

地质流体状态方程

段振豪^{1,2,3}, 刘荣³, 孙睿^{1,3}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

2. Department of Chemistry, University of California, San Diego, CA 92093, USA

3. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074

摘要:几乎所有的地球化学过程都有地质流体参加, 定量地了解地质流体的物理化学性质是定量研究地球化学过程的基础。100多年以来, 广大化学和实验地球化学工作者做了大量的实验测定工作, 可是所有这些工作之和, 仅仅覆盖地球范围内一个不大的温压空间, 远远不能满足地球化学研究的需要。近年来, 我们试图通过分子水平上的研究, 结合热力学和统计力学方面的知识, 在重现前人实验结果的基础上, 研究实验工作者没有或不能研究的温压和成分空间, 得到了一系列能够精确预测地质流体在广阔的温压范围内的物理化学性质的状态方程。这些状态方程不仅能够重现实验数据, 而且具有良好的外延能力, 可以应用于地球化学领域诸多方面的研究。重点讨论了几个状态方程(包括纯流体状态方程含水溶液状态方程和含盐—水—气的状态方程)在预测流体的溶解度、相平衡、化学位和PVT性质方面的应用。简要介绍了近年来笔者应用分子动力学和蒙特卡罗模拟在地质流体研究方面所取得的成果。

关键词:天然流体; 热力学模型; 物理化学性质; 状态方程; 分子动力学模拟。

中图分类号: P628

文章编号: 1000-2383(2004)06-0716-017

收稿日期: 2004-08-31

Modeling Geological Fluids to High Temperatures and Pressures

DUAN Zhen-hao^{1,2,3}, LIU Rong³, SUN Rui^{1,3}

1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Department of Chemistry, University of California, San Diego, CA 92093, USA

3. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Methods for predicting the thermodynamic properties of natural fluids over a large range of concentration, temperature and pressure are presented. With careful choice of phenomenology and parameterization, predictions can be made with accuracies similar to the experimental data. Results presented for the NaCl-CO₂-CH₄-H₂O system suggest that these modeling methods can be used to extrapolate experimental measurements to high pressure and temperature regions difficult to access by experimental methods. For species such as CH₄ and CO₂, which are nonpolar and weakly interacting, a corresponding states representation yields results that are highly accurate and depend on only two temperature and pressure independent parameters. Predictions with such models of fluid/fluid coexistence at high temperature and pressures are within experimental accuracy. The role of molecular dynamics and Monte Carlo simulations in developing thermodynamic representations of natural system are discussed. For closed shell and nonpolar systems, simulation results agree very well with experimental data. Polar systems (H₂O) at sufficiently high temperatures are also well described. On the other hand, the simulations for polar systems at low temperatures yield results only in qualitative agreement with data. Efforts to improve simulation methods for these systems are in progress.

Key words: natural fluid; thermodynamic model; physical chemistry properties; equation of state; molecular dynamics simulation.

基金项目: 国家杰出青年基金项目(No. 40225008).

作者简介: 段振豪(1959—), 男, 研究员(教授), 主要从事分子地球化学和流体地球化学工作. E-mail: Duanzhenhao@yahoo.com

0 引言

天然流体所涵盖的温度、压力范围极其广泛,这使得定量解释其化学过程十分困难。在地球表面,温度比较低,压力约为一个大气压;而在下地幔和地核中,温度达到几千度,压力高达几兆帕。在如此宽广的温压范围内,某一物质可能经历几种不同的相态(固态、液态或气态)或多相共存。这要求模型能够预测复杂的相行为,例如同时处理超临界区和亚临界区,预测相共存(相平衡)现象。此外,天然流体体系组分浓度的变化范围较大(从极稀到高浓度),这进一步增加了模型开发的难度。

尽管动力学在许多地质过程中起着重要的作用,通过分析天然体系的平衡热力学性质来了解天然体系的行为在许多情况下是更可行的方法。由于实验数据的缺乏,仅仅依靠现有的实验数据难以解释天然体系在整个 T (温度)– P (压力)– x (组成)范围内的行为。图 1 定性显示了现有的实验数据所覆盖的温压范围。如图 1 所示,大多数实验数据集中

在实验容易进行的较小的温压范围内。最近的金刚石高压腔实验可以达到 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $25\times 10^8\text{ Pa}$ 的高温高压条件,而冲击波数据甚至可以达到 $3\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\times 10^8\text{ Pa}$ 的高温高压条件。不过,依据冲击波实验只能得到定性的热力学数据。考虑到地质作用过程所涵盖的温度、压力范围极其广阔,实验数据缺乏的问题在可以预计的将来不会得到解决。

