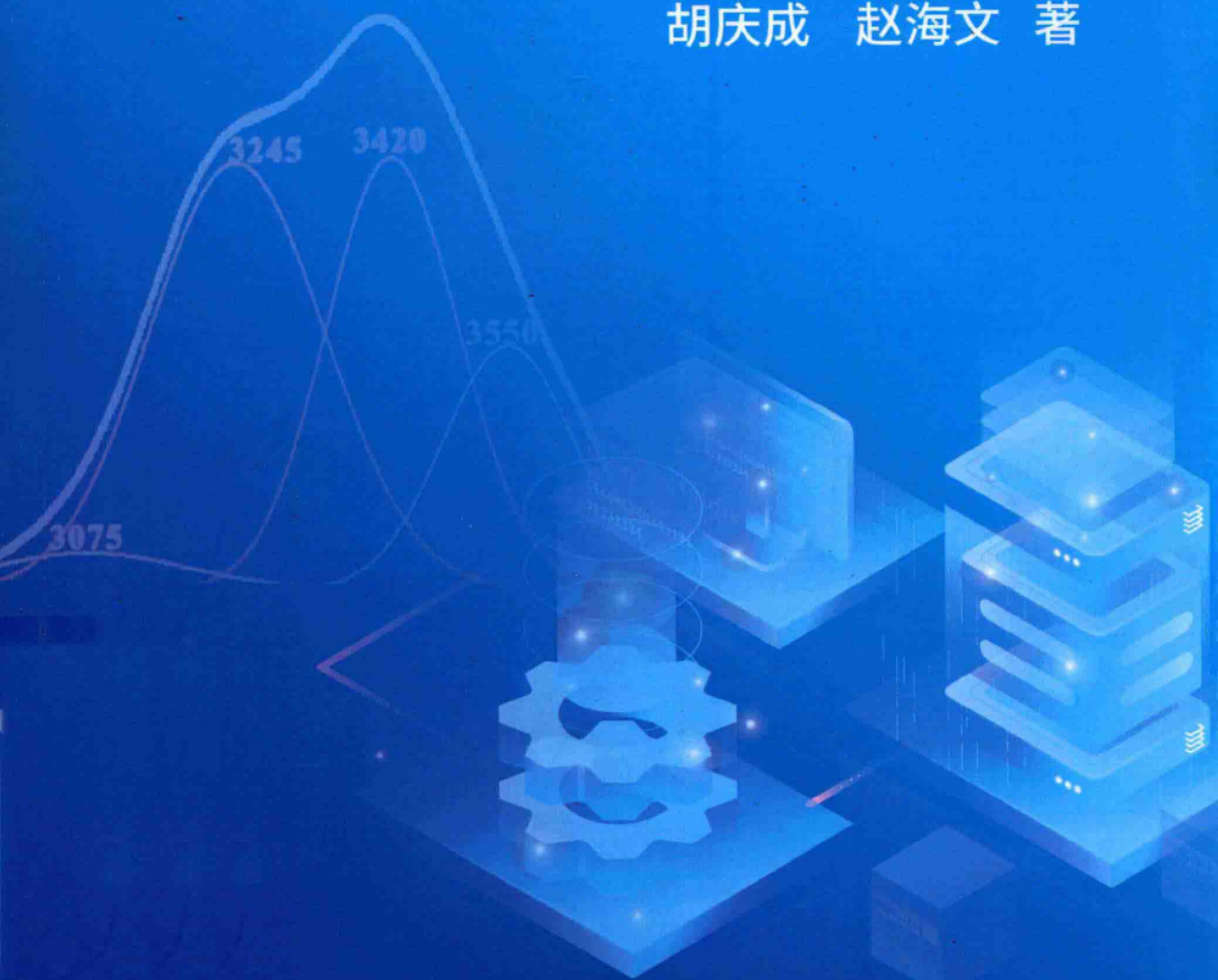


国家自然科学基金项目 (41763007) 资助

高温高压下 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ 水溶液的 $P\text{-}V\text{-}T\text{-}x$ 性质研究

GAOWEN GAOYA XIA $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ SHUIRONGYE DE $P\text{-}V\text{-}T\text{-}x$ XINGZHI YANJIU

胡庆成 赵海文 著



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

国家自然科学基金项目(41763007)资助

高温高压下 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 水溶液的 $P - V - T - x$ 性质研究

胡庆成 赵海文 著



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

高温高压下 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 水溶液的 $P - V - T - x$ 性质研究/胡庆成, 赵海文著.
—武汉: 中国地质大学出版社, 2018. 12
ISBN 978 - 7 - 5625 - 4368 - 8

I. ①高…

II. ①胡…②赵…

III. ①地下流体—研究

IV. ①P542. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 283252 号

高温高压下 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 水溶液的 $P - V - T - x$ 性质研究

胡庆成 赵海文 著

责任编辑: 胡珞兰

责任校对: 徐蕾蕾

出版发行: 中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)

邮政编码: 430074

电 话: (027)67883511

传 真: 67883580

E-mail: cbb@cug.edu.cn

经 销: 全国新华书店

<http://cugp.cug.edu.cn>

开本: 787 毫米×1092 毫米 1/16

字数: 243 千字 印张: 9.5

版次: 2018 年 12 月第 1 版

印次: 2018 年 12 月第 1 次印刷

印刷: 武汉永立得印务有限公司

ISBN 978 - 7 - 5625 - 4368 - 8

定价: 48.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前言

在地球的形成和后期演化过程中,流体在物质和能量的转化与迁移中扮演着重要的角色。含水流体是这些流体中的活跃代表,也是各种热液矿床成矿的主导因素之一。虽然 H_2O 是地球组成物质中的轻组分,但由于广泛的氢键相互作用, H_2O 有很多异常性质,进而地质含水流体性质的研究具有很大的挑战性。限于实验技术的能力,人们还不能直接测量地球范围内任意条件下含水流体的性质。基于已有的实验数据,结合理论分析,我们可以发展状态方程 (EOS) 来预测更加广泛条件下流体的性质。即便如此, EOS 仍需要更多实验数据来约束以提高预测准确度,特别是仅靠 EOS 很难准确估计一些变化趋势的拐点。另一方面,深入研究高温高压流体的性质还需要我们从分子水平上认识物质的结构。因此,实验测量是基础,建立模型是延伸,结构研究是依据,三者相辅相成,是我们研究含水流体性质的必要途径。

