды при 25 °С в растворах NaCl и CaCl<sub>2</sub> разной концентрации вплоть до насыщения. Эти величины, вероятно, не сильно зависят от давления, и в пределах первых сотен МПа их можно считать постоянными.

При 700 °С и 100 МПа в системе H<sub>2</sub>O—NaCl сосуществуют две фазы: состав одной из них определен экспериментально — 3,8 вес.% NaCl [270], состав второй неизвестен. Если интерполировать по давлению между изотермическими точками (700 °С) от 26,4 вес.% при 123,7 МПа до 84 вес.% NaCl при 27 МПа, то при 100 МПа состав второй фазы оценивается в 50 вес.% NaCl, что соответствует  $X_{H_2O} = 0,76$ . Ясно, что в первой фазе с 3,8 вес.% NaCl ( $X_{H_2O} = 0,988$ ) активность воды очень близка к ее кон-

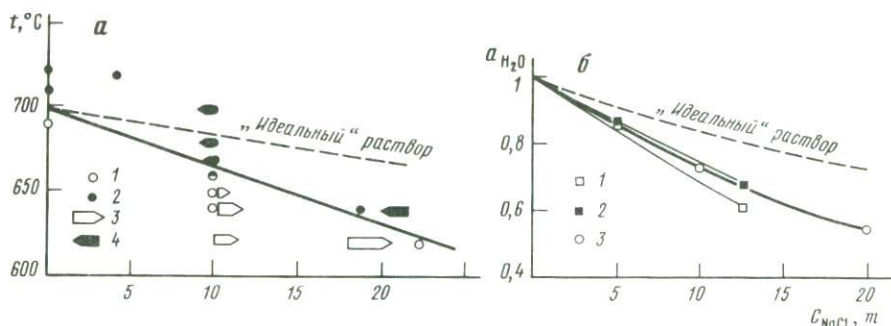


Рис. 29. Зависимость температуры равновесия при 400 МПа (а) и активности воды (б) от концентрации электролита по брусит-периклазовой реакции

а: 1 – брусит без изменений, 2 – периклаз без изменений, 3 – гидратация периклаза, 4 – дегидратация брусита; б: 1 – 100 МПа, раствор NaOH [144]; 2 – 200 МПа, раствор NaOH [144]; 3 – 400 МПа, раствор NaCl

центрации, и, следовательно, то же значение  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  имеет вторая фаза с  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,76$ . Предельную растворимость NaCl при 700 °C и 100 МПа примем равной концентрации насыщения при 700 °C и 27 МПа ( $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,382$ ). В насыщенном растворе за счет сильного ион-дипольного, а точнее, ионная пара–дипольного взаимодействия можно ожидать, что  $a_{\text{H}_2\text{O}} < X_{\text{H}_2\text{O}}$ , но точное значение  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  неизвестно. С учетом этого построена диаграмма активность  $\text{H}_2\text{O}$ –концентрация (рис. 30, а). Эта диаграмма, особенно в области водных составов с  $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0,7–0,8$ , основана на экспериментальных данных и наглядно показывает, что при повышении температуры от 25 до 700 °C при давлениях 100 МПа и выше активность воды возрастает при ее постоянной концентрации. В аналогичной работе [170], но при 200 МПа отличительной методической особенностью является весовой анализ количества воды после опыта, т.е. контроль преобразования твердой фазы изменением количества  $\text{H}_2\text{O}$  в закалочном флюиде. Интервал исследованных составов  $0,75 \leq X_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1$  и  $T = 590–670$  °C. Интерпретация полученной зависимости температуры брусит-периклазового равновесия от состава флюида привела Г. Франца к выводу о незначительном отклонении растворов NaCl от модели идеального смещения при этих параметрах. Несмотря на кажущиеся противоречия, этот вывод согласуется с диаграммой на рис. 32, поскольку относится к давлению, промежуточному между 100 МПа, где  $K_D(\text{NaCl}) < 10^{-3}$  [251], и 400 МПа, где  $K_D \approx 10^{-1}$ . При 200 МПа  $K_D \approx 10^{-2}$ , и, следовательно, зависимость  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  от  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  должна занимать промежуточное положение между двумя кривыми, показанными на рис. 28, а, что вытекает из "идеальности" смешения, полученного Г. Францем [170].

Г. Хельгесон [191] на основе своей модели уравнения состояния водных растворов электролитов пришел к несколько иным выводам: в растворах 1 и 3m NaCl активность воды слабо зависит от температуры при давлениях порядка 300–500 МПа и несколько возрастает при 100 МПа. В наиболее концентрированных растворах (5m,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,92$ ) и при максимальных давлениях (500 МПа), для которых разработана модель Г. Хельгесона

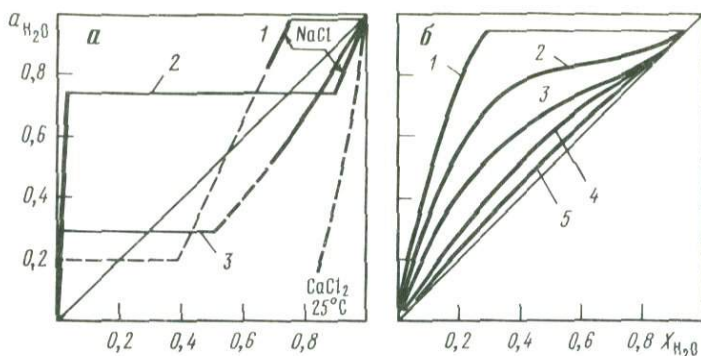


Рис. 30. Температурный ход кривых активность–концентрация воды в системах *а* –  $\text{H}_2\text{O}$ –электролит: 1 –  $\text{NaCl}$ ,  $700^\circ\text{C}$ , 2 –  $\text{NaCl}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 3 –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $500$ – $650^\circ\text{C}$ ,  $100$ – $400$  МПа, 4 –  $\text{CaCl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ; *б* –  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$ ,  $100$  МПа: 1 –  $200^\circ\text{C}$ , 2 –  $300^\circ\text{C}$ , 3 –  $400^\circ\text{C}$ , 4 –  $500^\circ\text{C}$ , 5 –  $600^\circ\text{C}$

сона, активность воды падает в интервале температур  $0$ – $75^\circ\text{C}$ , а затем слабо увеличивается до  $500^\circ\text{C}$ .

Возрастание активности воды с температурой при постоянных концентрации и давлении имеет важное значение для трехкомпонентной модели природного флюида, поскольку это явление противоположно по знаку температурной зависимости активности воды в системах  $\text{H}_2\text{O}$ –неполярный газ. На рис. 30, *б* показаны изотермы активность–концентрация воды при  $100$  МПа в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  по данным табл. 11 и графика на рис. 16, *б* с противоположной последовательностью изотерм. Таким образом, при широких вариациях температуры в трехкомпонентном растворе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$ – $\text{NaCl}$ , если концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{NaCl}$  одного порядка и в сумме не превышают  $20$ – $30$  мол.%, значения активности воды, несмотря на явную неидеальность краевых систем, могут быть близки к величинам ее концентрации за счет компенсации неидеальности разного знака. Этим объясняется успешное использование модели “идеального” раствора в модели метаморфических процессов гидратации–дегидратации. Для неполярного газа взаимодействие и с водой, и с солью дает эффект одного знака, а следовательно, идеальная модель неприменима. В последнее время в Геологической службе США предпринята попытка широких исследований фазовых диаграмм в области ликвидуса систем  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{KCl}$ – $\text{NaCl}$ , используя в числе прочих методику двойного буфера – кислородного и  $\text{HCl}$ , изложенную нами выше. К сожалению, пока информация о результатах скудная и противоречивая: в кратком реферате [293] указывается, что система  $\text{NaCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  почти идеальна вплоть до  $X_{\text{NaCl}} = 0,8$  при  $700^\circ\text{C}$  и  $200$  МПа, а в докладе на сессии Американского минералогического общества тех же авторов – что обе системы (т.е.  $\text{KCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$ ) отклоняются от идеальности в температурном интервале  $700$ – $750^\circ\text{C}$  и  $200$  МПа (личное сообщение). Рис. 30, *а* позволяет понять, как для реальных природных систем одновременно могут быть справедливы оба утверждения – область их корректности зависит от состава раствора. В условиях, когда концентрация неполярных газов в системе или одной из фаз системы незначительна, равновесная величина активности воды

будет определяться главным образом взаимодействием  $\text{H}_2\text{O}$ —электролит. На рис. 30 видно, что с повышением давления при 600–700 °С активность воды, как и следует ожидать из зависимости  $K_D$  от плотности (давления), уменьшается. При давлениях порядка 800–1000 МПа, аналогичных температурах и концентрациях электролита ( $1 - X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,1 a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) может быть меньше ее концентрации в 1,5–2 раза, что дает один из возможных механизмов, объясняющих кажущуюся "сухость" процессов, например магматизации или флюидного режима гранулитовой фации метаморфизма.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Итоги исследования термодинамических свойств двуокиси углерода в модельном для природных процессов высокотемпературном флюиде можно кратко сформулировать следующим образом.

1. Интерполяцией экспериментальных  $P$ – $V$ – $T$  данных, в том числе оригинальных, и короткой экстраполяцией (не более чем на 20% от исследованной области по давлению и на 35% вверх по температуре) получены таблицы термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  до 1000 МПа и 1300 К. Таблицы включают величины мольных объемов, приращений свободной энергии Гиббса, энтропии и коэффициентов летучести со среднеквадратичной погрешностью, не превышающей 0,4% по  $V$ ,  $\Delta G^P$  и  $S$  и около 1% по  $\psi$ . Эти таблицы необходимы для расчетов реакций минералообразования в пределах земной коры и достаточны для модели однокомпонентного флюида или идеального раствора.

2. На основе принципа соответственных состояний и модели уравнения состояния леннард-джонсовского флюида получены экстраполяционные таблицы термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  ( $V$  и  $\Delta G^P$ ) до 2000 °С и 10 ГПа, согласующиеся со всеми имеющимися независимыми оценками этих величин в пределах погрешности эксперимента. Эти таблицы позволяют проводить оценочные расчеты карбонатных равновесий в условиях верхней мантии, точность получаемых результатов сопоставима с точностью эксперимента на аппаратуре с твердой компримируемой средой. Аналогичная методика позволила получить таблицы мольных объемов и  $\Delta G^P$  других неполярных компонентов природного флюида: аргона, азота, метана, окиси углерода и водорода.

3. Экспериментальные  $P$ – $V$ – $T$  измерения и модель межмолекулярного взаимодействия на основе потенциала Леннард-Джонса позволили получить зависимость мольного объема смешения (избыточного объема) от давления, температуры и состава в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  до 5000 МПа при 400–600 °С. В результате обработки этих данных вычислены и табулированы значения избыточных парциальных объемов и коэффициентов активности компонентов системы в том же интервале параметров. Такие таблицы с учетом выполненных экстраполяций и интерполяций позволяют проводить расчеты реакций минералообразования в модели неидеального флюида  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  при параметрах, охватывающих практически весь разрез земной коры.

4. Экспериментально показано, что термодинамические свойства летучих компонентов в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$ , равновесной с силикатно-карбо-

натными минеральными ассоциациями, существенно отличаются от аналогичных величин в чистой системе. Различие наиболее заметно в разбавленных растворах и наблюдается при температурах 700–1000 °С, где чистая система  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  близка к идеальному раствору. Поправка на влияние растворенных форм может быть учтена количественно непосредственно из графиков для  $\lg \gamma$  (см. рис. 20) или диаграмм активность–концентрация компонентов (см. рис. 21) в широком диапазоне параметров – до 400 МПа и 1000 °С.

5. Разработанная методика вычисления объемных эффектов смешения и коэффициентов активности компонентов применима и к другим системам  $\text{H}_2\text{O}$ –неполярный газ, что показано на примерах систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ . Исходя из анализа свойств бинарных надкритических систем предложено простое правило оценки коэффициента активности неполярного компонента сложного раствора  $\text{H}_2\text{O}-\Sigma$  неполярных газов.

6. На основе анализа имеющихся в литературе данных по фазовым равновесиям в тройной системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  построена количественная фазовая диаграмма  $T-X_i$  для 50 МПа, показавшая, сколь узки области существования гомогенных растворов в тройных системах подобного типа.

7. Экспериментально исследован сдвиг равновесия реакции карбонизации гроссуляра в водно-углекислотных растворах  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl}$  по сравнению с бессолевым флюидной системой  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . Получены оценки влияния концентрации солевого компонента на величины коэффициента "надкритического высаливания" и значения этих коэффициентов для 200–700 °С при 100 МПа из данных по минеральным и фазовым равновесиям во флюидной системе.

8. Экспериментально исследован сдвиг температур равновесия реакции гидратации переклаза как функция концентрации  $\text{NaCl}$  во флюиде при 400 МПа. Показано, что в широком интервале температур (450–700 °С) и давлений (50–400 МПа) активность воды в водно-солевых растворах меньше ее концентрации (отрицательное отклонение от закона Рауля). При изобарическом повышении температуры  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  возрастает и от отрицательных отклонений от идеальности ( $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ) через состояние, близкое к идеальному раствору системы, переходит к положительным отклонениям ( $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} > 1$ ). Такой температурный ход  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  противоположен температурной зависимости  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , и, следовательно, в тройной системе два эффекта могут частично компенсировать друг друга.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КАРБОНАТНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Первые фациальные схемы для метаморфических пород базировались на карбонатных равновесиях [47, 48, 148, 174]. Впоследствии развитие экспериментальных исследований реакций минералообразования позволило детально охарактеризовать физико-химические условия метаморфизма карбонатных пород, но фациальные схемы не только сохранили свое значение, но и позволили расширить и углубить понимание реальных процессов и условий взаимодействия флюид–порода при глубоком преобразовании пород земной коры.

При выборе объектов исследования исходной была классификация Д.С. Коржинского фаций глубинности, основанная на идее возрастания с глубиной парциальной упругости  $\text{CO}_2$ , что в современной терминологии соответствует возрастанию летучести  $\text{CO}_2$ . По результатам изучения метаморфических пород Алданского щита Д.С. Коржинский [47] выделил шесть фаций в порядке убывания температуры или возрастания давления: 1) ларнит-мервинитовую; 2) геленит-монтichelлитовую; 3) периклазовую; 4) волластонитовую; 5) гроссуляровую; 6) безгроссуляровую (устойчивы  $An + Kfs + Ka$ ).

Классификация Д.С. Коржинского основана на фазовых реакциях в системе с незначительным содержанием щелочей и железа. С достаточной степенью приближения эта система может быть представлена в виде  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-(\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O})$ , что соответствует модели метаморфизма мраморов, доломитизированных мраморов, доломитов и мергелей с примесью алюмосиликатного материала.

Не рассматривая историю формирования теории метаморфических фаций [21, 22], следует отметить существование двух тенденций в разработке фаций метаморфизма. Традиционно [13, 279, 282] проводится все большая детализация фациальных схем в зависимости от давления, температуры и химического состава исходных пород. Возрастающая благодаря интенсивному развитию экспериментальных исследований сложность петрогенетической сетки реакций привела к столь насыщенным физико-химическим диаграммам, что появилась противоположная тенденция – обобщение понятия “фация” с расширением  $P-T-X$  пространства, занятого данной фацией и построение иерархической шкалы с подразделением на субфации и отдельные поля устойчивости минеральных ассоциаций.

Шесть фаций глубинности Д.С. Коржинского в  $P-T-X$  пространстве занимают приблизительно ту же область, что и высокотемпературные фа-

ции карбонатсодержащих пород групп А (фашии низких давлений, контактовый метаморфизм) и В (фашии средних давлений, региональный метаморфизм) в классификации В.С. Соболева и др. [22]:  $A_0$  — спуррит-мервинитовая;  $A_1$  — пироксен-роговиковая;  $A_2$  — амфибол-роговиковая (частично);  $B_1$  — двупироксеновых гнейсов;  $B_2$  — силлиманит-биотитовых гнейсов;  $B_3$  — андалузит-биотитовых сланцев.

Поскольку объектом исследования автора были равновесия с  $CO_2$ , очевидно, что более удобна фашиальная классификация, разработанная для карбонатных пород. Поэтому для последующего обсуждения взята за основу схема Д.С. Коржинского.

Анализ достоверности положения границ шести перечисленных выше фаший глубинности показал, что все они в  $P$ - $T$ - $X$  пространстве имеют столь широкие интервалы неопределенности, что погрешность оценки температур может достигать  $100^\circ C$  и более, а для давлений погрешность даже трудно оценить (до  $10^3\%$ ). Д.С. Коржинский базировался на ориентировочных расчетах, дав порядок смены парагенезисов и полуколичественную диаграмму состояния системы  $CaO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CO_2$  в координатах  $T$ - $P_{CO_2}$ . Последующие экспериментальные исследования позволили дать количественную характеристику некоторых фашиально-границных реакций, но принятая модель метаморфического флюида была предельно упрощенной, да и интервал исследованных параметров сравнительно узок.

Поэтому были предприняты экспериментальные исследования всех границных и некоторых других принципиально важных реакций для шести фаший глубинности. Оказалось удобно для последовательности изложения сгруппировать результаты, полученные автором и имеющиеся в литературе, по химическому составу систем, в которых наиболее четко и просто выделяются реакции с фашиально-определяющими минералами.

В I части нижняя граница рассматриваемой области параметров определена условно по критической точке воды. При исследовании минеральных равновесий такие рамки невозможны из-за роста равновесных температур реакций с летучими при повышении давления. Поэтому в качестве условной границы высокотемпературных равновесий выбрана наименее изученная область параметров, соответствующая фашиальным границам, по классификации Д.С. Коржинского. Самыми низкотемпературными (относительно) равновесиями являются реакции карбонатизации гроссуляра и волластонита.

## Г Л А В А 1

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНАТНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Исследования карбонатных равновесий в принципе не отличаются от обычных гидротермальных экспериментов и проводятся на стандартных установках, широко используемых для изучения реакций гидратации или фазового соответствия. Применительно к нашим задачам сложности возникали лишь из-за очень высоких температур, что выдвигало крайне жесткие требования к материалам. Опыты, на которых основана эта часть работы, проводились в 1965–1981 гг. За это время экспериментальная

техника собственно гидротермальных установок, особенно контрольно-измерительного их обеспечения, значительно усовершенствована, но ранние результаты существенному пересмотру не подвергались, так как в пределах гарантированной точности они сохраняют свою ценность.

### Техника, методика эксперимента, обработка результатов опытов

Для опытов при  $T > 950^\circ\text{C}$  был сконструирован молибденовый реактор с использованием идеи Д.В. Уильямса [291]. Соединение с подреакторным узлом — через стальную чечевичу. Компоновка реакторных узлов, вентилях, манометров, пресса и измерительных схем была достаточно разнообразной и определялась ресурсами и конфигурацией рабочих площадей и требованиями техники безопасности.

Для исследования минеральных равновесий со сложным флюидом  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -соль при давлениях свыше 100 МПа мы использовали усовершенствованную гидротермальную установку с клиновым затвором и стимулятором [34, 35]. Это оборудование оказалось очень удобным в обращении и надежным в эксплуатации. Материал реакторов — обычно сплав ЭИ-455 А. Исследования этого материала Н.В. Капустинским [40] показали, что при соответствующем режиме термообработки металла реактора параметры опытов можно довести до 1 ГПа при  $750^\circ\text{C}$  и до 600 МПа при  $800^\circ\text{C}$ . Поправку на поперечный градиент в результате не вводили, поэтому следует иметь в виду возможное систематическое завышение температуры опытов на  $2-3^\circ$ . Ряд предварительных опытов выполнен на участке гидротермальных установок ИЭМ АН СССР, где использованы реакторы с холодной зоной сверху. Здесь поперечный градиент значительно больше — от  $18^\circ$  при 100 МПа до  $10^\circ$  при 400 МПа [41]. Для определения параметров равновесия эти опыты не использовались.

С 1973 г. все опыты проводились на установках, оснащенных высокоточными регуляторами температур (ВРТ-3) с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  по регулирующей термопаре. Давление во всех случаях измеряли трубчатыми манометрами Бурдона: образцовыми (класс 0,5) с пределами измерений 160, 400, 600 и 1000 кгс/см<sup>2</sup> и СВ класса 1 с пределами измерений 2500, 4000 и 1000 кгс/см<sup>2</sup>. Некоторые трубчатые манометры перед установкой в комплект оборудования калибровали по грузо-поршневому манометру МП-2500 до 2000 кгс/см<sup>2</sup>.

Пригодными для обработки считались только те опыты, давление в которых сохранялось в пределах  $\pm 5\%$ . При утечке, даже самой слабой, опыты выбраковывались. При выведении опыта в режим создавали предварительное давление, близкое к заданному, избыточное давление из-за разогрева среды стравливали вручную.

Понижение скоростей реакций при приближении к положению равновесия заставляет значительно увеличивать продолжительность опытов. Поэтому использовали разработанный И.П. Ивановым с сотрудниками [33] импульсный встряхиватель для стимулирования гидротермальных реакций. Периодически (на 15 с в 1 ч) по заранее заданной программе управляющий блок включал соленоид. В ампулах, подпружиненных с обоих концов для предотвращения разгерметизации при ударах о крыш-

ку и дно контейнера, происходило интенсивное перемешивание, обеспечивающее, по данным И.П. Иванова [33], увеличение скорости реакции карбонатизации пренита на порядок даже при 350 °С.

Исходными материалами в экспериментах были химические реактивы марки ЧДА или ОСЧ. Кремнекислоту получали из этилового эфира ортокремниевой кислоты (тетраэтоксимоносилана). Для синтеза стартовых минералов подготавливали соосажденные смеси окислов [231] по стандартной методике или с незначительными модификациями.

Природные минералы практически не использовали, исключая оптически чистые кальцит и кварц. Лишь в экспериментах по изучению реакций карбонатизации геленита применяли природный андалузит из месторождения Дольни Боры (ЧССР), предоставленный В.И. Фонаревым.

Стартовые материалы при исследовании простых реакций карбонатизации (в однокомпонентном флюиде) помещали в открытые ампулы и ручным винтовым прессом создавали давление  $\text{CO}_2$ . Источник  $\text{CO}_2$  — пищевые баллоны. Углекислоту перемораживали из газовой фазы баллона в объем пресса и реакторов, охлаждаемых обычным льдом.

Эксперименты со смесью  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  проводили по обычной ампульной методике, заварку ампул выполняли электрической дугой с графитовым электродом. Воду в ампулу задавали объемным способом из пипетки с оттянутым наконечником (контроль—весовой), вода би- или тридистиллированная с удельной электропроводностью  $\kappa = 10^{-6} - 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Углекислоту в ампулу вводили в виде оксалата серебра ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), приготовленного из  $\text{AgNO}_3$  марки ЧДА, и  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  марки ХЧ.

Часть опытов выполнена с составом флюида, задаваемым термическим разложением щавелевой кислоты  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  марки ХЧ. Несколько опытов поставлено в лаборатории силикатных систем на установке с внутренним нагревом ("бомба").

Почти все опыты проведены по закалочной методике. Для изучения продуктов эксперимента применяли разнообразные методы: оптическую и электронную микроскопию, спектральный анализ в рентгеновском и ИК-диапазонах, дифференциально-термический анализ. Использовали высокотемпературную приставку к рентгеновскому дифрактометру и рентгеновский микроанализатор "Самбах". Результаты позволили уточнить рентгенограммы и ИК-спектры (достаточно редких и малоизученных минералов группы карбонатосиликатов) и предложить идентификацию полос поглощения на ИК-спектрах [11].

При диагностике синтезированных фаз в основном применяли рентгеновскую дифрактометрию, эталоном для сравнения служила картотека ASTM. Оптические исследования проводили в незначительном объеме: при работе в безводном флюиде размеры фаз чрезвычайно малы, а в водно-углекислотном растворе нас интересовало главным образом изменение количества известных фаз в ходе опыта.

### Критерии равновесия

В течение многих лет вопрос о точности определения положения равновесия реакции минералообразования стоял очень остро. На первом этапе нашей работы по изучению реакций карбонатизации [25, 26, 122] главным

критерием равновесия была "обращаемость" реакции, т.е. изучение равновесия при подходе "сверху" и "снизу". При таком искусственном делении равновесной реакции на прямую и обратную возможна реализация метастабильных равновесий, если заранее не известно из топологических соображений, расчетов или природных данных, какая именно реакция устойчива в изучаемом интервале температур, давлений и составов. В частности, для состава с мольным отношением  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2:1$  была обратимо изучена реакция



при давлениях от 2 до 22 МПа и температурах 830–990 °С [122]. Последующие эксперименты в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  показали, что во всем интервале параметров состояния это равновесие метастабильно, хотя прямая и обратная реакции наблюдались в опытах различной продолжительности (до 9 сут).

Аналогичную ошибку допустил Р.Д. Харкер [186], предполагая устойчивой в отсутствие фтора реакцию



обратимо реализуемую в опытах недостаточной продолжительности и также оказавшуюся метастабильной.

Уже в экспериментах 1967–1968 гг. стали использовать методику, впервые предложенную В.С. Файфом [166] и впоследствии получившую название методики "моновариантной ассоциации". Идея этой методики состоит в искусственном стимулировании протекания определенной реакции введением в стартовую смесь фаз всех участвующих в реакции минералов. При таком исходном материале снимается активационный барьер образования зародышей критического размера, присутствующих в стартовой смеси фаз, и скорость реакции (по выходу) определяется практически только скоростью роста или растворения. Эта методика, конечно, также может привести к исследованию метастабильного равновесия, но это будет именно то равновесие, которое заложено в виде исходной смеси. Таким образом, появляется возможность изучать конкретные реакции, выделенные при парагенетическом анализе природных ассоциаций или из топологических соображений.

Наши эксперименты проводились в широком интервале температур (от 350 до 1100 °С), они включали реакции различных типов и механизма, но методический подход к определению положения равновесия сохранялся постоянным.

Методика "моновариантной ассоциации" осуществляется с промежуточным этапом синтеза исходных материалов. Использован пиросинтез, гидротермальный синтез или синтез из рентгеноаморфных смесей в ходе предварительных опытов по оценке полей устойчивости. Полученные фазы смешивались в агатовой ступке в спирте или ацетоне. Смесь растиралась как минимум 1 ч, затем помещалась в пробирку, вращающуюся вокруг поперечной оси в течение 3–4 ч. Обычно с одной смесью стави-

лась серия опытов, исключая случаи, когда в качестве стартового материала использовались продукты предыдущего опыта.

О направлении протекания реакции в смеси кристаллических фаз за время опыта судили по изменению их относительного количества, фиксируемого рентгенографически. В принципе отношение интенсивностей рентгеновских отражений двух фаз пропорционально соотношению их объемных количеств в образце. Соотношение главных (максимальных) рефлексов использовалось для характеристики исходного материала и продуктов опытов. В наших опытах 1966–1968 гг. вариантом этого метода было сравнение абсолютной интенсивности одной фазы за время опыта при стандартизованных условиях съемки рентгенограмм. Эффективность такого метода оказалась низкой при большой трудоемкости, и хотя в результате получились прямые количественные данные по скорости реакций, дальнейшего развития он не получил.

Обработка результатов опытов по принятой методике определения положения равновесия проводилась следующим образом. В цикле рентгенометрического исследования продуктов опытов по изучению реакций типа



снималась и исходная моновариантная смесь  $A + B + C$  с сохранением постоянства условий съемки. После этого определялась зависимость соотношений рентгеновских отражений типа  $(I_A/I_C)^{\text{пр}}/(I_A/I_C)^{\text{исх}}$  и  $(I_B/I_C)^{\text{пр}}/(I_B/I_C)^{\text{исх}}$  от изучаемого параметра равновесия — температуры или концентрации  $\text{CO}_2$ . Поскольку эти функции изменяются от  $+\infty$  до 0, а отсутствие реакции, т.е. равновесие, соответствует значению 1, удобнее пользоваться логарифмической функцией. Нулевое значение логарифма отношения интенсивностей дает искомую величину равновесного параметра.

В построениях использовались высота пика на рентгенограмме как характеристика количества фазы, хотя, строго говоря, необходимо учитывать площадь соответствующего рефлекса. Как показал опыт, разброс значений отношений  $I_A/I_C$  в пределах одного образца при многократной съемке с перенабивкой кюветы перекрывает возможный эффект от уточнения методики, а измерение высоты рефлекса значительно проще. Опасность неверной интерпретации результатов опытов возникает из-за возможного текстурирования при подготовке образцов к съемке. Хотя слоистые фазы типа глинистых минералов, для которых погрешность от возможного текстурирования максимальна, не исследовались, в начале изучения реакции с волластонитом проводились специальные съемки дифрактограмм с перенабивкой кюветы порошком на глициериновой связке. Заметного влияния текстурирования порошка на интенсивность рефлексов не обнаружено. Существуют еще некоторые процессы, результаты которых могут сказаться на выводах, полученных методом моновариантной реакции. Во-первых, это закалка образцов. Если флюид обладает достаточной растворяющей способностью, то в процессе заковки могут выпадать фазы, присутствующие в моновариантной ассоциации, и тем самым смещать соотношение от полученного в ходе опыта. При работе с чистой углекислотой этот эффект можно не учитывать, но со смесью  $\text{H}_2\text{O} +$

+ CO<sub>2</sub>, особенно в достаточно водных составах, его необходимо предусмотреть. Для этого проводятся параллельно две серии опытов с равными параметрами, но в одном случае закаливание изобарическое, а в другом — одновременно с началом закалки резко сбрасывается давление, при этом ампулы рвутся, теряя флюидную фазу. Сопоставив результаты опытов, можно доказать предполагаемое образование какой-либо фазы именно во время закалки. Так было уточнено положение равновесия реакции карбонизации волластонита при 400 МПа во флюиде H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> [128]. Второе ограничение метода связано с инконгруэнтной растворимостью минералов стандартной смеси. При большой плотности флюида и высокой температуре эффект может быть достаточно заметным, выводя валовой состав системы из пределов устойчивости исследуемой реакции. В случае узкого поля составов, характерных для данного равновесия, приходилось прибегать к вариации соотношения флюид—образец, а иногда и вводить буфер, отделенный от исследуемого образца, но контактирующий с флюидной фазой. В частности, при исследовании карбонизации гроссуляра в растворах H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub>—CaCl<sub>2</sub> применялся волластонитовый буфер. В этих же опытах мы столкнулись также с проблемой определения положения равновесия, которую пока решить не удалось. Методика "моновариантной ассоциации" предполагает, что свойства системы монотонно меняются с изменением параметра состояния, равновесная величина которого определяется. Однако если в исследуемом интервале флюидная система имеет фазовую границу, например расслаивается, то возникают сложные задачи интерпретации. Необходимо учитывать и особенности кинетики в каждой из фаз, и инконгруэнтную растворимость, и закалочные продукты. Поскольку тройные флюидные системы такого типа почти не исследованы, неясно даже в пределах фазы, каков состав навески в ходе опыта.

В остальных случаях применяемый метод оказался достаточно чувствительным и давал хорошую воспроизводимость результатов. Точность оценки температуры равновесия соизмерима с экспериментальной погрешностью измерения температуры ( $\delta T = \pm 5^\circ$ ). Чувствительность метода по X<sub>CO<sub>2</sub></sub> при статистической обработке рентгенограмм с пятикратной перенабивкой удавалось довести до  $\pm 1$  мол.%. В тех немногочисленных случаях, когда аналогичные реакции впоследствии или одновременно изучались другими авторами, наши данные подтверждались в пределах оцененной погрешности.

## ГЛАВА 2

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОМ ФЛЮИДЕ

В большинстве экспериментальных работ высокотемпературные минеральные равновесия в известково-магнезиальных системах исследуются под давлением сложного флюида H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub>. Это обусловлено как большей "модельностью" такого флюида по отношению к природному, так и увеличением скорости реакций в присутствии воды и, следовательно, повышением надежности определения равновесия. Однако усложнение

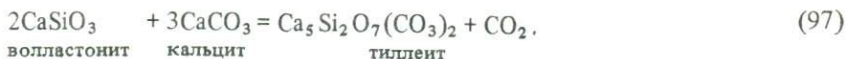
флюида одновременно приводит и к осложнениям при обработке и использовании результатов опытов. Далеко не просто при известных параметрах равновесий пересчитать полученные данные на иные давления и температуры. Как было показано на рис. 20 и 21, даже при 100 МПа и температурах порядка 800–900 °С, т.е. относительно низких давлениях и высоких температурах, коэффициенты активности компонентов флюида заметно отличаются от 1, и, следовательно, константы равновесия исследуемых реакций во флюиде  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  не могут быть получены с удовлетворительной точностью даже при известных из  $P-V-T$  измерений  $\gamma_{\text{CO}_2}$  и  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ . Поэтому основное внимание было уделено определению параметров равновесия реакций под давлением чистой углекислоты.

Известково-магнезиальная система (без Al и Fe) позволяет рассмотреть последовательность и параметры минералообразования в высокотемпературных фациях контактового метаморфизма известняков и доломитов — от ларнит-мервинитовой до волластонитовой. Из фаций Д.С. Коржинского в рамках данной системы нельзя рассматривать лишь гроссуляровую и безгроссуляровую, а также в полном объеме геленит–акерманит, монтичеллит, периклаз и волластонит. Все эти минералы за исключением, возможно, волластонита наблюдаются только в контактовых зонах, сформировавшихся в условиях фаций малой глубинности.

Приведенные ниже диаграммы минеральных равновесий относятся к однокомпонентной модели флюида. Небольшая примесь воды (не более 20–30 мол.%) существенного влияния на такие диаграммы не оказывает, лишь на 15–30 °С понижается температура равновесия реакций карбонатизации. Дальнейшее понижение концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  с переходом к существенно водному флюиду требует учета соотношений активность–концентрация компонентов флюидной фазы и возможности реакций гидратации. Эта модель будет рассмотрена в главе 3.

### Система $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$

Экспериментально исследованы четыре моновариантные реакции карбонатизации в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ :



На рис. 31 показаны равновесные кривые реакций (95) и (97) с точками, соответствующими параметрам опытов. По валовому составу твердая навеска имела атомное отношение  $\text{Ca}/\text{Si} = 5/2$ , т.е. аналогичное спурриту и тиллеиту. Поскольку давление и в наших опытах, и в опытах Харкера создавалось чистой углекислотой, резонно предполагать, что смещение параметров равновесия обусловлено нестехиометричностью твердых

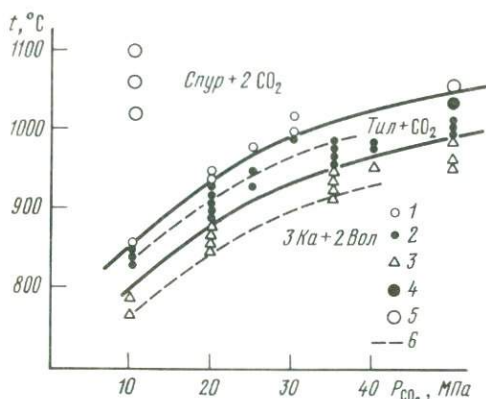


Рис. 31. Моновариантные кривые и результаты опытов с составом  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 5:2$  1 – устойчив Спур; 2 – устойчив Тил; 3 – устойчива ассоциация Ка + Вол; 4, 5 – результаты опытов в молибденовом реакторе; 6 – моновариантные кривые Р.Д. Харкера [186], полученные в присутствии минерализатора  $\text{CaF}_2$

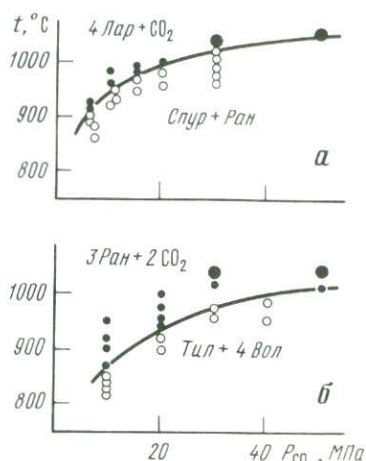
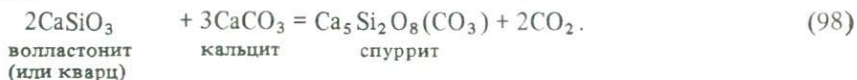


Рис. 32. Моновариантные кривые и результаты опытов с составами  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2:1$  (а) и  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$  (б)

Условные обозначения те же, что и на рис. 31

фаз. Направление смещения моновариантных равновесий заслуживает внимания, поскольку фтористые и глиноземсодержащие минералы (флюорит, куспидин, мелилит) довольно часто встречаются вместе с карбонато-силикатами. Наши данные получены для чистой системы. Из-за трудностей синтеза тиллеита его получали по реакции (97) с увеличением продолжительности опытов до 340 ч и промежуточной диагностикой и перетиранием образующихся продуктов после выдержки в течение 170 ч.

Реакции (95) и (97) достаточно трудны для изучения из-за склонности спуррита к метастабильной кристаллизации по реакции



Кинетику и механизм этой реакции впоследствии исследовали неоднократно [192], поскольку она является паразитной реакцией в процессе получения портландцементного клинкера. Спурритовые наросты образуются на стенках печей для обжига известково-песчаной смеси и заметно ухудшают теплообмен. Экспериментальные работы в этой области проводились при очень низких давлениях (первые атмосферы), поэтому не имеют петрологического значения. Полиморфных модификаций спуррита обнаружить в исследованном интервале параметров не удалось. Предполагаемый [164] полиморфизм либо относится к более высоким температурам, либо вообще не имеет места. На рис. 32 представлены результаты опытов с валовыми составами навески, имеющими атомные отношения  $\text{Ca}:\text{Si} = 2:1$  и  $3:2$ , т.е. реакций (94) и (96). В опытах с составом  $\text{Ca}:\text{Si} = 2:1$  вы-

сокотемпературной фазой была  $\beta$ -модификация двухкальциевого силиката (ларнит), изредка в виде примеси присутствовала низкотемпературная  $\gamma$ -форма. Лишь в продуктах одного опыта можно предполагать присутствие  $\alpha'$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (бредигита). Высокотемпературная фаза состава  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  соответствует ранкиниту. Впоследствии экспериментальные исследования [12] показали, что инверсия ранкинит–килхоанит имеет место при 745 °С и 50 МПа, причем килхоанит является типичным низкотемпературным полиморфом. Для полной характеристики системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  необходимы еще две реакции, определяющие границы устойчивости кальцита и волластонита. Обе они были изучены Р.Д. Харкером и О.Ф. Таттлом [187, 188]. Экспериментальная кривая термической диссоциации кальцита с образованием извести



довольно плохо согласуется с расчетами по термохимическим константам, но необходимо иметь в виду, что выше 800 К теплоемкость кальцита находится экстраполяцией. Эта реакция для петрологического анализа имеет ограниченное значение, известь обнаружена только в ксенолитах лав вулкана Везувий. Более сложная ситуация сложилась с равновесием (87). Достаточно детальная работа Р.Д. Харкера и О.Ф. Таттла выполнена не методом моновариантного равновесия, а с подходом "сверху" и "снизу". Чтобы ускорить протекание реакций при давлениях ниже 100 МПа исследователи добавляли  $\text{H}_2\text{O}$  к компримируемому газу, причем ее концентрация не превышала 0,1 мол.%. По данным "сухих" и "влажных" опытов, кривая равновесия проходит через точки с координатами 600 °С, 35 МПа; 670 °С, 100 МПа; 745 °С, 200 МПа; 800 °С, 300 МПа  $\text{CO}_2$ . Сильным аргументом, доказывающим достоверность полученных параметров, являлись результаты Х. Гринвуда [181], исследовавшего реакцию (87) в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при 100 и 200 МПа. Его  $T-X_{\text{CO}_2}$  кривые при экстраполяции к  $X_{\text{CO}_2} = 1$  дали 730 °С для 200 МПа и 670 °С для 100 МПа. Однако ревизия результатов Х. Гринвуда с расширением  $P-T-X_{\text{CO}_2}$  исследований до 600 МПа, выполненная Д. Цигенбайном и В. Джоханнесом [299; личное сообщение], существенно снизила температуры равновесия: до 700 °С при 200 МПа, 800 °С при 400 МПа и, как недавно получено Д.К. Якобсом и Д.М. Керриком [206], ~900 °С при 600 МПа. В среднем эти новые данные аппроксимируются кривой, проходящей на ~40 °С ниже, чем кривая Р.Д. Харкера и О.Ф. Таттла. Д. Цигенбайн провел специальное методическое исследование кинетики волластонитовой реакции (личное сообщение, 1976 г.) при ~670 °С и 200 МПа. Оказалось, что независимо от исходной концентрации  $\text{CO}_2$  буферное равновесие достигается за 70–80 ч, но конечные концентрации  $\text{CO}_2$  в закалочном флюиде очень сильно зависят от скорости охлаждения реактора. Эксперименты автора под давлением сложного флюида  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (см. ниже) при 390 МПа [128] при экстраполяции к  $X_{\text{CO}_2} = 1$  дают температуру ~800 °С, что совпадает с точкой Д. Цигенбайна и В. Джоханнеса. Термодинамический анализ самосогласованных реакций в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  (см. с. 108 и [127]) также привел автора к выводу о необходимости корректировки волластонитового равновесия, но для согла-

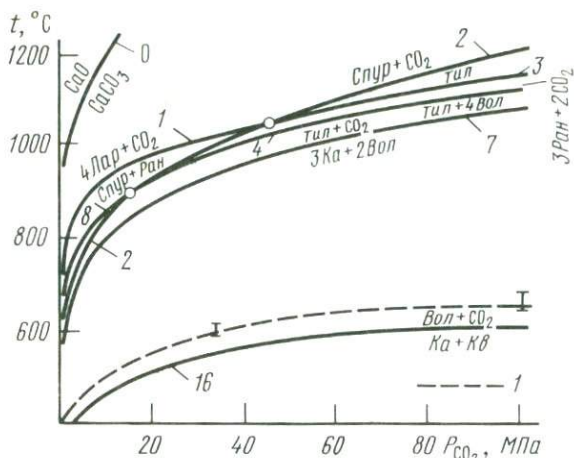


Рис. 33. Диаграмма минеральных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$   
 I – волластонитовое равновесие по [188]; номера реакций соответствуют табл. 14;  
 0 – “нулевая” реакция

сования имевшихся тогда экспериментальных результатов оказалось достаточно понизить температуры Р.Д. Харкера и О.Ф. Таттла на 20–25 °С. В дальнейшем на всех диаграммах, кроме специально оговоренных случаев, положение волластонитового равновесия соответствует кривой, проходящей через точки 100 МПа, 622 °С; 200 МПа, 700 °С; 400 МПа, 804 °С; 600 МПа, 892 °С. Пока нельзя считать однозначно доказанным такое положение волластонитового равновесия, поскольку мы не можем выявить источник 40-градусной ошибки в работе Р.Д. Харкера и О.Ф. Таттла. Следует отметить, что все экспериментальные точки новой кривой реакции (87) получены в результате экстраполяции на  $X_{\text{CO}_2} = 1$   $T-X_{\text{CO}_2}$  кривых, т.е. основаны на опытах в сложном и сильно неидеальном флюиде. Растворимость компонентов силикатно-карбонатной ассоциации может изменять термодинамические свойства такого флюида, и экстраполяция на  $X_{\text{CO}_2} = 1$  не всегда достаточно обоснована.