$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系,作为自然界很多含水流体体系的典型代表,是人们一直关注和研究的体系。本书以 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系为例,探讨其 $P-V-T-x$ (压力-体积-温度-组成) 性质,进而总结研究含水流体性质的基本方法和思路。

$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的 $P-V-T-x$ 数据是人们探讨包含 CO_2 、 H_2O 和 NaCl 等组分的地质流体与成岩成矿及 CO_2 地质封存等重要问题所必不可少的。然而,国内外有关这方面的实验数据匮乏,在 $273 \sim 473\text{K}$ 、 40MPa 以上的范围为空白。这限制了人们对该体系性质的充分认识。笔者运用新开发的透明管式高压腔 (HPOC) 技术研究温度、压力和组成条件分别为 $273.15 \sim 573.15\text{K}$ 、 $10 \sim 120\text{MPa}$ 、 $x_{\text{CO}_2} = 0$ 至近饱和及 $m_{\text{NaCl}} = 0 \sim 5\text{mol/kg}$ 下 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的 $P-V-T-x$ 性质 (包括相平衡性质),在获取可靠数据弥补前人相关数据空白的基础上,详细刻画了该体系的密度/体积性质;根据实验数据,改进发展了具有更强可靠性的经验模型;通过开展该体系的 Raman 光谱测量,初步探讨了体系的宏观行为在分子水平上的解释;计算流体包裹体研究有关的等容线,讨论了开展 CO_2 地质封存有关的新问题和 CO_2 在热液成矿流体中可能发挥的重要作用。

本书的研究成果和认识主要有:①笔者新设计的透明管式高压腔设备,采用微流体整合原位观测的原理方法,观测 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 流体体系的 $P-V-$

$T-x$ 性质, 获得了可靠的具有较高质量的相平衡数据和体积性质数据, 而且具有效率高、安全性好的突出优点, 在地质流体性质的研究方面具有良好的应用前景; ②获取了 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系 $273.15 \sim 513.15\text{K}$ 、 $30 \sim 120\text{MPa}$ 范围内 ρ/V_m (密度/摩尔体积) 数据, 弥补了前人实验数据的空白; ③揭示数据反映的 ρ 性质存在的转折温度 (T_t) 随压力和盐度的依赖关系是笔者相对前人笼统认识的重要进步; ④笔者拟合的 EOS 相对前人的 EOS 更可靠, 更接近实际; ⑤首次深入讨论 T_t 所反映的一些地质问题相关的新认识; ⑥初步提出分子间相互作用与流体实际行为的关联机制。

总之, 研究含水流体的性质主要应从定性和定量两方面进行。定性分析有助于定量规律的认识, 而定量数据亦能反映定性机制的准确与否。对于无机的 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系, 虽然笔者取得了一些有关其体积和相平衡性质的基本认识, 但也应看到, 更加广泛温压区间内相关的数据还没有, 进而极端条件下该体系的性质还有待探索。未来有关含水流体的性质研究的发展, 一方面在于开发强大而精确的原位实验测量工具获得更多精确的数据, 另一方面在于更加深入地开展定性研究, 探讨水流体的结构机制。

本书是基于笔者在中国地质大学 (武汉) 的博士论文成果。本书的出版由国家自然科学基金项目 (41763007) 资助, 并得到了吕新彪教授、吕万军教授和郭会荣教授的指导; 同时陈颖女士在实验技术和数据分析等方面给予了大力支持。在此向他们表示衷心的感谢!

笔 者

2018 年 6 月

目 录

1 国内外研究现状	(1)
1.1 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系 $P - V - T - x$ 国内外研究现状	(2)
1.1.1 CO_2 、 H_2O 和 NaCl 一元体系	(3)
1.1.2 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的二元体系	(9)
1.1.3 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 三元体系	(19)
1.1.4 国内外研究存在的问题和不足	(22)
1.2 研究方案	(24)
1.3 本章小结	(25)
2 研究方法	(26)
2.1 国内外常见的流体 $P - V - T - x$ 性质研究方法介绍	(26)
2.1.1 恒体积压力计(CVP)	(27)
2.1.2 变体积压力计(VVP)	(29)
2.1.3 液压称重技术(HWT)	(31)
2.1.4 摇管型密度计(VTD)	(31)
2.1.5 合成流体包裹体技术(SFI)	(33)
2.1.6 方法的优劣性评价	(34)
2.2 本研究新设计的测量方法介绍	(34)
2.2.1 方法设计	(34)
2.2.2 优越性	(36)
2.3 本章小结	(38)
3 实验设计	(39)
3.1 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 样品的制备	(39)
3.1.1 实验所需的试剂、材料	(39)
3.1.2 制样原理及方法	(39)
3.1.3 实验所需样品	(43)
3.2 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 样品的测试流程	(44)
3.3 原始数据的处理方法	(46)
3.3.1 样品组成相关的数据处理方法	(46)
3.3.2 Raman 光谱原始数据处理方法	(47)
3.3.3 体积性质相关的数据处理	(47)
3.4 本章小结	(48)
4 实验结果及讨论	(49)
4.1 原始数据的处理结果	(49)
4.1.1 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 $P - T - x$ 实验结果	(49)

4.1.2	$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 $P-V-T-x$ 实验结果	(51)
4.1.3	$\text{CO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系 $P-V-T-x$ 实验结果	(53)
4.2	与前人数据的对比分析	(65)
4.2.1	$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 $P-T-x$ 数据对比	(65)
4.2.2	$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 $P-V-T-x$ 数据对比	(65)
4.2.3	$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系 $P-V-T-x$ 数据对比	(73)
4.3	数据的拟合与模型的建立	(78)
4.3.1	前人模型的优劣性对比评价	(78)
4.3.2	基于本实验数据的模型的建立	(84)
4.4	本章小结	(91)
5	$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的理论认识	(92)
5.1	前人的热力学模型理论背景	(92)
5.2	基于 Raman 光谱分析的理论探讨	(94)
5.2.1	$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的定性研究概述	(94)
5.2.2	本著作基于 Raman 定性分析探讨	(97)
5.3	本章小结	(109)
6	地质应用	(110)
6.1	流体包裹体应用	(110)
6.1.1	流体包裹体等容线计算	(110)
6.1.2	流体包裹体物理化学参数计算实例	(112)
6.2	成矿流体演化与成矿应用	(115)
6.2.1	斑岩-浅成低温热液型 $\text{Cu} - \text{Au}$ 矿流体性质与演化方式	(115)
6.2.2	CO_2 对成矿流体性质与演化方式影响的讨论	(118)
6.3	CO_2 地质封存应用	(121)
6.4	本章小结	(128)
7	结论与展望	(129)
	参考文献	(131)

1 国内外研究现状

众所周知, CO_2 、 H_2O 和 NaCl 是自然界中十分常见的 3 种物质。我们人类赖以生存的星球——地球的形成、演化和分异过程中, 这 3 种物质扮演了重要的角色。从物质形态的角度讲, 具有较低分子量的 CO_2 和 H_2O 不仅是地球内部活跃的挥发分, 更是地球表面物质循环和运动的重要载体, 例如, 它们作为生命体新陈代谢的物质和能量的传递者。 H_2O , 广泛地分布在大气、地表, 甚至是地球内部。地球科学研究认为地幔含有与地壳相当的水量。也就是说, 在地球内部高温高压的环境下, H_2O 可能是一种重要的物质。的确, 在火山喷发的挥发分当中, H_2O 是主要的成分之一。除 H_2O 之外, CO_2 也常是岩浆的主要挥发分之一。 NaCl 易溶于水, 电离形成水溶液。覆盖地表近 $3/4$ 面积的海水中的主要溶质是 NaCl 。

在地球这个巨大的物质转化“工厂”里, 很多过程都有水的参与。例如, 含水洋壳俯冲到大陆板块之下, 发生脱水部分熔融, 形成的含水流体上升引发一系列反应。原始的岩浆房经历减压或者结晶分异作用, 岩浆中的挥发分达到过饱和状态, 出溶含水流体。如果这样的流体容纳有经济价值的金属和溶液中稳定迁移金属的各种配体, 则可形成成矿流体。成矿流体侵入到上地壳的过程中可发生不同方式的演化, 性状改变, 金属物种失稳发生沉淀, 形成矿床。成矿流体的性质和演化方式控制着元素的迁移和富集。成矿流体曾经经历的演化过程和相应成矿机制相关的信息保存在与矿伴生的流体包裹体中。因此, 人们试图采用各种手段通过研究流体包裹体来获取控制热液矿床形成的一些关键性的物理化学条件, 例如成矿温度(T)、压力(P)、流体组分(x)及氧化还原条件等。各种矿床的流体包裹体研究表明, CO_2 、 H_2O 和 NaCl 是最常见的 3 种物质, 很多来自各种地壳环境的流体包裹体可以通过 CO_2 - H_2O - NaCl 体系(本著作区分 CO_2 - H_2O - NaCl 体系和 CO_2 - H_2O - NaCl 三元体系的概念, CO_2 - H_2O - NaCl 体系为 CO_2 - H_2O - NaCl 三元体系及二元体系、一元体系的总称)来近似表示。这样的流体在接触变质、绿片岩、伟晶岩、碱性火成岩、碳酸盐、地热卤水和各种热液矿床中均有发现。因此, 与此体系相关的一些性质具有重要的岩石学和地球化学应用价值, 尤其是准确地解释自然 CO_2 - H_2O - NaCl 流体包裹体需要地壳 P - T - x 范围内 CO_2 - H_2O - NaCl 体系的体积(V)和相平衡数据。

CO_2 是含 H_2O 流体中的共价化合物代表, NaCl 为含 H_2O 流体中离子化合物的代表。由于 CO_2 、 NaCl 溶解在流体中与主要成员 H_2O 发生迥然不同的相互作用, CO_2 和/或 NaCl 对流体的物理化学性质的影响明显不同, 而且在成矿涉及的高温高压条件下 CO_2 和/或 NaCl 的存在可显著增加流体行为的复杂性。所以, 研究 CO_2 - H_2O - NaCl 体系在高温高压下的性质是理解成矿过程, 进而总结成矿规律进行矿床勘察的基础。由于不涉及明显的化学反应, CO_2 - H_2O - NaCl 体系的性质可以用压力(P) - 温度(T) - 体积(V) - 组成(x), 即 P - V - T - x 关系来描述。广义上讲, P - V - T - x 性质研究既可以包括研究体积性质随着 P 、 T 和 x 条件的变化, 也可包括研究体系的组成(x)随 P 、 T 条件的改变, 即相平衡问题; 对于流体包裹体, 又包括研究等容性质。狭义上讲, P - V - T - x 性质研究是指研究目标体系的 P 、 T 、 V 和 x 之间的定量关系。当然, 如此的区分是根据目前有关 CO_2 - H_2O - NaCl 体系研究的现状而定的。因为

限于实验技术,同时获取广泛条件下该体系的 P 、 T 、 V 和 x 数据很难,所以人们往往着重选取该体系的一个侧面来进行测量,其中最困难的部分为测量饱和条件下该体系的体积数据。

本书重在讨论热液矿床流体研究十分关心的 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的 $P-V-T-x$ 性质,拟通过实验研究结合理论模拟的方法获取有关这个方面的新认识。

CO_2 、 H_2O 、 NaCl 三种物质在各种热液矿床中都十分常见,包括岩浆热液型^[1,2]、变质热液型^[3]和沉积热液型^[4]矿床,它们对成矿物质的溶解、迁移和沉淀富集成矿有关键的控制作用。因此,获取广泛温度、压力和组分条件下 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的体积数据是准确认识热液流体性质的基础。同时,这些数据也是地学界当前所十分关注的 CO_2 地质埋存问题研究所需要的基本参数。然而,由于实验条件的限制,现有的有关 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的 $P-V-T-x$ 实验数据绝大多数局限在低温低压下,这阻碍了人们对 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的认识,有些基本的问题还没有解决。