Поэтому на рис. 33 приведены оба положения волластонитового равновесия, а также все другие карбонатные равновесия в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  до 1200 °С и 100 МПа.

Короткая экстраполяция моновариантных кривых выполнена расчетным путем на основе вычисленных из экспериментальных данных величин изменения свободной энергии Гиббса при образовании из элементов спурита, тиллеита, ранкинита и ларнита [124, 125]. Для последней фазы имеются табулированные величины  $\Delta G_{\text{Лар}}^T$  [255], которые при 900–1000 °С согласуются с нашими в пределах 1 кДж/моль. Столь близкое совпадение величин  $\Delta G_{\text{Лар}}^T$ , конечно, не более чем случайность, но оно показывает, что ни в положении моновариантных кривых, ни в калориметрии двухкальциевого силиката грубых ошибок нет. Координаты неинвариантных точек (15 МПа, 900 °С и 43 МПа, 1050 °С) определены расчетом и проверены геометрически в координатах  $1/T-\lg P_{\text{CO}_2}$ . Анализ фазовой диаграммы на рис. 35 позволил прийти к следующим выводам, имеющим петрологическое значение.

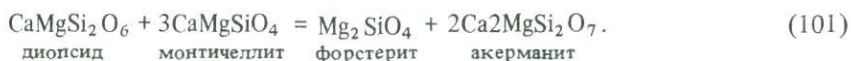
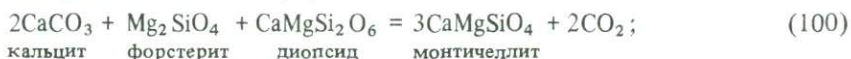
1. Кривые реакций (95) и (97) не пересекаются до  $P_{\text{CO}_2} \approx 0,1$  МПа, т.е. ассоциация спуррита с кальцитом и волластонитом, установленная в контактово-метаморфических породах Карлингфорда и о-ва Скай (Шотландия), Коухэйла (Мексика) и Кала-и-Асад (Афганистан), не равновесна.

2. Ранкинит устойчив при очень низких давлениях, исключая равновесие *Лар* + *Вол* при любых *P* и *T*.

3. Ассоциация тиллеита с ларнитом, не встреченная ни в одном проявлении высокотемпературного контактового метаморфизма, показывает, что летучесть  $\text{CO}_2$  не поднималась до столь высоких значений, чтобы обеспечить устойчивость этой ассоциации.

### Система $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$

Автор экспериментально исследовал одно равновесие – (68) [123]. На рис. 34 нанесены точки, соответствующие параметрам опытов. Как было показано на рис. 17, наши данные по реакции (68) в однокомпонентном флюиде и результаты В.К. Булатова [301] в области высоких  $X_{\text{CO}_2}$  согласуются очень хорошо. Другой способ независимой проверки основан на анализе природных парагенетических ассоциаций. Сопоставляя рис. 34 и 33, можно видеть, что кривая реакции (68) расположена в поле устойчивости тиллеита. Ассоциация мервинита с тиллеитом обнаружена в контактовых зонах Анакитского массива [86] и в Крестморе (Калифорния) [151]. Редкость этой ассоциации объясняется достаточно распространенной примесью глинозема в высокотемпературных контактовых породах, вследствие чего в реакции (68) активность акерманитового минала становится меньше 1 и мервинитовое равновесие выходит в поле устойчивости спуррита, парагенезис с которым наблюдается значительно чаще. Л.С. Уолтер [286] исследовал равновесия, сходящиеся в конвариантной точке – (69) и



и определил ее координаты в 390 °С и 45 МПа. В пределах погрешности эксперимента кривые реакций (69) и (100), по Л.С. Уолтеру, неразличимы. Топологический анализ [124, 125] и последующие эксперименты В.К. Булатова [301], хорошо согласующиеся с данными Л.С. Уолтера, позволяют полагать, что реакции (69), (100) и (101) определены с погрешностью, близкой к аппаратурной, т.е. заметной систематической ошибки в этих данных нет.

Несколько иная ситуация с реакцией декарбонизации ассоциации *Ол* (*Фор*) + *Ка*. При построении первого варианта фазовой диаграммы равновесия системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  [124, 125] равновесие



изученное Л.С. Уолтером [287], не включалось в топологическую струк-

туру. Автору не удалось тогда удовлетворительно согласовать термодинамические свойства участвующих в реакциях минералов, особенно  $\Delta G_{\text{Мон}}^T$ . Разница в этих величинах достигала 12–14 кДж/моль, что при пересчете на параметры равновесия реакции (102) соответствовало повышению  $T_{\text{равн}}$  на  $\sim 130^\circ\text{C}$ . Исследования В.К. Булатова и др. [15, 301] показали, что ошибка Л.С. Уолтера именно такого порядка.

Итоговая диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  представлена на рис. 35. Кроме перечисленных выше работ автора, Л.С. Уолтера и В.К. Булатова, при построении диаграммы использованы результаты Н.Н. Перцева и др. [12, 76] по реакциям с мервинитом и ранкини-

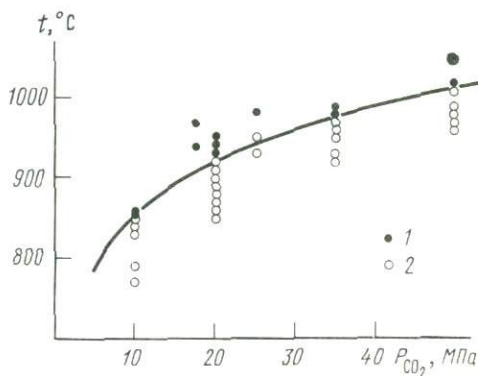


Рис. 34. Моновариантное равновесие и результаты опытов с составом  $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{SiO}_2 = 3:1:2$  (мольное отношение)

1 – Мер +  $\text{CO}_2$ ; 2 – Ка + Акер

том, но без  $\text{CO}_2$  при температурах 700–900 °С и некоторые другие. Полный список реакций, попадающих на диаграмму, дан в табл. 14, справа в уравнениях реакций – высокотемпературная ассоциация. Поскольку вклад изменения объема твердых фаз в  $\Delta G_{\text{реак}}$  невелик, константа равновесия удовлетворительно аппроксимируется линейной функцией давления. В табл. 14 приведены параметры уравнений для реакций 1–17 (с выделением  $\text{CO}_2$ ):

$$\lg P_{\text{CO}_2} = (A - B)/T, \quad (103)$$

где  $P$  – в МПа, и некоторых твердофазовых равновесий из числа 18–22:

$$t, \text{ }^\circ\text{C} = (A + B)P. \quad (104)$$

Уравнение (103) не экстраполяционное и пригодно только при  $P \leq 100$  МПа, но оно позволяет очень просто находить координаты моновариантных реакций. Для более высоких давлений необходимо пользоваться стандартной схемой расчета моновариантных равновесий [24]. Реакции диссоциации магниевых карбонатов – магнезита и доломита – впервые систематически исследовали Р.Д. Харкер и О.Ф. Таттл [187]. Одновременно Д.Л. Граф и Д.Р. Голдсмит [179] при изучении вопроса о равновесном составе кальцита и доломита также получили кривую разложения доломита на магниевый кальцит и периклаз. Параметры равновесия реакции



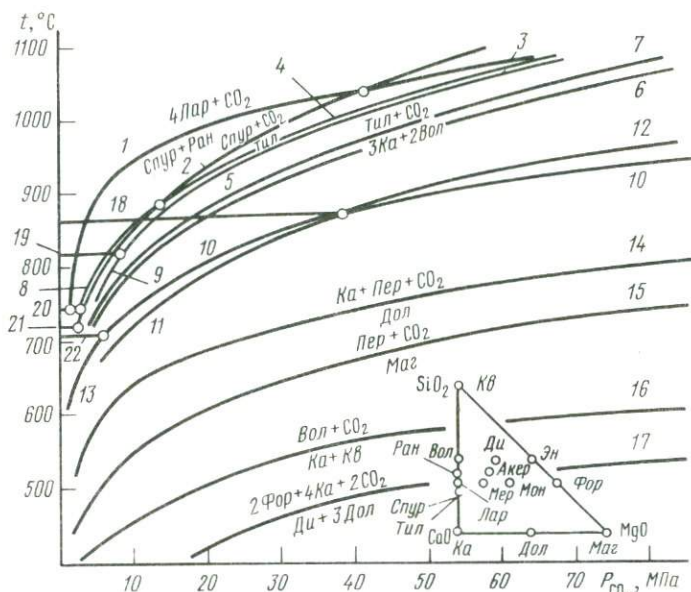


Рис. 35. Количественная диаграмма минеральных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$

Номера реакций соответствуют табл. 14

по данным этих двух работ, согласуются очень хорошо и равны  $760 \pm 10^\circ\text{C}$  при 50 МПа. Последующие уточнения относятся к пределам растворимости кальцитового минала в доломите и магнезитового — в кальците. По данным Т.М. Гордона и Х. Гринвуда [177] и Д.Б. Скиппена [267], активности соответствующих миналов являются функцией температуры:

$$\text{MgCO}_3 \text{ (в кальците)} = 1,1177 - 1683/T, \quad (106)$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ (в доломите)} = -0,2533 + 157,45/T,$$

Более запутанная ситуация с реакцией диссоциации магнезита:

$$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2. \quad (107)$$

магнезит периклаз

Кривая Р.Д. Харкера и О.Ф. Таттла [187] проходит через точки 50 МПа,  $700^\circ\text{C}$ ; 100 МПа,  $775^\circ\text{C}$ ; 200 МПа,  $845^\circ\text{C}$ . Эти результаты очень хорошо согласуются с данными В. Джоханнеса и П. Метца [213], определившими температуры равновесия реакции (107) при 50 и 100 МПа в  $705 \pm 5$  и  $772 \pm 10^\circ\text{C}$ . Д.Р. Голдсмит и Х.С. Хеад [175] приводят кривую диссоциации магнезита, почти совпадающую с доломит-кальцитовым равновесием (105). Экстраполяция кривой Р.Д. Харкера и О.Ф. Таттла к 500 МПа дает равновесную температуру около  $940^\circ\text{C}$ . Таким образом, расхождение составило около  $40-50^\circ\text{C}$ , но в отличие от волластонитовой реакции, обсуждаемой в предыдущем разделе, здесь температуры Р.Д. Харкера и О.Ф. Таттла ниже, чем в последующей работе Д.Р. Голдсмита и Х.С. Хеада. А.Д. Ирвинг и П.Д. Уайли [204], ссылаясь на работу Д.Р. Голдсмита и Х.С. Хеада, на довольно мелкомасштабном графике без объясне-

Таблица 14  
Моновариантные равновесия  
на фазовой диаграмме системы CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub>

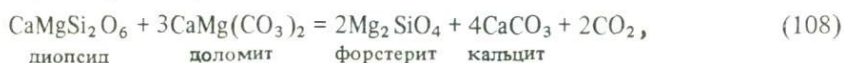
№ уравне- ния на рис. 35, 37	№ уравне- ния ре- акции в тексте	Реакция	A	B
			$P_{CO_2} = (A - B)/T$	
1	94	$Спур + Ран = 4Лар + CO_2$	8,844	9534
2	95	$Тил = Спур + CO_2$	5,312	4855
3		$Тил + Ран = 4Лар + 2CO_2$		
4	96	$Тил + 4Вол = 3Ран + 2CO_2$	5,996	5642
5	68	$Ка + Акер = Мер + CO_2$	5,695	5240
6	102	$Ка + Фор = Мон + Пер + CO_2$	5,707	5056
7	97	$3Ка + 2Вол = Тил + CO_2$	5,521	4,870
8		$Спур + 4Вол = 3Ран + CO_2$	6,381	6094
9		$2Акер + 3Ка = Тил + 2Мон + CO_2$		
10	69	$Ка + Ди = Акер + CO_2$	6,409	55,25
11	100	$2Ка + Ди + Фор = 3Мон + 2CO_2$	5,893	4920
12		$Ка + Акер + Фор = 3Мон + CO_2$		
13		$Ка + Ди = Мон + Вол + CO_2$		
14	105	$Дол = Ка + Пер + CO_2$	7,182	5660
15	107	$Маг = Пер + CO_2$	5,65	3830
16	87	$Ка + Кв = Вол + CO_2$	6,878	4371
17	108	$Ди + 3Дол = 2Фор + 4Ка + 2CO_2$		
			$t, ^\circ C = (A + B)P$	
18	101	$3Мон + Ди = 2Акер + Фор$	864	0,28
19		$2Мон + Спур = 3Мер + Ка$	820° С при	15 МПа*
20		$Килх = Ран$	745° С при	50 МПа*
21		$Килх + 2Мон = Мер + Акер$	720° С при	50 МПа*
22		$Мон + Вол = Акер$	707	0,068

\*Нет данных для построения P–T зависимости.

ния причины корректировки приводят совершенно иные равновесные координаты реакции (107): 100 МПа, 675 °С; 500 МПа, 930 °С; 1000 МПа, 1100–1200 °С. Эти величины использовались для сопоставления расчетного и вычисленного положения магнезитовой кривой [147] при обсуждении экстраполяционных возможностей уравнения состояния CO<sub>2</sub> типа Редлиха–Квонга. Величины, приведенные А.Д. Ирвингом и П.Д. Уайли, основаны на результатах Д.Р. Голдсмита и Х.С. Хеада, забракованных в исходной работе. Д.Р. Голдсмит и Х.С. Хеад вели эксперимент в "бомбе" с внутренним нагревом и предполагали, что в герметичной ампуле диссоциация карбоната вблизи, но выше равновесной температуры либо крайне мала, либо при условии, что объем карбоната меньше внутреннего объема обжатой внешней давлением ампулы, диссоциация начнется при температуре ниже равновесной. Рекомендованные значения Д.Р. Голд-

смита и Х.С. Хеада получены методом открытой ампулы, компримируемой средой в "бомбе" была углекислота (нагреватель – Pt-10% Rh). Следствия такой методики пока неясны. Особые сомнения вызывает эффективность  $\text{CO}_2$  как передающей давление среды в контакте с нагревателем печи.

В табл. 14 коэффициенты уравнения (107) вычислены из хорошо согласующихся между собой данных Р.Д. Харкера, О.Ф. Таттла и В. Джоханнеса, П.Метца. Эти же результаты были использованы Р.А. Роби [255] для вычисления термодинамических свойств магнезита, поэтому табулированные значения  $\Delta G_{\text{Маг}}^T$  не могут помочь в выборе положения кривой диссоциации магнезита. Диаграмма на рис. 37 несколько схематизирована. В пределах погрешности эксперимента в чистой  $\text{CO}_2$  реакции (100) и (69) неразличимы, топология их показана по данным В.К. Булатова [301] в смеси  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Ниже 15 МПа масштаб не позволяет дать полную "паутину" моновариантных кривых. Наиболее низкотемпературной реакцией в рассматриваемой области системы является



детально изученная от 100 до 1000 МПа под давлением смеси 90 мол.%  $\text{CO}_2 + 10$  мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Уравнение константы равновесия [216] имеет вид

$$\ln f_{\text{CO}_2} = \frac{-11635,44}{T} + 21,09 + \frac{1,54(P - 0,1)}{T}, \quad (109)$$

где  $T$  – в К;  $P$  – в МПа. Устойчивость высокотемпературной ассоциации реакции (108) *Фор + Ка* исключает равновесие всех остальных силикатов Са и Mg с другими карбонатами – доломитом и магнезитом, поэтому на диаграмме рис. 37 показаны только равновесия с кальцитом.

### Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$

Первая топологическая схема реакций в системе с глиноземом при 200 МПа ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) дана Т.М. Гордоном и Х. Гринвудом [177] на основе ограниченного числа экспериментов по реакции (72) и данных А.Л. Бетчера [146] по реакциям без летучих компонентов.

Предложенная Т.М. Гордоном и Х. Гринвудом диаграмма минеральных равновесий лишь приблизительно намечала положение остальных моновариантных кривых систем, а их экспериментальные данные практически не поддавались термодинамическому анализу из-за большой неопределенности наклона реакции (72) и сложности состава флюида.

Для характеристики параметров формирования контактовых роговиков в известково-алюмосиликатных породах и обобщения диаграммы минеральных равновесий глиноземистой системы на условия регионального метаморфизма необходимы были дополнительные экспериментальные исследования. Они выполнены независимо и одновременно Г. Хошекком [197] и автором [126, 127], и хотя предмет исследования был одинаковым, исходные посылки и логика исследований различались довольно заметно. Г. Хошек сохранил методику Т.М. Гордона и Х. Гринвуда, работая со сложным по составу флюидом  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , но получил

значительно больше экспериментальных данных, исследовав в двух изобарических сечениях (100 и 400 МПа) семь реакций.

В результате была не только построена довольно полная диаграмма высокотемпературных минеральных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) для интервала  $700-900^\circ\text{C}$  при 100 МПа, но и оценен сдвиг равновесных концентраций  $\text{CO}_2$  при повышении давления от 100 до 200 и 400 МПа. Попытки достроить эту диаграмму в область еще более высоких давлений и низких температур оказались безуспешными из-за невысокой точности термодинамических констант минералов исследуемой системы. Использовать экспериментальные данные Г. Хошека для корректировки термодинамических констант невозможно, поскольку тогда были неизвестны коэффициенты активности летучих, и, следовательно, даже зная  $P$ ,  $T$  и равновесную концентрацию  $\text{CO}_2$ , не удавалось рассчитать значения равновесной летучести  $\text{CO}_2$ .

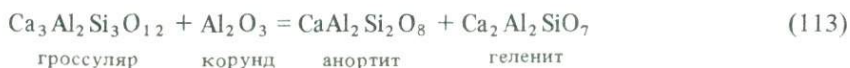
Автором были измерены параметры равновесия двух реакций карбонатизации:



Смена триангуляции, соответствующая реакции (110), является одной из наиболее высокотемпературных реакций карбонатизации, однако скорость ее оказалась слишком мала, чтобы получить достаточно достоверные результаты. Так, не удалось определить положение равновесия реакции (110) при 30,4 МПа из-за образования метастабильной фазы анортитового состава (гексагональный анортит; ASTM, № 9-342).

При 50,7 и 70,9 МПа образуется анортит с нормальной структурой. Степень протекания реакций вблизи положения равновесия недостаточна для определения равновесной температуры с погрешностью, близкой к инструментальной. Так, для реакции (110) при 50,7 МПа в интервале температур  $830-860^\circ\text{C}$  изменение относительной интенсивности  $K_a$ ,  $A_n$  и  $G_e$  не выходит за пределы  $\pm 0,1$  лог. ед., при 70,9 МПа то же самое относится к интервалу  $860-880^\circ\text{C}$ . Для реакции (111) аналогичные интервалы равны  $790-910$  (50,7 МПа) и  $830-850^\circ\text{C}$  (70,9 МПа). Эти пределы являются интервалом неопределенности положений равновесия исследуемых реакций.

Сравнительно невысокая точность определения наклона к оси давлений моновариантных кривых реакций (110) и (111) в интервале 50–70 МПа заставила искать обходной путь построения количественной фазовой диаграммы. Впоследствии наряду с равновесиями (110) и (111) в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  были изучены три твердофазовые реакции – (88), а также



как в интервале действия гидротермальных установок [146, 272], так и при давлениях свыше 1 ГПа [190, 245]. Вместе с экспериментальными данными Р.Д. Харкера и О.Ф. Таттла [187, 188] по реакциям (87) и (99) наши результаты в принципе позволяют построить самосогласованную диаграмму минеральных равновесий в  $T$ - $P_{\text{CO}_2}$  координатах, практически не привлекая calorиметрические данные по энтальпиям образования силикатов. Необходимость согласования данных возникла вследствие несовпадения в неинвариантной точке реакций (72), (112) и (110). Схема согласования была следующая [127]. Сначала практически только из экспериментальных данных вычислялись изменения свободной энергии Гиббса при образовании из окислов кальцита, волластонита, анортита, геленита и гроссуляра. Из calorически определенных величин использовались лишь стандартная (298,15 К) энтальпия растворения кальцита и уравнение теплоемкости волластонита.

Все попытки такого рода оказались безуспешными, не удалось согласовать  $\Delta G_{\text{мин}}^T$  таким образом, чтобы все моновариантные линии мульти-системы находились в пределах неопределенности опытных данных. Детальный анализ показал, что наиболее вероятными "кандидатами на некорректность" являются равновесия (112) и (87). Равновесие (87) обсуждалось выше, а для равновесия (112) необходима корректировка, далеко выходящая за пределы возможной инструментальной погрешности, поэтому была проведена ревизия параметров этой реакции методом моновариантной ассоциации при 50 МПа [126].

Смесь кристаллических фаз, по валовому составу соответствующая гроссуляру, запаивали в золотую ампулу в соотношении 30–35 мг твердой смеси на 16–18 мг 1%-ного раствора  $\text{CaCl}_2$ . Результаты опытов продолжительностью 18 сут приведены в табл. 15. Гроссуляр имел параметр решетки 11,857 Å, гидрогроссуляровая составляющая отсутствует. Температура равновесия при 50 МПа оценивается в  $870 \pm 10$  °С. Результаты опытов меньшей продолжительности, не включенные в табл. 15, дают аналогичные значения.

Часть опытов (около 30) проводили с той же исходной смесью, но под давлением чистой  $\text{H}_2\text{O}$ . Оказалось, что в интервале температур 780–840 °С при 50 МПа их результаты не поддаются однозначной интерпретации. Так, в параллельно проводимой серии опытов (в одном реакторе) наблюдалась следующая закономерность. В опытах с 1%-ным раствором  $\text{CaCl}_2$  исчезают фазы высокотемпературной ассоциации  $An + \text{Vol} + \text{Гел}$  и в продуктах остается только чистый гроссуляр, тогда как в опытах с тридистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  почти полностью исчезает геленит при слабом изменении относительных интенсивностей других фаз (некоторое статистически значимое возрастание количества гроссуляра). Это может быть интерпретировано как следствие относительно большой равновесной растворимости ионов Са и Al при данных параметрах, т.е. эффект инконгруэнтной растворимости гроссулярового состава в чистой  $\text{H}_2\text{O}$ . Небольшое повышение  $a_{\text{Са}}$  в растворе 1%-ного  $\text{CaCl}_2$  подавляет инконгруэнтную растворимость в степени, достаточной для интерпретации результатов методом моновариантной ассоциации. Однако такое объяснение в отсутствие количественных оценок растворимости компонентов системы является лишь гипотетическим.

Таблица 15  
 Результаты опытов с гроссуляровым составом  
 в бескарбонатной системе при 50 МПа

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Соотношение интенсивностей на рентгенограммах		Стабильная ассоциация
		<i>Грос</i> : <i>Гел</i>	<i>Ан</i> : <i>Грос</i>	
242	840	Чистый <i>Грос</i>		<i>Грос</i>
255	860	3,70	0,09	<i>Грос</i>
253	880	1,53	0,49	<i>Гел</i> + <i>Ан</i> + <i>Вол</i>
254	900	0,56	1,22	<i>Гел</i> + <i>Ан</i> + <i>Вол</i>
Исходная смесь		2,48	0,27	—

Примечание. Продолжительность всех опытов 18 сут; флюид — 1%-ный раствор  $\text{CaCl}_2$ .

Если пересчитать полученную температуру равновесия с 50 на 100 МПа, получим  $890^\circ\text{C}$ , что на  $50^\circ\text{C}$  выше, чем было при этом давлении у А.Л. Бетчера [146] ( $840 \pm 20^\circ\text{C}$ ). Вообще согласованность полученной температуры верхнего предела устойчивости гроссуляра с существовавшими в литературе оценками этой величины довольно плохая: Х.С. Йодер [294] оценивал  $T^{\text{равн}}$  при 10 МПа в  $750^\circ\text{C}$ , Р.Рой и Д.М. Рой [259] при 100 МПа — в  $850^\circ\text{C}$ , расчетная температура равновесия Р.С. Ньютона [245] при 100 МПа —  $798^\circ\text{C}$ , а экстраполяции Д.Ф. Хейза [190] к низким давлениям дает  $780^\circ\text{C}$ .

Впоследствии при систематическом исследовании гроссуляровых равновесий Х.Г. Хукенхольц и др. [202], работая с синтетическими фазами, определили температуру верхнего предела устойчивости гроссуляра при 50 МПа в  $873 \pm 5^\circ\text{C}$  и при 100 МПа — в  $892 \pm 10^\circ\text{C}$ . Совпадение результатов следует считать очень хорошим. Наши опыты и эксперименты Х.Г. Хукенхольца проведены с чистыми синтетическими фазами (А.Л. Бетчер работал с природным материалом  $\text{Грос}_{9,4}\text{Анд}_2\text{Пир}_2\text{Альм}_2$ ) и имеют продолжительность много большую, чем у Х.С. Йодера и Р. Роя.

С учетом температуры равновесия реакции (112) в  $870^\circ\text{C}$  при 50 МПа и сдвига вниз на  $20^\circ$  температур волластонитового равновесия удалось получить систему самосогласованных термодинамических констант кальцита, волластонита, гроссуляра, геленита и анортита. Все вычисленные кривые равновесий проходили в пределах погрешности измерений.

Расчет положения волластонитового равновесия (87) с  $\Delta G_{\text{Вол}}^T$  по [185] и  $\Delta G_{\text{Ка}}^T$  и  $\Delta G_{\text{СО}_2}^T$  по [255] дал очень точное совпадение с экспериментальными данными Д. Цигенбайна и В. Джоханнеса [299] при 200 и 400 МПа и достаточно хорошее — с данными Д.К. Якобса и Д.М. Керрика [206] при 600 МПа. Однако расчет реакции карбонатизации гроссуляра (72) дает равновесные давления  $\text{СО}_2$ , плохо согласующиеся с экспериментальными Г. Хошека [197] при 100 МПа и  $X_{\text{СО}_2} > 0,5$ . Расчетная кривая реакции карбонатизации геленита дает точки  $790^\circ\text{C}$  при 50 МПа и  $820^\circ\text{C}$  при 70 МПа. Была предпринята новая попытка провести простейшее согласование термодинамических констант минералов в интервале 700–1200 К,

используя новые данные по реакциям карбонатизации волластонита и корректировку твердофазовых равновесий (88), (112), (113) [200]. Новые уравнения  $P$ - $T$  зависимости для реакций (112), (113) и (88) имеют вид ( $P$  – в сотнях МПа):

$$(112) \quad t, \text{ } ^\circ\text{C} = 855 + 38,5P \quad (\text{по [127] } T = 847 \pm 38 P); \quad (114)$$

$$(113) \quad t, \text{ } ^\circ\text{C} = 720 + 44P \quad (\text{по [127] } T = 737 + 37,5 P); \quad (115)$$

$$(88) \quad t, \text{ } ^\circ\text{C} = 483 + 48P \quad (\text{по [127] } T = 553 + 39 P). \quad (116)$$

Мольные объемы минералов заимствованы из справочника Р.А. Роби [255].

Из уравнений (114)–(116), полагая, что  $\int_0^P \Delta V_{\text{тв.ф}} dP \approx \Delta V_{\text{тв.ф}} P$ , находим (все  $\Delta G^T$  – из окислов)

$$\Delta G_{\text{Грос}}^T = 3\Delta G_{\text{Вол}}^T + 65,155 T - 85823; \quad (117)$$

$$\Delta G_{\text{Гел}}^T = 2\Delta G_{\text{Вол}}^T + 23,2145 T + 39179; \quad (118)$$

$$\Delta G_{\text{Ан}}^T = \Delta G_{\text{Вол}}^T - 2,8905 T - 34380. \quad (119)$$

Температурная функция  $\Delta G_{\text{Вол}}^T$  взята из таблиц [185], кальцит – по Р.А. Роби и др. [255]. Разность ( $\Delta G_{\text{Вол}}^T - \Delta G_{\text{Ка}}^T$ ) соответствует реакции образования волластонита из кальцита и кварца и дает следующие величины равновесного давления  $\text{CO}_2$ :

$T, \text{ K}$	$\Delta G_{\text{Вол}}^T - \Delta G_{\text{Ка}}^T, \text{ Дж/моль}$	$P_{\text{CO}_2}, \text{ МПа}$
700	-217114	4,3
800	-36873	24
900	-51738	105
1000	-66401	250
1100	-80904	450
1200	-95279	690

Эти величины, уравнения (117)–(119), таблицы термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  и мольных объемов минералов исчерпывают необходимую для расчетов фазовой диаграммы информацию. Например, расчет равновесия  $\text{Ка} + \text{Ан} + \text{Вол} = \text{Грос} + \text{CO}_2$  сводится к итерационному подбору  $P_{\text{CO}_2}$ , при котором выполняется равенство:

$$(\Delta G_{\text{Вол}}^T - \Delta G_{\text{Ка}}^T) + 68,0455 T - 51443 + RT \ln f_{\text{CO}_2} - 52,354 P = 0, \quad (120)$$

где  $P$  – в МПа;  $\Delta G_{\text{Ка}}^T$  – в Дж/моль. Диаграмма минеральных равновесий, полученная таким образом, представлена на рис. 36, а в табл. 16 даны значения использованных для расчетов коэффициентов уравнений типа (120) после преобразования к виду

$$RT \ln P_{\text{CO}_2} \psi_{\text{CO}_2}^{P,T} = (\Delta G_{\text{Вол}}^T - \Delta G_{\text{Ка}}^T) + AT + B + CP. \quad (121)$$

Величины в скобках приведены выше, и, как уже отмечалось, они точно воспроизводят экспериментальные данные при 700–900  $^\circ\text{C}$  (см. врезку на рис. 36).

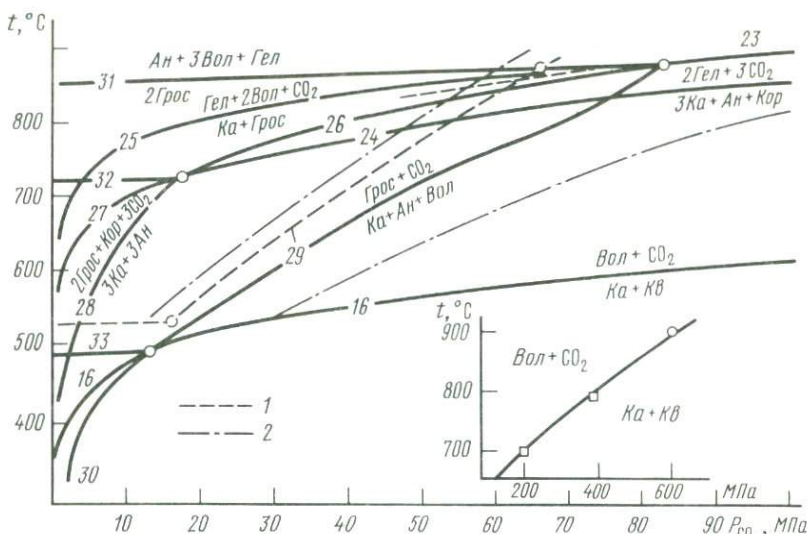


Рис. 36. Диаграмма минеральных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ . Номера реакций соответствуют табл. 16; 1 – положение кривой 29 по [31]; 2 – неопределенность положения этого равновесия; на врезке – экспериментальные данные по реакции 16 и расчетная кривая с  $(\Delta G_{\text{Вол}}^T - \Delta G_{\text{Ка}}^T)$ , приведенными в тексте

Для твердофазовых реакций (88), (112) и (113) даны коэффициенты уравнения вида

$$P = AT + B, \quad (122)$$

На рис. 36 показаны также ранее вычисленное положение гроссулярового равновесия [127] и интервал неопределенности расчета по таблицам. Полученная диаграмма согласуется с экспериментальными данными по реакциям 24 и 25 (см. рис. 36) и с экстраполяцией к  $X_{\text{CO}_2} = 1$  этих равновесий по данным Г. Хашека [197]. Очень велика разница между вычисленным положением волластонитового равновесия при 30 и 100 МПа (545 и 625 °С) и экспериментальным интервалом неопределенности Р.Д. Харкера и О.Ф. Таттла [188] (600–610 и 670–690 °С соответственно). Согласованность с другими экспериментами в сложном по составу флюиде требует анализа свойств летучих и будет обсуждаться в следующем разделе.

Весьма возможно, что результаты согласования содержат некоторую систематическую погрешность, приводящую к завышению равновесных давлений для реакции (88), а на других сказывающуюся незначительно. В числе возможных источников этой погрешности следует, во-первых, отметить не до конца понятную причину столь большого расхождения расчетной кривой волластонитового равновесия и экспериментальных данных Р.Д. Харкера и О.Ф. Таттла. Во-вторых, Х.Г. Хукенхольц и др. [202] отмечали, что параметр решетки гроссуляра уменьшается вдоль линии твердофазового равновесия (88) от 11,855 Å при 100 МПа до 11,847 Å при 400 МПа, что интерпретировано как повышение содержания гидрограната с понижением температуры. В интервале  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  от 300

Таблица 16

Высокотемпературные равновесия в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ 

№ реакции на рис. 36	№ уравнения в тексте	Уравнение реакции	Коэффициенты уравнения (121)		
			A	B	C
23	110	$2Ka + An = Вол + Гел + 2CO_2$	-10,162	36780	-22,244
24	111	$3Ka + An + Кор = 2Гел + 3CO_2$	-14,513	37580	-18,895
25		$Ka + Грос = Гел + 2Вол + CO_2$	-88,3695	125002	+7,866
26		$3Ka + 2An = Грос + Гел + 2CO_3$	15,9072	7372	-32,28
27		$3Ka + Грос + 2Кор = 3Гел + 3CO_2$	-44,933	67786	-5,51
28		$3Ka + 3An = 2Грос + Кор + 3CO_2$	46,327	-22835	-45,665
29	72	$Ka + An + Вол = Грос + CO_2$	68,0455	-51443	-52,354
30	84	$2Ka + An + Kв = Грос + 2CO_2$	34,0228	-25721	-36,023
			Коэффициенты уравнения (122)		
31	112	$2Грос = An + 2Вол + Гел$	25,974	-29300	
32	113	$Грос + Кор = An + Гел$	22,727	-22568	
33	88	$Грос + Kв = An + 2Вол$	20,833	-15750	

до 700 МПа среднее содержание гидрограната в гроссуляре меняется от 15 мол.% при 400 °С до 1 мол.% при 600 °С [201]. Некоторая примесь гидросоставляющей, возможно, присутствовала и в гранате из опытов, на основании которых оценен наклон и положение равновесия (88) ( $a = 11,855 \text{ \AA}$  [202]). Равновесия с карбонат-скаполитом (мейонитом) в диаграмму не включены, поскольку положение опорной твердофазовой реакции



кальцит                      анортит                      мейонит

определено в 875 °С [171] с большой погрешностью ( $\pm 25$  °С). Температура равновесия, по данным [176], почти не зависит от давления в интервале 100–500 МПа. Во время исследования гроссулярового равновесия – реакции (72) – под давлением сложного флюида неоднократно в продуктах наших опытов фиксировался мейонит или мейонитсодержащая ассоциация, но только при температуре выше 900 °С. В частности, при 926 °С, 500 МПа, флюиде  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , исходном материале  $\text{Грос} + \text{Ka} + \text{Вол} + \text{An}$  в продуктах опытов с  $X_{\text{CO}_2} \geq 0,282$  получается ассоциация  $\text{Мей} + \text{Грос}$ .

Для включения мейонита в расчеты имеющихся данных недостаточно, кроме того, нет необходимости в получении "стандартного" положения мейонитовых равновесий под давлением чистой  $\text{CO}_2$ , поскольку основное петрологическое значение имеет интенсивно разрабатываемое фазовое соответствие плагиоклаз–скаполит [176, 246].

Поскольку на рис. 36 и 38 соответствующие оси имеют одинаковую размерность, диаграмма состояния магнезиально-глиноземистой системы строится прямым совмещением координат. Такая упрощенная диаграмма, где особо выделены фашиально-определяющие кривые, показана на рис. 37. Она позволяет оценить общую температурную последовательность фаций метаморфизма карбонатных пород. Основная схема последовательности фаций глубинности Д.С. Коржинского выдерживается при летучестях  $\text{CO}_2$ , не превышающих равновесную летучесть в нонвариантной точке (*Ка, Грос, Вол, Кв, Ан*). При больших  $f_{\text{CO}_2}$  волластонитовая и грессулярные фации меняются местами, волластонитовая реакция становится относительно высокотемпературной. Такие соотношения пока в природных ассоциациях не отмечены. Необходимо подчеркнуть, что диаграмма на рис. 37 характеризует именно температурную последовательность смены фашиально-определяющих минеральных ассоциаций, поля устойчивости которых перекрываются. При незначительных исходных содержаниях Mg и Al при прогрессивном изохимическом метаморфизме непосредственно за волластонитовым равновесием 16 следует тиллеитовая реакция 7. Периклазовая фация реализуется только при метаморфизме доломитов или магнезитов, в известняках она выпадает из последовательности.