1.1 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系 $P-V-T-x$ 国内外研究现状

$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系由于端元组分物质组成比较简单,所以国内外已有的关于其 $P-V-T-x$ 的研究很多。以从简单到复杂、从一元到三元的逻辑次序来讨论。 CO_2 、 H_2O 、 NaCl 三个常见的一元体系很早就有研究报道,在 20 世纪就有了深入的研究和认识。这一方面取决于研究技术手段的发展和不断更新,另一方面也是人们认识自然界需求的体现。 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系 $P-V-T-x$ 的研究从人类生活和生产活动关心的常温常压条件拓展到地球科学涉及的高温高压极端条件。同时,在大量实验研究的基础上,人们通过理论分析(如分子动力学模拟)并建立模型(主要包括经验模型和热力学模型)的方法来提炼升华相关的认识。 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系可分解为 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 及 $\text{CO}_2 - \text{NaCl}$ 三个二元体系。相比一元体系,二元体系的复杂程度大大增加,这取决于端元物质内部的分子间相互作用。由于 H_2O 分子之间强烈而又复杂的氢键相互作用, H_2O 表现出强烈的非理想性行为。这种复杂性又随着温度压力条件发生明显的变化。所以 H_2O 至今仍是人们讨论和研究的热点对象之一。 NaCl 和 CO_2 加入水,分别以离子和分子为主的形式溶解,产生的粒子间相互作用会有很大的差别,进而二元体系与纯一元体系表现出特征迥异的行为。 CO_2 与 NaCl 之间相互作用极弱,而且相态差异明显,所以相互溶解性极低。不同体系的研究程度差异明显: $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的研究已经十分成熟; $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的研究还在不断深入,有些问题还在争议之中; $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 三元体系的研究程度最低,因其复杂性强于 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 二元体系。同时,受到研究方法和手段的制约,目前还没有能够用于准确测量广泛条件下 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 三元体系的 $P-V-T-x$ 数据的实验设备。通过发展新的实验手段来研究广泛温、压和组成条件下 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 二元体系与 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 三元体系的 $P-V-T-x$ 性质仍是国内外研究的热点,也是人们更好地认识和揭示自然界相关的现象及规律的需要。

本节首先总结 CO_2 、 H_2O 、 NaCl 三个一元体系的 $P-V-T-x$ 国内外研究现状,再讨论 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 二元体系,最后阐述 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 三元体系的相关研究现状,并在这些基础上分析存在的问题。这些总结和讨论均立足于热液矿床相关的问题进行。前文已述, $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 体系的 $P-V-T-x$ 性质可分为 $P-T-x$ (相平衡性质)和 $P-V-T-x$ (密度/体积性质)两方面。而国内外有关 $P-T-x$ 的研究程度高于对 $P-V-T-x$ 的研

究程度,所以本著作偏重讨论 $P-V-T-x$ 方面,简论 $P-T-x$ 性质。

1.1.1 CO_2 、 H_2O 和 NaCl 一元体系

1.1.1.1 纯水 H_2O 体系

H_2O 的分子组成虽然简单,但是由于水分子之间容易以复杂的氢键作用相互缔合, H_2O 具有很多特殊而又重要的性质。这些性质可参考 Martin Chaplin^[5] 在网站“水的结构和科学”的总结。本书侧重讨论 H_2O 的 $P-V-T$ 性质。 H_2O 的 $P-V-T$ 性质也经常表示为 $P-\rho-T$ 性质,即纯水密度($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$)和温、压条件的关系,因为始终有如下的关系成立:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} / V_{\text{m},\text{H}_2\text{O}} \quad (1-1)$$

式中, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 H_2O 的摩尔质量,单位为 g/mol ; $V_{\text{m},\text{H}_2\text{O}}$ 为 H_2O 的摩尔体积,单位为 cm^3/mol ; 密度 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 单位为 g/cm^3 。

由图 1-1 纯水的相图可见,近 90% 的 $P-T$ 空间内水以液态形式存在。换言之,我们很难避开氢键相互作用造成的水结构和行为的复杂性。若不考虑固态水,根据水的气-液两相共存线(图 1-1 中粗实线)和临界点($P_{\text{C},\text{H}_2\text{O}} = 22.064\text{MPa}$, $T_{\text{C},\text{H}_2\text{O}} = 647.096\text{K}$),我们可以将水大致分为 3 种类型:气态水、液态水和超临界水($T \geq T_{\text{C},\text{H}_2\text{O}}$, $P \geq P_{\text{C},\text{H}_2\text{O}}$)。

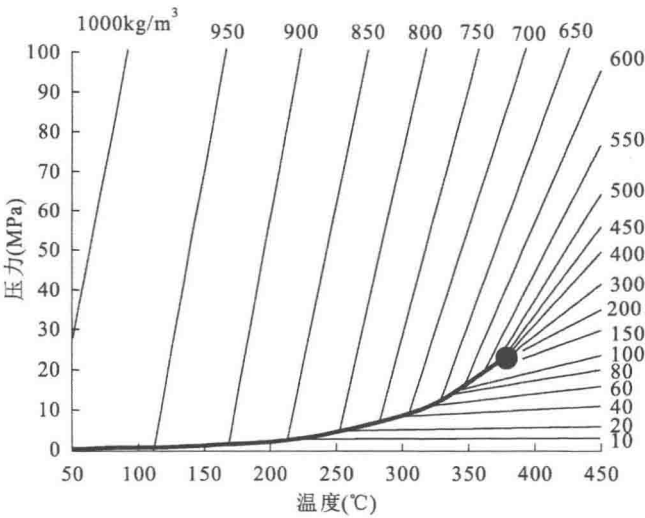


图 1-1 纯水的相图(据文献[6]修改)

图中,L、V 和 C. P. 分别代表水的液相、气相和临界点(critical point);细实线端的数字代表水的密度

前人有关纯水 $P-\rho-T$ 性质的实验研究涉及宽广的温、压范围。Wagner 等^[7] 总结了 1928 年到 2001 年报道的纯水的 $P-\rho-T$ 数据,这些数据分布在 $253 \sim 1174\text{K}$ 、 $0.1 \sim 3585\text{MPa}$ 的范围。现有的水的 $P-\rho-T$ 数据具有很高的精度,在 473.15K 以下、 100MPa 以下的范围内,已有的实验数据的精度在 $\pm 0.02\%$ 的水平。代表性的为 Kell 等^[8] 在 1975 年报道的 $273.15 \sim 423.15\text{K}$ 、 $0.1 \sim 100\text{MPa}$ 液相水的范围内,低压下的实验数据精度为 0.001% ,高压下为 0.003% 。即使极端条件(过冷低温,超临界高温高压)下水的 $P-\rho-T$ 数据报道,如 Grindley 等^[9]、Kell 等^[10],其实验数据误差也一般在 0.1% 以下。根据这些数据,Wagner 等^[7]

建立了著名的 IAPWS - 95(International Association for the Properties of Water and Steam) 纯水模型。IAPWS - 95 模型能够以很高的精度预测纯水的热力学性质有关的数据,包括 P - ρ - T 数据(精度为±0.001%~±0.02%)。

IAPWS - 95 模型是比亥姆霍兹自由能(specific Helmholtz free energy)的一个基本方程,表示为 $\varphi=f/(RT)$ 的二维形式。分为两部分,即理想气体部分 φ^0 (ideal - gas part)和残差部分 φ^r (residual part):

$$\frac{f(\rho,T)}{RT}=\varphi(\delta,\tau)=\varphi^0(\delta,\tau)+\varphi^r(\delta,\tau)$$

(1-2)

式中,δ 为对比密度,即 $\delta=\rho/\rho_C$;τ 为对比温度的倒数,即 $\tau=T_C/T$ 。

根据 IAPWS - 95 计算压力性质的关系,有:

$$\frac{P(\delta,T)}{\rho RT}=1+\delta\varphi_\delta^r$$

(1-3)

残余部分 φ^r 表示为如下的 56 系数状态方程:

$$\varphi^r=\sum_{i=1}^7\Omega_i+\sum_{i=8}^{51}\Xi_i+\sum_{i=52}^{54}\Psi_i+\sum_{i=55}^{56}\Delta_i$$

(1-4)

式中,

$$\Omega_i=n_i\cdot\delta^{d_i}\cdot\tau^{t_i}$$

(1-4a)

$$\Xi_i=n_i\cdot\delta^{d_i}\cdot\tau^{t_i}\cdot e^{-\delta^{c_i}}$$

(1-4b)

$$\Psi_i=n_i\cdot\delta^{d_i}\cdot\tau^{t_i}\cdot e^{-[a_i(\delta-\epsilon_i)^2-\beta_i(\tau-\gamma_i)^2]}$$

(1-4c)

$$\Delta_i=n_i\cdot\{[(1-\tau)+A_i\cdot[(\delta-1)^2]^{\frac{1}{2\beta_i}}]\}^2+B_i\cdot\{(\delta-1)^2\}^{a_i}\cdot\delta\cdot e^{-C_i\cdot(\delta-\epsilon_i)^2-D_i\cdot(\tau-\gamma_i)^2}$$

(1-4d)

Wagner 等^[7]实验数据拟合得到的 56 系数状态方程的参数如表 1 - 1 所示。

表 1 - 1 水的 56 系数状态方程参数(引自文献[7])

i	a _i	b _i	c _i	d _i	t _i	n _i
1				1	-0.5	1.253 354 793 552 3E-02
2				1	0.875	7.895 763 472 282 8E+00
3				1	1	-8.780 320 330 356 1E+00
4				2	0.5	3.180 250 934 541 8E-01
5				2	0.75	-2.614 553 385 935 8E-01
6				3	0.375	-7.819 975 168 798 1E-03
7				4	1	8.808 949 310 213 4E-03
8			1	1	4	-6.685 657 230 796 5E-01
9			1	1	6	2.043 381 095 096 5E-01
10			1	1	12	-6.621 260 503 968 7E-05
11			1	2	1	-1.923 272 115 600 2E-01
12			1	2	5	-2.570 904 300 343 8E-01
13			1	3	4	1.607 486 848 625 1E-01
14			1	4	2	-4.009 282 892 580 7E-02

续表 1-1

i	a_i	b_i	c_i	d_i	t_i	n_i
15			1	4	13	3.934 342 260 325 4E-07
16			1	5	9	-7.594 137 708 814 4E-06
17			1	7	3	5.625 097 935 188 8E-04
18			1	9	4	-1.560 865 225 713 5E-05
19			1	10	11	1.153 799 642 295 1E-09
20			1	11	4	3.658 216 514 420 4E-07
21			1	13	13	-1.325 118 007 466 8E-12
22			1	15	1	-6.263 958 691 245 4E-10
23			2	1	7	-1.079 360 090 893 2E-01
24			2	2	1	1.761 149 100 875 2E-02
25			2	2	9	2.213 229 516 754 6E-01
26			2	2	10	-4.024 766 976 352 8E-01
27			2	3	10	5.808 339 998 575 9E-01
28			2	4	3	4.996 914 699 080 6E-03
29			2	4	7	-3.135 870 071 254 9E-02
30			2	4	10	-7.431 592 971 034 1E-01
31			2	5	10	4.780 732 991 548 0E-01
32			2	6	6	2.052 794 089 594 8E-02
33			2	6	10	-1.363 643 511 034 3E-01
34			2	7	10	1.418 063 440 061 7E-02
35			2	9	1	8.332 650 488 071 3E-03
36			2	9	2	-2.905 233 600 958 5E-02
37			2	9	3	3.861 508 557 420 6E-02
38			2	9	4	-2.039 348 651 370 4E-02
39			2	9	8	-1.655 405 006 373 4E-03
40			2	10	6	1.995 557 197 954 1E-03
41			2	10	9	1.587 030 832 415 7E-04
42			2	12	8	-1.638 856 834 253 0E-05
43			3	3	16	4.361 361 572 381 1E-02
44			3	4	22	3.499 400 546 376 5E-02
45			3	4	23	-7.678 819 784 462 1E-02
46			3	5	23	2.244 627 733 200 6E-02
47			4	14	10	-6.268 971 041 468 5E-05
48			6	3	50	-5.571 111 856 564 5E-10
49			6	6	44	-1.990 571 835 440 8E-01
50			6	6	46	3.177 749 733 073 8E-01

续表 1-1

<i>i</i>	<i>a_i</i>	<i>b_i</i>	<i>c_i</i>	<i>d_i</i>	<i>t_i</i>	<i>n_i</i>			
51			6	6	50	-1.184 118 242 598 1E-01			
52				3	0	-3.130 626 032 343 5E+01			
53				3	1	3.154 614 023 778 1E+01			
54				3	4	-2.521 315 434 169 5E+03			
55	3.5	0.85				-1.487 464 085 672 4E-01			
56	3.5	0.95				3.180 611 087 844 4E-01			
<i>i</i>	<i>α_i</i>	<i>β_i</i>	<i>γ_i</i>	<i>ε_i</i>	<i>A_i</i>	<i>B_i</i>	<i>C_i</i>	<i>D_i</i>	
52	20	150	1.21	1					
53	20	150	1.21	1					
54	20	250	1.25	1					
55		0.3			0.32	0.2	28	700	
56		0.3			0.32	0.2	32	800	

虽然随后 Wagner 等^[11]改进 IAPWS-95 模型为 IAPWS-97 模型,在加入吉布斯自由能模型的基础上将模型的温度适用范围由 95 模型的 1273K 拓展到 2273.15K。但是有关纯水 *P-ρ-T* 数据仍然延用了 IAPWS-95 模型的数据,模型的预测精度与 IAPWS-95 相当。