Из фаз промежуточного, магнезиально-глиноземистого, состава в системе возможны твердые растворы мелилитов, пироксенов, шпинель и гранаты. Растворимость MgO в гранатах грандитового состава незначительна, и, учитывая близость твердых растворов этой фазы к идеальному смешению, при оценке влияния изменения состава граната на положение моновариантных кривых достаточно в константу равновесия ввести  $X_{\text{Грос}}$  вместо  $a_{\text{Грос}}$ . Пироксены ряда диопсид-фассаит изучены лишь при давлениях свыше 1 ГПа и температурах выше 1000 °С. Эти данные уже рассмотрены Н.Н. Перцевым [77]. Отметим, что для пироксенов контактово-метаморфических и метасоматических пород характерно содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  около 2–3 вес.%, возрастающее в бескварцевых парагенезисах до 7–10 вес.%. Рассматривая фассаит как твердый раствор ряда диопсид ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )–Са-чермакит ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ ), получаем  $X_{\text{Ди}} \geq 0,80$ . Для таких растворов  $a_i \approx X_i$ , и, следовательно, как и в случае граната, смещение моновариантных равновесий вполне строго может быть рассчитано в рамках модели идеального смешения. Равновесия со шпинелью на основе термодинамических расчетов подробно обсуждались Н.Н. Перцевым [77], появившиеся с тех пор экспериментальные данные очень ограничены по параметрам и достаточно противоречивы [208, 290]. Важным для петрологического анализа оказались равновесия с мелилитами промежуточного состава. Мелилиты ряда геленит ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ )–акерманит ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) образуют непрерывную серию твердых растворов с диаграммой плавкости с нижней точкой типа азеотропа. Термодинамические свойства мелилитов исследовались экспериментально К.Д. Нейвоненом [244], их конфигурационную энтропию вычислил Д.Р. Вальдбаум [283, 284]. Последние данные [156] показывают, что, несмотря на диаграмму плавкости с минимумом, экспериментальные измерения

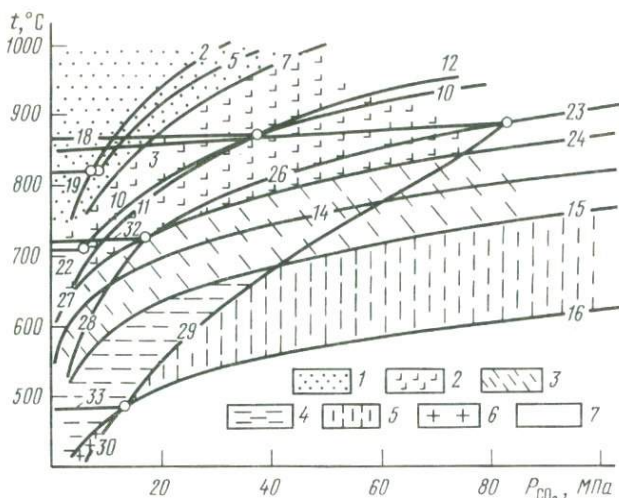


Рис. 37. Области  $P_{CO_2}-T$ , соответствующие фациям глубинности Д.С. Коржинского  
 1 – ларнит-мервинитовая; 2 – мелилит-монтцеллитовая; 3 – периклазовая;  
 4 – гроссуляровая; 5 – волластонитовая; 6 – поле, где волластонит более высоко-  
 температурный, чем гроссулярь; 7 – безгроссуляровая и безволластонитовая фация  
 (кальцит-форстеритовая); номера реакций соответствуют табл. 14, 16

энтальпии растворения мелилитов при 970 К удовлетворительно согласуются с моделью идеального смешения, не учитывающей возможность распределения атомов Si по тетрадрам  $T_1$ . Идеальное смешение в ряду геленит–акерманит позволяет довольно просто рассчитать смещение параметров равновесия в реакциях карбонатизации с участием мелилитовой фазы. Такие расчеты основаны на решениях уравнений изобары реакций (уравнение Вант-Гоффа)

$$\ln X_i = \int_{T_0}^T (\Delta S_{\text{реак}} / RT) dT. \quad (124)$$

где  $X_i$  – мольная доля акерманитового или геленитового минала;  $\Delta S_{\text{реак}}$  определялись из таблиц термодимических данных [255]. Результаты представлены на рис. 38. Диаграмма аналогична обычной фазовой диаграмме с эвтектикой, где роль жидкой фазы играет твердый раствор мелилита. Разность температуры минимума устойчивости мелилитов и температуры линейной интерполяции между пределами устойчивости конечных членов серии достигает 45–50 °С. Равновесия, показанные на рис. 38, а, имеют ограниченное петрологическое значение, поскольку нижний температурный предел устойчивости мелилитов в реальной природной обстановке фиксируется не карбонатными равновесиями, а реакциями гидратации с образованием чаще всего везувианов, гидрогранатов или бичулита. Они, как и другие водосодержащие фазы (эпидот, амфиболы), не попадают на диаграмму состояния безводной системы.

На рис. 38, б показано смещение кривой равновесия реакции карбонатизации мервинита в случае, когда мелилит представлен не чисто акер-

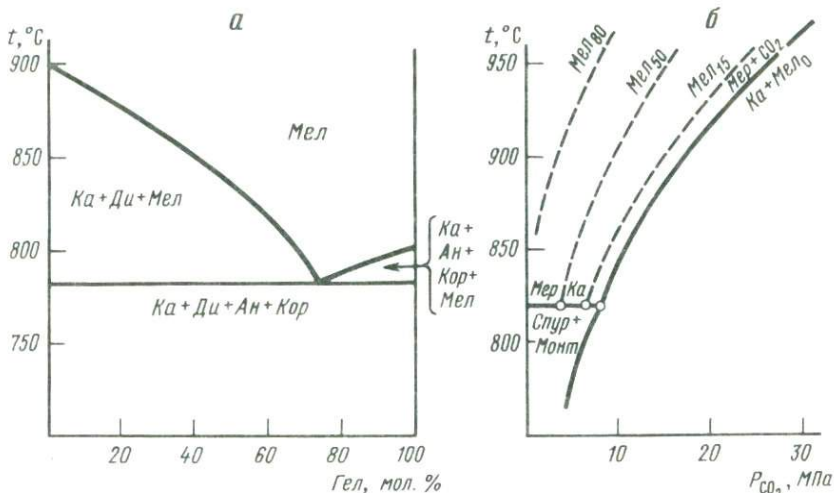


Рис. 38. Карбонатные равновесия с участием мелилитов промежуточного состава  
 а — карбонатизация мелилитов при давлении  $\text{CO}_2$  50 МПа; б — реакция карбонатизации мервинита, зависящая от состава мелилита

манитовым миналом, а промежуточным составом. Парагенезис  $\text{Мер} + \text{Мел} + \text{Ка}$  и диаграмма на рис. 38, б были эффективно использованы для оценки режима  $\text{CO}_2$  в контактовом метаморфизме [75, 76]. Высокотемпературные фазовые равновесия ларнит-мервинитовой и геленит-монтичеллитовой фаций реализуются в природных процессах только при низких давлениях, не превышающих первых десятков мегапаскалей. Как показывают многочисленные измерения давлений, в разведочных скважинах до глубин 2 км пластовое давление обычно меньше литостатического, и чем оно меньше, тем ближе к гидростатическому [289]. Поэтому для близповерхностных контактово-метаморфических процессов в модели однокомпонентного флюида обычно необходимо учитывать возможный сдвиг параметров равновесия, обусловленный соотношением  $P_{\text{общ}} > P_{\text{фл}} = P_{\text{CO}_2}$ . Такая модель экспериментально изучена Г.Т. Остапенко [73]. В породе, находящейся при литостатическом давлении, большем, нежели давление флюида, имеются области межзерновых контактов, где в силу избыточного давления химические потенциалы соответствующих компонентов превышают их значения в областях, находящихся под давлением флюида. Это обусловлено конечными величинами нерелаксирующих напряжений в интервале параметров упругих деформаций. При расчете равновесных условий возникает проблема — какую величину химического потенциала минеральных компонентов выбрать: для  $P_{\text{CO}_2}$  или  $P_{\text{общ}}$ . Экспериментальные данные Г.Т. Остапенко [73] указывают на величины, соответствующие  $P_{\text{CO}_2}$ , хотя следует иметь в виду, что в данном случае "модельность" эксперимента далеко не однозначна: поскольку  $\text{CO}_2$  очень плохой растворитель, крайне существенным становится фактор времени. При продолжительности существования системы с  $P_{\text{общ}} > P_{\text{фл}} = P_{\text{CO}_2}$ , соответствующей геологическим процессам ( $n \cdot 10^6$  лет), возможны про-

межучточные значения. Заметим, что И.П. Иванов [32], исследуя аналогичную модель с водой ( $P_{\text{общ}} > P_{\text{фл}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ ), пришел к выводу об отсутствии заметных различий в температурах равновесия при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $P_{\text{общ}} > P_{\text{фл}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Это указывает на быстрое перераспределение вещества из области избыточных напряжений в области, где напряжение эквивалентно давлению "свободного" водного флюида. Каковы возможная скорость и механизм процесса перераспределения в чистой углекислоте, пока неясно. Предельный случай полного отсутствия перераспределения приводит к смещению температур равновесия ( $T$ ) на

$$\Delta T^* = \Delta V_s (P_{\text{общ}} - P_{\text{CO}_2}) / \Delta S_{\text{реак}}. \quad (125)$$

В реальных случаях  $0 < T < \Delta T^*$ , но это уже необходимо рассматривать в рамках модели сложного флюида, чему и посвящена следующая глава.

## Г Л А В А 3

### МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СЛОЖНОМ ФЛЮИДЕ

Минеральные равновесия с углекислотой под давлением сложного флюида  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  систематически изучаются с начала 60-х годов, и к настоящему времени экспериментально исследовано более 40 реакций карбонатизации. Х. Гринвуд [181–183] на основе экспериментальных исследований реакции карбонатизации волластонита пришел к выводу о возможности применения модели идеального смешения в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  в широком интервале концентраций (10–100 мол.%  $\text{CO}_2$ ), при давлениях до 200 МПа включительно и температурах выше 500 °С. Д.М. Керрик [222] представил обзор всех типов равновесий с углекислотой на базе имевшихся экспериментальных результатов. Важным этапом исследования карбонатных равновесий были работы Д.Б. Скиппена [267], оригинально использовавшего технику кислородных буферов для варьирования химического потенциала  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Д.Б. Скиппен впервые указал на возможность удвоения невариантных точек на  $T-X_{\text{CO}_2}$  диаграммах, вследствие чего некоторые ассоциации могут быть стабильными как при очень низких, так и при очень высоких концентрациях  $\text{CO}_2$ . Система  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , особенно ее высокотемпературная часть, детально обсуждалась в работе Н.Н. Перцева [77]. Им были рассчитаны  $T-X_{\text{CO}_2}$  сечения для 10, 20, 50 и 100 МПа с полной "увязкой" сети невариантных равновесий, характеризующих поля устойчивости природных парагенезисов, и дан анализ условий минералообразования высокотемпературных контактово-метаморфических пород и скарнов. Система  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  также рассматривалась Н.Н. Перцевым, кроме того, расчеты изобарических сечений выполнены в работах Д.М. Керрика [43, 206]. Однако все они основаны главным образом на экстраполяции высокотемпературных данных, вследствие чего равновесные концентрации  $\text{CO}_2$  в невариантной точке  $Ka + \text{Vol} + Kc + \text{Грос} + \text{An}$  завышены почти в 2 раза.

Прежде чем перейти к обсуждению результатов, целесообразно пере-

числить, с какими наиболее вероятными проблемами сталкивается экспериментатор при интерпретации данных опытов, выполненных под давлением сложного флюида. Разбавление  $\text{CO}_2$  любым другим компонентом, очевидно, приведет к понижению химического потенциала углекислоты, но насколько и в какой области, зависит от многих причин, особенно когда вторым компонентом является столь хороший растворитель, как надкритический, достаточно плотный водяной пар. Во-первых, это связано с неидеальностью системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . Во-вторых, растворимые компоненты силикатно-карбонатного материала могут влиять на термодинамические свойства  $\text{CO}_2$  даже в той области, где собственно система  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  близка к идеальному раствору. В-третьих, небинарность системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  может быть обусловлена восстановительными реакциями, т.е. при достаточно низких  $P_{\text{O}_2}$  растворы необходимо рассматривать в рамках тройной системы  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ . В-четвертых, опыты при высоких температурах и давлениях, где плотность флюида приближается к  $1 \text{ г/см}^3$ , очень трудно интерпретировать из-за сравнительно высокой, часто инконгруэнтной растворимости компонентов навески. Этот эффект, с одной стороны, может выводить состав исходного материала из концентрационного поля устойчивости изучаемой реакции, а с другой — приводить к выпадению во время закалки фаз, отсутствовавших при параметрах опыта. Повышение скорости протекания реакций в растворах  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  позволяет изучать те реакции декарбонатизации, кинетика которых в чистой углекислоте делает безнадежными такие попытки. Обратная сторона повышения скорости — интенсивное протекание некоторых реакций во время закалки. Уже обсуждались результаты Д. Цигенбайна [299, 300], показавшего, что волластонит частично карбонатируется во время охлаждения. Заметим, что роль перечисленных факторов должна расти с повышением концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Система $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Диаграммы минеральных равновесий Н.Н. Перцева [77, фиг. 4, 5, 7] построены в модели идеального смешения. Можно предполагать, что при 10 и 20 МПа эта гипотеза справедлива без всяких ограничений — плотность растворов менее  $0,1 \text{ г/см}^3$ . Неясно, выходят ли отклонения рассчитанного положения моновариантных кривых в модели идеального смешения от истинных при 50 МПа из обычных пределов погрешности эксперимента. Судя по графику на рис. 17, 18, и при таком давлении гипотеза идеального смешения не должна приводить к существенной погрешности. Однако уже при 100 МПа суммарный эффект неидеальности флюидной системы дает заметный вклад в параметры равновесия. На рис. 16 показано, каковы величины коэффициентов активности  $\text{CO}_2$  (в логарифмической шкале), рассмотрено, как эта "неидеальность" отражается на положении фазовых границ. Некоторые экспериментально изученные при 100 МПа равновесия в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  приведены на рис. 39. Наиболее высокотемпературная из нанесенных на диаграмму реакций — карбонатизация мервинита (5), изучена автором (см. рис. 34) и В.К. Булатовым [301].

Равновесия в системе  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 50 и 100 МПа исследова-

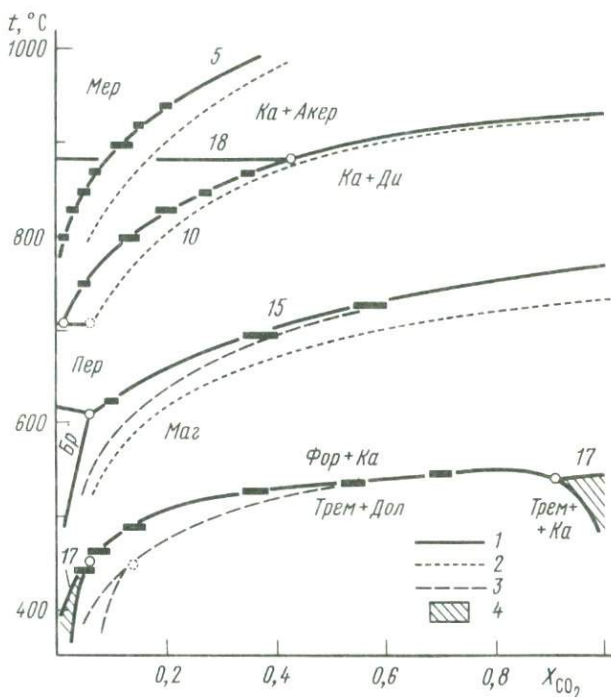
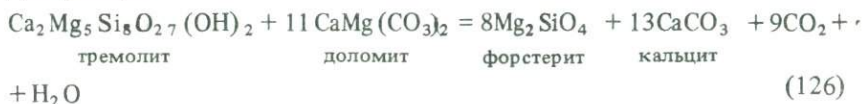


Рис. 39.  $T$ - $X_{\text{CO}_2}$  сечение при 100 МПа некоторых реакций в системе  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

1 — моновариантные равновесия по экспериментальным данным; 2 — расчет по модели идеального смешения; 3 — обратный расчет моновариантной кривой в модели "идеального" смешения из координат экспериментальных кривых и коэффициентов активности  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 11); 4 — устойчивы  $\text{Ди} + \text{Дол}$

ны В. Джоханнесом и П. Метцем [213], модель идеального смешения рассчитана с  $\Delta S^{\text{реак}} = 90,2 + 0,18 T$  (Дж/моль·К), что соответствует температурной зависимости энтропии реакции в интервале 800–1000 К из справочника Р.А. Роби [255];  $\text{CO}_2$  — из [133]. Близкие величины  $\Delta S^{\text{реак}}$  (90–95 Дж/моль·К) получаются из уравнения Клапейрона для реакции (107) под давлением чистой углекислоты.

Для реакции



экспериментальные точки в сложном флюиде были получены П. Метцем [233, 235]. "Идеальное" положение кривой вычислено из равновесной концентрации  $\text{CO}_2$  на экспериментальной кривой и коэффициентов активности  $\text{CO}_2$  из табл. 11, т.е. здесь решалась обратная задача — из кривой в сложном флюиде рассчитать положение кривой для модели "идеального" смешения. Решение не может быть строгим, поскольку экспериментальная кривая отражает интегральную поправку на неидеальность

системы, а не только в чистой бинарной смеси. Реакция (108), также ограничивающая снизу форстерит-кальцитовую ассоциацию, изучена только при  $X_{\text{CO}_2} = 0,9 \pm 0,03$  [216]. При 100 МПа температура равновесия оценивается в  $551 \pm 10^\circ\text{C}$ . Таблицы [255] для минералов и наши для  $S_{\text{CO}_2}$  дают при 100 МПа в интервале 600–800 К  $\Delta S^{\text{реак}} = 121 \pm 1$  Дж/моль·К. Итерационным подбором соответствующих величин  $X_{\text{CO}_2}$  и  $\gamma_{\text{CO}_2}$  из табл. 11 найдено положение кривой, учитывающей неидеальность только растворов  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при этих температурах. Ассоциация доломита с диоксидом является индикатором либо очень высоких, либо очень низких концентраций углекислоты в равновесном флюиде, не позволяя доказательно выбрать ту или другую гипотезу. Разница температур невариантных точек порядка  $100^\circ$ , что в масштабах метаморфических процессов также не дает оснований для отбраковки одной из гипотез по возможному температурному интервалу.

Диаграмма на рис. 39 хорошо иллюстрирует вывод Х. Гринвуда о возможности широкого применения модели "идеального" смешения. Действительно, кривые для "идеальных" флюидных растворов при  $X_{\text{CO}_2} > 0,2$  практически неотличимы от экспериментальных, существенные различия наблюдаются лишь в области  $X_{\text{CO}_2} < 0,1$ . Вывод о наибольшем влиянии неидеальности флюида на параметры равновесия в разбавленных растворах достаточно тривиален, некоторый интерес представляют лишь количественные оценки. При  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$  погрешность в оценках температур равновесия достигает  $50-70^\circ$ , при меньших концентрациях она еще больше.

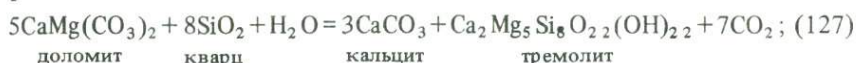
На изобарической диаграмме рис. 39 видно, что вклад неидеальности флюидной системы в положении кривых равновесия практически не зависит от температуры в интервале  $400-900^\circ\text{C}$ , хотя в соответствии с табл. 11 и расчетами Х. Гринвуда [183] можно было бы ожидать быстрого затухания этого эффекта с повышением температуры. Уже при  $600^\circ\text{C}$  для чистой системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  разница не должна выходить за пределы погрешности эксперимента.

Для двух наиболее высокотемпературных реакций кривые "идеального" смешения вычислены из экспериментальных данных в однокомпонентном флюиде, полученных в том же температурном интервале, что и в сложном, а для двух низкотемпературных — рассчитаны из энтропии реакции и "стандартной" точки при  $X_{\text{CO}_2} = 1$ . Погрешность всех этих данных для кривой "идеального" смешения приблизительно одинакова и имеет величину, близкую к погрешности экспериментальных данных в сложном флюиде. Таким образом, различие в положении "идеальных" и реальных кривых равновесия выходит из области неопределенности и требует объяснения. В рамках модельного флюида  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  нельзя объяснить сдвиг параметров мервинитовой и акерманитовой кривой (68) и (69), для равновесия магнезит-периклаз смещение также слишком велико, чтобы оно могло быть следствием только  $\gamma_{\text{CO}_2}$  (см. табл. 11). В главе 3, ч. I высказывалась гипотеза о роли растворенных во флюиде компонентов силикатно-карбонатной ассоциации. Здесь попробуем оценить этот фактор хотя бы полуколичественно. Растворимость минералов при высоких температурах и давлениях пока практически не изучалась,

исключая работы по гидротермальному синтезу, но они обычно выполнялись применительно к растворам специфического состава со сложными анионными комплексами. Р.О. Фурнье и Р.В. Поттер [168] предложили аппроксимационное уравнение растворимости кварца в воде от 25 до 900 °С и 1000 МПа. Расчет по этому уравнению показывает, что при 100 МПа в интервале 400–900 °С растворимость кварца меняется незначительно и не выходит за пределы сантимольальных концентраций. Близкие по порядку величин результаты получены Д.Р. Халлоуэем [195] по растворимости компонентов базальта Килауза в смесях H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> при 800–1100 °С и 200–800 МПа. Общая концентрация главных петрогенных элементов находилась в пределах 0,5–2 вес.%. Трудно ожидать, что сантимольальные концентрации столь существенно скажутся на γCO<sub>2</sub>. Как ни странно, менее исследована растворимость кальцита в надкритических условиях.

Высокотемпературные данные [57, рис. 32] по растворимости CaCO<sub>3</sub> в 1*N* растворах NaCl показывают, что при 60 МПа, X<sub>CO<sub>2</sub></sub> ≈ 0,08 в интервале 400–600 °С растворимость возрастает на порядок на каждые 100°: при 400 °С – ~0,01 г/1000 г; при 500 – 0,1–0,2; при 600 – ~0,5–1 г/1000 г. В бессолевой системе при 200 °С растворимость на 0,5–1 порядок меньше, чем в 1*N* растворе NaCl, но если температурная зависимость сохраняется хотя бы приблизительно до 900 °С, растворимость CaCO<sub>3</sub> может быть порядка 10<sup>2</sup> г/1000 г. Эти грубые оценки относятся к 60 МПа, предсказать барический эффект растворимости очень трудно, можно лишь предполагать увеличение растворимости с давлением.

Зависимость смещения параметров моновариантных равновесий от давления в настоящее время может быть оценена для волластонитовой (87) и более низкотемпературных реакций. В частности, эксперименты и расчеты Р.Д. Эггерта и Д.М. Керрика [160] при 600 МПа и 450–600 °С по реакциям



показали, что расчет равновесных концентраций в модели "идеального" смещения даже из "стандартной" точки с X<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,2 при X<sub>CO<sub>2</sub></sub> < 0,1 приводит к погрешности, аналогичной показанной на рис. 39. Естественно, расчет из "стандартной" точки с более высоких X<sub>CO<sub>2</sub></sub> приведет к еще большей разнице.

В обзоре Д.К. Якобса и Д.М. Керрика [206] приводятся другие многочисленные подтверждения возрастания разницы между "идеальной" и реальной концентрацией углекислоты с повышением давления, тот же результат можно видеть на рис. 18. Волластонитовое равновесие при давлениях выше 100 МПа целесообразно рассматривать вместе с реакцией

карбонатизации гроссуляра, поскольку они имеют невариантную точку, где сходятся четыре экспериментально изученные моновариантные кривые.

Система  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  оказалась не очень удачным объектом для анализа флюидного режима метаморфических процессов, в частности режима  $\text{CO}_2$ . Пересечения моновариантных кривых в этой системе происходят под очень небольшими углами, поэтому температурная неопределенность приводит к погрешности в оценке положения невариантных точек до 0,5 по  $X_{\text{CO}_2}$  [160].

### Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Обобщенная диаграмма фазовых равновесий представлена Д.М. Керриком и Е.Д. Гентом [43], но в этой работе концентрации  $\text{CO}_2$ , равновесные с гроссуляром, существенно завышены относительно наших данных. В основном это было сделано для согласования гроссуляровых и цоизитовых равновесий, однако недавно [141] показано, что и для цоизитовых равновесий диаграммы Д.М. Керрика и Е.Д. Гента завышают равновесные концентрации  $\text{CO}_2$ .

Результаты Т.М. Гордона, Х. Гринвуда и Г. Хашека при 100 и 200 МПа не давали возможности уверенно экстраполировать моновариантную кривую до пересечения с воластонитовым равновесием и твердофазовой реакцией  $\text{Грос} + \text{Кв} = \text{Ан} + 2\text{Вол}$ . Исследованы две изотермы: 627 °С (900 К) и 727 °С (1000 К), последняя совпадает с минимальными температурами в работе Г. Хашека, что позволяет провести сопоставление.

Исходным материалом опытов была смесь 35 вес.% гроссуляра ( $a = 11,865 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ) и 65 вес.% ассоциации  $\text{Ка} + \text{Ан} + \text{Вол}$ . Гроссуляр синтезирован [134] из смеси окислов при 200 МПа, 650 и 750 °С, в раствор добавлялась соль – около 1 вес.%  $\text{CaCl}_2$  для подавления инконгруэнтной растворимости. После закалки отжиг не проводили, хотя, как видно из параметров решетки, гроссуляр содержит гидрогранатовую составляющую.

Целесообразно было сохранить равновесную концентрацию гидрограната для опытов при аналогичных температурах. Ассоциация  $\text{Ка} + \text{Ан} + \text{Вол}$  синтезирована из того же исходного материала при 200 МПа, 600 °С и  $X_{\text{CO}_2} = 0,5$ . В смеси 35 вес.% гроссуляра и 65% трехминеральной ассоциации интенсивности главных рефлексов гроссуляра и кальцита приблизительно равны.

Величина навески 20–25 мг, в соответствии с относительным количеством продуктов синтеза количество  $\text{CaCO}_3$  в исходной навеске оценивается в 4 мг. Следовательно, при полной растворимости кальцита около 2 мг  $\text{CO}_2$  может дополнительно поступить во флюид. Согласно приведенной выше оценке растворимости кальцита (возможно, завышенной) весь присутствующий в исходной смеси кальцит может полностью раствориться и выпасть во время закалки. Растворимость кальцита может повысить истинную мольную долю, величина поправки может быть оценена из количества раствора и  $\text{CO}_2$  в ампуле и общего количества кальцита в исходной навеске. При 700 °С и 100 МПа поправка не превышает 2 мол.% в интервале  $0,01 < X_{\text{CO}_2} < 0,3$ , при 700 °С и 400 МПа – около 1 мол.%

Поскольку расчет основан на гипотетической растворимости кальцита, поправка в данные опытов не вводилась; она представляет собой максимальную оценку возможной систематической погрешности.

При исследовании получены следующие значения равновесных концентраций  $\text{CO}_2$  для реакций карбонатизации гроссуляра при  $627^\circ\text{C}$ : при 100 МПа  $X_{\text{CO}_2} = 0,225 \pm 0,025$ , при 200 МПа  $X_{\text{CO}_2} = 0,09 \pm 0,02$ , при 392 МПа  $X_{\text{CO}_2} = 0,02 \pm 0,02$ . Последняя оценка уже находится в той области, где относительная погрешность близка к 100%. При 392 МПа карбонатизация гроссуляра идет с образованием кальцита, анортита и кварца. Столь низкие равновесные концентрации при 392 МПа практически исключают возможность определения параметров равновесия при 500 и 600 МПа. Действительно, заметное смещение равновесия в сторону образования карбонатной ассоциации наблюдается при  $X_{\text{CO}_2} \geq 0,01$ .

При  $727^\circ\text{C}$  и 100 МПа равновесие определяется не очень надежно,  $X_{\text{CO}_2}^{\text{равн}} < 0,33$ . При 200 МПа  $X_{\text{CO}_2} = 0,21 \pm 0,02$ , при 392 МПа  $X_{\text{CO}_2} = 0,09 \pm 0,01$ . Результаты опытов при 588 МПа трудно интерпретируемы, вероятно, сказывается значительная инконгруэнтность растворимости гроссулярового состава. Равновесная концентрация  $\text{CO}_2$  при 588 МПа оценивается в  $0,05 \pm 0,02$ , хотя здесь эффект от  $\Delta X_{\text{CO}_2}$  за счет растворимости кальцита может на  $\sim 0,02$  повысить эту величину. Согласованность этих данных с результатами предыдущих исследователей и обоснованность экстраполяции к более низким температурам отражена на рис. 40. На всех трех изобарических сечениях сходимость результатов хорошая, хотя методика и аппаратура значительно различались. Тем не менее можно получить плавные равновесные кривые, согласующиеся со всеми имеющимися экспериментальными точками. Расчетные кривые Д.М. Керрика и Е.Д. Гента [43] для 200 и 400 МПа явно завышают равновесные значения  $X_{\text{CO}_2}$ .

Дополнительным и независимым способом контроля точности полученных  $P$ - $T$ - $X_{\text{CO}_2}$  соотношений для реакций карбонатизации гроссуляра и экстраполяции к низким температурам может служить положение плагминеральной невариантной точки  $Ka + \text{Грос} + \text{Вол} + \text{Ан} + \text{Кв}$ . Координаты ее определяются пересечением экстра- или интерполяционных кривых реакций карбонатизации гроссулярового состава, твердофазового равновесия  $\text{Грос} + \text{Кв} = \text{Ан} + 2\text{Вол}$  (88) и волластонитового равновесия (87). Изобарическая температура твердофазового равновесия определяется уравнением  $t, ^\circ\text{C} (\pm 15^\circ) = 483 \pm 0,48P$  (МПа) [202]. Координаты невариантных точек с интервалом неопределенности также показаны на рис. 40.

Как уже отмечалось, ситуация с реакцией карбонатизации волластонита не очень ясна. На рис. 40 показаны две серии экспериментальных кривых – при 100, 200 МПа [181] и при 200, 400 МПа [299] и одна расчетная кривая для 100 МПа, выходящая из точки с  $X_{\text{CO}_2} = 1$  и  $622^\circ\text{C}$ . Последняя кривая рассчитана с  $\Delta S^{\text{реак}} = 89$  Дж/моль·К [133, 255] и коэффициентами активности  $\text{CO}_2$  из табл. 11. При 100 МПа для расчетной кривой интервалы неопределенности значительно перекрываются с областью неопределенности для твердофазовой и гроссуляровой реакций. При 200 МПа кривая Д. Цигенбайна и В. Джоханнеса проходит несколько

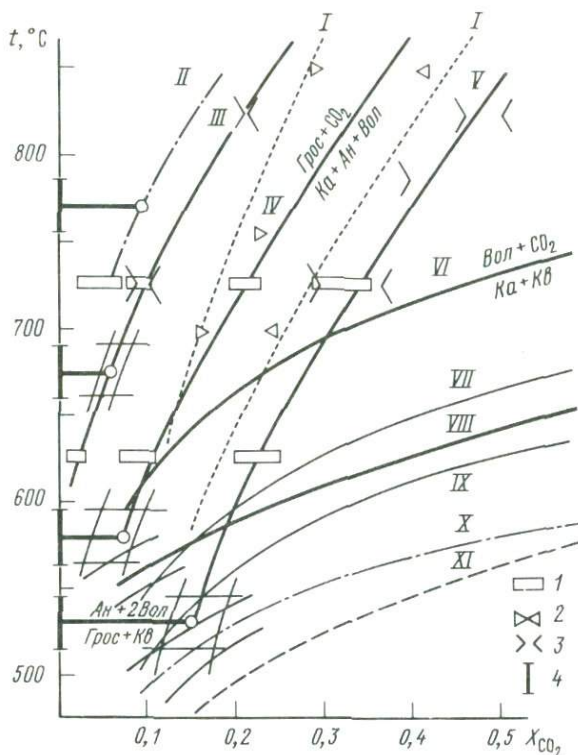


Рис. 40. Согласуемость экспериментальных данных по реакциям карбонатизации гроссуляра и волластонита

I — [128]; 2 — [177]; 3 — [197]; 4 — [202]; I — кривые гроссулярового равновесия при 400 и 200 МПа [43]; II — 600 МПа; III, VI — 400 МПа; IV, VII, VIII — 200 МПа; V, IX — XI — 100 МПа; VII, IX — по [181]; XI — "идеальное" смешение

ниже неинвариантной точки, но и здесь есть область перекрытия интервала неопределенности. Однако карбонатизация волластонита при закалке никак не объясняет очень большого расхождения трех экспериментально изученных кривых при 400 МПа. Если положение неинвариантной точки показано на рис. 40 правильно, то кривая Д.М. Керрика и Е.Д. Гента при соответствующей температуре имеет  $X_{CO_2}$  в 4 раза больше или при соответствующих  $X_{CO_2}$  температуру на  $100^\circ$  меньше. Термодинамический анализ здесь малообоснован, поскольку, хотя расчетная кривая из точки  $X_{CO_2} = 1$ ,  $T = 804^\circ C$  с  $\min \mu$  из графика на рис. 18 точно приходит в неинвариантную точку, во-первых, график на рис. 18 основан на расчетном "стандарте", во-вторых, необходимо выявить источник столь большой невязки, в-третьих, приоритет имеют все-таки экспериментальные данные.

Были предприняты специальные исследования волластонитового равновесия при 392 МПа (градуировка манометров — в  $kg/cm^2$ ) и  $650-730^\circ C$ . Опыты по обычной методике с изобарической закалкой реакторов смесью воды со сжатым воздухом дали трудно интерпретируемые результаты. В серии опытов при  $650^\circ C$  с исходной смесью  $Ka + Kв$  и внешним

буфером  $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$  (для предотвращения восстановления флюида) волластонит в заметных количествах диагностирован во всех продуктах при  $X_{\text{CO}_2} < 0,15$ , кроме опыта с  $X_{\text{CO}_2} = 0,098$ . То же самое наблюдалось и при  $710^\circ\text{C}$  в интервале  $X_{\text{CO}_2}$  от 0,25 до 0,31. В серии опытов при  $730^\circ\text{C}$  со смесью  $Ka + Kв + Вол$  возрастает количество волластонита, при тех же параметрах и исходном чистом волластоните в продуктах опытов наряду с нормальным волластонитом наблюдается значительное количество кальцита, но кварц отсутствует. Детальные оптические исследования не обнаружили особенностей в морфологии фаз – шестоватые кристаллы волластонита, достаточно изометричные зерна кальцита и кварца. Однако когда одна из ампул после опыта была аккуратно разрезана вдоль длинной оси, оказалось, что над исходной навеской образовалась войлокообразная масса очень тонких игольчатых кристаллов белого цвета длиной 1–1,5 мм. Под микроскопом это нормальный волластонит, но рентгенография дает спектр с аномальным соотношением интенсивностей: максимальная соответствует индексу  $hkl \{202\}$ , а главный рефлекс “нормального” волластонита  $\{310\}$  имеет интенсивность около 40%. По-видимому, не только кальцит может быть закалочной фазой, могут образовываться также игольчатые кристаллы волластонита. В таком случае ни оценка направления реакции по изменению  $X_{\text{CO}_2}$ , ни обычный метод “моновариантной ассоциации” в обычных вариантах для данного равновесия в присутствии флюида с высоким содержанием воды не пригодны. Для проверки принятой гипотезы относительно роли закалочных фаз в смешении равновесной кривой проведена серия опытов. В этих опытах в золотую ампулу диаметром 5 мм закладывали кварцевый буфер (50 мг) и расчетное количество оксалата серебра, затем две открытые перфорированные золотые ампулки диаметром 2,5 мм и длиной 8–10 мм с навесками *Вол* в одной и *Кв + Ка* в другой. После введения воды большую ампулу заваривали. Окончание опытов отличалось от остальных: одновременно с началом закалки (сжатый воздух + вода) открывали запорный вентиль и передающую давление среду (воду) сбрасывали в атмосферу. При этом внешние ампулы, естественно, лопались, но во внутренних навеска сохранялась. Разница во времени между началом закалки и разрывом ампулы не превышала 1 мин. Опыты с совершенно аналогичной загрузкой были закалены изобарически. Результаты этих опытов показывают, что при разрыве ампул во время закалки декарбонатизация кальцита не происходит; более того, в том составе флюида, где при изобарической закалке присутствовал волластонит, последнего нет. На рис. 41 показаны результаты опытов с волластонитовым составом. Результаты опытов позволяют провести моновариантную кривую, очень хорошо согласующуюся с результатами, полученными для гроссулярового состава и твердофазовой реакции. Интервалы неопределенности положения кривых значительно перекрываются, показывая что инвариантная точка  $Ka + Kв + Вол + Грос + Ан$  при  $\sim 400$  МПа не выходит за пределы составов с  $X_{\text{CO}_2} \leq 0,087$ . Заметим, что кривая, проведенная по результатам опытов, в которых из кальцита и кварца образуется волластонит или волластонит полностью отсутствует независимо от исходного материала, будет точно совпадать с кривой Д. Цигенбайна и В. Джоханнеса. Этого критерия не-

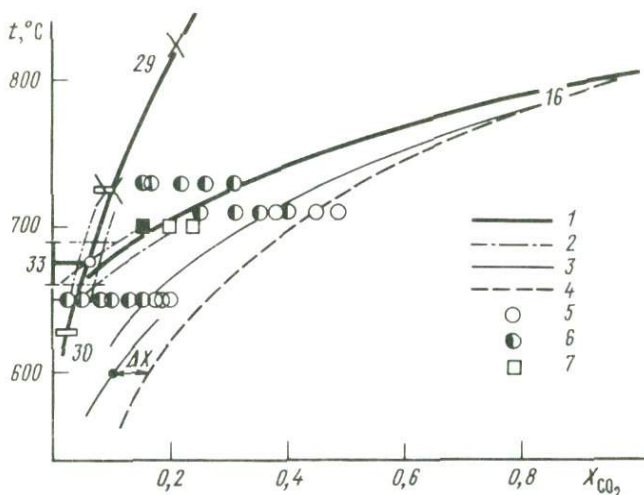


Рис. 41. Результаты изучения волластонитового равновесия (16) при 400 МПа

1 – согласуемость в инвариантной точке результатов по четырем реакциям; 2 – неопределенность положения моновариантных кривых; 3 – моновариантная кривая, по [299]; 4 – расчет в модели "идеального" смешения; 5 – нет Вол; 6 – Вол + Ка ± Кв; 7 – с разрывом ампулы; при 600°C рассчитано положение кривой с учетом только неидеальности флюидной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  из табл. 14, 16

достаточно для локализации моновариантной кривой в сложном флюиде (см. рис. 41). В работе Д. Цигенбайна [298] анализ неидеальности надкритических флюидных систем выполнен на примере нашей волластонитовой кривой (см. рис. 41), и, естественно, результаты оказались аналогичными представленным на рис. 19.

Разница между кривой для "идеального" смешения, вычисленной для  $\Delta S^{\text{реак}} = 73 \pm 1$  Дж/моль·К, и экспериментальной показывает, что возможности модели "идеального" смешения для расчета минеральных равновесий с повышением давления существенно сужаются. Погрешность оценки равновесных концентраций при 700°C и 400 МПа даже в области средних составов достигает 100%. Важным следствием, вытекающим из диаграммы на рис. 41, является относительно слабая зависимость температуры равновесия реакции от состава. При уменьшении концентрации  $\text{CO}_2$  от 100 до 10 мол.% температура падает на 120°, в модели "идеального" смешения – почти на 250°C. Мало помогают в высокотемпературной области и известные термодинамические свойства чистой бинарной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , корректировка кривой "идеального" смешения для 600°C по табл. 11 не меняет результата. Успешное согласование экспериментальных результатов по четырем моновариантным реакциям, сходящимся в инвариантной точке, позволяет расширить круг входящих в мультисистему фаз и провести экстраполяцию фазовой диаграммы по давлению.

На рис. 42, 43 приведены два изобарических  $T-X_{\text{CO}_2}$  сечения диаграммы системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 100 и 500 МПа. В основу построения этих диаграмм положены обсуждавшиеся выше результаты, а также данные по равновесиям с коизитом [141, 245, 273], с маркази-

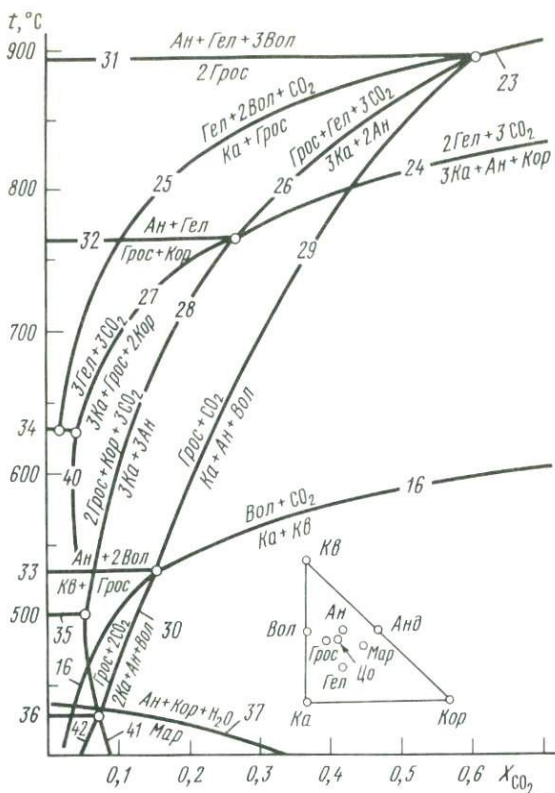


Рис. 42. Часть упрощенной диаграммы минеральных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 100 МПа

Номера реакций соответствуют табл. 16 и 17

том [274], по гидратации геленита [200] и некоторые оценки из работы Д.М. Керрика и Е.Д. Гента [43]. В табл. 17 приведены реакции в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , продолжающие табл. 16.

Изобарическое сечение при 500 МПа и температурах ниже  $700^\circ\text{C}$  целиком основано на оригинальных экспериментальных исследованиях Д.М. Аллена и Д.Д. Фаусетта [141], применивших электронный микроскоп для наблюдения структур растворения или кристаллизации за время опыта и для идентификации широко распространенных при таких параметрах закалочных фаз. Предельные концентрации  $\text{CO}_2$ , при которых устойчив цоизит, в этой работе оказались несколько ниже, чем предполагавшиеся Г. Хошеком [197], разница составляет около 10 мол.%  $\text{CO}_2$ . Однако и экспериментальная кривая реакции 41 Д.М. Аллена и Д.Д. Фаусетта, возможно, дает несколько завышенные величины  $X_{\text{CO}_2}$  (см. рис. 43). Критические опыты В. Джоханнеса и Д. Цигенбайна ограничивают максимальные величины  $X_{\text{CO}_2}$ , реакция 41 имеет при  $600^\circ\text{C}$  и 500 МПа  $X_{\text{CO}_2}^{\text{равн}} = 0,05$  [по 198].

Погрешность положения кривых на изобарических сечениях различна для разных равновесий, максимальная ошибка может достигать 4–5 мол.%

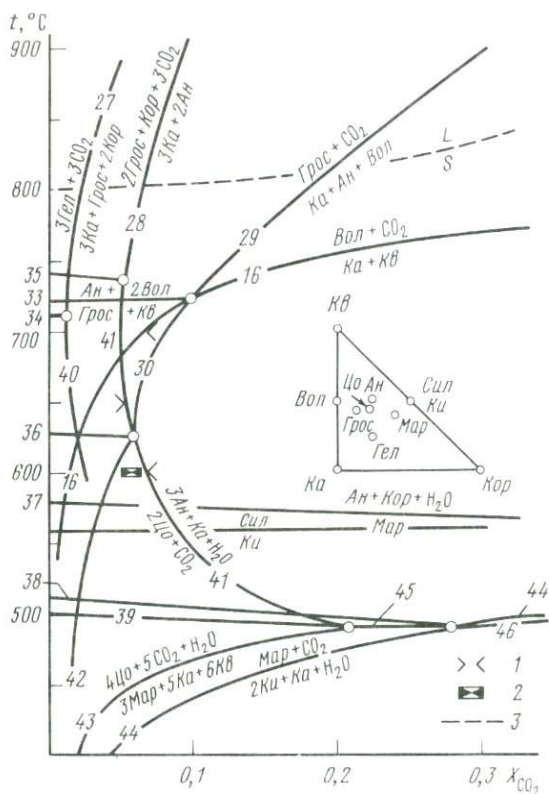


Рис. 43. Часть упрощенной диаграммы минеральных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 500 МПа

Номера реакций соответствуют табл. 14, 16, 17; 1 — для реакции (41) — [141]; 2 — [198]; 3 — предполагаемое плавление гроссулярового состава [202]

$\text{CO}_2$ , с понижением равновесной концентрации она уменьшается по абсолютной величине, но возрастает по относительной. Равновесия при 500 МПа и  $X_{\text{CO}_2} < 0,05$  показаны из топологических соображений. Весьма вероятно, что такие составы, особенно при достаточно высоких температурах и давлениях, не могут в принципе быть реализованы из-за растворимости кальцита. На той же диаграмме нанесена гипотетическая линия появления расплавов в области составов  $\text{An}-\text{Vol}-\text{Kv}-\text{H}_2\text{O}$  [202]. А.Л. Бетчер [146] предполагает температуру плавления на  $\sim 30^\circ\text{C}$  выше, но добавление  $\text{K}_2\text{O}$  резко ее понижает [212]. Ассоциация  $\text{An} + \text{Ort} + \text{Kv}$  инконгруэнтно плавится при 500 МПа и  $700 \pm 2^\circ\text{C}$ . Таким образом, появление расплавов в реальных системах при 500 МПа и  $520^\circ\text{C}$  приводит к тому, что ассоциация  $\text{Цо} + \text{Мус} + \text{Кв}$  замещается анортит-ортоклазовой [212].

Приведенные диаграммы подтверждают известную идею о том, что гроссуляровые и цоизитовые парагенезисы являются надежными показателями низких концентраций  $\text{CO}_2$  в равновесном флюиде, но только теперь ясно, что эти концентрации не превышают первых 10 мол.% в том интервале давлений, где имеются какие-либо экспериментальные данные. Некоторое

Т а б л и ц а 17  
Уравнения реакций на диаграммах рис. 42, 43

№ реакции на рис. 42, 43	Уравнение реакции	Уравнение реакции в символах минералов
34	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6(\text{OH})_2$	$\text{Гел} + \text{H}_2\text{O} = \text{Бич}$
35	$6\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) = 6\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$6\text{Цо} = 6\text{Ан} + 2\text{Грос} + \text{Кор} + 3\text{H}_2\text{O}$
36	$4\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + \text{SiO}_2 = 5\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{H}_2\text{O}$	$4\text{Цо} + \text{Кв} = 5\text{Ан} + \text{Грос} + 2\text{H}_2\text{O}$
37	$\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Мар} = \text{Ан} + \text{Кор} + \text{H}_2\text{O}$
38	$\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Мар} + \text{Кв} = \text{Ан} + \text{Киан} + \text{H}_2\text{O}$
39	$\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + 2\text{SiO}_2 = 5\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Мар} + 2\text{Цо} + 2\text{Кв} = 5\text{Ан} + 2\text{H}_2\text{O}$
40	$3\text{CaCO}_3 + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6(\text{OH})_2 + 3\text{CO}_2$	$3\text{Ка} + \text{Грос} + 2\text{Кор} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Бич} + 3\text{CO}_2$
41	$2\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + \text{CO}_2 = 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{Цо} + \text{CO}_2 = 3\text{Ан} + \text{Ка} + \text{H}_2\text{O}$
42	$2\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + 5\text{CaCO}_3 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{Цо} + 5\text{Ка} + 3\text{Кв} = 3\text{Грос} + 5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
43	$3\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 5\text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 = 4\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + 5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3\text{Мар} + 5\text{Ка} + 6\text{Кв} = 4\text{Цо} + 5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
44	$2\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$	$2\text{Киан} + \text{Ка} + \text{H}_2\text{O} = \text{Мар} + \text{CO}_2$
45	$\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 = 2\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Мар} + \text{Ка} + 2\text{Кв} = 2\text{Ан} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
46	$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{SiO}_5 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CO}_2$	$\text{Ка} + \text{Кв} + \text{Киан} = \text{Ан} + \text{CO}_2$

повышение с давлением предельных концентраций  $\text{CO}_2$ , при которых устойчив коизит, во-первых, получено из пересечения с расчетной кривой реакции 43 на рис. 43, а во-вторых, переходя уже к более реальной, природной, модели флюида с электролитом, можно получить существенно более низкие  $X_{\text{CO}_2}$ . Даже небольшое "высаливание" приведет к сокращению поля коизита из-за стехиометрического коэффициента  $5\text{CO}_2$  в уравнении реакции 43.

Промежуточные составы тетраэдра  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  изучены несравненно хуже, и пока мы не располагаем достаточными данными для построения диаграммы состояния мультисистемы. Отметим важные работы последних лет по стабильности шпинели и хлорита [290], намечающие реперные равновесия в мультисистеме, однако их явно недостаточно для разработки диаграммы.

Здесь не рассматриваются данные по равновесиям, характерным для зеленсланцевой и цеолитовой фаций метаморфизма, поскольку в монографии Л.П. Плюсниной [82] детально проанализированы основные низкотемпературные реакции под давлением флюида  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ .

### Карбонатные равновесия в сложном флюиде $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -электролит

В общем случае изменение параметров равновесия реакций минералообразования в сложном флюиде  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -электролит по сравнению с бессолевой системой происходит под действием четырех основных факторов: 1) собственно "надкритического высаливания", обусловленного изменением (возрастанием) активности  $\text{CO}_2$  в растворах электролитов; 2) изменения активности  $\text{H}_2\text{O}$  в растворе электролита для сложных реакций с участием и  $\text{CO}_2$ , и  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3) изменения характера фазовых диаграмм с появлением второй флюидной фазы; 4) изменения термодинамических свойств участвующих в реакции минералов, обусловленного катионным и анионным изоморфизмом, вследствие взаимодействия минерал-раствор электролита. Насколько эти эффекты зависят друг от друга, сказать трудно. Видимо, накопление экспериментальных данных и разработка моделей межмолекулярного взаимодействия позволят разобраться в этом сложном и важном вопросе.

В настоящее время для корректировки фациально-определяющих минеральных равновесий (так называемых изоград) приходится пользоваться чисто эмпирическим подходом, основанным на сравнительно небольшом экспериментальном материале. Собственно "надкритическое высаливание" является достаточно мощным механизмом понижения равновесных концентраций  $\text{CO}_2$  или другого неполярного газа при сохранении величины химического потенциала. На рис. 44 представлена сводка экспериментальных и расчетных данных для реакций карбонатизации гроссуляра при 100 МПа. Модель "идеального" смешения рассчитана из данных рис. 36, бинарная система  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  — из рис. 40, система  $\text{CO}_2\text{-4M}$  раствор  $\text{CaCl}_2$  — из рис. 26. Смещение (уменьшение) равновесных концентраций  $\text{CO}_2$  в растворе электролита по сравнению с бессолевой системой имеет тот же порядок величин, что и смещение, обусловленное собственно неидеальностью надкритических бессолевых флюидных систем. Пока не вполне ясна концентрационная зависимость коэффициента надкритическо-

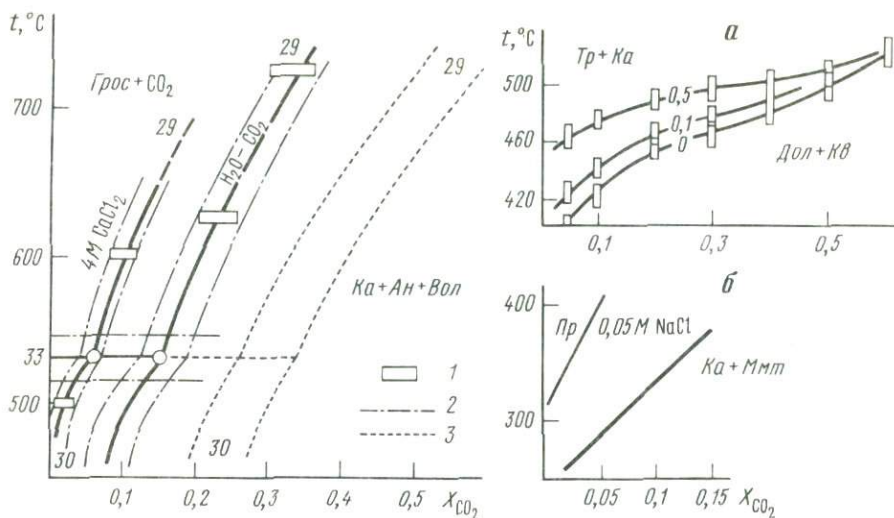


Рис. 44. Положение моновариантных равновесий реакций карбонатизации гроссуляра при 100 МПа в зависимости от модели флюидной системы

1 — пределы неопределенности экспериментальных данных; 2 — неопределенность положения моновариантных кривых; 3 — расчетное положение в модели "идеального" смешения; номера реакций соответствуют табл. 16

Рис. 45. Величина смещения равновесных концентраций  $\text{CO}_2$  при сравнительно низких концентрациях электролита, по [83]

а — 400 МПа; б — 100 МПа; цифры у кривых — концентрация NaCl (молярность) в исходном растворе без учета  $\text{CO}_2$

го высаливания  $\gamma_{\text{CO}_2}^*$ . За неимением лучшего можно полагать ее линейной для  $\lg \gamma_{\text{CO}_2}^*$ , что по физическому смыслу в общем согласуется с уравнением Сеченова. Особый интерес вызывает тот факт, что уже при 0,01 M растворе  $\text{CaCl}_2$  равновесная концентрация  $\text{CO}_2$  оценивается в  $4 \pm 1$  мол.%, а в бессолевой системе  $7 < X_{\text{CO}_2} < 14$  мол.%. Причину подобного влияния сравнительно небольшой концентрации электролита найти не удалось, но это не погрешность эксперимента и экстраполяции к  $500^\circ\text{C}$  данных, полученных в бессолевой системе при  $627^\circ\text{C}$  и выше. Экспериментальные результаты Л.П. Плюсниной [83] для совершенно других реакций с большой наглядностью подтверждают действие сравнительно низких концентраций электролита. На рис. 45 представлены ее данные по реакциям карбонатизации пренита (0,05 M раствор NaCl) и равновесие (127) в 0,1 и 0,5 M растворе NaCl при 400 МПа. Результаты по пренитовому равновесию интересны главным образом масштабом уменьшения поля устойчивости пренита в столь слабом солевом растворе. Однако участие в реакции монтмориллонита с широким изоморфизмом не дает возможности использовать эти данные для термодинамического анализа. Очень трудно предполагать, что столь слабый раствор соли (0,05 M соответствует  $\sim 0,1$  мол.% в  $\text{H}_2\text{O}$ -соль) дает такой большой эффект, здесь, вероятно, изменяются и свойства твердых фаз, а при изоморфизме возможны и реакции гидролиза. Сам факт сильного смещения положения моновариантной кривой в  $T-X_{\text{CO}_2}$

координатах для разбавленного раствора косвенно подтверждает наш результат.

Влияние давления на высаливающее действие электролита пока неясно. Теория С.Д. Малинина [57] учитывает давление через коэффициент, пропорциональный разности парциальных мольных объемов  $\text{CO}_2$  в растворах электролита и в чистой воде ( $\Delta \bar{V}_{\text{CO}_2}$ ). При низких температурах ( $< 300^\circ\text{C}$ )  $\Delta \bar{V}_{\text{CO}_2} \leq 0$ , для надкритического диапазона данных очень мало. Из наших  $P$ - $V$ - $T$  измерений в бессолевой системе при  $500^\circ\text{C}$  и  $100$  МПа  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$  и  $0,2$   $\bar{V}_{\text{CO}_2} - V_{\text{CO}_2}$  оценивается в  $24$  и  $16$   $\text{см}^3/\text{моль}$ . Из таблиц М. Герига [172] для псевдобинарной системы  $\text{CO}_2$ - $6$  вес.%  $\text{NaCl}$  графическим дифференцированием получаем  $32$  и  $20$   $\text{см}^3/\text{моль}$ . Таким образом, можно предположить, что в надкритическом диапазоне  $\Delta \bar{V}_{\text{CO}_2} > 0$ . В этом случае повышение давления может приводить к возрастанию эффекта высаливания, если  $\Delta \bar{V}_{\text{CO}_2} \approx 5$   $\text{см}^3/\text{моль}$ , то на  $100$  МПа  $\lg \gamma_{\text{CO}_2}^*$  возрастает приблизительно на  $0,03$  ед. Уменьшение  $\Delta \bar{V}_{\text{CO}_2}$  с давлением соответственно уменьшает эту величину. Поэтому в первом приближении влиянием давления на высаливающее действие электролита можно пренебречь. Тогда результаты Л.П. Плюсниной по реакции (127) в области концентраций  $\text{CO}_2 \approx 10$  мол. % удовлетворительно согласуются с нашими данными: в разбавленных растворах  $\text{NaCl}$  ( $0,1$  и  $0,5$   $M$ ) эффект высаливания достаточно велик, чтобы его можно было выявить экспериментально даже на примере реакции с большим энтропийным эффектом. При вычислении  $\gamma_{\text{CO}_2}^*$  уже отмечалось, что общий эффект смещения координат моновариантных кривых несоизмерим со сравнительно небольшими величинами коэффициента надкритического высаливания. Причина этого заключена в почти экспоненциальном возрастании коэффициентов активности  $\text{CO}_2$ , вследствие чего эффекты высаливания и неидеальности бессолевой системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  как бы "усиливают" друг друга. Понижение  $X_{\text{CO}_2}$ , обусловленное  $\gamma_{\text{CO}_2}^*$ , приводит к еще большему уменьшению  $X_{\text{CO}_2}^{\text{эф}}$  из-за возрастания  $\gamma_{\text{CO}_2}$ , причем и  $\gamma_{\text{CO}_2}^*$  также может несколько увеличиваться с уменьшением концентрации углекислоты. Этот эффект должен быть максимальным в области низких концентраций  $\text{CO}_2$ , что в общем согласуется с экспериментальными результатами исследования смещения координат моновариантных реакций в  $T$ - $X_{\text{CO}_2}$  сечениях.

Вопрос о причинах проявления эффекта "надкритического высаливания" в разбавленных растворах электролитов остается открытым. Теория высокотемпературного высаливания С.Д. Малинина приводит к возрастанию константы Сеченова с уменьшением концентрации электролита, однако неясно, достаточно ли этого для объяснения наблюдаемого эффекта в санти- и децимолярных растворах. Не исключено также появление в этой области некоторой систематической погрешности по концентрации электролита, обусловленной избирательной сорбцией на поверхности твердой навески. Твердые фазы после опыта занимают около  $10\%$  объема ампулы. Если пористость навески также около  $10\%$ , то концентрация электролита в зоне реакции может быть на  $1,5$ - $2$  порядка выше, чем в исходном растворе. В этом случае эффект не может быть отнесен к валовой концентрации электролита, а поскольку распределение соли раствор-сорбционный слой неизвестно, зависимость эффекта высаливания от состава смеси целесообразно пока рассматривать на основе теоретических соображений.

Изменение активности  $H_2O$  в растворах электролитов не столь однозначно, как  $CO_2$ , существуют области, где  $a_{H_2O} < X_{H_2O}$  и  $a_{H_2O} > X_{H_2O}$  (см. рис. 32). В первом приближении можно полагать, что при  $\rho_{см} < \rho_{H_2O}^{крит}$   $\gamma_{H_2O} \lesssim 1$ , при  $\rho_{см} > \rho_{H_2O}^{крит}$   $\gamma_{H_2O} \gtrsim 1$ , хотя такое деление достаточно условно. Критическая изохора, по-видимому, не вполне соответствует области перехода от газо- к жидкоподобному состоянию, тем более что строго определить границы этих понятий нельзя.

Качественно следствия указанных соотношений можно сформулировать следующим образом: в слабо концентрированных растворах электролитов равновесная концентрация  $CO_2$  в любых реакциях карбонатизации меньше, чем в бинарном растворе  $H_2O-CO_2$ , а равновесная концентрация  $H_2O$  в реакциях гидратации занимает промежуточное положение между моделью "идеального" смешения и реальной системой  $H_2O-CO_2$ .

Область высоких (порядка 50 мол.% и более) концентраций  $CO_2$  и электролита пока совершенно не изучена, и можно дать лишь прогнозные оценки, основанные на косвенных данных и экстраполяциях. Такие концентрации и по  $CO_2$ , и по солям вполне реальны в природных флюидах, поэтому необходимо рассмотреть следствия уменьшения  $X_{H_2O}$  в составе флюида. Ясно, что уменьшение относительного содержания водно-солевой составляющей, или, что адекватно, увеличение  $X_{CO_2}$ , приведет к уменьшению  $\gamma_{CO_2}$  и  $\gamma_{CO_2}^*$  и система в отношении активности  $CO_2$  будет приближаться к идеальной смеси. Это, правда, справедливо лишь для достаточно разбавленных растворов соли в воде, уже при концентрациях порядка 1–5 М и выше в соответствии с диаграммой на рис. 25 флюид может попасть в поле гетерогенности. Минеральные равновесия в гетерогенном флюиде практически не рассматривались в литературе; до некоторой степени близкая задача решается при изучении фазовых равновесий кристаллы + расплав + флюид.

Рассмотрим псевдобинарные сечения тройной системы  $CO_2 + (H_2O + \text{электролит})$  с точки зрения изменения топологии  $T-X_{CO_2}$  диаграмм при появлении второй флюидной фазы. В обзоре Д.М. Керрика [272] показано, как отражается неидеальность системы  $H_2O-CO_2$  на положении моновариантных кривых в  $T-X_{CO_2}$  сечениях пяти основных типов реакций с  $H_2O$  и  $CO_2$ . Аналогично для условий гетерогенизации флюида на рис. 46 схематично представлены диаграммы, соответствующие реакциям

1.  $A_s = B_s + CO_2$ ;
  2.  $A_s = B_s + H_2O$ ;
  3.  $A_s = B_s + CO_2 + H_2O$ ;
  4.  $A_s + CO_2 = B_s + H_2O$ ;
  5.  $A_s + H_2O = B_s + CO_2$ ,
- (130)

где справа – относительно высокотемпературные ассоциации;  $A_s, B_s$  – твердые минералы. Углекислотно-водная фаза по составу должна быть близка к бинарной системе  $H_2O-CO_2$ , поскольку вряд ли можно ожидать заметной растворимости соли во флюиде с высоким содержанием  $CO_2$ . Водно-солевая фаза может представлять высококонцентрированный раствор электролита, в котором растворимость  $CO_2$  крайне мала. Схемы пост-

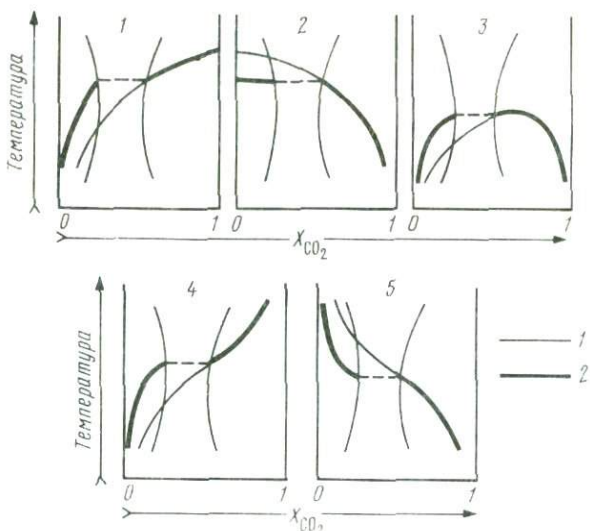


Рис. 46. Пять типов изобарических сечений реакций (1–5) с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$

1 – флюид, гомогенный во всем интервале составов, см. [222]; 2 – расслаивание флюида при введении в систему электролита

роены для промежуточных концентраций, соответствующих единицам молей соли на литр. Поскольку концентрации соли в сосуществующих фазах различны, то и диаграммы представляют собой не сечения, а проекции на плоскость  $T-X_{\text{CO}_2}$  вдоль оси концентрации электролита. Для углекислотно-водной фазы влиянием электролита на положение моновариантных кривых в первом приближении можно пренебречь, если состав твердых фаз не изменяется или положение кривой вычислено для заданного распределения минерал–раствор. Поскольку высококонцентрированные по  $\text{CO}_2$  растворы должны быть разбавленными по соли, эта область вполне достоверно воспроизводится обычными  $T-X_{\text{CO}_2}$  сечениями.

В водно-солевой фазе  $\gamma_{\text{CO}_2}^* > 1$  и  $\gamma_{\text{CO}_2} > 1$ , следовательно, суммарный коэффициент активности  $\text{CO}_2$  много больше 1. Величина  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  зависит от  $P$ – $T$ – $X_{\text{соль}}$  параметров, в принципе есть области, где  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} > 1$  – высокие температуры, низкие давления; где  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} < 1$  – низкие температуры, высокие давления; и промежуточный интервал, где  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ . На рис. 46, 2, 5 показан случай, когда  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ , поскольку он представляет наибольший интерес и реализован экспериментально (см. рис. 29). При  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} > 1$  или  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$  линия реакции будет занимать промежуточное положение между бессолевой и солевой кривыми, так что схема фазовых соотношений не изменится. Это происходит и в том случае, если область расслаивания флюида имеет критическую температуру.

Представленные на рис. 46 схематические диаграммы для двухфазового флюида показывают, в какой области составов системы  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  и какого знака может возникнуть погрешность при анализе концентрационных соотношений во флюиде с использованием бинарной модели природных растворов, пренебрегающей солевой составляющей. Это область с высоким отношением  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ , т.е. наиболее реальная для природных процессов метаморфизма и метасоматоза.

РЕЖИМ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА  
В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССАХ

Нами сделана попытка на основе полученных экспериментальных данных по термодинамическим свойствам  $\text{CO}_2$  в сложном флюиде и по минеральным равновесиям с  $\text{CO}_2$  дать оценки концентрационных соотношений летучих во флюиде при высокотемпературных процессах. Была проведена интерпретация парагенетических соотношений в карбонатсодержащих метаморфических породах, однако определение режима  $\text{CO}_2$  при контактовом метаморфизме невозможно без анализа режима  $\text{CO}_2$  в магматических системах.

Таблицы термодинамических свойств чистой  $\text{CO}_2$  и смесей  $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$  имеют значительно более широкие возможности приложения к анализу природных процессов, чем это реализовано в работе. В частности, появляется возможность более точной и обоснованной оценки давления минералообразования не только по сравнительно редким флюидным включениям чистой углекислоты, но и по широко распространенным газовой-жидким включениям растворов  $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$  с невысокой концентрацией солей по методике, изложенной В.Б. Наумовым [68] или Э. Реддером и Р.Д. Боднаром [258]. Это относится не только к интервалу параметров гидротермальных процессов, но и к флюидным включениям в минералах метаморфических фаций высоких и сверхвысоких давлений, а также мантийным ксенолитам. Для таких условий экспериментально обоснованные  $P-V-T$  таблицы и физически строгие (в рамках рассмотренной модели) экстраполяции получены впервые.

При парагенетическом анализе карбонатсодержащих ассоциаций возникают три основные задачи: 1) термодинамическое обоснование фаций глубинности Д.С. Коржинского, т.е. влияния свойств  $\text{CO}_2$ -содержащих надкритических флюидных систем на закономерное повышение степени карбонатности минеральных парагенезисов с увеличением глубинности метаморфизма; 2) определение положения  $\text{CO}_2$  в ряду дифференциальной подвижности компонентов — инертное или "вполне подвижное" в данной геологической обстановке; 3) установление концентрации  $\text{CO}_2$  во флюиде при образовании соответствующих парагенетических ассоциаций и закономерностей измерения  $X_{\text{CO}_2}$  во времени и пространстве.

Широкое развитие реакций карбонатизации с повышением глубинности метаморфических процессов наблюдалось как обобщенный эмпирический факт [48], и в настоящее время существуют два объяснения этого явления. Одна из гипотез [20, 79, 111], основанная на оценках равновесных концентраций  $\text{CO}_2$  в комплексах высоких давлений, в качестве ведущего

механизма формирования фаций глубинности Д.С. Коржинского рассматривает концентрационные изменения во флюиде. Однако все расчеты параметров равновесия минеральных реакций, на которых основан вывод о возрастании концентрации углекислоты с увеличением глубинности метаморфизма, выполнены либо для значительно упрощенных моделей природного флюида, либо с использованием некорректной физической модели, где парциальное давление компонента флюида и общее давление являются независимыми факторами равновесия. Ошибка, обусловленная использованием относительного химического потенциала [60], практически не сказывается на расчетах реакций гидратации, но она существенна при оценках равновесных концентраций  $\text{CO}_2$  в реакциях карбонатизации. При анализе флюидного режима метаморфизма используются как концентрационные соотношения, так и парциальные давления компонентов. Если парциальное давление определяется как  $P_i = P_{\text{общ}} X_i$ , то это не вызывает особых сложностей, поскольку  $P_i$  является иной формой выражения  $X_i$ . Однако существует другая тенденция (например, [90]), когда  $P_{\text{CO}_2}$  определяется независимо от  $P_{\text{общ}}$ , т.е. в неявной форме делается попытка перенесения области выполнения закона Дальтона на высокие давления. К чему это приводит, можно показать на численных примерах. Рассмотрим смесь 1 моль  $\text{CO}_2$  + 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  при 500 МПа и 500°C или 1000 МПа и 800°C. Полагая смешение аддитивным (см. рис. 14), из таблиц  $P$ – $V$ – $T$  свойств  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  [133, 215] находим объем 2 моль смеси – 62,4 или 59,3 см<sup>3</sup>. В этих объемах 1 моль чистой  $\text{CO}_2$  создает давления 175 и 312 МПа, 1 моль чистой  $\text{H}_2\text{O}$  – 54 и 133 МПа соответственно. Следовательно, суммы давлений  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  равны 229 и 445 МПа или около 45% физического давления смеси.

В качестве основной причины предполагаемого возрастания концентрации  $\text{CO}_2$  с глубиной метаморфизма предлагаются различные модели дегазации мантии. Это либо поток  $\text{CO}_2$ , поглощаемый на нижних этажах коры [20], либо поток восстановленных газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ), окисляющихся кислородом коровых пород с образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Последняя модель, детально разработанная А.А. Маракушевым и Л.Л. Перчуком [61, 62], основана на рассчитанной этими авторами зависимости летучести кислорода от глубины. Расчеты И.Д. Рябчикова [93–95, 97] ставят под сомнение полученные величины  $f_{\text{O}_2}$ , если действительно летучесть кислорода с глубиной растет вдоль буфера кварц–фаялит–магнетит, развитие интенсивных процессов внутрикорового окисления флюида маловероятно.

Другая модель, объясняющая физическую природу фаций глубинности Д.С. Коржинского, основана на представлении об изохимичности метаморфического флюида от самых низкотемпературных фаций до верхов амфиболитовой. Впервые эта модель сформулирована Ю.П. Мельником [66] на основе анализа термодинамических свойств газов с использованием принципа соответственных состояний. Прогнозные расчеты Ю.П. Мельника оказались достаточно точными, последующие экспериментальные измерения  $P$ – $V$ – $T$  свойств  $\text{CO}_2$  привели лишь к небольшой корректировке численных значений приращения химического потенциала с давлением. Зависимость летучестей (фугитивностей)  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  от давления представлена на рис. 47. Эта диаграмма наглядно демонстрирует принципиальную разницу в термодинамических свойствах  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ : если  $f_{\text{CO}_2}$  экспоненциально

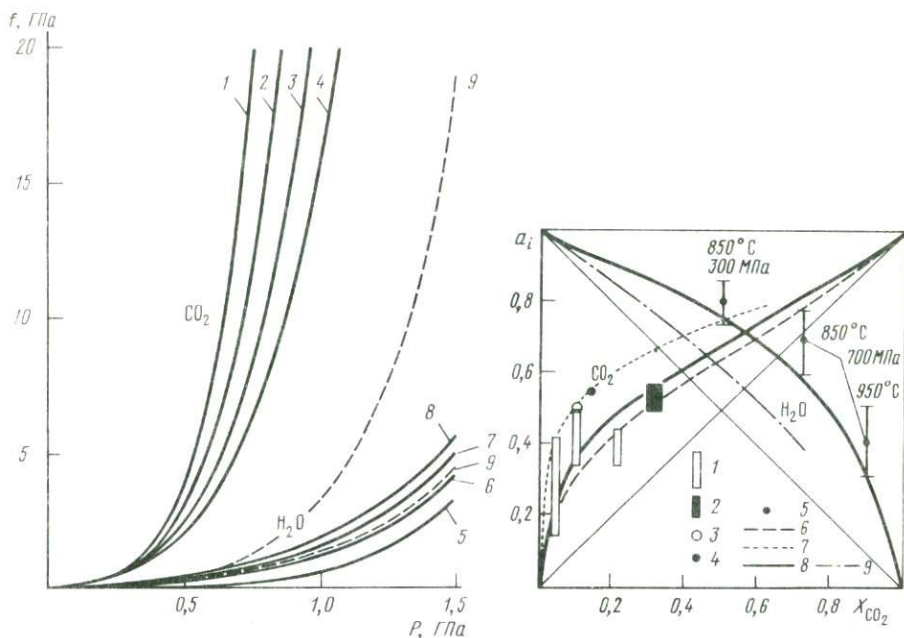


Рис. 47. Зависимость летучестей  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  от давления по данным табл. 3 и [66]. Последовательность изотерм у  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  противоположна

Изотермы ( $t, ^\circ\text{C}$ ): 1,5 – 400, 2,6 – 600, 3,7 – 800, 4,8 – 1000, 9 – смесь 20 мол. %  $\text{CO}_2$  + 80 мол. %  $\text{H}_2\text{O}$ , 1000°С,  $X_{\text{CO}_2} = 0,2$ , "идеальное" смешение

Рис. 48. Некоторые соотношения активность–концентрация компонентов во флюидах  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -соль по результатам исследования минеральных равновесий

1 – интервал неопределенности  $a_{\text{CO}_2}$  при 400 МПа из гроссуляровых равновесий (см. рис. 18); 2 –  $a_{\text{CO}_2}$  по волластонитовому равновесию, 400 МПа (см. рис. 39),  $X_{\text{CO}_2} = 0,31$ , 725°С; 3 –  $a_{\text{CO}_2}$  по гроссуляровому равновесию, 100 МПа, 600°С,  $X_{\text{CO}_2} = 0,10$ , 4 M CaCl<sub>2</sub> (см. рис. 44); 4 –  $a_{\text{CO}_2}$  при 600 МПа, 550°С,  $X_{\text{CO}_2} = 0,15$ , 5 и 10 вес. % NaCl, реакция  $\text{Кал} + \text{Кв} + \text{Пуг} = \text{Сф} + \text{CO}_2$  [206]; 5 –  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  по равновесию флюид–альбитовый расплав [162]; 6 –  $a_{\text{CO}_2}-X_{\text{CO}_2}$  по волластонитовому равновесию, 400 МПа [299, 300]; 7 –  $a_{\text{CO}_2}-X_{\text{CO}_2}$  с учетом среднего "высаливания" при неопределенной концентрации электролита (1–4m); 8 –  $a_{\text{CO}_2}-X_{\text{CO}_2}$ , подчиняющиеся аппроксимации [131]; 9 – 600° по рис. 19, б

возрастает с давлением, то  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  до 1000 МПа в выбранном масштабе представляет почти линейную функцию. Даже в этом случае  $f_{\text{CO}_2}$  значительно быстрее растет с давлением, чем  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ . Из этой диаграммы ясно, почему равновесия с  $\text{CO}_2$  являются хорошим индикатором глубинности метаморфических процессов, а реакции гидратации – нет.

Рассматривая более сложную модель природного флюида в рамках системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ , следует подчеркнуть, что дополнительные эффекты неидеальности флюидной системы усугубляют наблюдаемое различие в поведении  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Действительно, как следует из  $P-V-T$  измерений в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (см. табл. 11) и анализа сдвига кривых реакций карбонатизации (см. рис. 18) и гидратации (см. рис. 29), в системах с электро-

литом по сравнению с идеализированным раствором усложнение модели флюида приводит к уменьшению равновесных концентраций  $\text{CO}_2$  или при постоянной концентрации к повышению активности (летучести в смеси). Для воды эффекты разнонаправлены: взаимодействие с неполярным газом повышает активность  $\text{H}_2\text{O}$ , а с электролитом — понижает. Таким образом, в основе фаций глубинности Д.С. Коржинского лежит различие в термодинамических свойствах  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , приводящее к резкому возрастанию  $a_{\text{CO}_2}$  с повышением давления. Это не исключает также возможности эволюции флюидного состава с увеличением глубинности, но необходимость в привлечении дополнительного механизма для поддержания высокого химического потенциала  $\text{CO}_2$  требует специального рассмотрения с учетом данных, представленных в I и II частях работы.

Проблема вполне подвижного или инертного, по Д.С. Коржинскому, поведения  $\text{CO}_2$  в процессах контактового и регионального метаморфизма не может быть решена только на основании изучения термодинамических свойств надкритических флюидов. В основе решения вопроса о том, что является фактором равновесия — массы или химические потенциалы компонентов, лежит правило фаз, т.е. число равновесных минералов в парагенезисе. Это создает неопределенность, поскольку одинаковые результаты может дать как инертное поведение компонента, так и неравновесность ассоциации, вызванная кинетическими ограничениями. Неопределенность возникает также в тех случаях, когда в метаморфическом комплексе развиты наложенные процессы, проходившие при иных давлениях, температурах и химических потенциалах компонента флюида, причем не всегда можно найти достоверные доказательства "наложенности" процесса.

Подробный анализ и доказательства вполне подвижного поведения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в процессах метаморфизма даны А.А. Маракушевым [58, 59] и Н.Н. Перцевым [77]. Однако вплоть до последнего времени, особенно в зарубежной литературе, появляются описания парагенезисов, которые интерпретируются как свидетельство инертного поведения  $\text{CO}_2$  при метаморфизме карбонатсодержащих пород [184, 194, 224, 241, 250, 254, 266, 292]. Доказательства "закрытости" системы для  $\text{CO}_2$  в этих работах сводятся к двум аргументам. Во-первых, при изучении контактово- и регионально-метаморфизованных карбонатных пород нередко находки в одном шлифе минералов, связанных моновариантной реакцией, т.е. "буферных" по летучести  $\text{CO}_2$ . Во-вторых, оценки концентрации  $\text{CO}_2$  в зональных комплексах указывают на существование больших градиентов летучести  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) вкост метаморфической зональности, из чего делается вывод о зависимости химического потенциала от реакций в системе. К сожалению, далеко не всегда из опубликованных данных можно получить представление о достоверности аргументов инертности  $\text{CO}_2$ . Некоторые примеры будут обсуждаться ниже в разделах, посвященных соответствующим типам метаморфических процессов.

Изучение термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  в высокотемпературном флюиде позволяет объяснить, каким образом реализуется вполне подвижное поведение  $\text{CO}_2$  даже в условиях подавленного уплотнением пород массопереноса и развития реакций с выделением свободной углекислоты. На рис. 41 видно (воллстонитовое равновесие), что при 400 МПа в интервал температур  $50(\pm 25)^\circ\text{C}$  попадают равновесные концентрации

CO<sub>2</sub> от 100 до 50 мол.%, а в интервал 100°C – от 100 до 20 мол.%. Эти данные относятся к бессолевому флюиду, с учетом эффекта надкритического высаливания необходимый температурный интервал еще уже. Указанные величины показывают, сколь высоки требования к точности температурных оценок, которые позволили бы использовать волластонитовое равновесие как индикатор концентрации CO<sub>2</sub>. С другой стороны, слабая зависимость параметров равновесия от концентрации CO<sub>2</sub> в принципе позволяет говорить о возможности использования таких реакций как температурных или барических реперов, по точности лишь немногим уступающих экспериментально обоснованным диаграммам фазового соответствия.

Как уже отмечалось, таблицы коэффициентов активности компонентов системы H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>, полученные из уравнения состояния, удовлетворительно аппроксимирующего *P–V–T* измерения, недостаточны для расчета минеральных равновесий. Данные по коэффициентам активности, вычисленным из минеральных равновесий, более приемлемы, но методически они ограничены лишь одной точкой при заданных *P* и *T*. Можно предполагать, что в некотором интервале температур (550–850°C) и давлений  $\gamma_i$  (*i* = H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) слабо зависят от *P* и *T*, а являются главным образом функцией концентрации. Это положение иллюстрируется рис. 48, где сведены наши результаты измерения активностей CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O с помощью минеральных равновесий в сложном флюиде. Зависимость  $a_{\text{CO}_2}$  от  $X_{\text{CO}_2}$  (см. рис. 48, 8) в бессолевом флюиде аппроксимирована уравнением

$$\ln \gamma_{\text{CO}_2} = 0,447 [(1 - X_{\text{CO}_2}) / (0,187 + X_{\text{CO}_2})], \quad (131)$$

откуда через соотношение Гиббса–Дюгема вычислена зависимость  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  от  $X_{\text{H}_2\text{O}}$ . Рассчитанные значения  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  несколько ниже, но почти всюду попадают в интервал неопределенности экспериментальных величин Д. Эгглера и А.А. Кадика [162]. Одной из причин различия может быть специфика систем силикаты щелочей–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>: для аналцимового равновесия [52]  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  также аномально высока. Другие возможные источники погрешности – барическая зависимость  $\gamma_i$  и некорректность экстраполяционной кривой по уравнению (131). Пока данных для оценки этих факторов недостаточно. Из диаграммы на рис. 50, даже если предполагать, что с дальнейшим повышением давления  $\gamma_{\text{CO}_2}$  растет незначительно, следует, что в широком интервале составов активность CO<sub>2</sub> меняется сравнительно слабо. Например, уменьшение  $a_{\text{CO}_2} = 1$  (чистая углекислота) в 2 раза до  $a_{\text{CO}_2} = 0,5$  соответствует уменьшению ее концентрации в 5 раз (от 1 до ~0,2) или с учетом высаливания в 10 раз. Обратный процесс – увеличение концентрации углекислоты за счет, например, реакций декарбонизации в водно-солевом флюиде от 10 до 50 мол.% приводит к повышению активности всего в 1,5 раза. Отсюда ясно, что в локальной метаморфической системе реакции, "производящие" или "поглощающие" CO<sub>2</sub>, далеко не столь сильно меняют активность этого компонента, как это следует из расчетов в модели "идеального" смешения. Значительно более эффективно на химический потенциал CO<sub>2</sub> влияют "внешние" факторы – температура и особенно давление. Например, если предположить, что даже с повышением давления  $a_{\text{CO}_2}$  не растет, то для сохранения постоянного значения летучести CO<sub>2</sub> во флюиде с исходными параметрами 500 МПа, 600°C,  $X_{\text{CO}_2} = X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$  при уменьшении концентрации CO<sub>2</sub> в 2,5 раза (т.е.

до  $X_{\text{CO}_2} = 0,2$ ) достаточно повышения давления на 100–120 МПа (20–25%).

Идея "буферирования" карбонатными равновесиями состава метаморфического порового флюида основана в значительной мере на теоретическом анализе, выполненном Х. Гринвудом [184]. Исходной его посылкой была идеальность смешения надкритических флюидных систем, что, как показано в I части, неверно. Источником неправильных представлений о свойствах флюида явилось совпадение результатов  $P$ – $V$ – $T$  измерений Х. Гринвуда [182, 183] в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  и исследования волластонитового равновесия [181]. Измерения объемов смешения лишь до 50 МПа дают мало информации о коэффициентах активности, а в изучении волластонитового равновесия содержались методические погрешности, откуда и возникло неверное представление о возможности замены активности  $\text{CO}_2$  величиной концентрации.