IAPWS 型模型预测水的 *P-V-T* 性质涉及的条件范围适合工业应用,所以能够预测较广泛的热力学参数。其他常见的水 *P-V-T* 模型如维里型状态方程(EOS)和纯数学经验模型。这些模型可预测更为广泛条件下纯水的 *P-V-T* 性质。例如,Duan 等^[12]在 1992 年发展了一套预测纯水在 273~1273K、0~800MPa 范围内 *P-V-T* 性质的维里型 EOS:

$$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{B}{V_r}+\frac{C}{V_r^2}+\frac{D}{V_r^3}+\frac{E}{V_r^4}+\frac{F}{V_r^5}(\beta+\frac{\gamma}{V_r^2})\exp(-\frac{\gamma}{V_r^2})$$

(1-5)

式中,

$$B=a_1+\frac{a_2}{T_r}+\frac{a_3}{T_r^3}$$

(1-5a)

$$C=a_4+\frac{a_5}{T_r^2}+\frac{a_6}{T_r^3}$$

(1-5b)

$$D=a_7+\frac{a_8}{T_r^2}+\frac{a_9}{T_r^3}$$

(1-5c)

$$E=a_{10}+\frac{a_{11}}{T_r^2}+\frac{a_{12}}{T_r^3}$$

(1-5d)

$$F=\frac{\alpha}{T_r^3}$$

(1-5e)

$$G=a_{13}T_r$$

(1-5f)

$$T_r=\frac{T}{T_{C,H_2O}}$$

(1-6)

$$V_r=\frac{V}{V_{C,H_2O}}$$

(1-7)

式中, $T_{C,H_2O}=647.25\text{K}$; $V_{C,H_2O}=55.95\text{cm}^3/\text{mol}$; T_r 、 V_r 分别为对比温度和对比体积。 a_i ($i=1,2,3,\dots,12$)、 α 、 β 、 γ 为方程的参数, 根据实验数据拟合得到。显然, Duan 等的 EOS 相比 IAPWS 模型具有更为简洁的形式, 运用起来也更为方便, 且易通过并入新的实验数据进行优化, 同时也具有较好的外推能力。纯数学上的经验模型完全依赖实验数据建立, 外推能力较差, 但在某一条件范围内具有简洁高效的特征。例如, Hu 等^[13] 2007 年建立的用于预测纯水摩尔体积(V_{m,H_2O})的经验模型(简称 WH-Hu 模型):

$$V_{m,H_2O}=k_0+k_1P+k_2P^2+k_3P^3 \quad (1-8)$$

$$k_i=k_{i1}T^3+k_{i2}T^2+k_{i3}T+k_{i4}+k_{i5}T^{-1} (i=0,1) \quad (1-8a)$$

$$k_j=k_{j1}T^3+k_{j2}T^2+k_{j3} (j=2,3) \quad (1-8b)$$

该模型可在 $273.15\sim 473.15\text{K}$ 和 $0\sim 200\text{MPa}$ 范围内准确地计算纯水摩尔体积, 与 IAPWS-95 计算值之间的平均偏差仅为 0.005% 。

除 EOS 方法外, 另外一种用于预测水的 $P-V-T$ 性质的方法是分子动力学模拟(molecular dynamics, MD)或蒙特卡罗(Monte Carlo, MC)方法。相比 EOS 方法, MD/MC 在预测水极端温、压下(1273K 、 1GPa 以上)的 $P-V-T$ 性质上具有独特的优势, 主要体现在^[14]: ①预测能力远强于 EOS; ②微观性质的预测; ③没有温、压和介质条件的限制等方面。在极端的高温高压下(电离限), 水分子趋向于发生显著的解离, 这一特性是 EOS 不能预测的。Zhang 等^[14] 根据 MD 方法得到的水的 $P-V-T$ 数据改进了式(1-5)~式(1-7)所示的 Duan 等(1992)的 EOS, 将其拓展到 $20\sim 30\text{GPa}$ 和 2000K 的水电离限附近:

$$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{a_1+\frac{a_2}{T_r^2}+\frac{a_3}{T_r^3}}{V_r}+\frac{a_4+\frac{a_5}{T_r^2}+\frac{a_6}{T_r^3}}{V_r^2}+\frac{a_7+\frac{a_8}{T_r^2}+\frac{a_9}{T_r^3}}{V_r^4}+\frac{a_{10}+\frac{a_{11}}{T_r^2}+\frac{a_{12}}{T_r^3}}{V_r^5}+\left(\frac{a_{12}}{T_r V_r^2}+\frac{a_{13} T_r}{V_r^4}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right) \quad (1-9)$$

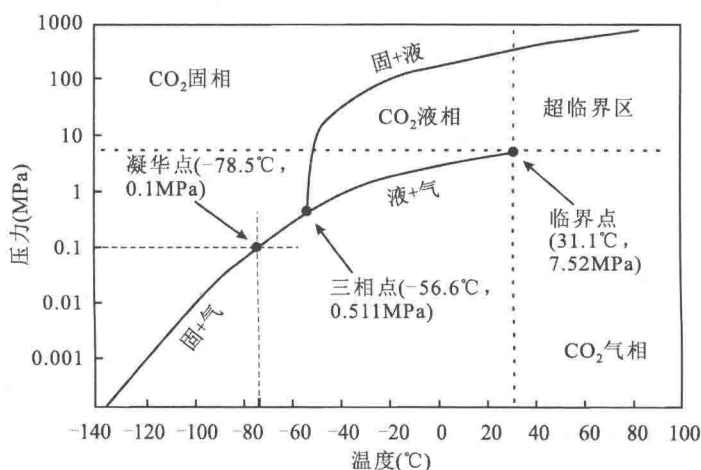
式中, a_i ($i=1,2,3,\dots,13$)、 γ 为方程的参数, 区别于 Duan 模型的参数。其他参数如 T_r 和 V_r 定义与式(1-5)~式(1-7)中对应的相同。此方程相比 Duan 等^[15] 2006 年基于 MD 方法改进的, 适用于 $673.15\sim 2573.15\text{K}$ 、 $0\sim 10.0\text{GPa}$ 范围的模型, 一方面拓展了压力、温度适用范围, 另一方面优化了模型参数, 将两套参数简化为一套参数, 提高了计算效率。