Таким образом, особенности термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  в сложном флюиде при высоких давлениях и температурах приводят к тому, что парагенезисы карбонатных пород в большей степени отражают "внешние" по отношению к метаморфической системе условия  $P$  и  $T$ , которыми, в свою очередь, определяются химические потенциалы компонентов флюида, в частности  $\text{CO}_2$ . Этот вывод не исключает возможности существования "закрытых" систем с инертным поведением летучих компонентов. Хотя "открытость" или "закрытость" систем не прямо связана с потоком массы флюида через систему, тем не менее отсутствие такого потока однозначно приводит к инертному поведению летучих. Пока очень мало известно о механизме фильтрации летучих через метаморфические породы при высоких давлениях и температурах, и получены лишь первые количественные оценки проницаемости и массопереноса. Г.П. Зарайский и В.Н. Балашов [7] обнаружили, что простое нагревание за счет анизотропии термического расширения фаз полиминеральных неориентированных агрегатов приводит к значительному возрастанию пористости, причем этот процесс необратим. В.М. Витовтова и В.М. Шмонов [14] исследовали проницаемость разных типов пород при температуре до  $500^\circ\text{C}$  и внешнем давлении до 200 МПа. Оказалось, что для разных типов пород существуют разные  $P$ – $T$  поля, где их проницаемость становится меньше чувствительности метода ( $7 \text{ см}^3/\text{год}$ , объем газа приведен к  $25^\circ\text{C}$  и 0,1 МПа): для гранитов это поле лежит при температурах ниже  $300^\circ\text{C}$  и давлениях выше 150 МПа. При такой проницаемости перенос тепла летучими составляет незначительную долю общего теплового потока: критическая величина проницаемости, когда кондуктивный и конвективный потоки равны, составляет  $10^{-12} \text{ см}^2$ , по расчетам Д. Нортона и Л.М. Кэтлса [71, с. 484]. Разница в 5 порядков, вероятно, достаточна для существования "непроницаемых" даже в геологическое время зон, тем более давление нагрузки может быть значительно выше, а проницаемость для водосодержащей фазы – ниже, чем для аргона. Естественно, что зоны активного тектогенеза могут иметь проницаемость, значительно более высокую, чем массивные породы, использованные для измерений.

Определение концентрации  $\text{CO}_2$  в метаморфических флюидах требует в каждом конкретном случае расчета параметров равновесия граничных реакций с учетом взаимного влияния компонентов. На современном уровне

такие результаты имеют значительную неопределенность, поскольку, например, для учета высаливания необходимо знать концентрацию электролита, а даже концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  может быть иногда получена лишь как разность между 1 и  $X_{\text{CO}_2}$ .

Ниже будет сделана попытка использовать имеющиеся в литературе и полученные автором данные по термодинамике высокотемпературных флюидных систем и минеральным равновесиям для построения моделей флюидного режима соответствующих процессов. Основное внимание уделено углекислоте, но, естественно, невозможно рассматривать один компонент в отрыве от других компонентов, слагающих природную флюидную фазу. Эти модели упрощенные, схематизированные и, вероятно, слишком примитивные для описания реальных явлений, но эта стадия необходима для понимания сложных процессов высокотемпературного взаимодействия флюид–порода.

### ОТДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИНТРУЗИЙ МАЛЫХ ГЛУБИН

Экспериментальные результаты по флюидно-магматическому взаимодействию [37, 38, 70, 92, 162] и анализу флюидных включений в минералах [110, 256, 276] позволяют наметить основные пути эволюции состава флюида, отделяющегося от кристаллизующихся интрузий гранитоидного состава. К сожалению, имеющиеся данные по соотношениям расплав–флюид и фазовым равновесиям во флюиде плохо "стыкуются" по параметрам. Исследования растворимости компонентов в силикатных расплавах выполняются при 300 МПа и выше, при более низких давлениях чрезвычайно сложно достичь равновесия. Фазовые равновесия во флюиде ограничены давлениями в десятки, максимум 200 МПа, температуры также ниже области существования силикатных расплавов. Поэтому возникает необходимость некоторой экстраполяции, а получаемые результаты, естественно, нельзя считать количественно обоснованной характеристикой процесса.

В качестве компромисса выбрана изобара 100 МПа, что соответствует глубинам становления интрузии 3–5 км. Большая часть гидротермальных рудных месторождений формируется при участии флюидных систем, образованных именно такими, сравнительно неглубоко залегающими интрузивными телами, поэтому особенности фазовых соотношений в таких флюидах представляют особый интерес. Фации контактового метаморфизма также всегда характеризуются сравнительно низкими давлениями, при средних и высоких практически неразличимы результаты действия магматического тела и регионального метаморфизма.

В соответствии с оценками И.Д. Рябчикова [92] для нормальных гранитоидов предполагается, что в общей сумме летучих неполярные газы, включая углекислоту, составляют не более 10 мол.%, а сумма всех хлоридов не выше 5 мол.%.

Рассмотрим равновесия гранитного расплава с бинарным флюидом  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при 100 МПа. "Сухой" солидус при этом давлении оценивается И.Д. Рябчиковым [92, рис. 24] в 960–1000°С, а П.Г. Новгородовым [70] —

в  $1000^{\circ}\text{C}$ . Примем последнюю величину, хотя следует иметь в виду, что в зависимости от состава гранитоида и содержания неучитываемых компонентов (например, фтора) она может быть и несколько ниже. Флюидная система  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  в области этих температур имеет неограниченную смесимость и близка к идеальному раствору, хотя при очень низких концентрациях  $\text{CO}_2$   $\gamma_{\text{CO}_2} > 1$  (см. рис. 17).

Солидус насыщенного  $\text{H}_2\text{O}$  гранитного расплава при 100 МПа имеет температуру  $720-740^{\circ}\text{C}$  [92, рис. 22, 71]. Распределение  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  между расплавом и флюидом при таком давлении практически не исследовано из-за методических осложнений, вызванных негомогенностью расплава. Пока не вполне ясна возможность экстраполяции от высоких давлений, где А.А. Кадиком [162] это распределение изучено при 700 МПа (альбитовый расплав), поскольку им показано, что  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  резко возрастают с давлением из-за небинарности флюида. Поэтому распределение  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  между флюидом и гранитным расплавом может быть получено лишь ориентировочно на основе следующих соображений. П.Г. Новогородов [70] определил температуру плавления гранита при 100 МПа и составе флюида  $X_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{CO}_2} = 0,5$  в  $820 \pm 15^{\circ}\text{C}$ . При составе флюида  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,54$  и  $P = 110$  МПа Г.П. Орлова и А.С.Ефимов [72] определили растворимость  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при  $1000^{\circ}\text{C}$  в расплаве минимума плавкости системы кварц-альбит-ортоклаз. Растворимость воды при таких параметрах составила 2,4 вес.%, растворимость  $\text{CO}_2$  — около 0,2 вес.%. Полагая распределение расплав-флюид постоянным (летучести  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в интервале  $820-1000^{\circ}\text{C}$  меняются слабо), получим, что при  $820^{\circ}\text{C}$  в расплаве содержится 30 моль.%  $\text{CO}_2$  (относительных) и 97 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Через полученные точки можно провести кривые (рис. 49, А), показывающие соотношение летучих ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ) в сосуществующих гранитном расплаве и флюиде. Несколько завысив температуру "сухого" солидуса, мы тем самым увеличили крутизну кривой состава флюида, поэтому оценки равновесных с расплавом концентраций минимальны по  $X_{\text{CO}_2}$ . Наклон кривой 1 (см. рис. 51, а) к оси составов подтверждает гипотезу минимальности оценок  $X_{\text{CO}_2}$ . Повышение давления в пределах первых сотен МПа не меняет характера диаграммы, лишь расширяет температурный интервал сосуществования флюидной фазы и расплава из-за понижения температуры солидуса насыщенного расплава.

Изобара 100 МПа для кривой псевдобинарной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  (+гранитный расплав) также намечается приближенно, поскольку хотя имеются экспериментальные данные [92, табл. 7], их надежность невысока из-за катионного обмена между хлоридным раствором и расплавом и недостаточной длительности опытов (10 ч). Кривая распада флюида в интервале  $625-740^{\circ}\text{C}$  заимствована из работы С. Сурираяна и Д.С. Кеннеди [270]. Температура плавления  $\text{NaCl}$  при 100 МПа в соответствии с измерениями методом ДТА [203] оценивается в  $820-825^{\circ}\text{C}$ . Составы насыщенных растворов при высоких температурах точно не известны, кривая насыщения растворов проведена как интерполяционная между точкой плавления  $\text{NaCl}$  и данными Н.Б. Кевила [217]. При повышении давления температуры солидуса силикатного расплава понижаются, а критические температуры в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  растут. Поэтому при давлениях выше  $\sim 150$  МПа фазовые соотношения в псевдобинарной системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  (+гранит) подобны приведенным на рис. 49, а для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (+гранит).

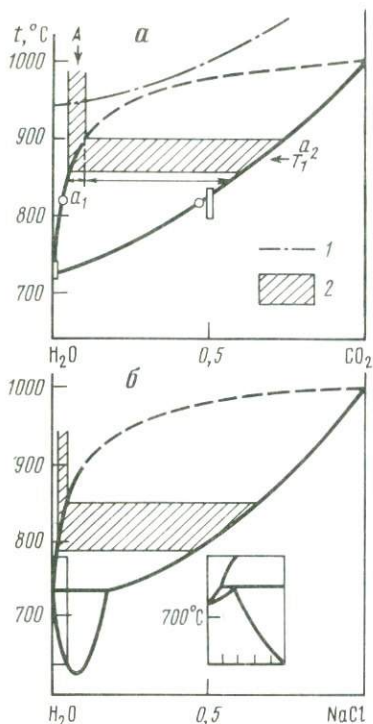


Рис. 49. Псевдобинарные сечения при 100 МПа систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (+ гранитный расплав) (а) и  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  (+ гранитный расплав) (б)

1 — состав флюида, равновесного с альбитовым расплавом [162]; А — исходная фигуративная точка,  $T_1$  — начало отделения флюидной фазы состава  $a_2$  при соотношении в расплаве  $a_1$ ; 2 — область "средних" соотношений  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$  в нормальных гипабиссальных гранитоидах

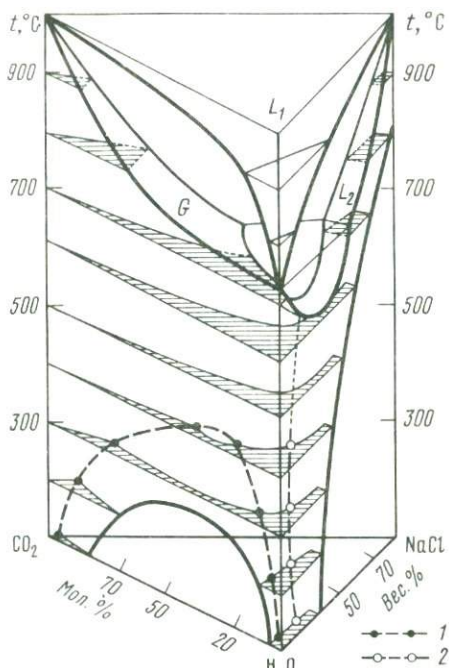


Рис. 50. Псевдотройная система  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  (+ гранитный расплав) при 100 МПа

$L_1$  — поверхность насыщенного летучими расплава;  $L_2$  — флюидная фаза, богатая NaCl; G — флюидная фаза, богатая  $\text{CO}_2$ ; 1 — разрез с 6 вес. % NaCl [173]; 2 — разрез с 20 вес. % NaCl [278]

Из анализа приведенных на рис. 49 диаграмм следует, что при кристаллизации гранитного расплава, содержащего летучие компоненты в соотношении:  $\text{CO}_2$  + ( $\text{N}_2$  + Ar и др.) 5–10 мол.%, NaCl + ( $\text{KCl}$  +  $\text{CaCl}_2$  и др.) ~ 2–5 мол.%, остальное —  $\text{H}_2\text{O}$ , при насыщении отделяющийся флюид будет содержать, согласно рис. 49, а, до 60–75 мол. %  $\text{CO}_2$ , а согласно рис. 49, б — до 45–65 мол. % NaCl. Ясно, что эти величины относятся к бинарным системам, по диаграммам для которых они определены. Кроме того, они сильно зависят от наклона кривой составов флюида, растворенного в расплаве, к оси концентраций — чем она круче, тем выше концентрации  $\text{CO}_2$  и NaCl в начале отделения флюидной фазы. Как уже отмечалось, эти кривые лишь ориентировочные, но пока более точные данные неизвестны. Принципиальным для дальнейшего обсуждения является вопрос: при отделении флюида от расплава со "средним" содержанием летучих компонентов будет ли он гомогенным или образует две несмешивающиеся

флюидные фазы. Ответ может быть получен из совместного анализа фазовой диаграммы тройной системы  $H_2O-CO_2-NaCl$  и равновесий гранитный расплав-флюид, приведенных на рис. 25 и 49. Такая диаграмма псевдотройной системы  $H_2O-CO_2-NaCl$  (+ гранитный расплав) для давления 100 МПа представлена на рис. 50. Она построена аналогично диаграмме на рис. 25 с учетом кривых расплав-раствор на рис. 49. Из геометрических соображений состава в разрезе  $H_2O-NaCl$  даны не в мольных, а в весовых процентах. Максимальная температура измерений в разрезе с 20 вес.%  $NaCl$  —  $450^\circ C$ , выше — экстраполяция. Обоснований для предложенной экстраполяции, строго говоря, нет. Пока совершенно неизвестно, какова растворимость  $CO_2$  в концентрированных водно-солевых растворах-расплавах при температурах  $500-800^\circ C$  и растворимость  $H_2O$  и соли в фазе, богатой  $CO_2$  ( $G$ ). Некоторое косвенное свидетельство об уменьшении растворимости  $CO_2$  в водно-солевой фазе ( $L_2$ ) при повышении температуры дают результаты изучения надкритического высаливания, однако здесь они не могут быть непосредственно использованы, поскольку выполнены с другим электролитом ( $CaCl$ )<sub>2</sub>. Таким образом, высокотемпературная часть диаграммы на рис. 50 является полуколичественным прогнозом.

Если на основе предложенной диаграммы рассмотреть зависимость состава и фазового состояния флюида, равновесного с гранитоидным расплавом ( $L_1$ ), от температуры, то окажется, что при кристаллизации магматического расплава с "нормальным" соотношением летучих компонентов (5–10% неполярных газов, 2–5% солей) насыщение достигается сначала по двум несмешивающимся флюидным фазам ( $G$  и  $L_2$ ). Например, при  $850^\circ C$  в равновесии с расплавом может находиться флюид, содержащий до 70 мол.%  $CO_2$  или до 60 мол.%  $NaCl$ . Хотя диаграмма на рис. 50 прогнозная, но практически невозможно предполагать смесимость фаз такого состава. Следовательно, при кристаллизации магматических тел должна быть достаточно широко развита стадия отделения гетерогенного флюида. Аналогичный вывод был сделан И.Д. Рябчиковым [92] на основе анализа диаграммы, аналогичной показанной на рис. 49, но в системе без неполярного газа область гетерофазности ограничена давлениями 150 МПа. Присутствие  $CO_2$  в "нормальных" количествах расширяет температурный и барический интервал отделения гетерофазного флюида. Из диаграммы на рис. 50 следует, что однородный флюид почти не имеет температурного интервала для своего существования — на ранних стадиях отделения флюида его гетерогенность обусловлена низкой растворимостью  $CO_2$  в водно-солевом растворе-расплаве, а на позднематматической стадии — расходом в краевой системе  $H_2O-NaCl$ . Для отделения однородного флюида при становлении гипабиссальных интрузий необходимо, чтобы исходный расплав был "аномальным" по соотношению летучих. Например, при очень низких содержаниях  $CO_2$  и других неполярных газов на ранней стадии отделения флюида при  $P \ll 150$  МПа или в течение всей магматической стадии при  $P \geq 150$  МПа будет отделяться только однородный водно-солевой флюид, в котором соотношение  $H_2O/(NaCl+H_2O)$  возрастает с понижением температуры. К аналогичному результату приводит значительное обеднение исходного расплава хлором — при этом будет отделяться лишь однородный водно-углекислотный флюид.

Анализ флюидных включений, сингенетичных с расплавленными, в мине-

ралах кислых интрузивных пород показывает, что в реальных условиях гетерогенность магматического флюида достаточно распространена. Например, при кристаллизации эльджуртинских гранитоидов в интервале температур 720–900°C в кварце наряду с расплавленными включениями наблюдаются два типа флюидных включений: низкоплотные с большим газовым пузырьком и отсутствием твердой фазы и высококонцентрированные водно-солевые [110]. Криометрия показывает почти полное отсутствие углекислоты во флюидной фазе. Можно полагать, что кристаллизующийся расплав содержал незначительное количество CO<sub>2</sub> и других неполярных газов и не являлся каналом движения "сквозьмагматических" растворов. Гетерогенизация флюида эльджуртинского гранита обусловлена распадом *G* и *L*<sub>2</sub> в системе H<sub>2</sub>O–NaCl. Иногда наблюдаемые гомогенные в период отделения флюидные включения в некоторых типах дериватов, называемых липаритами, липарито-дацитами [55] или порфиритами, вероятнее всего, образовались вследствие локального повышения давления, характерного для эруптивного вулканизма кислых пород. В обзоре по флюидным включениям магматической стадии кислых изверженных пород рудных областей Японии [276] приведена классификация флюидных включений. Выделены четыре типа: высокосолёные, высокоплотные жидкие, низкоплотные газовые и углекислотные. Пока не вполне ясно, чем обусловлено образование высокоплотной жидкой фазы. Возможно, это реликты глубинной кристаллизации, но это требует специального изучения с анализом состава. Остальные три типа хорошо согласуются с моделью отделения двухфазового флюида.

В магматических расплавах, более основных, чем гранитоидные, можно ожидать некоторого увеличения растворимости CO<sub>2</sub> в водно-солевом растворе–расплаве и содержания соли в углекислотной фазе, но из-за более высоких температур солидуса область распада в системе H<sub>2</sub>O–NaCl будет шире как по составам, так и по температуре. В остальном качественная картина должна сохраняться.

Два важных следствия вытекают из анализа диаграммы на рис. 50. Во-первых, если рассматривать отделяющийся флюид как "источник" по отношению к флюиду высокотемпературного контактового метаморфизма, то полученные оценки дают пределы вариации  $X_{CO_2}$  и основную тенденцию изменения этой величины в ходе процесса (понижение  $X_{CO_2}$ ). Во-вторых, гетерогенность флюида дает очень эффективный механизм кислотно-основной дифференциации для гидротермальных рудообразующих растворов, причем присутствие углекислоты или других неполярных газов в системе усиливает эффективность дифференциации.

Можно схематически наметить механизм дифференциации. Отделение двухфазового флюида приводит, видимо, к формированию двух типов "капель" разного состава в силикатном расплаве. Об этом свидетельствует захват разных типов включений кристаллизующимися минералами в природных условиях. Равновесие двух флюидных фаз с расплавом обеспечивает равновесие их между собой как по основным компонентам (см. рис. 50), так и по продуктам гидролиза соли. Однако равновесное распределение продуктов гидролиза (в модели это HCl и NaOH) подчиняется сложной зависимости от коэффициентов летучести и активности в двух фазах.

М.А. Стырикович и И.Х. Хайбуллин [102] для характеристики распределения электролитов между паром и жидкой водой предложили использовать линейность зависимости коэффициента распределения ( $K = C^g/C^ж$ , где  $C^g$ ,  $C^ж$  — содержание электролита в газе и жидкости) от соотношения плотности жидкой и газовой фаз. Если плотность водно-солевого флюида  $1,2 \text{ г/см}^3$ , а углекислотного  $\sim 0,4 \text{ г/см}^3$  и зависимость М.А. Стыриковича распространяется на паровую фазу не только водного состава, то  $\rho^g/\rho^ж \approx 0,3$ . Для такой величины, согласно [46],  $\lg K_{\text{HCl}} \approx 0,2$ , а  $\lg K_{\text{NaCl}}$  и  $\lg K_{\text{NaOH}} = -(2 - 3)$ . Если фазы разделить при высокой температуре, то малоплотная углекислотная фаза будет содержать избыточное количество HCl, а водно-солевая — NaOH. Эффективность кислотной дифференциации проверена тремя экспериментальными работами: И.Д. Рябчиков [92] в безуглекислотной системе при  $800^\circ\text{C}$  и 100 МПа получил в закалочных растворах  $\Delta\text{pH} \approx 6$ ; В.Н. Румянцев [91] в неизоотермической системе  $\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$  при  $T_{\text{нижн}} = 300$ , и  $T_{\text{верх}} = 200^\circ\text{C}$  и 92 МПа —  $\Delta\text{pH} \approx 2$ ; по предварительным опытам при  $700^\circ\text{C}$  и 70 МПа автор и С.В. Лупанов —  $\Delta\text{pH} \approx 6,4$ . В наших опытах в нефутерованный автоклав из никелевого сплава с загрузкой щавелевой кислотой из расчета давления 100 МПа помещали открытую золотую ампулу с NaCl. Измеряли закалочные pH раствора, сконцентрировавшегося на дне автоклава и в ампуле. Величина закалочных pH в отсутствие соли 6,2–6,3, в опытах с солью на дне автоклава (G) pH = 2,2–3,5, в ампуле pH = 8,4–8,8. Расчет константы равновесия реакции гидролиза NaCl показывает, что степень гидролиза должна возрастать с повышением температуры; это находится в соответствии с выполненными измерениями.

М.Б. Епельбаум [140] анализировал процесс всплывания "флюидного пузыря" в магматическом расплаве. В условиях насыщения, а именно эта стадия здесь рассматривается, скорость всплывания "пузыря" может быть вычислена по уравнению Навье–Стокса и зависит от вязкости расплава, разницы плотностей флюидной и силикатной фаз и размеров "пузыря". Вязкость смеси силикатный расплав + кристаллические фазы может меняться в широких пределах, но расчеты скоростей всплывания показывают, что при выбранных плотностях ( $0,4$  и  $1,2 \text{ г/см}^3$ ) флюидных фаз углекислотная фаза двигается почти в 2 раза быстрее. По мере падения давления разность скоростей увеличивается, так как  $\partial V/\partial P \text{ CO}_2$  больше, чем водно-солевого раствора.

Выше речь шла о флюиде, отделяющемся от силикатного расплава, имеющего меняющуюся, но одинаковую по всему объему температуру. Решение задачи Стефана для пластового интрузивного тела мощностью около 2 км на глубине 5 км совместно с кривой дистилляции типа представленной на рис. 49, А для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (+ силикатный расплав: гранит, базальт) получено А.С. Калининым и В.В. Ревердатто [39]. Расчеты показали, что при объемной кристаллизации с учетом распределения температур в интрузиве "валовой" состав отделяющегося флюида меняется по более сложному закону, чем это следует из рис. 49. Начальные порции флюида имели  $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2$ . В первые  $(3-5) \cdot 10^3$  лет  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  выросла до 0,3–0,4 и сохранялась приблизительно на этом уровне до  $2 \cdot 10^4$  лет, затем вновь  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  возрастала, достигая 0,8 через  $6 \cdot 10^4$  лет (значение 0,8 было принято как исходное соотношение летучих в расплаве). Несмотря на

принятые в модели значительные упрощения, цифры показывают, что период отделения флюида с концентрацией  $\text{CO}_2$ , превышающей 50 мол.%, может занимать почти половину общего времени магматической дистилляции. Это является благоприятным фактором для пространственной дифференциации двухфазового флюида, приводящей к разделению продуктов гидролиза.

Подводя итоги обзора результатов по флюидно-магматическому взаимодействию при низких давлениях, можно выделить следующие основные закономерности режима  $\text{CO}_2$  в этом процессе: 1) уменьшение  $X_{\text{CO}_2}$  в валовом составе отделяющегося флюида; 2) образование в магматическую стадию самостоятельной углекислотно-водной фазы, равновесной с силикатным расплавом и водно-солевым раствором-расплавом; 3) обогащение углекислотно-водной фазы кислотными продуктами гидролиза солей, что в силу относительно низкой плотности приводит к пространственной дифференциации флюида по кислотности; этот эффект тем выше, чем выше температура и ниже давление; 4) конденсация углекислотно-водной фазы или ее смещение с метеорными водами приводит к формированию кислых гидротермальных растворов.

Эти выводы в принципе не являются новыми: уменьшение  $X_{\text{CO}_2}$  отмечалось Н.Н. Перцевым [77], на гетерофазность флюидных систем и кислотно-основную дифференциацию двухфазового флюида обращал внимание И.Д. Рябчиков [92]. Мы хотели лишь подчеркнуть роль рассматриваемого компонента природных флюидных систем.

#### РЕЖИМ $\text{CO}_2$ ПРИ КОНТАКТОВОМ МЕТАМОРФИЗМЕ МАЛЫХ ГЛУБИН

Как отмечал В.В. Ревердатто [87], провести строгую границу между контактовым метаморфизмом и региональным невозможно: с повышением глубинности процесса локализация теплового потока "размазывается", температурные градиенты уменьшаются и становятся сравнимыми с "нормальными" геотермальными градиентами. Следовательно, контактовый метаморфизм в наиболее "чистом" виде проявляется в малоглубинных условиях ( $P \leq 100$  МПа), где температурные градиенты, обусловленные магматическим теплотокотом, намного превышают "нормальный" геотермальный градиент. При давлениях свыше 300 МПа контактовый и региональный метаморфизм практически неразличим по типоморфным парагенетическим ассоциациям.

Здесь рассматриваются примеры двух наиболее высокотемпературных фаций контактового метаморфизма карбонатных пород – ларнит-мервинитовой и геленит-монтичеллитовой (см. рис. 37), по классификации Д.С. Коржинского [48], приблизительно соответствующие спуррит-мервинитовой и пироксен-роговиковой фациям, по В.В. Ревердатто [87]. Выбор основан на двух соображениях: во-первых, в этих фациях достаточно обоснованно можно предполагать высокую проницаемость карбонатных пород, сопоставимую или даже превышающую проницаемость нормальных карбонатных коллекторов; во-вторых, по этим фациям имеется достаточно "густая" сетка моновариантных кривых карбонатных равновесий (см. рис. 35, 37), позволяющая сузить интервал неопределенности в величи-

нах физических параметров процессов. Кроме того, к этим фациям относятся экспериментальные данные автора.

Подробно проявления высокотемпературных фаций контактового метаморфизма карбонатных пород описаны В.В.Ревертто [87]. Однако основная часть опубликованного в литературе фактического материала по парагенетическим соотношениям получена до экспериментального изучения фазовых равновесий в модельных системах  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  и  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ , поэтому имеющиеся данные часто содержат пробелы по ключевым парагенезисам, позволяющим дать количественные оценки концентрационных соотношений во флюиде. В частности, детально описаны метаморфические парагенезисы о-ва Мак (Шотландия) [280], где в контакте оливинового габбро и юрских известняков установлены ассоциации *Грос + Ка + Кв*, *Вол + Грос + Кв*,  $P_{\text{CO}_2} < 14 \text{ МПа}$ ,  $t < 480^\circ\text{C}$ ; *Гел + Вол + Снур*,  $P_{\text{CO}_2} < 1,5 \text{ МПа}$ ,  $t > 700^\circ\text{C}$ ; *Мер + Ка + Монг + Гел*,  $P_{\text{CO}_2} < 10 \text{ МПа}$ ,  $t > 820^\circ\text{C}$  и др., включая ранкнит, ларнит, периклаз и шпинель. В отсутствие данных по  $P_{\text{фл}}$  и мощности зон, соответствующих названным парагенезисам, невозможно вычислить ни  $X_{\text{CO}_2}$ , равновесную с данной ассоциацией, ни градиент температур и концентраций летучих вкрест метаморфической зональности.

Автором ранее была сделана попытка исходя из стратиграфической оценки давления нагрузки вышележащих пород и независимых  $P_{\text{CO}_2}-T$  величин, снятых с диаграмм на рис. 37, 40, для соответствующих парагенезисов вычислить  $X_{\text{CO}_2}$ , характеризующие "пик" прогрессивного контактового метаморфизма [75, 76]. Насколько известно автору, впервые было показано, что при прогрессивном высокотемпературном метаморфизме карбонатных пород в составе флюида углекислота играет подчиненную роль и ее концентрация не превышает 20–30 мол.%. Сложность интерпретации полевых и экспериментальных данных связана не только с очень ненадежной оценкой литостатического давления, обусловленной погрешностью реконструкции мощности перекрывающих пород. Существенную неопределенность вносит и неявная связь между литостатическим и флюидным давлением. Измерения давления в многочисленных скважинах, пробуренных в осадочном чехле, показывают, что начиная с глубин 200–300 м пластовое давление часто превышает гидростатическое, приближаясь к литостатическому в среднем на глубинах около 4 км. Скважины в геотермальных системах обычно имеют меньшие глубины, но и здесь наблюдаются значительные превышения над гидростатическим давлением. Измерения давлений и температур при разбуривании геотермальных систем Йелоустонского парка [289] показали, что  $P-T$  градиент близок к линии равновесия жидкость–пар воды, оставаясь всегда в поле  $L$ , а превышение давления над гидростатическим достигает уже в близповерхностных условиях (первые 250 м) 30%. Современные стационарные геотермальные системы – это продукт регрессивного этапа метаморфизма, связанного с интенсивным метасоматозом. На более ранних стадиях активного внедрения магматических расплавов и непосредственно после него за счет кондуктивного и конвективного теплопотока возможен перегрев воды выше критической точки. До формирования зон разгрузки

тектоническими разломами и кислотным выщелачиванием "аномальное" пластовое давление может достигать еще больших величин, поэтому начальные стадии контактового метаморфизма могут сопровождаться флюидными давлениями, близкими к литостатическому. Исследования газовой-жидких включений, сингенетичных с расплавленными включениями в кварцах близповерхностных интрузий, допускают интерпретацию наблюдаемых фазовых и концентрационных соотношений во флюиде как отражение вариаций давления в ходе кристаллизации. В частности, при кристаллизации эльджуртинских гранитоидов при  $P_{\text{общ}} \approx P_{\text{фл}} \approx 100$  МПа вариации  $P_{\text{фл}}$  могли достигать 30–40% средней величины. Локальное во времени превышение давления в кристаллизующемся интрузиве над гидростатическим и даже над литостатическим широко развито в области физических параметров контактового метаморфизма. Расчеты "избыточного" давления в каналах вулканических аппаратов по механизму объемного эффекта ретроградной дистилляции в закрытой системе дают величины 10–30 МПа [38, 139], т.е. того же порядка по абсолютной величине, что и полученные в результате анализа флюидных включений. Поэтому контактовые процессы с вязкими расплавами кислого состава пока рассматривать трудно — погрешность в оценках флюидного давления не ниже погрешности в оценках концентрации  $\text{CO}_2$ . При  $P_{\text{общ}} \approx 100$  МПа, оцененном, например, по литостатической нагрузке, перекрывающей толщи пород мощностью около 4 км, реальное давление может достигать 130–140 МПа за счет магматической дистилляции или падать до гидростатического (40 МПа) в области глубокого дренажа тектоническими нарушениями. При фиксированной летучести  $\text{CO}_2$  оценки концентраций будут колебаться от чистой углекислоты для  $P_{\text{общ}} = P_{\text{гидр}}$  до  $X_{\text{CO}_2} = 0,2$  при  $P_{\text{общ}} = 130–140$  МПа. Несколько более обнадеживающая ситуация существует при анализе контактов карбонатных пород с более высокотемпературными основными расплавами, имеющими вязкость на 1–2 порядка ниже, чем кислые. В этих условиях трудно ожидать скопления больших масс флюида в магматической камере и, следовательно, существенного превышения  $P_{\text{фл}}$  над  $P_{\text{лит}}$ . Поэтому для контактов с основными породами можно полагать соотношение  $P_{\text{лит}} > P_{\text{фл}} > P_{\text{гидр}}$ .

После публикации результатов автора по минеральным равновесиям в модельной системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  были детально исследованы контактовые ореолы с высокотемпературными минеральными парагенезисами на Сибирской платформе [75–77, 86] и в Техасе [209, 210].

Два высокотемпературных контакта долеритов с мраморами и мергелями расположены в бассейне р. Подкаменная Тунгуска. Один из них — непосредственно в береговом обнажении (200 км выше устья), другой — в 17 км выше устья р. Кочумдек (правого притока Подкаменной Тунгуски). Устье р. Кочумдек лежит в 5 км ниже берегового обнажения, так что можно предполагать близость внешних условий процессов контактового метаморфизма в обеих точках.

На рис. 51 представлена схема, характеризующая масштабы контактовых преобразований и метаморфическую зональность. Мощность и тип интрузий приблизительно одинаковы. На р. Подкаменная Тунгуска трапповый силл имеет мощность от 150 м, по оценке В.В. Ревердатто, до ~80 м, по оценке А.А. Ярошевского и Е.В. Коптева-Дворникова

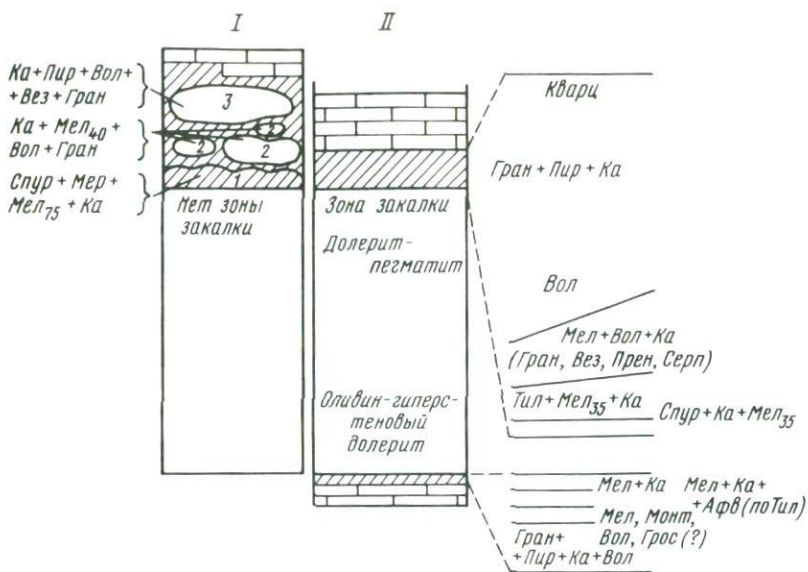


Рис. 51. Схема метаморфической зональности в контактах с карбонатами на реках Кочумдек (I) и Подкаменная Тунгуска (II). У мелилитов проставлены оценки содержания геленитового минала. Относительные масштабы зон сохранены

[по 77, с. 177]. Мощность долеритовой дайки на р. Кочумдек с пологим наклоном под углом  $10-15^\circ$  составляет 70–90 м. На этой точке довольно плохая обнаженность не позволила точно изучить метаморфическую зональность. Привлекает внимание тот факт, что, хотя долеитовый силл кристаллизовался в более спокойной обстановке, выразившейся в дифференциации и образовании зоны закалки, мощность метаморфических изменений значительно меньше, чем в дайке на р. Кочумдек. Дайковый характер внедрения свидетельствует о стационарном характере течения силикатного расплава [88], что должно привести к образованию относительно более высокотемпературных парагенезисов. Действительно, здесь в метаморфической зональности присутствует мервинит.

Кроме показанных на рис. 51 парагенезисов, в развалах на р. Кочумдек обнаружены следующие минеральные ассоциации: а) *Спур + Мел<sub>65</sub> + Мг + Прт + Ка* (Мер нет); б) *Спур + Тил + Мел<sub>50</sub> + Мг + Ка*; в) *Монт + Вол + Гр + Вез + Ка*. В обоих проявлениях контактового метаморфизма общими являются: 1) развитие вдоль непосредственного контакта тонких (1–3 см) зон гранатовых (Подкаменная Тунгуска) или гранат-пироксен-кальцитовых (Кочумдек) скарнов; 2) широкое развитие ретроградной гидратации – мелилиты замещаются гидрогранатом, афвиллит предположительно замещает тиллеит, развиваются везувиан, иногда пренит и серпентин; 3) высокотемпературные фазы образуют часто полосы, цепочки, микрогнезда.

Количественные оценки параметров контактового метаморфизма по этим точкам уже были предметом обсуждения в [77], поэтому здесь при-

ведем лишь конечные результаты. Общее давление литостатической нагрузки оценивается в  $\approx 20$  МПа. Для таких давлений и температур выше  $600^\circ\text{C}$  флюид можно рассматривать с хорошим приближением как идеальную смесь идеальных газов, и, следовательно, при таких параметрах выполняется закон Дальтона.

Для контакта на р. Подкаменная Тунгуска по ассоциации  $\text{Mel}_{35} + \text{Монт} + \text{Вол}$  (нижний контакт)  $P_{\text{CO}_2} = 4,5 - 5$  МПа. Отсутствие мервинита ограничивает параметры образования парагенезиса  $\text{Mel}_{35} + \text{Ka}$  кривой, проходящей через точки с координатами 2,2 МПа,  $750^\circ\text{C}$ ; 4 МПа,  $800^\circ\text{C}$ ; 6 МПа,  $840^\circ\text{C}$ ; 16 МПа,  $945^\circ\text{C}$ ; либо  $P_{\text{CO}_2}$  больше, чем на этой кривой, либо  $T$  меньше. К сожалению, минеральные ассоциации этого контакта не позволяют уточнить температурные условия их формирования — отсутствие в верхнем контакте следов распада акерманитового  $\text{Mel}_{35}$  с образованием волластонита и монтichelлита позволяет лишь установить нижний предел температуры в  $700^\circ\text{C}$ . На рис. 52 показаны области координат  $T - P_{\text{CO}_2}$ , занимаемые типоморфными парагенезисами метаморфической зональности в контактах Подкаменной Тунгуски. Зональность типично температурная, поскольку для зональности по  $P_{\text{CO}_2}$  необходимы вариации этого параметра от первых МПа до  $> 200$  МПа, т.е. на порядок превышающих  $P_{\text{лит}}$ . Температурный градиент прогрессивного этапа в верхнем контакте по ширине тиллеитовой и мелилитовой зон составлял  $\sim 40$  град/м, в нижнем контакте градиент почти в 2 раза выше, но поскольку в просмотренных штифах афвиллит полностью заместил предположительно тиллеит, эта оценка не очень надежна.

В метаморфической зональности на р. Кучумдек появление ассоциации мервинита с кальцитом дает температуры ближайшей к контакту зоны (исключая скарновую) — выше  $820^\circ\text{C}$ . Моновариантное равновесие  $\text{Mel}_{75} - \text{Ka} - \text{Мер}$  пересекает твердофазовое ( $\text{Спур} + 2\text{Монт}$ ) — ( $3\text{Мер} + \text{Ka}$ ) при  $P_{\text{CO}_2} \approx 2$  МПа. Обнаруженная в развалах ассоциация монтichelлита с волластонитом устойчива при  $t < 700^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{CO}_2} < 5$  МПа при любой степени глиноземистости системы. Если верхний температурный предел устойчивости ассоциации  $\text{Монт} + \text{Вол}$  определить по равновесию с  $\text{Mel}_{50}$ , то максимальная величина  $P_{\text{CO}_2}$  снижается до 2,5 МПа, температура — до  $550 \pm 50^\circ\text{C}$ . Таким образом, получаются две независимые, очень близкие оценки максимальных величин  $P_{\text{CO}_2}$  для разных температурных зон метаморфизма. Разность температур между этими зонами может достигать  $250 - 300^\circ\text{C}$ , расстояние не менее 10 м, поскольку в 15 м от контакта (см. рис. 53) обнаружены еще безмонтichelлитовые парагенезисы. Из-за невозможности замерить протяженность температурных зон градиент вычисляется с большой неопределенностью: от 10–15 до 25–30 град/м.

Парциальное давление  $\text{CO}_2$ , приблизительно одинаковое по всем зонам, составило в момент достижения максимальных температур не более 10% литостатического давления или 25% гидростатического. Эти величины важны для понимания источника  $\text{CO}_2$  при метаморфизме карбонатных пород. Если флюид генерировался за счет декарбонатизации в контактовом ореоле, то эти величины должны быть значительно больше. Закономерное и

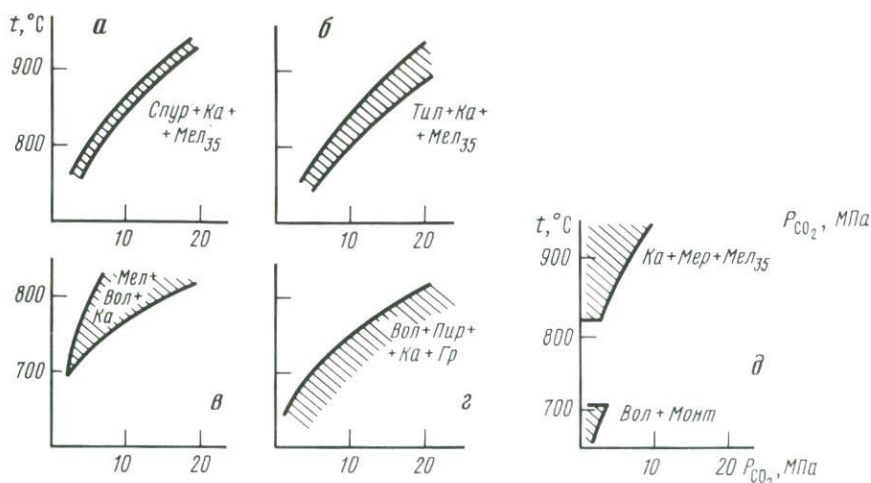


Рис. 52. Области  $P_{CO_2}$ – $T$  параметров, где устойчивы ассоциации контактово-реакционных зон верхнего контакта на реках Подкаменная Тунгуска (а–с) и Кочумдек (д)

широко распространенное явление гидратации на регрессивном этапе связано не только с повышением активности воды при снижении температуры, но и с увеличением ее концентрации во флюиде, поскольку такие минералы, как пренит, гидрогроссуляр, серпентин, афвиллит, могут образовываться лишь при крайне низких концентрациях  $CO_2$ , не превышающих первых мольных процентов. Еще более высокотемпературные контакты с ранкинитом и мервинитом описаны на Анакитском куполе в бассейне р. Нижняя Тунгуска [86] и в районе Кристмас Маунтайнс, Биг Бенд, Техас [209, 210]. Анализ физико-химических условий формирования метаморфической зональности на Анакитском куполе на основе диаграмм состояния (см. рис. 35, 38) был выполнен Н.И. Перцевым [77]. Оба контакта довольно схожи по основным параметрам метаморфизма: общее давление (литостатическое) оценивается для Анакита в 30–35 МПа, для Кристмас Маунтайнс – в 32–35 МПа. В обоих случаях внедрялись долериты, достаточно дифференцированные в процессе становления. Максимальные температуры на Анаките оцениваются в 920–940 °С, мощность высокотемпературных изменений около 20 м на западном контакте (включая волластонитовую зону) и около 10 м до спуррит-тиллейтовой изограды на восточном (в пределах тиллейтовой зоны кончается видимая часть контакта). Давление  $CO_2$ , оцененное по критическим парагенезисам, находится в пределах 7,5–15 МПа, т.е. составляет 0,2–0,5 литостатического.

Для контактового метаморфизма Кристмас Маунтайнс характерны два типа зональности: один для скарнов (аналогичных анакитским), другой для кремнистых конкреций, рассеянных в мраморах. Параметры метаморфизма были определены по экспериментальным данным автора, расчет фазовой диаграммы, аналогичной приведенной на рис. 33, был выполнен Р. Жестеном [209] и дал идентичный результат. Максимальные температуры образования скарнов оцениваются в 940–1040 °С, вероятно, ближе к нижнему пределу, так как в скарнах обычно отсутствует ларнит,

обнаруженный только в ксенолитах, целиком окруженных материалом интрузии. Для кремнистых конкреций максимальная температура оценивается в  $\leq 1000^\circ\text{C}$ . Давление  $\text{CO}_2$  при образовании скарнов составляло около 0,2 литостатического при метаморфизме конкреций не опускалось ниже 0,4–0,6  $P_{\text{лит}}$ . Столь большая разница получается при определении области устойчивости наблюдаемых парагенезисов: в конкрециях биминеральная зона *Тил + Ран* разделяет волластонитовое ядро и тиллеитовую кайму на расстоянии от 7 до 15 м от контакта. Этот парагенезис устойчив, согласно диаграмме на рис. 35, при  $P_{\text{CO}_2} > 15$  МПа; учитывая ширину зоны, падение температуры в ней оценивается в  $30^\circ\text{C}$ . Такая зона возможна лишь при  $P_{\text{CO}_2} < P_{\text{общ}}$ . В скарнах с ранкинитом сосуществует только спуррит, оба минерала в относительно низкотемпературной зоне замещены волластонитовыми парагенезисами. Заканчивается скарновая зональность относительно высокотемпературной парой *Мел + Вол*.

Скарновая область Кристмас Маунтайнс невелика, ее мощность от 0,1 до 1 м. Температурная зональность на этом расстоянии укладывается в  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ , возможно, даже менее: наиболее высокотемпературная зона содержит парагенезис *Мел + Стур + Ка + Мер*, низкотемпературная — *Вез* (по *Мел*) + *Вол*. Температурная зональность в конкрециях охватывает на 2 порядка большую мощность — волластонитовая изограда расположена в среднем на расстоянии 100 м от контакта, т.е. средний градиент для метаморфизма конкреций оценивается в 4–5 град/м. Не столь высокотемпературный, но похожий по структуре вмещающих пород объект описан [241] в районе Солт Лейк Сити (штат Юта), где в контакте с гранодиоритами штока Алта метаморфизованы два типа доломитов: массивные, содержащие рассеянный кварц, и желваковые, с кремнистыми конкрециями. Литостатическое давление метаморфизма оценивается в 100 МПа, температурный интервал, перекрывающий зоны от кварц-доломитовой (исходная порода) до периклазовой, составлял  $350\text{--}700^\circ\text{C}$ . В этом случае также наблюдаются парагенетические соотношения, характеризующие два типа флюида: равновесный с зональностью массивных доломитов,  $X_{\text{CO}_2} = 0,2 \pm 0,1$  (учет гипотетической фтористости дает верхний предел  $X_{\text{CO}_2}$ , без фтора во флюиде получается нижний); равновесный с зонами в конкрециях,  $X_{\text{CO}_2} > 0,6$  вплоть до  $650^\circ\text{C}$ . Лишь в одном образце из кремнистых конкреций встречен парагенезис *Ка + Фор + Киг + Пер*, показывающий некоторое понижение  $X_{\text{CO}_2}$  на самой высокотемпературной стадии. Согласно рис. 41, периклаз при 100 МПа и  $700^\circ\text{C}$  устойчив при  $X_{\text{CO}_2} < 0,4$ .

Две оценки давления  $\text{CO}_2$  для близконтактной зоны и зоны дальнего кондуктивного прогрета характерны не только для Кристмас Маунтайнс. Аналогичный результат получен для контактов габбрового штока с известняками, вскрытых подземными работами в г. Монреале [292]. Общее давление в кровле штока оценивается в 50 МПа. Выделена внутренняя область метаморфизма мощностью 100–120 м с высокоглиноземистым мелилитом, гроссуляром, волластонитом, сфеном и другими минералами и внешняя зона шириной до 1 км от контакта. Вся внешняя зона находится за пре-

делами волластонитовой изограды: стабильны кальцит, кварц, доломит, калиевый полевой шпат, флогопит, тальк, тремолит, диопсид, рутил и сфен. Температуры внешней зоны оцениваются в 400–450 °С, минеральные парагенезисы типично буферные, т.е. соответствующие моновариантным равновесиям в области составов  $X_{\text{CO}_2}$  от 0,65 до 0,85. Во внутренней, высокотемпературной, зоне максимальная температура, зафиксированная в парагенетических соотношениях, составила 750 °С (15–40 см от контакта), на расстоянии 2 м от контакта она уже была в пределах 645–725 °С. Средняя величина  $X_{\text{CO}_2}$  для внутренней зоны находилась в пределах 0,25–0,3. Расчеты выполнены в модели "идеального" смешения, с учетом данных II части нашей работы эти величины можно рассматривать как максимальную оценку.

Еще более сложная, но менее надежно определенная смена  $X_{\text{CO}_2}$  наблюдается при контактовом метаморфизме доломитов боковыми апофизами (диорит-кварцевый диорит) крупного батолита Боулдер (Монтана) [149]. Общее литостатическое давление оценивается в 100 МПа, температура вблизи контакта по кальцит-доломитовому термометру – в ~600 °С. Доломит-периклазовая изограда близко совпадает с изотермой 600 °С, давая  $X_{\text{CO}_2}$  в близконтактной зоне в пределах 0,04–0,07. Эта величина хорошо согласуется с расчетом давления воды для наблюдаемого в близко расположенных песчаниках моновариантного равновесия  $Musc + Kfs = And + Kfs + H_2O$ : при 540–570 °С  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 90 \pm 30$  МПа. Для промежуточного температурного интервала (500–550 °С)  $X_{\text{CO}_2}$  не определена, поскольку наблюдаемые парагенезисы устойчивы при  $X_{\text{CO}_2} = 0,05–0,55$ . В наиболее низкотемпературной зоне (400–450 °С) обнаружен прямой переход доломита и кварца в тремолит и кальцит, что в соответствии с фазовой диаграммой [222, 269] возможно лишь при  $0,5 < X_{\text{CO}_2} < 0,9$ . В пределах этой зоны найден образец с пятифазовой минеральной ассоциацией  $Dol + Ka + Kfs + Trm + Trem$ , которая при 100 МПа имеет координаты 405 °С и  $X_{\text{CO}_2} = 0,5$ .

Убедительные доказательства буферирования реакциями декарбонатизации флюида контактового метаморфизма карбонатных пород приведены Д.М. Райсом [254]. Им исследован явно боковой контактовый ореол гранодиорита Мэрисвилл (Монтана) в мергелистых, доломитизированных известняках. Общее давление метаморфизма оценивается в  $100 \pm 30$  МПа, а температурный интервал – в 420–500 °С. В метаморфической зональности участвуют  $Ka + Dol$ , кварц, калиевый полевой шпат, флогопит, тремолит, диопсид. В зональности широко представлены минеральные парагенезисы, соответствующие изобарическим моновариантным и даже невариантным равновесиям (например, шестифазовые ассоциации  $Ka + Dol + Kfs + Trm + Fl + Kfs$  и  $Ka + Dol + Kfs + Trm + Di + Kfs$ ). Температурный градиент порядка 100 град/км. Хорошее согласие экспериментальных, расчетных данных и полевых наблюдений позволили Д.М. Райсу уверенно оценить  $X_{\text{CO}_2}$  в интервале 0,5–0,9. Впоследствии исследования изотопных соотношений  $^{13}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}$  на парагенезисах этих контактов подтвердили вывод о буферировании состава порового флюида

реакциями декарбонизации, протекающими за счет кондуктивного теплового потока [229]. Существенного притока магматической углекислоты в данном объекте не установлено.

Таким образом, можно выделить два типа высокотемпературных контактовых реакций: близконтактный метаморфизм (метасоматоз), идущий под воздействием флюида, выделяющегося из интрузии ( $X_{\text{CO}_2} \approx 0,2$ ); "дальний" термометаморфизм, обусловленный кондуктивным теплопереносом. В последнем случае состав флюида существенно углекислотный (0,5–0,9) и весьма вероятно буферирование состава флюида реакциями декарбонизации. Вопрос о причинах фиксации парагенетическими соотношениями "пика" метаморфизма приблизительно одинаковой концентрации  $\text{CO}_2$  в совершенно разных по геологическому положению, возрасту и основности расплавов в контактово-метаморфических породах остается пока открытым. Непрерывное смещение в разрезе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при высоких температурах исключает существование фазовой границы с  $X_{\text{CO}_2} \approx 0,2$ . Возможно, что наблюдаемое совпадение лишь кажущееся и определяется невозможностью более точной реконструкции значений  $X_{\text{CO}_2}$ . Не исключено также, что такое совпадение вызвано малой зависимостью от внешних факторов совпадения на оси времени максимальных температур метаморфизма и одинакового для различных контактов "среднего" состава флюида, покидающего границы магматической камеры.

Следующий этап – высокотемпературная регрессивная стадия – всегда проявляется в низких  $X_{\text{CO}_2}$  по парагенезисам и в протекании реакций гидратации [77, 253]. На регрессивной стадии трудно разделить эффекты, обусловленные постепенным уменьшением  $X_{\text{CO}_2}$  в магматическом флюиде (см. рис. 49, диаграмма усреднена на весь объем магматического тела) и начальной стадией формирования открытых или замкнутых циркуляционных геотермальных систем [71], обеспечивающих снижение концентрации  $\text{CO}_2$  до величин порядка первых мольных процентов. Эта стадия фиксируется развитием гидратированных фаз по первичным метаморфогенным минералам (везувиан, гидрогранаты, бичулит, иногда пренит и гидросиликаты кальция).

Типичные парагенезисы внутренних зон и постоянство концентрации  $\text{CO}_2$ , обеспечиваемое внешним по отношению к метаморфической системе источником флюида, однозначно доказывают вполне подвижное поведение  $\text{CO}_2$ . Однако сфера действия магматического флюида иногда оказывается меньше, чем ореол повышенной температуры, за счет кондуктивного теплопереноса. Это связано как с ограниченной проницаемостью блоков пород даже в условиях интенсивной тектонической деятельности при достаточной их пластичности, так и с анизотропным распределением флюидных потоков от магматического тела. В боковых контактах часто вообще отсутствуют следы температурного воздействия, что может быть обусловлено формированием циклических геотермальных систем, причем область подтока метеорных вод приходится именно на боковые контакты. При отсутствии гидрогеологической структуры тепловой нагрев вмещающих пород без потока магматического флюида или вне его приведет к протеканию реакций декарбонизации, причем выделяющаяся углекислота из-за малой

проницаемости (исходное допущение) будет в значительной степени определять и поддерживать высокие концентрации этого компонента. При этом формируются температурная зональность и минеральные парагенезисы, равновесные с высокими концентрациями  $\text{CO}_2$ . Развиваются "буферные" парагенезисы, фиксирующие при заданных  $T$  и  $P$  химический потенциал  $\text{CO}_2$ , т.е. в этих зонах метаморфизма углекислота ведет себя как инертный компонент. Как и следует из модельных представлений, этот процесс главным образом может развиваться в боковых контактах при не очень высоких температурах, где тепловое разуплотнение не дает заметного эффекта [7].

Пока отсутствует фактический материал, позволяющий оценить степень участия в формировании состава флюида метаморфической зональности углекислотной фазы  $G$  (см. рис. 52). В принципе эта фаза должна иметь меньшее гидродинамическое сопротивление и больший путь фильтрации. Вследствие сравнительно малых сил взаимодействия с поверхностью минералов (фаза преимущественно состоит из неполярных газов) возможно ее проникновение в зоны, закрытые для водного флюида. Идентификация магматической углекислоты во флюиде с высокими  $X_{\text{CO}_2}$  затрудняется еще и количественными соображениями. Из диаграммы на рис. 51 следует, что для валового исходного состава  $A$  при температуре  $T_1$  отношение количества выделившейся углекислотной фазы к общей массе флюида пропорционально отношению  $a_1/a_2$ .

Анализ флюидного режима ретроградной дистилляции и контактового метаморфизма выполнен с точностью до условно постоянного слагаемого — возможного потока летучих через расплав. В этом потоке главную роль могут играть только неполярные газы, малорастворимые в силикатных расплавах ( $\text{CO}_2$  и др.), водой расплавы, как правило, сильно недосыщенны. Такие "сквозьмагматические" (по Д.С.Коржинскому) потоки, смешиваясь с отделяющимся на ранних стадиях дистилляции внешних, остывающих зон интрузива флюидом, могут содержать достаточно высокие концентрации  $\text{CO}_2$ , чтобы обеспечить равновесия наблюдаемых парагенезисов, и, естественно, слишком мало  $\text{H}_2\text{O}$ , чтобы заметно проявился метасоматоз.

На рассматриваемых объектах имеются косвенные признаки если не строго глубинных "сквозьмагматических" потоков, то хотя бы использования флюидом магматического тела как пути из относительно глубокозалегающих областей. Мощности контактово-реакционных преобразований на реках Кочумдек и Подкаменная Тунгуска различаются в несколько раз при почти равных условиях и мощностях интрузии (см. рис. 51). Возможны две версии, объясняющие эти соотношения: 1) в соответствии с уже отмеченным эффектом стационарного течения расплава вдоль дайки на р. Кучумдек увеличение мощности метаморфизма отражает больший интервал высокотемпературного прогрева; 2) дайка еще на магматической стадии служила каналом фильтрации флюида, отделяющегося при кристаллизации глубинных частей интрузии.

Таким образом, две точки зрения на "средний" состав флюида прогрессивной стадии контактового метаморфизма карбонатных пород как на существенно водный с  $X_{\text{CO}_2} \approx 0,2$  [75, 125] и существенно углекислотный

с  $X_{\text{CO}_2} \rightarrow 1$  [87, 236] оказываются непротиворечивыми. Оба состава флюида реализуются на разных стадиях метаморфизма. Для более доказательного установления источника  $\text{CO}_2$  необходимы специальные исследования геохимии стабильных изотопов.

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД РЕГИОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА

При попытках количественно охарактеризовать режим  $\text{CO}_2$  в процессах регионального метаморфизма мы сталкиваемся с серьезными осложнениями, связанными как с малой информативностью карбонатных парагенезисов, так и с недостаточностью наших знаний о термодинамике флюидных систем и о реальных величинах основных параметров процесса – температуры, давления и состава флюида. Даже в рамках наиболее распространенной модели флюида ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) часто невозможно доказательно рассчитать концентрацию углекислоты при условии существования парагенезисов, обычно предполагаемых информативными. Например, оценка температуры с погрешностью  $\pm 50^\circ\text{C}$  и флюидного давления  $\pm 100$  МПа приводит к такой неопределенности в  $X_{\text{CO}_2}$  для волластонитового равновесия, которая делает бессмысленными всякие количественные расчеты.

Дополнительные ограничения накладываются неоднородностью параметров образования метаморфических комплексов, блоковой структурой, развитием анатексиса, регрессивной высокотемпературной стадии и диафтореза.

Наконец, как было показано выше, коэффициенты активности  $\text{CO}_2$  зависят от состава флюида: в системе с электролитом они выше, а в системе с дополнительными неполярными газами – ниже, чем в бинарной системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . Таким образом, для расчета концентрации  $\text{CO}_2$  необходимо заранее оценить концентрации других компонентов, которые, в свою очередь, зависят от  $X_{\text{CO}_2} / (\sum X_i = 1)$ . Поэтому пока на основе полученных экспериментальных данных можно лишь проверять полуколичественные гипотезы о составе метаморфического флюида.

Одну из них, наиболее простую, можно сформулировать следующим образом: "средний" состав метаморфического флюида лежит в области высоких концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  и низких –  $\text{CO}_2$ . Многочисленные работы по фациям регионального метаморфизма, не попадающим в поле анатексиса, приводят к модели состава флюида, близко соответствующей "среднему" составу, вычисленному из кларковых содержаний  $\text{H}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{F}$  и  $\text{N}$ . Расчет В.С. Соболева и Н.Л. Добрецова [22] дает по литосфере в целом  $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,92$ ,  $X_{\text{CO}_2} \approx 0,05$ ,  $X_{\Sigma \text{Cl}} \approx 0,01$ ,  $\Sigma(\text{HF}, \text{H}_2\text{S}, \text{N}_2) \approx 0,02$ . Для литосферы без гидросферы и атмосферы  $\text{H}_2\text{O} \approx 0,85$ ,  $\text{CO}_2 \approx 0,10$ .

Принципиальный вопрос о составе метаморфического флюида неоднократно дебатировался в литературе. Сейчас можно считать твердо установленным, что в область флюидных составов с  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,85-0,9$  и  $X_{\text{CO}_2} \leq 0,1$  попадают все парагенезисы: низкотемпературные – с пренитом, пумпеллитом, ломонтитом и лавсонитом [8]; с цоизитом и везувианом [141, 268]; относительно высокотемпературные – биотит + кальцит и биотит + кальцит + цоизит [198].

Экспериментальные данные II части работы показывают, что любые парагенезисы с гроссуляровым гранатом могут существовать только во флюиде с низкой концентрацией углекислоты.

Специфические условия метаморфизма высоких давлений при формировании глаукофановых сланцев и глаукофан-кианитовых эклогитов также характеризуются низкими концентрациями  $\text{CO}_2$ . Расчеты Т.Д. Холланда [194] для глаукофан-кианитовых эклогитов дают параметры  $1,95 \pm 0,25$  ГПа,  $620 \pm 30^\circ\text{C}$  и  $X_{\text{CO}_2} = 0,02 \pm 0,02$ . Расчеты Л.Л. Перчука и Л.Я. Арановича [247] для древних зон субдукции в принятой ими методике оценки парциального давления воды показали, что вплоть до давлений 1,2 ГПа  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  незначительно меньше  $P_{\text{общ}}$ , и, следовательно  $X_{\text{CO}_2}$  не может превышать 0,1–0,2.

Некоторые оценки более высоких концентраций углекислоты связаны либо с устаревшими экспериментальными данными, либо с упрощением модели флюида, либо с ошибками в топологии фазовых диаграмм. Например, для метаморфизма высокой степени в Британской Колумбии [199] приводятся следующие параметры:  $600^\circ\text{C}$ , 500 МПа и  $X_{\text{CO}_2}$  от 0,25 на низкой ступени до 0,5–0,6 на высокой. Наиболее высокотемпературная закартированная изографа, соответствующая реакции



не может быть реализована при  $600^\circ\text{C}$ , 500 МПа и  $X_{\text{CO}_2} > 0,1$  (см. рис. 45), тем более что содержание пистацитового минерала в цоизите невелико. Аналогичная погрешность содержится в вычислениях Г. Хошека [198], вместо представленной им оценки  $X_{\text{CO}_2} = 0,18$  для  $550^\circ\text{C}$  и 400–600 МПа по новейшим экспериментальным данным (см. рис. 45) реальные концентрации  $\text{CO}_2$  при метаморфизме мергелей Хох Тауэрнс (Австрия) не превышают 10 мол. %.

Пример упрощения модели флюида: в монографии [22, рис. 70] волластонитовое равновесие при 400 МПа проведено на  $100^\circ\text{C}$  ниже экспериментального, при 800 МПа неучет коэффициентов активности завышает температуры равновесия на  $\sim 200^\circ\text{C}$  или, что аналогично, завышает почти в 3 раза  $X_{\text{CO}_2}$ . Пример неполного топологического анализа: В.В. Хлестов [111] предполагает, что высокие концентрации  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2} > 0,9$ ) при метаморфизме толщ с преобладанием карбонатных пород доказываются прямым переходом ассоциации *Дол* + *Кв* в *Трем* + *Ка*. В действительности при  $X_{\text{CO}_2} > 0,9$  стабильна реакция  $\text{Дол} + 2\text{Кв} = \text{Ди} + 2\text{CO}_2$ , а реакция  $5\text{Дол} + 8\text{Кв} + \text{H}_2\text{O} = \text{Трем} + 3\text{Ка} + 7\text{CO}_2$  реализуется в широком интервале составов, зависящем от давления. При, например, 800 МПа область составов флюида, где стабильна эта реакция, ограничена невариантными точками с координатами  $X_{\text{CO}_2} = 0,2 \pm 0,12$  и  $0,8 \pm 0,03$  [160].

Еще один источник представлений о высоких содержаниях  $\text{CO}_2$  во флюиде при метаморфизме карбонатных пород связан с моделью инертного поведения летучих, подкрепленной существованием в природе парагенезисов, неустойчивых в широком диапазоне  $X_{\text{CO}_2}$ , исключая очень высокие и

очень низкие концентрации этого компонента. Отнесение к высоким концентрациям  $\text{CO}_2$ , в частности, в обсуждавшемся ранее (см. рис. 39) парагенезисе *Ди + Дол* основано на умозрительной модели формирования состава флюида за счет реакций в метаморфизируемом комплексе. П. Метц [233, 234] предполагал, что с независимыми оценками температур метаморфизма (хотя и не очень точными) лучше согласуется модель состава флюида с  $X_{\text{CO}_2} > 0,8-0,9$ , поскольку для  $X_{\text{CO}_2} < 0,10$  температуры оказывались слишком низкими. Однако этот вывод был основан на модели идеального смешения. Температуры, рассчитанные с учетом коэффициентов активности  $\text{CO}_2$ , оказываются вполне сопоставимыми с независимыми оценками: при 800 МПа уменьшение концентрации  $\text{CO}_2$  от 100 до 20 мол.% уменьшает температуры устойчивости ассоциации *Ди + Дол* всего на  $50^\circ\text{C}$ . Подробно петрологические данные по диопсид-доломитовым парагенезисам обсуждались Д.Б. Скипшеном и В. Троммсдорфом [268], показавшими, что отнесение их к области составов флюида с низкими  $X_{\text{CO}_2}$  более обосновано, чем к высоким  $X_{\text{CO}_2}$ , поскольку наблюдается сосуществование этих фаз с серпентином, область устойчивости которого ограничена составом флюида с несколькими процентами  $\text{CO}_2$  при любых давлениях. Таким образом, учет неидеальности флюидных систем, "поднимающий" температуры равновесия в области низких  $X_{\text{CO}_2}$ , приводит к лучшей согласуемости разнородных петрологических данных.

Обзорные работы [10, 21, 22, 106, 239] рассматривают метаморфический флюид в карбонатных породах как существенно углекислотный. Правда, отмечено, что во всех метаморфических поясах есть парагенезисы, устойчивые только при низких  $X_{\text{CO}_2}$ . При этом оказывается, что представление об углекислотном флюиде основано главным образом на парагенезисах, устойчивых в очень широком интервале  $X_{\text{CO}_2}$  (от первых процентов до чистой или почти чистой  $\text{CO}_2$ ). Появление парагенезисов, равновесных только с низкими концентрациями  $\text{CO}_2$ , в этой модели рассматриваются как локальное следствие "открытости" системы или диафтореза. В рамках "закрытой" метаморфической системы предполагается теплоперенос исключительно по кондуктивному механизму и широкое развитие буферных моно- и невариантных (изобарически) ассоциаций прогрессивного этапа. Тем самым опускаются многочисленные доказательства ювенильного потока летучих, необходимого для протекания метаморфизма [59, 228]. Практически все расчеты параметров метаморфизма до сих пор были основаны на модели флюида, стерильной по отношению к электролитам. Как показывают результаты изучения флюидных включений в минералах и парагенетических соотношений [100], оба метода дают сходные оценки температур метаморфизма только при использовании в качестве объектов водно-солевых включений. В центрах кристаллов гранатов докембрийских метаморфитов Юго-Восточного Памира наблюдаются водно-солевые включения с температурами гомогенизации  $780-850^\circ\text{C}$ , что указывает на высокую концентрацию солей [100]. Изучение включений в дистенах, бериллах, андалузитах, силлиманитах и кварцах из метаморфических комплексов Мамского района, Вольни, хребта Хамар-Дабан [23] показало, что даже при параметрах метаморфиз-

ма (550–750 °С и 520–850 МПа) существовала, видимо, не одна гомогенная флюидная фаза, а две – водно-солевая и углекислотная (с примесью других неполярных газов, температура замерзания ниже тройной точки  $\text{CO}_2$ ). Проблема фазового состояния флюидных систем в регионально-метаморфизованных породах пока не может быть решена как из-за недостаточного геологического материала, так и из-за слабой изученности фазовых диаграмм флюидных систем. На основе самых общих соображений, основанных на топологии фазовых диаграмм, критических кривых в бинарных системах и первых результатов изучения тройных систем вода–неполярный газ–электролит можно предполагать достаточно широкое развитие гетерофазности во флюиде метаморфических процессов. Из всех изученных систем  $\text{H}_2\text{O}$ –неполярный газ система  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  имеет самые низкие температуры критической кривой. В системах с метаном, аргоном и водородом даже в исследованном интервале давлений (ниже 300 МПа) критические температуры на 100–150 °С выше. Если надкритическое высаливание всех неполярных газов приблизительно одинаковое, а это, вероятно, так, поскольку наибольший энергетический вклад дают короткодействующие ион-дипольное и диполь-дипольное взаимодействия, т.е. вода–электролит, то добавление к системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$ –соль других неполярных газов метана, окиси углерода, азота, водорода, аргона (особенно двух последних, так как в системах  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ar}$   $T_{\text{бин}}^{\text{кр}} \geq T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кр}}$ ) при любых давлениях будет расширять интервал параметров гетерофазности в сторону более высоких температур при заданной концентрации электролита. Даже в не очень концентрированных солевых растворах при 200 МПа критическая температура на ~130 °С выше, чем в бинарной системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  (см. рис. 24). Критическая температура при таком давлении в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{N}_2$  на 120, а в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2$  на ~150 °С выше, чем в  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$ , т.е. можно ожидать такого же порядка повышения критических температур в системах типа  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2$  ( $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$ )–электролит. Это приводит к величинам критических температур 500 °С при 200 МПа, причем они будут возрастать с повышением концентрации электролита и, скорее всего, с ростом давления. Последнее утверждение основано на общем свойстве флюидных систем  $\text{H}_2\text{O}$ –неполярный газ: критические температуры возрастают с давлением либо сразу от критической точки воды, либо после некоторого давления, максимальная величина которого установлена в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  в ~250 МПа. Гетерогенизация флюидной фазы со “средним” содержанием летучих является одним из механизмов формирования существенно углекислотного и водно-солевого флюидов. Второй предполагаемый механизм образования высокоуглекислотных флюидов привлекается для наиболее высокотемпературных фаций метаморфизма – гранулитовой и отчасти амфиболитовой, т.е. фаций с развитым анатексисом. Предполагается [21, 59, 111, 116], что появление расплава создает буфер по летучести  $\text{H}_2\text{O}$  и подъем геотермы прогрессивного этапа метаморфизма приводит к обогащению флюида  $\text{CO}_2$  вплоть до практически чистой углекислоты. Такие включения в минералах обнаружены в гранулитах Норвегии [281], о-ва Наксос (Греция) [227]. Высокоплотные включения углекислоты, иногда в смеси с углеводородами или азотом, наблюдаются в гранулитах

и иногда в амфиболитовой фации, но в последней более распространены включения водного состава. Работы по амфиболит-гранулитовому переходу [248] в общем подтверждают модель буферирования  $H_2O$  анатектическим расплавом, непрерывный переход от амфиболитов к гранулитам сопровождается падением  $a_{H_2O}$  от почти 1 в амфиболитах до  $a_{H_2O} \approx 0,5$ . Понижение  $a_{H_2O}$  в гранулитах необходимо для объяснения устойчивости ортопироксена вместо амфибола и отсутствия значительного плавления основных пород. Согласно расчетам Ф.С. Спера [271], дегидратация амфибола с образованием клино- и ортопироксенов при  $700^\circ C$  (200–800 МПа, кислородный буфер гематит–магнетит) требует, чтобы активность  $H_2O$  была не выше 0,5. Однако изменение состава флюида является очевидным, но не единственным механизмом уменьшения активности воды.

В настоящее время экспериментально доказаны два эффекта, снижающие активность воды при постоянной ее концентрации. Первый связан с взаимодействием вода–электролит, обсуждавшимся в I части работы. В качестве примера возможного действия этого эффекта рассмотрим условный состав в системе  $H_2O-NaCl$  с  $X_{H_2O} \approx 0,9$ . На основе диаграммы на рис. 30 при  $700^\circ C$  и 100 МПа вследствие расслаивания предполагаем, что  $a_{H_2O} \approx 0,97$ , т.е.  $\gamma_{H_2O} \approx 1,08$ . При 200 МПа, как показали недавние исследования Г. Франца [170],  $a_{H_2O} = 0,92$ , т.е.  $\gamma_{H_2O} \approx 1,02$ . При 400 МПа и  $680^\circ C$  (см. рис. 29)  $a_{H_2O} = 0,82$ ,  $\gamma_{H_2O} = 0,91$ . Три величины  $\gamma_{H_2O}$  ложатся на прямую (от  $P$ ), экстраполяция к 800 МПа дает  $a_{H_2O} \leq 0,7$ , к 1000 МПа – около 0,6–0,5. Соли двухвалентных металлов еще сильнее понижают  $a_{H_2O}$  (см. рис. 30), поэтому такой механизм может оказаться достаточно эффективным. Особую важность эффект понижения активности  $H_2O$  в растворах электролита приобретает вследствие того, что он действует однонаправленно с анатектическим плавлением. Действительно, начало плавления при заданных концентрации воды и общем давлении, но при растущей температуре будет приводить к обогащению флюидной фазы малорастворимыми в силикатных расплавах неполярными газами и хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов. Повышение концентрации хлоридов будет приводить к понижению  $a_{H_2O}$  (см. рис. 30), причем равновесная с расплавом концентрация  $H_2O$  окажется выше, чем в случае  $H_2O-CO_2$ -расплав. Неопределенность в этот вывод вносят ограничения наших знаний о природе водно-солевой фазы при высоких давлениях и температурах. Не исключено, что она по свойствам будет ближе к расплаву или, точнее, к высококонцентрированному ( $n \cdot 10^2$  г/л) раствору. Повышение параметров метаморфизма может привести к непрерывному переходу от типично флюидной фазы (типа  $L_2$ , см. рис. 50) к фазе, по своим проявлениям неотличимой от силикатного расплава. Предварительно результаты экспериментов [95, 243] при давлениях 15–3 ГПа, а также сделанные ранее оценки растворимости кальцита не противоречат этому выводу.

Второй эффект экспериментально исследован недостаточно и пока может лишь предполагаться. Принцип его действия основан на допущении, что в условиях литостатического давления линейные размеры флюидной

фазы становятся соизмеримыми или меньше длины пробега молекул при данных параметрах. В этом случае суммарное действие адсорбционных сил, уменьшение числа взаимодействующих частиц и чисто стерические ограничения могут привести к составу флюида, резко отличающемуся от обычно используемого в экспериментальной петрологии, при тех же величинах химических потенциалов компонентов. Единственная экспериментальная работа, близкая к этой модели, проведена на кордиерите, структурные каналы которого допускают возможность вхождения летучих без изменения структуры минерала. Измерения распределения  $H_2O$  и  $CO_2$  между флюидом и каналами кордиерита [214] показали, что при 500 МПа и температуре 600–800°С изменение концентрации  $H_2O$  в каналах от 90 до 80 мол.% соответствует изменению концентрации в свободном объеме флюида от 80 до 30 мол.%, что приближенно можно рассматривать как активности  $H_2O$ . Зависимость этого распределения от температуры и давления довольно слабая, и в первом приближении результаты В. Джоханнеса и В. Шраера характеризуют только изменение концентрационных соотношений при переходе флюида из субмикроскопических пор и дислокаций в объемную фазу с сохранением химических потенциалов компонентов. Наоборот, изменение химических потенциалов (коэффициентов активности) при постоянном составе флюида, но уменьшающихся размерах пор приводит к  $\gamma_{H_2O}^{пор} < 1$  и  $a_{H_2O}^{пор} < X_{H_2O}^{пор}$ . Одно из ограничений этой общей закономерности связано со стерическим фактором, диаметры каналов в кордиерите близки к эффективным размерам молекул  $H_2O$  и  $CO_2$ , а для больших пор экспериментальных данных пока нет. Расчеты В.М. Шмонова [121, 262] в рамках осмотической теории адсорбции привели к аналогичному распределению  $H_2O$ – $CO_2$  в системе поры–свободный объем, где пористой средой был цеолит с размерами пор  $\sim 12$  Å. Второе ограничение модели чисто геологического плана; нет ясного представления о границе параметров, когда основная масса флюида приходится уже на субмикроскопические объемы. Иными словами, нет оснований для применимости этой модели только к фациям с развитым анатексисом, с тем же успехом она может быть применима и к метаморфизму зон субдукции, но в последних  $a_{H_2O} \rightarrow 1$ .

Для объяснения предполагаемых высоких концентраций углекислоты во флюиде высоких ступеней метаморфизма привлекается еще один эффект — обогащение флюида  $CO_2$  при протекании реакций декарбонизации. Некорректность такого механизма в модели только конвективного теплопереноса рассматривалась Н.Н. Перцевым [77], но при кондуктивном или смешанном теплопереносе в принципе такой механизм возможен, особенно при малой проницаемости пород. Рассмотрим некоторые примеры высокотемпературной декарбонизации при региональном метаморфизме. Очень информативен пример метаморфизма мраморов и доломитов типа термального купола в районе Нанга-Парбат (Гималаи) [238]. Общее давление оценивается не ниже 550 МПа [78, 177] по кианит-силлиманитовому переходу. Зональность купола следующая: 1) *Ан* (*Бир*)–*Вол*–*Кв*; 2) *Ка*–*Вол*–*Грос* или *Грос*–*Ан*–*Кв*; 3) *Ка*–*Ан*–*Кв* и *Ка*–*Кв*–*Грос*; 4) *Ка*–*Ка*–*Цо*. Хотя некоторые парагенезисы 1 и 3 зон не имеют верхней границы по  $X_{CO_2}$  (*Ан* + *Вол* + *Кв*, *Ан* + *Кв* + *Ка*), все они накладываются

на температурную зональность при составе флюида  $0,05 < (X_{\text{CO}_2} = 1 - X_{\text{H}_2\text{O}}) < 0,1$  (при 500 МПа; см. рис. 43). Температурный перепад в этой зональности не менее  $200^\circ\text{C}$ ; если видимая мощность соответствует реальной, градиент — 15–20 град/км. Таким образом, даже интенсивная декарбонатизация при высоких температуре ( $700^\circ\text{C}$ ) и давлении (выше 550 МПа) не приводит к существенному обогащению флюидной фазы углекислотой. Аналогичный результат несколько иным методом получен Р. Крейленом [227] при изучении гранулитового метаморфизма о-ва Наксос (Греция). Изотопные соотношения в  $\text{CO}_2$  из флюидных включений в минералах карбонатных пород показывают, что они обеднены  $^{13}\text{C}$  и углекислота, образовавшаяся при декарбонатизации мраморов, не дает заметного вклада в состав флюида. Отмечено, правда, что в узкой (50–100 м) графитсодержащей зоне  $\Delta\delta^{13}\text{C} = -(6-16)\%$ , т.е. одним из источников  $\text{CO}_2$  могли быть процессы окисления органического углерода.

Менее информативны для реконструкции флюидного состава парагенезисы карбонатных пород древних щитов вследствие серьезных проблем отнесения соответствующих ассоциаций к одному из этапов сложной истории метаморфических процессов. Сейчас с учетом достигнутой точности определения температур и давлений можно говорить лишь о согласуемости расчетно-экспериментальных данных для выбранной заранее модели флюида с природными соотношениями, но прямая задача — по парагенезисам восстановить флюидный состав — не решается.

При метаморфизме карбонатных пород Ладожской формации выделены шесть ступеней прогрессивного метаморфизма [53]: 1) *Дол + Кв* (*Тк + Кв + Дол, Тк + Ка + Кв*); 2) *Тк + Ка* (*Тк + Трем + Дол, Трем + Дол + Ка*); 3) *Тк + Ка + Кв* (*Гр + Та + Кв, Трем + Ка + Кв*); 4) *Трем + Ка + Кв* (*Ди + Трем + Ка, Ди + Трем + Кв, Ди + Кв + Ка*); 5) *Трем + Дол* (*Фор + Трем + Ка, Фор + Дол + Ка*); 6) *Трем + Ка* (*Фор + Ди + Трем*).

Эти ступени охватывают практически весь спектр реакций с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  ниже волластонитового равновесия: от низкотемпературного парагенезиса *Дол + Кв* до *Кал + Фор*. Диагностика  $P-T-X_{\text{CO}_2}$  пространства, занимаемого соответствующей стабильной ассоциацией, до сих пор неоднозначна, поскольку моновариантные равновесия на  $T-X_{\text{CO}_2}$  диаграммах пересекаются под очень малыми углами и, следовательно, область неопределенности неинвариантных точек достаточно широка.

В качестве иллюстрации к оценке погрешности приведем следующие величины: интервал неопределенности  $X_{\text{CO}_2}$  составляет при 200, 400, 600, 800 МПа соответственно 0,55–0,85, 0,25–0,7, 0,04–0,55, 0,06–0,33. Следует отметить, что расчеты самосогласования экспериментальных данных по разным реакциям выполнялись с коэффициентами активности  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , вычисленными по модифицированному твердосферным отталкиванием уравнению Редлиха–Квонга (МРК). Проверка этого уравнения на многих реакциях с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  [206] показала, что во всех случаях, когда экспериментальные точки лежат при  $X_{\text{CO}_2} \leq 0,6$ , согласие расчетных и разнородных экспериментальных данных очень хорошее. Столь же хорошо согласуется расчетное и экспериментальное положение волластонитового

равновесия — единственного, которое вычислено от стандартных точек с  $X_{\text{CO}_2} = 1$  для 200–600 МПа. Это указывает на недостаточную точность МРК, поскольку для сравнения использованы старые результаты Д. Цигенбайна и В. Джоханнеса [299] и Х. Гринвуда [181], которые некорректны (см. рис. 40) и от которых авторы отказались, приводя новые данные, тождественные нашим [298, 300].

Занижение уравнением МРК коэффициентов активности  $\text{CO}_2$  наиболее существенно скажется на положении кривых с большими стехиометрическими коэффициентами у этого компонента. Однако широкий интервал неопределенности сохраняется, что делает малообоснованными прецизионные расчеты. Базовые параметры метаморфизма Ладожской формации варьируют в широких пределах: оценки давления колеблются от 300 [67] до 900–1100 МПа [98], интервал температур также достаточно велик — от 500 до 900°С. Столь широкие интервалы обусловлены не только погрешностью геотермобарометрии, но и сложной многостадийной историей формирования метаморфитов ладожского комплекса. Однако для любого набора  $P$ – $T$  величин первые три ступени реализуются только при  $X_{\text{CO}_2} < 0,5$ . Три более высокотемпературные ступени ограничены снизу по  $X_{\text{CO}_2}$  инвариантной точкой, координаты которой пока не могут быть объективно установлены. В первом приближении  $X_{\text{CO}_2}$  этой точки оценивается в 2–4 мол. %  $\text{CO}_2$ , но малые углы пересечения не дают доказательно локализовать это положение.