值得注意的是, 上述有关水的性质实验研究采用的是直接测量的方法, 即直接给出了水的密度。此外, 一些报道通过测量水的体积/密度变化率来研究水的 $P-V-T$ 性质, 如 Guignon 等^[16] 通过测量水的体积变化率以 IAPWS-95 模型为参照得到了 $253\sim 323\text{K}$ 、压力达 350MPa 下水的 $P-V-T$ 数据, 测量精度约为 0.1% ; 而在另一些研究报道(如 Abdulgatov 等^[17])中, H_2O 作为端元组分之一, H_2O 的 $P-V-T$ 测量只是用于校正的目的, 精度一般低于 0.1% 。

1.1.1.2 纯 CO_2 体系

与 H_2O 相比, 由于 CO_2 分子之间仅有范德华力, 不能形成氢键相互作用, 所以 CO_2 体系的 $P-V-T$ 性质相对简单。如 CO_2 相图(图 1-2)所示, 常温常压下 CO_2 以气态形式存在, CO_2 液相区域很小; 在地质条件范围内, CO_2 主要以超临界态存在。

有关 CO_2 的 $P-V-T$ 性质, 实验上的研究已有很多, 可见 Span 等^[18] 1996 年的总结。现

图 1-2 CO_2 的相图^[18]

有的 EOS 已经能够很好地预测 CO_2 的 $P-V-T$ 性质。Span 等^[19] 提出了类似于 IAPWS 模型的基于亥姆霍兹自由能方程的 CO_2 的 $P-V-T$ EOS:

$$\frac{A(\rho, T)}{RT} = \varphi(\delta, \tau) = \varphi^0(\delta, \tau) + \varphi^r(\delta, \tau) \quad (1-10)$$

式中, δ 为对比密度, 即 $\delta = \rho/\rho_{\text{C}, \text{CO}_2}$; τ 为对比温度的倒数, 即 $\tau = T_{\text{C}, \text{CO}_2}/T$ 。 $\rho_{\text{C}, \text{CO}_2} = 467.6 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{C}, \text{CO}_2} = 304.1282 \text{ K}$ 。

式(1-10)中理想气体部分表示为:

$$\begin{aligned} \varphi^0(\delta, \tau) = & \ln \delta + a_1^0 + a_2^0 \tau + a_3^0 \ln \tau + \\ & \sum_{i=4}^8 a_i^0 \ln[1 - \exp(-\tau \theta_i^0)] \end{aligned} \quad (1-11)$$

而残余部分 φ^r 表示为如下的 42 系数方程:

$$\varphi^r = \sum_{i=1}^7 \Omega_i + \sum_{i=8}^{34} \Xi_i + \sum_{i=35}^{39} \Psi_i + \sum_{i=40}^{42} \Delta_i \quad (1-12)$$

式中,

$$\Omega_i = n_i \cdot \delta^{d_i} \tau^{t_i} \quad (1-12a)$$

$$\Xi_i = n_i \cdot \delta^{d_i} \cdot \tau^{t_i} \cdot e^{-\delta^{f_i}} \quad (1-12b)$$

$$\Psi_i = n_i \cdot \delta^{d_i} \cdot \tau^{t_i} \cdot e^{-[a_i(\delta - \tau_i)^2 + \beta_i(\tau - \gamma_i)^2]} \quad (1-12c)$$

$$\begin{aligned} \Delta_i = & n_i \cdot \{ (1 - \tau) + A_i \cdot [(\delta - 1)^2]^{(\frac{1}{2\beta_i})} \}^2 + B_i \cdot \\ & \{ (\delta - 1)^2 \}^{a_i} b_i \cdot \delta \cdot e^{-C_i \cdot (\delta - 1)^2 - D_i \cdot (\tau - 1)^2} \end{aligned} \quad (1-12d)$$

该 EOS 能够预测的温、压范围分别为 $216 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}$ 和 $0 \text{ MPa} \leq P \leq 800 \text{ MPa}$ 。在 400 MPa 以下该 EOS 的计算精度高于 1.0% 。

另外一种可在 $273.15 \text{ K} \leq T \leq 1273.15 \text{ K}$, $0 \text{ MPa} \leq P \leq 350 \text{ MPa}$ 范围内计算 CO_2 的 $P-V-T$ 性质数据的模型为 Duan 等^[12] 于 1992 年发展的维里型 EOS, 其形式与式(1-5)~式(1-7)所示的方程相同。此后, Duan 等^[15] 于 2006 年用 MD 方法将 1992 年的模型拓展到 $673.15 \sim 2573.15 \text{ K}$, $0 \sim 10.0 \text{ GPa}$ 的应用范围。其预测的 CO_2 的 $P-V-T$ 数据与 Span 等^[19] 模型预测

的数据平均偏差为 0.3%。

1.1.1.3 纯 NaCl 体系

NaCl 是常见的离子化合物之一,易溶于水。纯 NaCl 一般情况下以固体形式存在,在极低压和高温下才能以气态形式存在,熔点也很高。三相点为 $P_{\text{triple, NaCl}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ MPa}$, $T_{\text{triple, NaCl}} = 1073.85 \text{ K}$, 如图 1-3 所示。

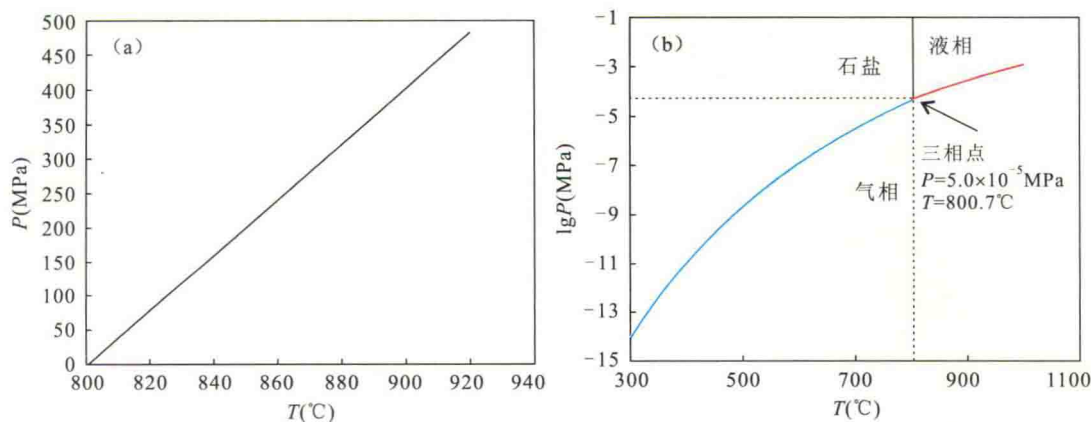


图 1-3 NaCl 的相图

(a) 石盐熔化曲线; (b) NaCl 的凝华线(蓝线)和沸腾曲线(红线)。数据来自文献[20]