Таким образом, с парагенетическими соотношениями в карбонатных породах Ладожской формации хорошо согласуется выдвинутая гипотеза "среднего" состава метаморфического флюида с концентрацией углекислоты около 10 мол. %. Существенно углекислотный флюид мог быть в равновесии только с наиболее высокотемпературными парагенезисами, но они реализуются и при малых  $X_{\text{CO}_2}$ . Близкие результаты получаются для метаморфитов Украинского щита. Парагенетические соотношения в карбонатах описаны Р.Я. Белевцевым [8]. В карбонатных породах гранатовой зоны центрального района Кривбасса широко развита ассоциация  $Ka + Kz + Tk$ , она найдена также в ставролитовой зоне Родионовского участка. В силлиманит-мусковитовой зоне Лелековского участка обнаружена ассоциация  $Ka + Трем + Tk$ . Наиболее вероятный интервал давлений регионального метаморфизма центральной части Украинского щита оценивается Р.Я. Белевцевым [8] в 400–600 МПа. В соответствии с диаграммой на рис. 55 перечисленные выше парагенезисы устойчивы только при  $X_{\text{CO}_2} < 0,5$  (если  $P \approx 400$  МПа) или  $X_{\text{CO}_2} < 0,2$  (если  $P \approx 600$  МПа).

Для карбонатных пород метаморфических комплексов, более глубоких, чем ладожский, характерны малоинформативные парагенетические соотношения. В частности, на Алданском и Анабарском щитах в мраморах устойчива ассоциация  $Ka + Kz$ , примесь доломита приводит к кальцит-форстеритовому (+ диопсид либо доломит) парагенезису. Изредка в зонах встречаются волластонит и гроссуляр, причем во всех без исключения образцах эти фазы входят в состав буферных по  $\text{CO}_2$  ассоциаций:  $Ka + Kz + Скап$  (и/или плагиоклаз). Реакционные соотношения в этих парагенезисах не отмечены [15, 44, 45]. Аналогичная ситуация с волластонитовыми парагенезисами известна для гранулитов Индостана [145, 242, 265, 266].

Предложено несколько гипотез, объясняющих образование таких парагенезисов. В основе лежат два предположения: 1) волластонитовые и гроссуляровые парагенезисы формировались в главную стадию метаморфизма, а их локальное появление обусловлено близостью средних  $P$ - $T$ - $X_{\text{CO}_2}$  условий к соответствующим равновесным параметрам; 2) появление высокотемпературных парагенезисов вызвано наложенными процессами вдоль зон долгоживущих глубинных разломов.

Локальное понижение парциального давления  $\text{CO}_2$  в зонах тектонических нарушений [16] термодинамически соответствует первой гипотезе — значительное падение общего давления предположить трудно, а изменение состава флюида в приразломной зоне эффективно, только если средние условия близки к моновариантным равновесиям.

Полученные автором данные по термодинамике компонентов флюидных систем позволяют более точно оценить первую гипотезу и использовать некоторые исходные посылки второй для оценки применимости рассмотренной модели "среднего" состава метаморфического флюида.

Исследования Л.Л. Перчука и др. [81], Л.Я. Арановича и К.К. Подлесского [5] показали, что зональность составов минералов гранулитовых комплексов фиксирует сопряженное уменьшение температур и давлений регрессивного этапа. В частности, для Алданского щита по гранат-биотитовым и кордиерит-гранатовым ассоциациям установлено уменьшение  $T$ - $P$  условий от  $\sim 780^\circ\text{C}$  и 750 МПа до  $\sim 560^\circ\text{C}$  и 350 МПа. Формирование таких  $P$ - $T$  трендов обусловлено диффузионными процессами постметаморфической стадии, когда качественного изменения парагенезисов не происходит. Наиболее вероятная причина только диффузионного процесса — отсутствие на регрессивной стадии флюидной фазы. При такой интерпретации зональности минералов максимальные температуры и давления прогрессивного этапа, когда существовала флюидная фаза и формировались основные парагенетические ассоциации, оцениваются в  $800^\circ\text{C}$  и 800 МПа.

На рис. 53 представлена диаграмма, подводящая некоторые итоги изучения карбонатных минеральных равновесий и термодинамики флюида применительно к анализу парагенезисов мраморов и доломитов Алданского щита. На этой диаграмме совмещены  $T$ - $P_{\text{CO}_2}$  плоскость и изобарическое  $T$ - $X_{\text{CO}_2}$  сечение для 800 МПа. Вся левая часть диаграммы — экспериментальные данные по волластонитовой и кальцит-форстеритовой изограммам при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{CO}_2}$ . Волластонитовое равновесие до 600 МПа — по данным [299, 300], выше 600 МПа — по экспериментальным данным, полученным в установках с твердой компримируемой средой [189]. Кальцит-форстеритовая изограда в  $T$ - $X_{\text{CO}_2}$  сечениях определяется двумя реакциями: (108) и (126). Для реакции (108) экспериментальные результаты [216] от 100 до 1000 МПа в пределах их погрешности аппроксимируются уравнением

$$\ln f_{\text{CO}_2} = 21,09 - [11635,44 + 1,54(P - 0,1)]/T, \quad (133)$$

где  $P$  — МПа;  $T$  — К. Для реакции (126) экспериментальные  $T$ - $X_{\text{CO}_2}$  параметры получены до 500 МПа, экстраполяция — графическая. На  $T$ - $X_{\text{CO}_2}$  сечении для кальцит-форстеритовой изограды использовано только уравнение (133) реакции (108). Это существенно упрощает расчеты и практи-

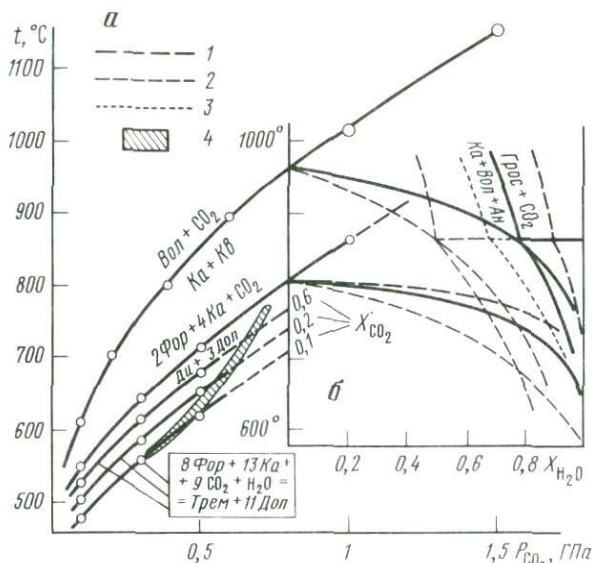


Рис. 53. Волластонитовая [163, 189] и кальцит-форстеритовая [216] изограды в  $T-P_{CO_2}$  (а) и  $T-X_{CO_2}$  (800 МПа) координатах

1 – расчет равновесий с учетом высаливания; 2 – идеальное смешение во флюидной фазе; 3 – расчетное положение нижнего предела устойчивости гроссуляра во флюиде  $CO_2-H_2O$  – неполярный газ при  $X_{нп} = X_{CO_2}$ ; 4 –  $P-T$  тренд метаморфизма Алданского щита [81]

чески не сказывается на нижнем пределе устойчивости кальцита с форстеритом. Максимальная погрешность замены реакции (126) метастабильной ветвью реакции (108) не превышает  $20^\circ C$ .

На  $T-X_{CO_2}$  диаграмме (см. рис. 53, б) показано положение моновариантных кривых в модели "идеального" смешения  $H_2O$  и  $CO_2$  и положение тех же равновесий для флюида, где  $\gamma_{CO_2}$  ( $X_{CO_2}$ ) подчиняется аппроксимационному уравнению (133), т.е. кривой  $a_{CO_2}$  на рис. 48 для бессолевого флюида. Тем самым предполагается, что в пределах 400–800 МПа  $\gamma_{CO_2} = \text{const}$ . Учитывая возрастание изотермических величин  $\gamma_{CO_2}$  по экспериментальным данным табл. 11 в интервале 0–400 МПа, принятое предположение дает минимальные величины  $\gamma_{CO_2}$  и, следовательно, максимальные  $X_{CO_2}$ . Данные по  $a_{H_2O}$  на рис. 48 также позволяют предполагать некоторое занижение  $\gamma_{CO_2}$  в зависимости от температуры в рассматриваемом интервале. Д.Х. Эгглер и А.А. Кадик [162] для  $\gamma_{H_2O}$  дают возрастание с температурой. Хорошее графическое согласование на рис. 53 экспериментальных результатов по реакции (126) с рассчитанными для реакции (108) с  $a_{CO_2}$  по рис. 48 позволяет на современном этапе пренебречь температурной зависимостью.

На рис. 53 показаны границы устойчивости гроссулярового граната для модели флюида, где  $a_{CO_2}$  подчиняется закономерности, заданной кривой на рис. 48, проведенной через две экспериментальные точки. Эта модель учитывает присутствие электролита, действие которого на  $a_{CO_2}$  эквивалентно действию 4 М раствора  $CaCl_2$  при  $700^\circ C$  или 100 МПа или

$1 \pm 0,5 m\text{NaCl}$  при  $550\text{--}580^\circ\text{C}$  и  $600\text{ МПа}$  [130, 131, 206]. Там же показаны границы устойчивости гроссуляра в бессолевом сложном флюиде  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CO}_2\text{--}$  неполярный газ, пересчитанные на концентрационные соотношения  $\text{CO}_2/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ , причем концентрация неполярного газа точно равна концентрации  $\text{CO}_2$ .

Из анализа диаграммы видно что при  $800\text{ МПа}$  и  $800^\circ\text{C}$  кальцит-форстеритовая ассоциация устойчива при любых составах флюида – от чистой углекислоты до почти чистой воды (до  $X_{\text{CO}_2}$  устойчивости кальцита). Кальцит-кварц-анортитовая ассоциация устойчива от чистой  $\text{CO}_2$  до  $40\text{ мол. \%}$  в модели идеального смешения, до  $12\text{ мол. \%}$  при минимальных  $\gamma_{\text{CO}_2}$ , оцененных по минеральным равновесиям при  $400\text{ МПа}$  и до  $\sim 4\text{ мол. \%}$  с учетом надкритического высаливания. Без анортита ассоциация  $Ka + Kc$  стабильна до  $32,8$  и  $2\text{--}3\text{ мол. \%}$  соответственно. Смещение моновариантных равновесий в зависимости от модели показывает "мощность" механизма неидеальности флюидной фазы. Таким образом, для наиболее реалистической модели флюида –  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CO}_2$  с некоторым количеством электролита – область устойчивости самых распространенных парагенезисов перекрывает очень широкий интервал составов, включающий средний состав флюида, характеризующий все остальные фации метаморфизма с  $X_{\text{CO}_2} \approx 0,05\text{--}0,1$ .

Положения моновариантных кривых на рис. 53 рассчитаны для чистых конечных членов серий твердых растворов. В реальных условиях эти равновесия становятся дивариантными или вообще могут рассматриваться только как смещенные. Однако для карбонатных равновесий учет активности минералов в твердых растворах не вносит существенных коррективов, если, конечно, гранаты существенно гроссуляровые, а плагиоклазы – основные. В.И. Кицул [45] по оптическим свойствам оценивал составы гранатов из известково-силикатных пород в  $65\text{--}85\text{ мол. \%}$  гроссуляра, а плагиоклаза – как основной битовнит с  $76\text{--}90\%$  анортита. Микрорзондовым анализом [81] в образце из федоровской свиты западной зоны метаморфизма в верховьях руч. Большой Нимныр установлен гроссуляровый гранат двух генераций с  $95$  и  $72\%$  гроссуляра и плагиоклаз с  $40\%$  анортита, в образце из западной зоны – с  $95\%$  гроссуляра и  $69\%$  анортита. В других образцах состав гроссуляра аналогичен, вместо плагиоклаза присутствует скаполит, как правило, более кислый, чем плагиоклаз. Для максимального отклонения составов минералов от чистых компонентов ( $72\%$  *Грос* и  $40\%$  *Ан*) с учетом  $\gamma_{\text{Ан}}$  в плагиоклазе [49] равновесные концентрации  $\text{CO}_2$  реакций образования гроссуляра уменьшаются в  $\sim 1,5$  раза, для генерации граната с  $95\text{ мол. \%}$  гроссуляра  $X_{\text{CO}_2}$  кривых устойчивости на рис. 53 должны быть уменьшены почти в 2 раза.

Смещение твердофазовой реакции (88) также достаточно велико: для образца из федоровской свиты (руч. Большой Нимныр) при  $800\text{ МПа}$  температура псевдононвариантной точки оценивается в  $730 \pm 30^\circ\text{C}$ . Таким образом, и упрощение составов минералов приводит к завышению оценок  $X_{\text{CO}_2}$ , реальные их величины в  $1,5\text{--}2$  раза меньше. Сильное смещение твердофазового перехода  $\text{Грос} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Вол} + \text{Пл}$  в зависимости от состава минералов обуславливает неопределенность в соотношениях гроссуляровой и волластонитовой фаций: повышение потенциала  $\text{Na}$ , приводящее к устойчивости более кислых плагиоклазов, понижает температуру и  $X_{\text{CO}_2}$

псевдононвариантной точки вдоль волластонитовой кривой, и при "среднем" составе флюида могут реализовываться обе последовательности: волластонит появляется как низкотемпературная фаза относительно гроссуляра ( $X_{\text{CO}_2}^{\text{нонв}} < X_{\text{CO}_2}^{\text{ср}}$ ), или, наоборот, при  $X_{\text{CO}_2}^{\text{нонв}} > X_{\text{CO}_2}^{\text{ср}}$  гроссуляр появляется при более низких температурах, чем волластонит.

Для метаморфического комплекса Анабарского щита параметры прогрессивной стадии известны с меньшей точностью. Предполагается, что в среднем они соответствуют сутамскому комплексу Алдана и оцениваются в 0,8–1 ГПа и 850–950°C [15]. Характерными парагенезисами доломитизированных мраморов анабарского комплекса являются  $Ди + Фор + Ка$  и  $Ди + Фор + Дол$ . В ханчанском комплексе (600–750 МПа, 750–830°C), кроме указанных минералов, развиты скаполит, флогопит, шпинель, найдены гроссуляр и волластонит. Некоторое повышение или понижение общего давления существенно не меняет ни топологию, ни положение граничных реакций, они лишь смещаются по температуре пропорционально температурному ходу соответствующих кривых в координатах  $T-P_{\text{CO}_2}$ . Поэтому выводы, сделанные для алданских метаморфизованных карбонатов, справедливы и для Анабара.

Прямые измерения состава флюидной фазы в глубоко метаморфизованных комплексах с мигматизацией дают противоречивые результаты. Как уже отмечалось, анализ видимых флюидных включений показывает существование вакуолей, заполненных плотной углекислотой [9, 10, 23, 227, 281] или азотно-метаново-углекислотной фазой [228]. Анализ всей суммы летучих, находящихся как в виде наблюдаемых включений, так и в дислокациях и межзерновом пространстве, по усовершенствованной методике высокотемпературной хроматографии [51] дает существенно водный состав. Экспериментальные и расчетные данные [120, 214] по распределению компонентов системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  между объемной флюидной фазой и тонкими (порядка единиц и первых десятков ангстрем) порами позволяют предполагать, что противоречие лишь кажущееся. При валовом водном составе флюида образовавшиеся поры достаточно большого объема (видимые в оптический микроскоп) должны обогащаться неполярными газами. Присутствие других неполярных газов, кроме  $\text{CO}_2$ , химически инертных ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ) или так называемых восстановленных, заметно изменяют коэффициенты активности  $\text{CO}_2$  и, следовательно, равновесные концентрации. Условный пример такого рода рассчитан на рис. 53, 3. Весьма вероятно, что именно такой эффект и приводит к формированию высокотемпературных парагенезисов с волластонитом и гроссуляром в приразломных зонах гранулитовых комплексов. Как видно из сопоставления кривых 3 и сплошной (см. рис. 53), замена даже небольшой части воды, равной концентрации  $\text{CO}_2$ , другим неполярным газом (добавление инертного компонента, химическая реакция) приводит к значительному повышению равновесных концентраций  $\text{CO}_2$  ( $T = \text{const}$ ) или понижению температуры ( $X_{\text{CO}_2} = \text{const}$ ). При таком минимальном изменении модели "среднего" состава флюида (замене 10%  $\text{H}_2\text{O}$  на неполярный газ) гроссуляр и волластонит становятся устойчивыми фазами. Низкие концентрации углекислоты в этом случае обеспечивают высокую чувствительность состава флюида к тем количествам  $\text{CO}_2$ , которые выделяются при декарбонатиза-

ции. В рамках такой модели чисто термодинамических эффектов при минимальных вариациях вблизи "среднего" состава легко находят объяснения буферность по  $\text{CO}_2$  гроссуляровых и волластонитовых парагенезисов и приуроченность их к приразломным зонам – путям интенсивного теплопереноса. В нашей работе опущены обзор многочисленных работ и собственные расчеты по равновесиям, связанным с реакциями окисления–восстановления. Кроме графитового буфера, который детально исследован Б.Р. Фростом [171] и И.Д. Рябчиковым [97], во всех остальных случаях неопределенность в величине летучести кислорода перекрывает все термодинамические эффекты неидеальности флюидной фазы. Например, для реакции  $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 = \text{CO}_2$  неопределенность в 2 порядка летучести кислорода, задаваемая минеральным буфером, т.е. нормальная современная точность оценки  $f_{\text{CO}_2}$ , по энергетическому вкладу в уравнение равновесия эквивалентна неопределенности в 1 порядок в коэффициенте активности  $\text{CO}_2$  – больше, чем максимальные величины  $\gamma_{\text{CO}_2}$ , полученные нами. Все приведенные численные оценки относятся к полностью окисленному флюиду, отвечающему модели  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . Для специфических метаморфических комплексов со свободным углеродом или образовавшихся в условиях потока восстановленных газов рассматриваемая модель неприменима, однако без точных оценок летучести кислорода любые расчеты с учетом неидеальности флюидных систем представляются малорезультативными.

Подводя итоги обсуждению состава флюида при региональном метаморфизме карбонатов, хотелось бы подчеркнуть, что рассматриваемая модель "среднего" состава флюида не исключает более широких вариаций концентраций компонентов, однако хорошее согласие модели водного флюида ( $X_{\text{CO}_2} \approx 0,05-0,1$ ) с петрологическими, экспериментальными и термодинамическими данными позволяет принять ее за базовую.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе на базе экспериментальных исследований термодинамических свойств надкритических растворов и параметров равновесий реакций минералообразования предпринята попытка количественной характеристики режима двуокиси углерода в высокотемпературных эндогенных процессах. Основой этого являются следующие факторы.

1. Измерения соотношений  $P-V-T$  в чистой  $\text{CO}_2$  на четырех изотермах  $400-700^\circ\text{C}$  и  $P-V-T-X$  в надкритических гомогенных смесях  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$ . Всего измерения со смесями выполнены на семи составах, включая чистую  $\text{H}_2\text{O}$ . Предельные давления измерений составляли  $800$  МПа при работе с чистой  $\text{CO}_2$  и  $500$  МПа со смесями.

2. Измерение параметров равновесия реакций минералообразования под давлением флюида разной степени сложности: чистой  $\text{CO}_2$ , смесей  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{KCl}$ . С разной детальностью исследовано 12 реакций минералообразования в интервале температур  $500-1100^\circ\text{C}$  и давлений от первых мегапаскалей до  $600$  МПа.

Базой для анализа режима  $\text{CO}_2$  в высокотемпературных процессах являются таблицы термодинамических свойств двуокиси углерода в чистом виде и в смеси с водой. Таблицы для чистой  $\text{CO}_2$  построены по интерполяционным уравнениям состояния и включают мольные объемы и приращение свободной энергии Гиббса с давлением до  $800$  МПа и  $1000^\circ\text{C}$ . Более полные материалы с мелким шагом ( $10^\circ$  и  $10$  МПа) и дополнительно величинами энтропии  $\text{CO}_2$  и коэффициентов летучести опубликованы Государственной службой стандартных и справочных данных СССР.

Для смесей  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  получены таблицы объемов смешения, избыточных парциальных мольных объемов и коэффициентов активности компонентов при температурах  $400-600^\circ\text{C}$  и давлениях  $0-500$  МПа с экстраполяцией коэффициентов активности при  $50, 100, 200$  МПа до  $100^\circ\text{C}$ .

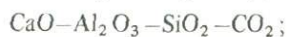
Кроме количественной информации, из полученных данных следуют два качественных результата: а) различие в термодинамических свойствах компонентов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  является физической основой использования  $\text{CO}_2$  для характеристики метаморфических фаций глубинности, поскольку летучесть  $\text{CO}_2$  значительно сильнее возрастает с давлением, чем летучесть  $\text{H}_2\text{O}$ , даже в относительно разбавленных по  $\text{CO}_2$  растворах; б) с повышением температуры выше  $600^\circ\text{C}$  чистая бинарная система  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  с хорошим приближением может рассматриваться как идеальная смесь реальных газов (правило Льюиса) в широком интервале давлений.

В надкритическом, модельном для эндогенного минералообразования

флюиде реализуются дополнительные термодинамические эффекты, вносящие существенные коррективы в оценки концентрационных соотношений. К ним относятся: эффект повышения активности компонентов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) в равновесии водно-углекислотного флюида с силикатно-карбонатными ассоциациями по сравнению с чистой бинарной системой  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ; эффект повышения активности  $\text{CO}_2$  при добавлении к модельному флюиду электролита (надкритическое высаливание) и эффект понижения активности воды в водно-солевых системах с повышением давления при температурах 600–700°С. Для названных эффектов получены первые количественные оценки, позволяющие учитывать их в расчетах моделей процессов высокотемпературного минералообразования.

Главным следствием обнаружения и количественной калибровки перечисленных эффектов является еще большая дифференциация по термодинамическим свойствам главных компонентов природных растворов –  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Если усложнение модельного флюида приводит только к повышению активности  $\text{CO}_2$  и, следовательно, к уменьшению необходимой концентрации для сохранения величины летучести, то для  $\text{H}_2\text{O}$  ситуация более сложная. Летучесть воды растет с давлением значительно слабее, чем  $\text{CO}_2$ ; положительные отклонения от правила Льюиса, обусловленные взаимодействием с неполярным газом и растворенными компонентами силикатно-карбонатных ассоциаций, могут частично (или полностью) компенсироваться отрицательными, обусловленными понижением активности  $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии электролита при высоких давлениях, а также размерными эффектами и поверхностными характеристиками тонкопористой среды.

Количественной основой для анализа физико-химических условий образования карбонатных парагенезисов являются экспериментально обоснованные, согласованные с термохимическими измерениями и самосогласованные диаграммы минеральных равновесий высокотемпературных интервалов систем:



Представленные диаграммы характеризуют последовательность минералообразования в ходе температурной эволюции метаморфических процессов. Диаграммы состояния систем под давлением чистой углекислоты при фиксированной температуре дают точные значения равновесий летучести  $\text{CO}_2$  на граничных кривых фациально-определяющих реакций, не зависящие от модели флюидной системы. На основе этих диаграмм проведен анализ условий высокотемпературного контактного метаморфизма кремнистых мраморов, доломитов, мергелей. Диаграммы минеральных равновесий известково-глиноземистой системы под давлением водно-углекислого флюида включают эффекты неидеальности высокотемпературных растворов (кроме влияния электролита) и непосредственно дают оценки концентрационных флюидных соотношений для соответствующих парагенетических ассоциаций в бессолевом приближении. Эти диаграммы использо-

ваны для анализа  $\text{CO}_2$  при высокотемпературном региональном метаморфизме типа термального купола.

Парагенетические ассоциации регионального высокотемпературного метаморфизма карбонатных пород с учетом термодинамических эффектов неидеальности могут быть получены в рамках единой, водной, модели состава метаморфического флюида. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных с наблюдаемыми природными парагенезисами показывает, что при независимо определенных давлениях и температурах практически все известные ассоциации могут быть получены при концентрациях воды во флюиде около 90 мол. % и  $\text{CO}_2$  5–10 мол. %. Эти соотношения летучих близки к соотношениям в современной литосфере. Предложенная "базовая" модель включает и те парагенезисы, которые ранее предполагались как характеризующие высокие концентрации  $\text{CO}_2$  (50 мол. % и более) или низкие —  $\text{H}_2\text{O}$ . Единая модель метаморфического флюида не означает строгого постоянства его состава: в определенных условиях на нее могут накладываться процессы, связанные с выделением летучих при метаморфизме, гетерогенизацией флюида и окислением—восстановлением его компонентов при вариациях летучести кислорода. Однако учет этих факторов требует предварительного выяснения того, достаточно или нет термодинамических эффектов неидеальности для получения исследуемых парагенезисов в рамках модели единого флюида. Получены экспериментально и термодинамически обоснованные количественные оценки соотношений  $P_{\text{CO}_2}$  и  $P_{\text{общ}}$  при высокотемпературном контактовом метаморфизме карбонатных пород. В отличие от ранее существовавших представлений о  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{общ}}$  доказано, что в приконтактных зонах метаморфизма малых глубин  $P_{\text{CO}_2}$  составляет около  $0,2 \pm 0,1 P_{\text{общ}}$  на прогрессивном этапе. Близкие по физическому смыслу оценки концентрационных соотношений воды и углекислоты получены для условий термометаморфизма, связанного с глубокозалегающей интрузией. Локальные проявления метаморфизма, характеризующиеся существованием флюида с аномально высокой концентрацией  $\text{CO}_2$ , могут быть следствием: 1) специфики соотношений тепло- и массопереноса, приводящей к чисто кондуктивному прогреву с незначительной долей магматогенных летучих; 2) гетерогенизации флюидной системы и пространственной дифференциации флюидных фаз; 3) распределения компонентов между порами разного размера.

Ряд количественных оценок носит прогнозный характер, и требуются дополнительные экспериментальные исследования для их подтверждения и уточнения. Накопление знаний о модельном высокотемпературном флюиде в значительной степени корректирует наши представления о ходе таких важнейших процессов, как глубинный метаморфизм, анатексис, дистилляция гипабиссальных интрузий, кислотно-основная дифференциация гидротермальных растворов, скарно- и карбонатитообразование.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абовский В.А., Казарян В.А. Термодинамические свойства газов и жидкостей с анизотропным взаимодействием частиц // ЖТФ. 1981. 51, № 7. С. 1369–1380.
2. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975. 551 с.
3. Алтунин В.В., Гадецкий О.Г. Уравнение состояния и термодинамические свойства жидкой и газообразной двуокиси углерода // Теплофизика высоких температур. 1971. №3. С. 81–84.
4. Антанович А.А. Экспериментальное определение плотности азота при высоких давлениях и температурах // ДАН СССР, 1976. 226, № 4. С. 809–811.
5. Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Равновесие: гранат + силлиманит + кварц-кордиерит: Термобарометрия природных ассоциаций // Минерал. журн. 1982. № 2. С. 14–19.
6. Базеев А.Р., Скрипка В.Г., Намитов А.Ю. Объемные свойства смесей водяного пара с метаном и азотом при повышенных температурах и давлениях. 1974. 12 с. Деп. в ВИНТИ, № 1631–74.
7. Балашов В.Н., Зарайский Г.П. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 69–109.
8. Белевцев Р.Я. Проблемы метаморфической зональности докембрия. Киев: Наук. думка, 1975. 230 с.
9. Бердников Н.В., Карсаков Л.П. Метаморфогенные включения в минералах пород гранулитовой фации Ханкайского массива // ДАН СССР. 1981. 259, № 5. С. 1172–1175.
10. Бердников Н.В., Карсаков Л.П. Флюидные включения в минералах пород беломорского комплекса // Там же. 1982. 266, № 6. С. 1440–1443.
11. Бондаренко Г.В., Шмулович К.И. Синтез и свойства минералов группы карбонато-силикатов // Тр. VIII Всесоюз. совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971. С. 169–176.
12. Булатов В.К., Перцев Н.Н., Котова Э.Ю. Высокотемпературные равновесия магнезиально-кальциевых силикатов во флюидных смесях  $H_2O-CO_2$  // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. Иркутск: Ин-т геохимии СО АН СССР, 1973. С. 198.
13. Винклер Г. Генезис метаморфических пород. М.: Недра, 1979. 327 с.
14. Витовтова В.М., Шмонов В.М. Проницаемость горных пород при давлениях до 2000 кг/см<sup>2</sup> и температурах до 600° С // ДАН СССР. 1982. 266, № 5. С. 1244–1248.
15. Вишневский А.Н. Метаморфические комплексы Анабарского кристаллического щита, Л.: Недра, 1978. 213 с. (Тр. НИИГА; Т. 184).
16. Вишняков В.Н. Волластонитовые породы Слюдянской кристаллической толщи // ДАН СССР, 1972. 204, № 6. С. 1446–1448.
17. Вукалович М.П., Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Атомиздат, 1965. 455 с.
18. Гиршфельдер Дж., Кертус И., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.
19. Головский А.Е., Цымарный В.А. Экспериментальное определение

- удельных объемов жидкой двуокиси углерода // Теплоэнергетика. 1969. 16. С. 67–69.
20. Добрецов Н.Л. Значения парциального давления  $H_2O$  и  $CO_2$  в метаморфических системах // ДАН СССР. 1966. 166, № 6. С. 1425–1428.
  21. Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Соболев Н.В., Хлестов В.В. Фации регионального метаморфизма высоких давлений. М.: Недра, 1974. 327 с.
  22. Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В., Соболев В.С. и др. Фации метаморфизма. М.: Недра, 1970. 432 с.
  23. Долгов Ю.А. Включения в минералах метаморфических пород как показатель условий метаморфизма // Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1970. Т. 2. С. 272–281.
  24. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.
  25. Жариков В.А., Шмулович К.И. Экспериментальное исследование системы  $CaO-SiO_2-CO_2$  при  $T = 800-1100^\circ C$  и  $P_{CO_2} = 50-500 \text{ кг/см}^2$  // ДАН СССР. 1969. 188, № 6. С. 1364–1367.
  26. Жариков В.А., Шмулович К.И. Высокотемпературные минеральные равновесия в системе  $CaO-SiO_2-CO_2$  // Геохимия. 1969. № 9. С. 1039–1056.
  27. Закиров И.В. Экспериментальная установка и методика измерения сжимаемости  $CO_2$  до 2500 бар и  $1100^\circ C$  // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. 7. С. 28–33.
  28. Закиров И.В.  $P-V-T$  соотношения в системе  $H_2O-CO_2$  при 300 и  $400^\circ C$  до 1000 бар // Геохимия. 1984. № 6. С. 805–811.
  29. Зубарев В.Н. Расчет таблиц термодинамических свойств азота и углекислого газа в широком диапазоне температур и давлений. М.: МЭИ, 1972. 42 с.
  30. Зубарев В.Н. Расчет таблиц термодинамических свойств технических важных газов в области повышенных температур и давлений. Ч. 1. Расчет термодинамических таблиц ксенона, фтора и углекислого газа в области повышенных температур и давлений. М.: МЭИ, 1977. 58 с.
  31. Зубарев В.Н., Телегин Г.С. Ударная сжимаемость жидкого азота и твердой углекислоты // ДАН СССР. 1962. 142, № 3. С. 309–311.
  32. Иванов И.П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М.: ИФТТ, 1970. 248 с.
  33. Иванов И.П., Дмитренко Л.Г., Гуревич Л.П. Проблемы увеличения скорости гидротермальных реакций в петрологических экспериментах // Изв. АН СССР, Сер. геол. 1975. № 10. С. 162–168.
  34. Иванов И.П., Капустин Н.В., Литвинов А.В. и др. Современная техника высокого давления для изучения минеральных равновесий и процессов минералообразования. 1. Установка высокого давления с реакторами внешнего нагрева // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. 6. С. 79–96.
  35. Иванов И.П., Лыхойдов Г.Г., Плющина Л.П. и др. Усовершенствованная гидротермальная установка для исследования минеральных равновесий // Геохимия. 1979. № 11. С. 1668–1676.
  36. Икорникова Н.Ю., Егоров В.М. Экспериментальные диаграммы  $P-T-F$  в водных растворах хлоридов Na, K, Li // Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968. С. 58–64.
  37. Кадик А.А., Эглер Д.Х. Режим воды и углекислоты при образовании и дегазации кислых магм // Геохимия. 1976. № 8. С. 1167–1175.
  38. Кадик А.А., Остапенко Г.Г., Френкель М.Я. Давление паров воды при кристаллизации магм в камере постоянного объема // Там же. 1975. № 6. С. 812–821.
  39. Калинин А.С., Ревердатто В.В. Флюидно-магматическая модель плутонометаморфизма и анатексиса // ДАН СССР. 1980. 250, № 2. С. 118–426.
  40. Капустин Н.В. Выбор материалов для гидротермальной аппаратуры с наружным нагревом // Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 135–142.
  41. Капустин Н.В., Фонарев В.И., Литвинов А.В. Об измерении температурного поля сосудов давления с наружным нагревом // Проблемы эксперимента в твердофазовой и

- гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 187–190.
42. Карпов И.К., Киселев А.И., Халиуллина О.А. Термодинамические свойства  $\text{CO}_2$  (газ) в области высоких температур и давлений // Геология руд. месторождений. 1971. № 4. С. 78–87.
  43. Керрик Д.М., Генг Е.Д.  $P$ – $T$ – $X_{\text{CO}_2}$  равновесные отношения в системе  $\text{CaO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{CO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 32–53.
  44. Кицул В.И. Гроссуляр- и андалит-содержащие парagenезисы известково-силикатных пород гранулитовой фации Алданского щита // Петрология гранулитовой фации Алданского щита. М.: Наука, 1979. С. 96–113.
  45. Кицул В.И. Волластонитсодержащие парagenезисы в метаморфических породах гранулитовой фации Алданского щита // Там же. С. 87–95.
  46. Комиссаров К.Б. Исследование коэффициентов распределения для примесей питательной воды парогенераторных установок методом электропроводности: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МЭИ, 1975.
  47. Коржинский Д.С. Архейские мраморы Алданской плиты и проблема фаций глубинности. Л.: ЦНИГРИ, 1936. 59 с. (Тр.; Вып. 71).
  48. Коржинский Д.С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности // Тр. ИГН АН СССР. Петрогр. сер. 1940. Вып. 12. № 5. С. 3–99.
  49. Котельников А.Р. Расчет функций смещения твердого раствора плагиоклаза // Геохимия. 1980. № 2. С. 217–221.
  50. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.: Госхимиздат, 1952. 167 с.
  51. Летников Ф.А., Глебовицкий В.А., Седова И.С. и др. Флюидный режим метаморфизма. Новосибирск: Наука, 1980. 193 с.
  52. Лихойдов Г.Г., Иванов И.П., Шмулович К.И. Стабильность анальцима и активность воды в системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1976. № 8. С. 46–57.
  53. Лутц Б.Г. Петрология глубинных зон континентальной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1974. 304 с.
  54. Льюис Г.Н., Рендалл М. Химическая термодинамика. Л.: Химия, 1936. 532 с.
  55. Ляхович В.В. Связь оруденения с магматизмом (Тырныауз). М.: Наука, 1976. 424 с.
  56. Малинин С.Д. Некоторые закономерности растворимости неполярных газов в воде и водных растворах электролитов // Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций. М.: ВИМС, 1968. С. 32–41.
  57. Малинин С.Д. Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М.: Наука, 1979. 111 с.
  58. Маракушев А.А. Факторы минеральных равновесий при метаморфизме // Геология и геофизика, 1961. № 3. С. 3–12.
  59. Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М.: Наука, 1965. 327 с.
  60. Маракушев А.А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М.: Наука, 1968. 201 с.
  61. Маракушев А.А., Перчук Л.Л. Термодинамическая модель флюидного режима Земли // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. 4. С. 102–120.
  62. Маракушев А.А., Перчук Л.Л. Термодинамические расчеты газовых и газовой-минеральных равновесий в связи с проблемой происхождения флюидов // Геодинамические исследования. М.: Наука, 1975. С. 46–66.
  63. Масленникова В.Я., Егоров А.П., Циклис Д.С. Сжимаемость гомогенных газовых растворов при сверхвысоких давлениях. I. Система гелий–азот // ЖФХ. 1977. 51, № 11. С. 2938–2940.
  64. Масленникова В.Я., Егоров А.П., Циклис Д.С. Сжимаемость гомогенных газовых растворов при сверхвысоких давлениях. II. Система гелий–аргон // ЖФХ. 1978. 52, № 11. С. 2968–2975.
  65. Масленникова В.Я., Егоров А.П., Циклис Д.С. Сжимаемость гомогенных газовых растворов при сверхвысоких давлениях. III. Система азот–аргон // ЖФХ. 1979. 53, № 6. С. 1617–1619.

66. Мельник Ю.П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. Киев: Наук. думка, 1978. 152 с.
67. Нагайцев Ю.В. Петрология метаморфических пород ладожского и беломорского комплексов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. 159 с.
68. Наумов В.Б. Возможности определения давления и плотности минералообразующих сред по включениям в минералах // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М.: Недра, 1982. С. 85–94.
69. Наумов В.Б., Наумов Г.Б. Минералообразующие флюиды и физико-химические закономерности их эволюции // Геохимия. 1980. № 10. С. 1450–1458.
70. Новгородов П.Г., Шкодзинский В.С. Эксперименты по плавлению гранита в смесях  $H_2O-CO_2$  и некоторые вопросы гранитообразования // Геохимия. 1974. № 5. С. 941–950.
71. Нортон Д., Кэтлс Л.М. Термальные аспекты рудоотложения // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1982. С. 481–496.
72. Орлова Г.П., Ефимов А.С. К методике исследований равновесий и ликвидусной области силикатных систем с  $H_2O$  и  $CO_2$  // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. Иркутск: Ин-т геохимии СО АН СССР, 1973. С. 518.
73. Остапенко Г.Т. Термодинамика негидростатических систем и ее применение в теории метаморфизма. Киев: Наук. думка, 1977. 239 с.
74. Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977. 256 с.
75. Перцев Н.Н., Шмулович К.И. Оценка физико-химических условий контактового метаморфизма ларингит-мервинитовой фации на примере проявлений в бассейне р. Подкаменной Тунгуски // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1972. № 6. С. 39–47.
76. Перцев Н.Н., Шмулович К.И. Мольная доля  $CO_2$  во флюиде при контактовом метаморфизме // Докл. I Междунар. геохим. конгр. М.: Наука, 1972. Т. 3, кн. 1. С. 28–37.
77. Перчук Л.Л. Карбонатиты как возможные продукты карбонатизации базальтоидных магм // Геохимия, петрология и минералогия щелочных пород. М.: Наука, 1971. С. 72.
78. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М.: Наука, 1973. 318 с.
79. Перчук Л.Л. Режим воды и углекислоты при метаморфизме и гранитизации // Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1979. С. 68–79.
80. Перчук Л.Л., Карпов И.К. Термодинамические свойства углекислого газа при  $100 < P < 10000$  бар и  $100 < T < 1000$  °C // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. 5. С. 221–234.
81. Перчук Л.Л., Кицул В.И., Подлеский К.К. и др. Эволюция метаморфизма Алданского щита. Якутск: Ин-т геологии ЯФ СО АН СССР. 1981. 63 с.
82. Плюснина Л.П. Экспериментальное исследование метаморфизма базитов. М.: Наука, 1983. 159 с.
83. Плюснина Л.П., Иванов И.П. Устойчивость типичных ассоциаций metabазитов зеленосланцевой фации в сложном флюиде  $H_2O-CO_2-NaCl$  по экспериментальным данным // Там же. 1978. 239, № 2.
84. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г. Устойчивость пренита в системе  $Ca_2Al_2Si_2O_{12}-H_2O-CO_2-NaCl$  // ДАН СССР. 1977. 236, № 2. С. 719–721.
85. Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974, 150 с.
86. Ревердатто В.В. Метаморфизм в контактах Анакитского траппового массива на р. Нижней Тунгуске // Тр. ИГиГ СО АН СССР. 1964, 2, Вып. 30. С. 27–35.
87. Ревердатто В.В. Фации контактового метаморфизма. М.: Недра, 1970.
88. Ривкин С.А., Александров А.А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1975. 75 с.
89. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 271 с.
90. Розен О.М. О степени сохранности химического состава горных пород при метаморфизме // Экспресс-информ. ВИЭМС. Сер. Общ. и регион.

- геология; геол. картирование. 1975. Вып. 4. С. 1–18.
91. Румянцев В.Н. Основные механизмы пространственной дифференциации вещества в гидротермальных растворах в замкнутых системах // Динамические модели физической геохимии. Новосибирск: Наука, 1982. С. 98–104.
  92. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 231 с.
  93. Рябчиков И.Д. Природа кимберлитовых "магм" // Геология руд месторождений. 1980. 22, № 6. С. 18–26.
  94. Рябчиков И.Д. Окислительно-восстановительные равновесия в верхней мантии // ДАН СССР. 1983. 268, № 3. С. 703–706.
  95. Рябчиков И.Д., Беттчер А.Л. Состав водных флюидов, равновесных с флогопитсодержащими мантийными парагенезисами при высоких температурах и давлениях // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 3. С. 56–62.
  96. Рыженко Б.Н., Малинин С.Д. К вопросу о выполнении "правила летучести" в системах  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ,  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  и  $\text{CO}_2\text{-H}_2$  // Геохимия. 1971. № 8. С. 899–913.
  97. Рябчиков И.Д., Грин Д.Х., Уолл В., Брей Г.Л. Состояние окисления углерода в пределах зоны пониженных скоростей // Геохимия. 1981. № 2. С. 221–232.
  98. Салье М.Е., Виноградов Д.П., Гаврилова Л.М. Фракционирование изотопов кислорода в минералах полиметаморфических комплексов докембрия. Л.: Наука, 1983. 157 с.
  99. Самойлович Л.А. Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М.: ВНИИСИМС, 1969. 47 с.
  100. Седова И.С. Определение  $P\text{-}T$  параметров метаморфизма по данным изучения включений минералообразующих сред // Термо- и барометрия метаморфических пород. Л.: Наука, 1977. С. 138–173.
  101. Стишов С.М. Термодинамика плавления простых веществ // УФН. 1974. 114, вып. 1. С. 3.
  102. Стырикович М.А., Хайбуллин И.Х., Ихвирашвили Д.Г. Исследования растворимости солей в водном паре при высоких давлениях // ДАН СССР. 1955. 100, № 6. С. 1123–1126.
  103. Такеноччи С., Кеннеди Д.К. Растворимость углекислоты в растворах  $\text{NaCl}$  при высоких давлениях и температурах // Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968. С. 137–139.
  104. Терещенко Е.Н., Калинин А.Г., Шмулович К.И. Применение уравнения состояния Леннард-Джонсовского флюида для расчетов плотности природной газовой фазы при очень высоких давлениях // Уравнения состояния в экстремальных условиях. Новосибирск: ИТПМ, 1981. С. 12–19.
  105. Термические константы веществ: Справочник. М.: ВИНТИ, 1971–1981. Вып. 1–10.
  106. Томиленко А.А., Чупин В.П. Термобарогеохимия метаморфических комплексов. Новосибирск: Наука, 1983. 200 с.
  107. Урусова М.А. Активность воды в растворах щелочногалоидных солей при повышенных температурах // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 6. С. 1145–1149.
  108. Урусова М.А. Фазовые равновесия и термодинамическая характеристика растворов в системах  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH-H}_2\text{O}$  при температурах 350–550 °С // Геохимия. 1975. № 9. С. 1360–1366.
  109. Хайбуллин И.Х., Борисов Н.М. Экспериментальное исследование термических свойств водных и паровых растворов хлоридов натрия и калия при фазовом равновесии // Теплофизика высоких температур. 1966. 4, № 4. С. 518–523.
  110. Хитаров Н.И., Сендеров Э.Э., Бычков А.М. и др. Особенности условий становления Эльджуртинского гранитного массива. М.: Наука, 1980. 120 с.
  111. Хлестов В.В. Флюидный режим земной коры и мантии // Термодинамические исследования. М.: Наука, 1975. Вып. 3. С. 87–122.
  112. Циклис Д.С. Расслоение газовых смесей. М.: Химия, 1969. 160 с.
  113. Циклис Д.С. Плотные газы. М.: Химия, 1977. 165 с.
  114. Циклис Д.С., Линшиц Л.Р., Циммерман С.С. Измерение и расчет мольных объемов двуокиси углерода при высоких давлениях и

- температурах. 1969. 11 с. Деп. ВИНТИ, № 701–69.
115. Циклис Д.С., Линици Л.Р., Циммерман С.С. Термодинамические свойства двуокиси углерода при высоких давлениях и температурах // ЖФХ. 1970. 44, № 10. С. 2486–2489.
  116. Шкодзинский В.С. Проблемы физико-химической петрологии и генезиса мигматитов. Новосибирск: Наука, 1976. 224 с.
  117. Шмонов В.М. Аппаратура для измерения  $P-V-T$  свойств газов до 1000 К и 8000 бар // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука. 1977. Вып. 6. С. 236–245.
  118. Шмонов В.М., Шмулович К.И. Мольные объемы и уравнение состояния  $\text{CO}_2$  в интервале 100–1000 °С и 2000–10 000 бар // ДАН СССР. 1974. 217, № 4. С. 935–938.
  119. Шмонов В.М., Шмулович К.И. Метод измерения сжимаемости газов при высоких давлениях и температурах // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. 5. С. 256–257.
  120. Шмонов В.М., Шмулович К.И. Измерение  $P-V-T$  свойств системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при 500 °С и давлении до 5 кбар // Эксперимент и техника высоких газовых давлений. М.: Наука, 1978. С. 133–137.
  121. Шмонов В.М., Вострокнугова З.Н., Витовтова В.М. О возможном влиянии адсорбции на концентрацию флюида в порах и газовой-жидких включениях // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 78–87.
  122. Шмулович К.И. Стабильность ларнита в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  // ДАН СССР. 1967. 177, № 4. С. 905–908.
  123. Шмулович К.И. О стабильности мервинита в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  // Там же. 1969. 184, № 5. С. 1177–1179.
  124. Шмулович К.И. Минеральные равновесия в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  и параметры контактового метаморфизма // Докл. I Междунар. геохим. конгр. М.: Наука, 1972. Т.3, кн. 1. С. 63–74.
  125. Шмулович К.И. Диаграмма минеральных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  и некоторые ее применения к проблемам контактового метаморфизма // Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973. С. 19–35.
  126. Шмулович К.И. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  // Геохимия. 1974. № 8. С. 1272–1277.
  127. Шмулович К.И. Диаграмма минеральных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. 5. С. 258–266.
  128. Шмулович К.И. Экспериментальное исследование границ устойчивости гроссуляра и волластонита в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  до 6 кбар // Геохимия. 1977. № 12. С. 1806–1816.
  129. Шмулович К.И. Активность и концентрация двуокиси углерода в метаморфическом флюиде // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 87–97.
  130. Шмулович К.И., Котова Н.П. Влияние электролита на активность  $\text{CO}_2$  в надкритических водных растворах // ДАН СССР. 1980. 253, № 4. С. 952–956.
  131. Шмулович К.И., Котова Н.П. Минеральные равновесия в высокотемпературном флюиде  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  – электролит // Геохимия. 1982. № 10. С. 1440–1453.
  132. Шмулович К.И., Шмонов В.М. Коэффициенты летучести (фугитивности)  $\text{CO}_2$  от 1,0132 до 10 000 бар и от 450 до 1300 К // Там же. 1975. № 4. С. 551–555.
  133. Шмулович К.И., Шмонов В.М. Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. Вып. 3. Двуокись углерода. М.: Изд-во стандартов, 1978. 167 с.
  134. Шмулович К.И., Моисеева Л.С., Докина Т.Н. Условия синтеза и параметры решетки гранатов чистого ряда гроссуляр–андрадит // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. 5. С. 267–270.
  135. Шмулович К.И., Терещенко Е.Н., Калинин А.Г. Уравнение состояния и изохоры неполярных газов до 2000 К и 10 ГПа // Геохимия. 1982. № 11. С. 1598–1613.
  136. Шмулович К.И., Шмонов В.М., Закиров И.В.  $P-V-T$  измерения в гидротермальных системах при вы-

- соких давлениях и температурах // Методы экспериментального исследования гидротермальных равновесий. Новосибирск: Наука, 1979. С. 81–89.
137. Шмулович К.И., Мазур В.А., Калинин А.Г., Ходоревская Л.И. Соотношения  $P$ – $V$ – $T$  и активность–концентрация компонентов в системах типа  $H_2O$ –неполярный газ // Геохимия. 1980. № 11. С. 1625–1629.
  138. Шмулович К.И., Шмонов В.М., Мазур В.А., Калинин А.Г. Соотношения  $P$ – $V$ – $T$  и активность–концентрация в системе  $H_2O$ – $CO_2$  (гомогенные растворы) // Там же. 1980. № 12. С. 1807–1824.
  139. Штейнберг Г.С. О ретроградном повышении давления как спусковым механизме извержений // ДАН СССР. 1977. 232, № 4. С. 886–889.
  140. Эпельбаум М.Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 255 с.
  141. Allen J.M., Fawcett J.J. Zoisite-anorthite-calcite stability relations in  $H_2O$ – $CO_2$  fluids at 5000 bars: an experimental and SEM study // J. Petrol. 1982. 23, N 2. P. 215–239.
  142. Bach R.W., Friedrichs H.A., Rau H.  $P$ – $V$ – $T$  relations for  $HCl$ – $H_2O$  mixtures up to 500° C and 1500 bars // High. Temp.-High Pressur. 1977. 9, N 3. P. 305–312.
  143. Barker J.A., Leonard P.J., Pompe A. Fifth virial coefficients // J. Chem. Phys. 1966. 44, N 11. P. 4206–4211.
  144. Barnes H.H., Ernst W.G. Ideality and ionization in hydrothermal fluids: the system  $MgO$ – $H_2O$ – $NaOH$  // Amer. J. Sci. 1963. 263. P. 129–150.
  145. Bhattacharyya C. Chemistry and metamorphic facies of calcgranulites from the area around Garbham, Srikakulam district, Andhra-Pradesh // Quar., J. Geol. Mining and Met Soc. India. 1971. 43, N 2. P. 109–112.
  146. Boettcher A.L. The system  $CaO$ – $Al_2O_3$ – $SiO_2$ – $H_2O$  at high pressure and temperatures // J. Petrol. 1970. 11, N 2. P. 337–379.
  147. Bottinga Y., Richey P. High pressure and temperature equation of state and calculation of the thermodynamic properties of gaseous carbon dioxide // Amer. J. Sci. 1981. 281, N 5. P. 615–660.
  148. Bowen N.L. Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite // J. Geol. 1940. 48. P. 225–274.
  149. Bowman J.R., Essene E.J.  $P$ – $T$ – $X$  ( $CO_2$ ) conditions of contact metamorphism in the Black Butte aureole, Elkhorne, Montana // Amer. J. Sci. 1982. 282, N 2. P. 311–340.
  150. Breedveld G.J.F., Prausnitz J.M. Thermodynamic properties of supercritical fluids and their mixtures at very high pressures // AIChE J. 1973. 19, N 4. P. 783–796.
  151. Burnham C.W. Contact metamorphism of magnesian limestones at Crestmore, California // Bull. Geol. Soc. Amer. 1959. 70. P. 879–920.
  152. Burnham C.W., Davis N.F. The role of  $H_2O$  in silicate melts. II. Thermodynamic and phase relations in the system  $NaAlSi_3O_8$ – $H_2O$  to 10 kilobars and 1100° C // Amer. J. Sci. 1974. 274. P. 902–940.
  153. Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. The specific volume of water in range 1000 to 8900 bars, 20° to 900° C // Ibid. 1969. 267-A. P. 70–95.
  154. Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. Thermodynamic properties of water to 1000° C and 10000 bars // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 1969. N 132. P. 1–96.
  155. Carnahan N.F., Starling K.E. Equation of state for nonattracting rigid spheres // J. Chem. Phys. 1969. 51, N 2. P. 635–641.
  156. Charlu T.V., Newton R.C., Kleppa O.J. Thermochemistry of synthetic  $Ca_2Al_2SiO_7$  (gehlenite)– $Ca_2MgSi_2O_7$  (akermanite) melilites // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. 45. P. 1608–1617.
  157. Chou I.M., Williams R.J. Activity of  $H_2O$  in  $CO_2$ – $H_2O$  at 600° C and pressure to 8 kilobars: Abstract // Geol. Soc. Amer. Abstr. with Program. 1977. 9. P. 928.
  158. Chou I.M., Williams R.J. Activity of  $H_2O$  in supercritical  $CO_2$ – $H_2O$  fluids: Communication. 1979. P. 22.
  159. Coan C.R., King A.D. (Jr.). Solubility of water in compressed  $CO_2$ ,  $N_2O$  and  $C_2H_4$ : Evidence for hydration of carbon dioxide and nitrons oxide in gas phase // Amer. J. Chem. Soc. 1971. 93, N 8. P. 1857–1862.
  160. Eggert R.G., Kerrick D.M. Metamorphic equilibria in the siliceous dolomite system 6 kbar experimental data and geologic implications //

- Geochim. et cosmochim. acta. 1981. 45. P. 1039–1049.
161. *Eggler D.H.* Stability of dolomite in a hydrous mantle, with implications for the mantle solidus // *Geology*. 1978. 6, N 7. P. 397–400.
  162. *Eggler D.H., Kadik A.A.* The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--H}_2\text{O--CO}_2$  to 20 kbar pressure. I. Compositional and thermodynamic relaxations of fluids and vapors coexisting with albite // *Amer. Miner.* 1979. 64. P. 1036–1048.
  163. *Eggler D.H., Kushiro J., Holloway J.R.* Free energies of decarbonation reactions at mantle pressures. I. Stability of the assemblages forsterite–enstatite–magnetite in the system  $\text{MgO--SiO}_2\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  to 60 kbar // *Amer. Miner.* 1979. 64. P. 288–293.
  164. *Eitel W.* Über das binäre System  $\text{CaCO}_3\text{--Ca}_2\text{SiO}_4$  und Spurrut // *Neues Jb. Miner. Beil.* 1923. 48. S. 63–74.
  165. *Ellis A.J., Golding R.M.* The solubility of carbon dioxide above 100 °C in water and sodium chloride solutions // *Amer. J. Sci.* 1963. 261. P. 47–60.
  166. *Fife W.S., Hollander M.A.* Equilibrium dehydration of diasporite at low temperatures // *Ibid.* 1964. 252, N 6. P. 709–712.
  167. *Flowers G.C.* Correction of Holloway's (1977). Adaptation of the modified Redlich–Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular species in supercritical fluids of geological interest // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1979. 69. P. 315–318.
  168. *Fournier R.O., Potter R.W.*, (II). An equation correlating the solubility of quartz in water from 25° to 900 °C at pressures up to 10000 bars // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982. 46. P. 1969–1973.
  169. *Franck E.U., Tödhaide K.* Thermodynamic properties of supercritical mixtures of  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  up to 750 °C and 2000 atm // *Ztschr. phys. Chem. N.F.* 1959. 22. S. 232–245.
  170. *Franz G.* The brucite-periclase equilibrium at reduced  $\text{H}_2\text{O}$  activities: some information about the system  $\text{H}_2\text{O--NaCl}$  // *Amer. J. Sci.* 1982. 282, N 8. P. 1325–1339.
  171. *Frost B.R.* Mineral equilibria involving mixed-volatiles in a C–O–H fluid phase: the stabilities of graphite and siderite // *Ibid.* 1979. 279. N 9. P. 1033–1059.
  172. *Gehring M.* Phasengleichgewichte und PVT-Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid bis 3 kbar und 550 °C: Thes. dis. Freiburg, 1980. 109 S.
  173. *Gehrig M., Lentz H., Franck E.U.* Thermodynamic properties of water-carbon dioxide-sodium chloride mixtures at high temperatures and pressures // *High-pressures sciences and technology*. N.Y.: Plenum. press, 1979. P. 534–542.
  174. *Goldshmidt V.M.* Die Gesetze der Gesteinsmetamorphose, mit Beispielen aus der Geologie des südlichen Norwegens // *Videnskapsselskaps skr. Mat.-naturv. kl.* 1912. N 22. S. 13–42.
  175. *Goldsmith J.R., Heard H.C.* Subsolidus phase relations in the system  $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$  // *J. Geol.* 1961. 69, N 1. P. 45–74.
  176. *Goldsmith J.R., Newton R.C.* Scapolite-plagioclase stability relations at high pressures and temperatures in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--CaCO}_3\text{--CaSO}_4$  // *Amer. Miner.* 1977. 62, N 11/12. P. 1063–1081.
  177. *Gordon T.M., Greenwood H.L.* The stability of grossularite in  $\text{H}_2\text{O--CO}_2$  mixtures // *Amer. Miner.* 1971. 56. P. 1974–1988.
  178. *Grace J.D., Kennedy G.C.* The melting curve of five gases to 30 kb // *J. Phys. and Chem. Solids.* 1967. 28. P. 977–982.
  179. *Graf D.L., Goldsmith J.R.* Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and  $\text{CO}_2$  pressures // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1955. 7. P. 109–128.
  180. *Greenwood H.J.* The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--H}_2\text{O--Argon}$ : total pressure and water pressure in metamorphism // *J. Geophys. Res.* 1961. 66, N 11. P. 3923–3946.
  181. *Greenwood H.J.* Wollastonite: stability in  $\text{H}_2\text{O--CO}_2$  mixtures and occurrence in contact-metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada // *Amer. Miner.* 1967. 52. P. 1669–1680.
  182. *Greenwood H.J.* The compressibility of gaseous mixtures of carbon dioxide and water between 0 and 500 bar and 450° and 800° Centigrade // *Amer. J. Sci.* 1969. 267-A. P. 191–208.
  183. *Greenwood H.J.* Thermodynamic properties of gaseous mixtures of  $\text{H}_2\text{O}$

- and  $\text{CO}_2$  between  $450^\circ$  and  $800^\circ\text{C}$  and to 500 bars // *Ibid.* 1973. 273. P. 561–571.
184. *Greenwood H.J.* Buffering of pore fluids by metamorphic reactions // *Ibid.* 1975. 275. P. 573–593.
  185. *Haas J.L. (Jr.), Robinson G.R., Hemingway B.S.* Thermodynamic tabulations for selected phases in the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  at 101, 325 kPa (1 atm) between 273,15 and 1800 K // *J. Phys. and Chem. Ref. Data.* 1981. 10, N 3. P. 575–669.
  186. *Harker R.J.* The synthesis and stabilities of tilleyite,  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$  // *Amer. J. Sci.* 1959. 257. P. 656–667.
  187. *Harker R.J., Tuttle O.F.* Studies in the system  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2$ . Pt 1. The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnesite // *Ibid.* 1955. 252. P. 209–224.
  188. *Harker R.J., Tuttle O.F.* Experimental data on the curve for the reaction calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide // *Ibid.* 1956. 254. P. 239–256.
  189. *Haselton H.T., Sharp W.E., Newton R.C.*  $\text{CO}_2$  fugacity at high temperatures and pressures from experimental decarbonation reactions // *Geophys. Res. Lett.* 1978. 5, N 9. P. 753–759.
  190. *Hays J.F.* Lime–alumina–silica // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1967. 65. P. 234–239.
  191. *Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C.* Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV. Calculation activity coefficient, osmotic coefficients, an apparent molal and standard and relative partial molal properties to  $600^\circ\text{C}$  and 5 kb // *Amer. J. Sci.* 1981. 281. P. 1249–1516.
  192. *Henmi C., Henmi K.* Synthesis of spurrite and tilleyite at low  $\text{CO}_2$  partial pressure // *Miner. J.* 1978. 9. P. 106–110.
  193. *Hewitt D.A.* Stability of the assemblage muscovite–calcite–quartz // *Amer. J. Sci.* 1973. 273-A. P. 444–469.
  194. *Holland T.J.B.* High water activities in the generation of high pressure kyanite eclogites of the Tauern window, Austria // *J. Geol.* 1979. 87, N 1. P. 1–17.
  195. *Holloway J.R.* Composition of fluid phase in a basalt– $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  system // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1971. 82. P. 233–238.
  196. *Holloway J.R.* Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids // *Thermodynamics in geology.* Dordrecht: Riedel, 1977. P. 161–181.
  197. *Hoschek G.* Gehlenite stability in the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1974. 47. P. 245–254.
  198. *Hoschek G.* Phase relations of a simplified marly rock system with application to the western Hohe Tauern (Austria) // *Ibid.* 1980. 73. P. 53–68.
  199. *Höy T.* Calc-silicate isograds in the Riondel area, Southeastern British Columbia // *Canad. J. Earth Sci.* 1976. 13. P. 1093–1104.
  200. *Huckenholz H.G.* Gehlenite stability relations in the join  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7-\text{H}_2\text{O}$  up to 10 kbar // *Neues Jb. Miner. Abh.* 1977. 130, N 3. S. 169–186.
  201. *Huckenholz H.G., Fehr K.T.* Stability relationships of grossular + quartz + wollastonite + anortite. II. The effect of grandite-hydrograndite solid solution // *Ibid.* 1982. 145, N 1. S. 1–33.
  202. *Huckenholz H.G., Hözl E., Lindhuber W.* Grossularite, its solidus and liquidus relations in the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system up to 10 kbar // *Ibid.* 1975. 124, N 1. S. 1–46.
  203. *I-Ming Chou.* Phase relations in the system  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ . Pt. I. Differential thermal analysis of the  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  liquidus at 1 atmosphere and 500, 1000, 1500 and 2000 bars // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982. 46. P. 1957–1962.
  204. *Irving A.J., Wyllie P.J.* Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join  $\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$  to 36 kb // *Ibid.* 1975. 39. P. 35–53.
  205. *Jacobs G.K., Kerrick D.M.* APL and Fortran programs for a new equation of state for  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  and their mixtures at supercritical conditions // *Comput. and Geosci.* 1981. 7. P. 131–143.
  206. *Jacobs G.K., Kerrick D.M.* Devolatilization equilibria in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  fluids: an experimental and thermodynamic evolution at elevated pressures and temperatures

- // Amer. Miner. 1981. 66, N 11/12. P. 1135–1153.
207. *Jacobs G.K., Kerrick D.M.* Methane: an equation of state with application to the ternary system  $H_2O-CO_2-CH_4$  // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1981. 45. P. 607–614.
  208. *Jansen A.* A spinel-forming reaction in aluminous dolomitic marbles of Naxos, Greece // *Neues Jb. Miner. Monatsh.* 1978. N 4. S. 145–158.
  209. *Joesten R.* Local equilibrium and metasomatic growth of zoned calcisilicate nodules from a contact aureole, Christmas Mountains, Big Bend region, Texas // *Amer. J. Sci.* 1974. 274. P. 876–901.
  210. *Joesten R.* High-temperature contact metamorphism of carbonate rocks in a shallow crustal environment, Christmas Mountains, Big Bend region, Texas // *Amer. Miner.* 1976. 61. P. 776–781.
  211. *Johannes W.* An experimental investigation of the system  $MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$  // *Amer. J. Sci.* 1969. 267. P. 1083–1104.
  212. *Johannes W.* Melting and subsolidus reactions in the system  $K_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1980. 74, N 1. P. 29–34.
  213. *Johannes W., Metz P.* Experimentelle Bestimmungen von Gleichgewichtsbeziehungen im System  $MgO-CO_2-H_2O$  // *Neues Jb. Miner. Monatsh.* 1968. N 1/2. S. 15–26.
  214. *Johannes W., Schreyer W.* Experimental introduction of  $CO_2$  and  $H_2O$  into Mg-cordierite // *Amer. J. Sci.* 1981. 281. P. 299–317.
  215. *Júza J., Kmonicek V., Sifner O.* Measurements of the specific volume of carbon dioxide in the range of 700 to 4000 bar and 50 to 475°C // *Physica.* 1965. 31. P. 1735–1744.
  216. *Käse H.R., Metz P.* Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites. IV. Equilibrium data for the reaction: diopside + 3dolomite = 2 forsterite + 4calcite + 2 $CO_2$  // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1980. 73. P. 151–159.
  217. *Keevil N.B.* Vapor pressures of aqueous solutions at high temperatures // *J. Amer. Chem. Soc.* 1942. 64. P. 841–850.
  218. *Kell G.S., McLaurin G.E., Whalley E.* A preliminary report of the determination of the virial coefficients of steam in the range 150 to 450°C // *Advances in thermophysical properties at extreme temperature and pressures.* N.Y.: Springer, 1965. P. 104–106.
  219. *Kennedy G.C.* Pressure–volume–temperature relations in water at elevated temperatures and pressures // *Amer. J. Sci.* 1950. 248. P. 540–564.
  220. *Kennedy G.C.* Pressure–volume–temperature relation in  $CO_2$  at elevated temperatures and pressures // *Ibid.* 1954. 252, N 4. P. 225–229.
  221. *Kennedy J.T., Thodos G.* Reduced density correlation for carbon dioxide-gaseous and liquid states // *J. Chem. Eng. Data.* 1960. 5, N 3. P. 293–297.
  222. *Kerrick D.M.* Review of metamorphic mixed-volatile ( $H_2O-CO_2$ ) equilibria // *Amer. Miner.* 1974. 59. P. 729–762.
  223. *Kerrick D.M., Jacobs G.K.* A modified Rendlich–Kwong equation for  $H_2O, CO_2$  and  $H_2O-CO_2$  mixtures at elevated pressures and temperatures // *Amer. J. Sci.* 1981. 281. P. 735.
  224. *Kerrick D.M., Grawford K.E., Ranzazzo A.F.* Metamorphism of calcareous rocks in three roof pendants in the Sierra Nevada, California // *J. Petrol.* 1973. 14, pt 2. P. 303–325.
  225. *Kishima N., Sakai H.* Fugacity-concentration relationship of dilute hydrogen in water at elevated temperature and pressure // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. 67. P. 79–86.
  226. *Kramer J.R.* Curve fitting to thermochemical data // *Amer. J. Sci.* 1963. 261. P. 780–785.
  227. *Kreulen R.*  $CO_2$ -rich fluids during regional metamorphism on Naxos (Greece): Carbon isotopes and fluid inclusions // *Ibid.* 1980. 280. P. 745–771.
  228. *Kreulen R., Schüiling R.D.*  $N_2-CH_4-CO_2$  fluids during formation of the Dôme de l'Agout, France // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982. 46, N 2. P. 193–203.
  229. *Lattanzi P., Rye D.M., Rice J.M.* Behavior of  $C^{13}$  and  $O^{18}$  in carbonates during contact metamorphism at Marysville, Montana: implication for isotope systematics in impure dolomitic limestones // *Amer. J. Sci.* 1980. 280, N 9. P. 890–906.
  230. *Lentz H., Franck E.U.* Das System Wasser–Argon bei hohen Drucken

- und Temperaturen // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1969. 73, N 1. S. 28–35.
231. *Luth W.G., Ingamells C.O.* Gel preparation of starting materials for hydrothermal experimentation // Amer. Miner. 1965. 50, N 1/2. P. 255–258.
232. *MacCormack K.E., Schneider W.G.* Carbon dioxide in the temperature range 0–600°C and pressure up to 50 atm // J. Chem. Phys. 1950. 18, N 4. P. 1269–1275.
233. *Metz P.* Experimentall Bildung von Forsterite und Calcit aus Tremolit und Dolomit // Geochim. et cosmochim. acta. 1967. 31, N 9. P. 1517–1532.
234. *Metz P.* Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomite. II. The conditions of diopside formation // Contrib. Miner. and Petrol. 1970. 28. P. 221–250.
235. *Metz P.* Experimentall investigation of the metamorphism of siliceous dolomites. III. Equilibrium data for the reaction 1 thermolite + 11 dolomite = 8forsterite + 13calcite + 9CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O // Ibid. 1976. 58. P. 137–148.
236. *Metz P.* Temperature, pressure and H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> gas composition during metamorphism of siliceous dolomitic limestones deduced from experimentally determined equilibria of forsterite-forming reactions // Tectonophysics. 1977. 43, N 1/2. P. 163–167.
237. *Michels A., Michels C., Wonters H.* Isotherms of carbon dioxide between 70 and 3000 atmospheres (Amagat densities between 200 and 600) // Proc. Roy. Soc. London A. 1935. 153. P. 214–224.
238. *Misch P.* Stable association wollastonite-anortite and other calc-silicate assemblages in amphibolite-facies crystalline schists of Narga Parbat, Northwest Himalayas // Beitr. Miner. Petrogr. 1964. 10, N 3. P. 315–356.
239. *Miyashiro A.* Metamorphism and metamorphic belts // Progressive regional metamorphism of limestones. N.Y.: Wiley, 1973. P. 206–276.
240. *Mo K.C., Gubbins K.E.* A new perturbation expansion for fluids of nonspherical molecules // J. Chem. Phys. 1975. 63, N 4. P. 1490–1498.
241. *Moore J.M., Kerrick D.M.* Equilibria in siliceous dolomites of the Alta aureole, Utah // Amer. J. Sci. 1976. 276, N 4. P. 502–524.
242. *Mukherjee A., Rege S.M.* Stability of wollastonite in the granulite facies: some evidences from the Eastern Ghats, India // Neues Jb. Miner. Abh. 1972. 118. S. 23–42.
243. *Nakamura Y., Kushiro J.* Composition of gas phase in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O at 15 kbar // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1974. 73. P. 255.
244. *Newonen K.J.* Thermochemical investigation of the akermanite series // Bull. Comm. Geol. Finl. 1952. 26. P. 5–50.
245. *Newton R.G.* Some calc-silicate equilibrium relations // Amer. J. Sci. 1966. 264. P. 204–222.
246. *Orville P.M.* Stability of scapolite in the system Ab–An–NaCl–CaCO<sub>3</sub> at 4 kb and 750°C // Geochim. et cosmochim. acta. 1975. 39, N 8. P. 1091–1105.
247. *Perchuk L.L., Aranovich L.Ya.* The thermodynamic regime of metamorphism in the ancient subduction zones // Contrib. Miner. and Petrol. 1980. 75, N 4. P. 407–414.
248. *Phillips G.N.* Water activity changes across an amphibolite-granulite facies transition, Broken Hill, Australia // Ibid. 1980. 75. P. 377–386.
249. *Prupton C.F., Savage R.L.* The solubility of carbon dioxide in calcium chloride-water solution at 75, 100, 120° and high pressures // J. Amer. Chem. Soc. 1945. 67. P. 1550–1554.
250. *Puhan D., Hoffer E.* Phase relations of talc and tremolite in metamorphic calcite-dolomite sediments in the Southern Portion of the Damara Belt (South West Africa) // Contrib. Miner. and Petrol. 1973. 40. P. 207–214.
251. *Quist A.S., Marshall W.L.* Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800°C and at pressures to 4000 bars // J. Phys. Chem. 1968. 72. P. 684–689.
252. *Redlich O., Kwong J.N.S.* An equation of state: Fugacities of gaseous solutions // Chem. Rev. 1949. 44. P. 233–244.
253. *Reverdatto V.V., Perzev N.N., Korolyuk V.N.* P<sub>CO<sub>2</sub></sub>–T-evolution and origin of zoning in the melilite during the regressive stage of contact metamorphism in carbonate-bearing rocks // Contrib. Miner. and Petrol. 1979. 70. P. 203–208.
254. *Rice J.M.* Progressive metamorphism of impure dolomitic limestone in the Marysville aureole, Montana // Amer. J. Sci. 1977. 277. P. 1–24.
255. *Robie R.A., Hemingway B.S.,*

- Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15° K and 1 b. ( $10^5$  Pascals) pressure and higher temperatures // US Geol. Surv. Bull. 1978. N 1452. P. 1-456.
256. Roedder D. Natural occurrence and significance of fluids indicating high pressure and temperature // Phys. and Chem. Earth. 1981. N 13/14. P. 9-35.
257. Roedder E. Liquid CO<sub>2</sub> inclusions in olivin-bearing nodules and phenocrysts from basalts // Amer. Miner. 1965. 50. P. 1746-1782.
258. Roedder E., Bodnar R.J. Geologic pressure deformations from fluid inclusion studies // Amer. Rev. Planet. Sci. 1980. 8. P. 263-301.
259. Roy D.M., Roy R. System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (VI), the grossularite-3Ca Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O join // Bull. Geol. Soc. Amer. 1957. 68. P. 1788-1789.
260. Santis R.de, Breedveld G., Praushnitz J.M. Thermodynamic properties of aqueous gas mixtures at advanced pressures // Industr. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop. 1974. 13. P. 374-377.
261. Seward T.M., Franck E.U. The system hydrogen-water up to 440 °C and 2500 bar pressure // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1981. 85. S. 2-7.
262. Schmonov V.M. The effect of surface interaction on thermodynamic properties of rockforming solutions in porous media // Fortschr. Miner. 1982. 60, N 1. S. 8.
263. Schmulovich K.I. Activity-component concentration ratios in water supercritical solutions // Proc. First intern. symp. on hydrotherm. reactions. Tokyo, 1983. P. 203-215.
264. Schmulovich K.I., Schmonov V.M., Zharikov V.A. The thermodynamics of supercritical fluid systems // Adv. Phys. Geochem. 1982. 2. P. 173-190.
265. Sharma R.S., Narayan V. Wollastonite paragenesis in a regional metamorphic terrain southeast of Beawar, Rajasthan, India // Neues Jb. Miner. Monatsh. 1974. N 12. S. 561-569.
266. Sivaprakash C. Petrology of calc-silicate rocks from Koduru, Andhra Pradesh, India // Contrib. Miner. and Petrol. 1981. 77. P. 121-128.
267. Skippen G.B. An experimental model for pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble // Amer. J. Sci. 1974. 274. P. 487-509.
268. Skippen G., Trommsdorff V. Invariant phase relations among minerals on T-XCO<sub>2</sub> sections // Ibid. 1975. 275. P. 561-572.
269. Slaughter J., Kerrick D.M., Wall V.J. Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> // Ibid. 1975. 275. P. 143-162.
270. Sourirajan S., Kennedy G.C. The system H<sub>2</sub>O-NaCl at elevated temperatures and pressures // Ibid. 1962. 260. P. 115-141.
271. Spear F.S. An experimental study of stabilities and compositional variability in amphibolite // Ibid. 1981. 281. P. 697-734.
272. Storre B. Stability conditions of grossularite-bearing parageneses in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O // Contrib. Miner. and Petrol. 1970. 29, N 2. P. 145-162.
273. Storre B., Nitsch K.H. The reaction 2zoisite + CO<sub>2</sub> = 3 anorthite + calcite + H<sub>2</sub>O // Ibid. 1972. 35. P. 1-10.
274. Storre B., Nitsch K.H. Zur Stabilität von Margarit im System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O // Ibid. 1974. 43. P. 1-24.
275. Takahashi T., Schreiber E. Symposium problems of postmagmatic ore deposition. Prague, 1965. Vol. 1.
276. Takenouchi S., Imai H. Glass and fluid inclusions in acidic igneous rocks from some mining areas in Japan // Econ. Geol. 1975. 70, N 4. P. 750-769.
277. Takenouchi S., Kennedy G.C. The binary system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1964. 262. P. 1055-1067.
278. Takenouchi S., Kennedy G.C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures // Ibid. 1965. 263. P. 445-454.
279. Thompson J.B. The thermodynamic basis for mineral facies concept // Ibid. 1955. 253. P. 65-103.
280. Tilley C.E. The gabbro-limestone contact zone of Camas Mor, Muck, Inverneschire // Bull. Com. Geol. Finl. 1947. 140. P. 97-105.
281. Touret J. Le facies granulite en Norvege meridionale et les inclusions fluides: paragneiss et quartrites // Sci. Terre. 1972. 17, N 1/2. P. 179-193.
282. Turner F.J. Thermodynamic appraisal of steps in progressive metamorphism

- of siliceous dolomitic limestones // Neues Jb. Miner. Monatsh. 1967, N 1. S. 1–22.
283. *Waldbaum D.R.* The configurational entropies of  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  melilites and related minerals // Contrib. Miner. and Petrol. 1973. 39, N 1. P. 33–54.
284. *Waldbaum D.R., Woodhead J.A.* Thermodynamic and crystallographic properties related to Al–Si–Mg ordering in  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  melilite crystalline solutions // Fortschr. Miner. 1975. 52. S. 119–131.
285. *Walter L.S.* Data on the fugacity of  $\text{CO}_2$  in mixtures of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  // Amer. J. Sci. 1963. 261, P. 151–156.
286. *Walter L.S.* Experimental studies on Bowen's decarbonation series. I.  $P$ – $T$  univariant equilibria of the "monticellite" and "akermanite" reactions // Ibid. 1963. 261, P. 488–500.
287. *Walter L.S.* Experimental studies on Bowen's decarbonation series. II.  $P$ – $T$  univariant equilibria of the reaction: forsterite + calcite = monticellite + periclase +  $\text{CO}_2$  // Ibid. 1963. 261, P. 773–779.
288. *Welsch H.* Die Systeme Xenon-Wasser und Methan-Wasser bei hohen Drucken und Temperaturen: Diss. Karlsruhe, 1973. 151 p.
289. *White D.E., Fournier R.O., Muffler L.J.P., Truesdell A.H.* Physical results of research drilling in thermal areas of Yellowstone National Park, Wyoming. Wash. (D.C.), 1975. 70 p. (Geol. Surv. Prof. Pap.: N 892).
290. *Widmark T.* Hydrothermal experiments: the reaction chlorite + dolomite = forsterite + calcite + spinel + fluid and ideas about a new buffer technique // G.F.F. 1981. 103. P. 128–130.
291. *Williams D.W.* Externally heated cold-seal pressure vessels for use to  $1200^\circ\text{C}$  at 1000 bars // Miner. Mag. 1966. 35. P. 1003–1012.
292. *Williams-Jones A.E.* Thermal metamorphism of siliceous limestone in the aureole of Mount Royal, Quebec // Amer. J. Sci. 1981. 281, P. 673–696.
293. *Wood J.R., Chuo J.-M., Gunter W.D.* Thermodynamics of supercritical brines: some new experimental techniques // Geol. Soc. Amer. Abstr. with Program, 1975. 7. P. 1321.
294. *Yoder H.S.* Stability relations of grossularite // J. Geol. 1950. 58, N 2. P. 221–253.
295. *Yoder H.S., Stewar D.B., Smith J.B.* Ternary field of feldspars // Annu. Rep. Direct. Geophys. Lab. Inst. Carnegie. Yb. 1956. 55. P. 190.
296. *Zandbergen P., Beenakker J.J.M.* Experimental determination of the volume change on mixing for gaseous  $\text{N}_2$ – $\text{H}_2$ , Ar– $\text{H}_2$  and Ar– $\text{N}_2$  between 170 and  $292^\circ\text{K}$  up to 100 atm // Physica. 1967. 33, N 2. P. 343–365.
297. *Zandbergen P., Beenakker J.J.M.* Theoretical determination of the volume change on mixing for gaseous  $\text{N}_2$ – $\text{H}_2$ , Ar– $\text{H}_2$  and Ar– $\text{N}_2$  at  $170^\circ\text{K}$  up to 100 atm // Ibid. 1967. 33, N 2. P. 366–378.
298. *Zeigenbein D.* Mineral reactions as indicator of nonideal mixing properties of supercritical gas mixtures // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1982. 86. S. 1034–1036.
299. *Zeigenbein D., Johannes W.* Wollastonitbildung aus Quarz und Calcit bei  $P = 2, 4, 6 \text{ kb}$  // Fortschr. Miner. 1975. 52. S. 77–79.
300. *Zeigenbein D., Johannes W.* Activities of  $\text{CO}_2$  in supercritical  $\text{CO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  mixtures derived from high-pressure mineral equilibrium data // High-pressure mineral in geoscience. Stuttgart, 1982. P. 493–500.
301. *Zharikov V.A., Shmulovich K.I., Bulatov V.K.* Experimental studies in the system  $\text{CaO}$ – $\text{MgO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{CO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  and conditions of high temperature metamorphism // Tectonophysics. 1977. 43. P. 145–162.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Основные термодинамические соотношения в реальных газах и их смесях. . . . .	7
Часть I	
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{CO}_2$ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ФЛЮИДЕ	
Глава 1. Чистая углекислота . . . . .	12
Глава 2. Система $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . . . . .	36
Глава 3. Тройные системы типа $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ –электролит. . . . .	70
Основные результаты. . . . .	87
Часть II	
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КАРБОНАТНЫЕ РАВНОВЕСИЯ	
Глава 1. Экспериментальное исследование карбонатных равновесий . . . . .	90
Глава 2. Высокотемпературные минеральные равновесия в однокомпонентном флюиде . . . . .	95
Глава 3. Минеральные равновесия в сложном флюиде . . . . .	114
Часть III	
РЕЖИМ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССАХ	
Отделение летучих при кристаллизации интрузий малых глубин . . . . .	138
Режим $\text{CO}_2$ при контактовом метаморфизме малых глубин. . . . .	144
Высокотемпературные парагенезисы карбонатных пород регионального метаморфизма. . . . .	154
Заключение. . . . .	167
Литература . . . . .	170

Научное издание

**ШМУЛОВИЧ Кирилл Ильич**  
**ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА**  
**В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССАХ**  
**МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ**

*Утверждено к печати*  
*Институтом экспериментальной минералогии*  
*АН СССР*

Редактор *Т.А. Николаева*  
Художник *И.Е. Сайко*  
Художественный редактор *В.В. Алексеев*  
Технический редактор *М.К. Серёгина*  
Корректор *Э.Д. Алексеева*

Набор выполнен в издательстве  
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 31221

Подписано к печати 19.01.88. Т-01818  
Формат 60 X 90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная  
Усл.печ.л. 11,5. Усл.кр.-отт. 11,9. Уч.-изд.л. 13,9  
Тираж 600 экз. Тип. зак. 2336. Цена 2 р. 80 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"  
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука"  
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

2 р. 80 к.

4942