纯 NaCl 的 P - ρ - T 性质较为简单, Driesner^[21] 于 2007 年给出了石盐和液体 NaCl 的 P - ρ - T 性质 EOS, 具体如下:

$$\rho_{\text{石盐}} = 2.170 \times 10^3 - 2.460 \times 10^{-1} (T - 273.15) - 9.580 \times 10^5 (T - 273.15)^2 + (5.727 \times 10^{-3} + 2.715 \times 10^{-3} e^{T/733.4}) P \quad (1-13)$$

$$\rho_{\text{NaCl 液体}} = 58443 / (23.772 + 0.018639(T - 273.15) - 1.969 \times 10^{-6} (T - 273.15)^2) / (1 - 0.11 \ln[1 + 10P[-1.526 \times 10^{-5} + 5.506 \times 10^{-8} (T - 273.15)]])) \quad (1-14)$$

1.1.2 CO₂ - H₂O - NaCl 体系的二元体系

1.1.2.1 NaCl - H₂O 二元体系

NaCl 广泛存在于各种地质流体体系中, 例如在洋中脊海水对流活动体系、沉积盆地卤水流动体系和岩浆出溶的含水流体体系等^[20]。尤其是, NaCl 是各种热液矿床中保存的流体包裹体中最常见的成分之一。NaCl 能够稳定地影响含水流体的性质, 显著增加流体的复杂性。NaCl 在热液矿床成矿流体中发挥的作用主要体现在: ①改变流体的相态; ②改变流体的演化方式; ③作为流体中溶解成矿物质的重要媒介, 影响金属的溶解度。

1) NaCl - H₂O 二元体系的 P - T - x 性质

图 1-4 表示了斑岩型-浅成低温热液成矿条件范围 NaCl - H₂O 体系的三维视图^[20, 23]。如图所示, “气+液共存”界面代表气相和液相不混溶界面, 此界面向下同“气+液+石盐共存”界面构成盐度相对较高的液相流体和低密度气相流体共存区。图 1-4 中, “气+液共存”界面

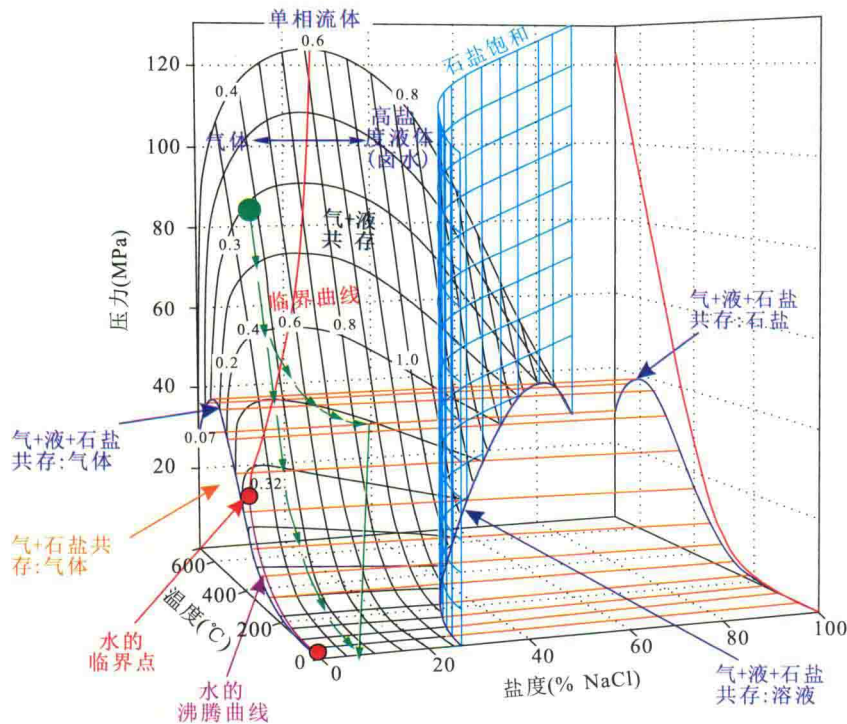


图 1-4 温度-压力-盐度空间内 NaCl - H₂O 二元体系的相稳定关系透视图(根据文献[20]和[22]修改)
表示两相不混溶界面(气液共存,等盐度线和等温线交织的网格),临界曲线(界面的脊),石盐饱和界面(图中的近垂直桶状曲面)。图中的箭头链曲线代表一种典型的流体演化路径,表面上的阿拉伯数字代表流体的密度,双箭头指向两种不同状态的单相流体,详见文中说明

面脊的红色临界曲线(气相和液相可以共存的最高压力和最低温度限)连接了水的临界点(647K, 22.06MPa)和 NaCl 临界点(~3841K, ~18.2MPa, $x_{\text{NaCl}} = 1$; 图中未标示)。在临界曲线两侧不混溶界面之上,低盐度部分为低密度单相气态流体区,高盐度部分为浓的单相液态流体区域(图中双箭头所示)。水的临界点之下的临界曲线段为水的沸腾曲线。“气+液+石盐共存”界面也是气+液两相共存区域的边界,此边界最大温、压条件约为 $T=868\text{K}$, $P=39\text{MPa}$ (图中蓝色边界线的顶点),标志着石盐饱和溶液开始沸腾,向下则进入“气+石盐共存”区。“石盐饱和”界面,液相流体达石盐饱和状态,界面的低压边界为“气+液+石盐共存”的石盐溶解度曲线。

图 1-4 展示的 NaCl - H₂O 的相区域,其中大部分被“气+液共存”界面所占据。“气+液共存”界面的性质可根据 Driesner 等^[21]发展的 EOS 来计算:

液相部分状态方程,

$$X_{\text{NaCl}}^{\text{VL,liq}} = X_{\text{crit}} + g_0 \sqrt{P_{\text{crit}} - P} + g_1 (P_{\text{crit}} - P) + g_2 (P_{\text{crit}} - P)^2 \tag{1-15}$$

式中,

$$g_1 = 2.193\,79 \times 10^4 + \frac{1.684\,86 \times 10^{-3} - 2.193\,79 \times 10^{-4}}{1 + e^{\left(\frac{(T-273.15) - 438.58}{18.4508}\right)}} - 5.677 \times 10^{-10} (T - 273.15)^2 \tag{1-15a}$$