最近一系列的研究(Harvie *et al.*, 1984; Anderko and Pitzer, 1993; Duan *et al.*, 1992a, 1995a, 1996, 2000; Sun and Duan, 2003)表明,应用物理化学和化学工程研究领域的最新成果可以开发出能够精确处理天然体系的热力学模型。这些模型采用自由能函数描述体系的热力学性质。一旦确定了自由能,体系的其余热力学性质通过自由能函数的微分得到。例如,最小化体系在恒定温度、压力和总组成条件下的自由能,即可确定体系的相平衡状态。由于这些自由能模型的参数通过拟合实验数据确定,因此在将模型外延到远离实验数据的温压区间时必须谨慎。另一方面,基于牛顿力学的分子动力学模拟和蒙特卡罗模拟方法已经能够提供流体在高温高压条件的热力学行为的重要信息。借助于分子动力学模拟和蒙特卡罗模拟的研究成果,可以建立能够可靠地外延到实验所能测定的温压范围之外的热力学模型。

在低温和压力约为 10^5 Pa 的条件下(与地球表面的温压条件相近),流体体系的物理相态在整个过程中可能不会发生改变。例如对于水溶液体系,在水的临界点以下,水溶液相的密度随温度、压力的改变较小,液相自由能的变化主要是由溶质浓度的改变所引起。同样,在低压下气相接近于理想状态,因此描述气相的自由能也比较容易。唯象学模型,例如 Pitzer 及其合作者(Pitzer, 1987)建立的自由能模型,可以精确地处理此类体系。Pitzer 自由能模型的形式是以组成为变量展开的多项式,温度和压力对自由能的影响由多项式中的经验参数描述。

为了可靠地处理天然流体体系,需要模型具有很高的精度。例如,为了精确地预测相共存关系,平衡组成的计算误差必须小于 0.001 摩尔分数,这意味着模型对自由能的预测精度必须达到 0.01 kcal/mol。由于模型的半经验性(模型具有一定的理论基础但含有经验参数),因此必须花费很大的精力来确定模型的参数使之能够精确反演实验数据。

本文主要介绍笔者及合作者十余年来在 H_2O —

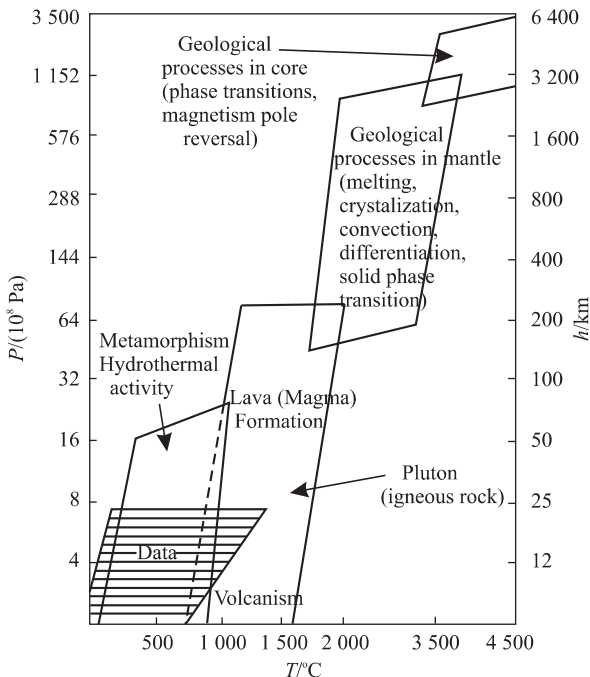


图 1 地球内部的地质作用过程涵盖的温度—压力范围,其中“Data”标志的区域表示已有的实验数据涵盖的温度—压力范围

Fig. 1 Temperature and pressure regimes corresponding to earth processes. The “Data” area indicates the region in which well characterized experimental data can be found

CH₄-CO₂-NaCl-CaCl₂ 流体体系的热力学模型研究领域取得的成果. H₂O-CH₄-CO₂-NaCl-CaCl₂ 体系可以近似代表大多数天然体系,了解该体系的相平衡关系、PVT 性质和热性质对于许多地质过程的解释是必不可少的. 笔者的模型适用的温压范围极其广阔,能够包含许多有流体参与的地质过程(例如从海水到深部热液流体的循环、高温热液体系中的矿物沉积过程等)所涉及的温压区间. 尽管笔者的模型形式稍稍复杂一些,不过这是反演广阔的温压范围内的实验数据以解释地质作用过程所必需的. 对于一个较小的温压范围,虽然可以建立一个形式更简单的模型,但是依据这样的模型无法正确地解释地质过程. 考虑到模型形式的复杂,为了方便读者使用,笔者开发了能在 PC 机或采用 UNIX 系统的计算机上运行的计算程序.

1 CH₄-CO₂-H₂O 体系状态方程

1.1 纯组分状态方程

许多地质流体体系的盐度较低,这使得它们的组成可以用不含盐的 CH₄-CO₂-H₂O 体系代表. Duan *et al.* (1992a, 1992b) 建立了处理 CH₄-CO₂-H₂O 体系的状态方程,状态方程的形式为压缩因子 Z ($Z=PV/RT$) 的表达式. 前人提出了许多状态方程,大多数方程被应用于预测流体的 PVT 性质以及流体的气-液相平衡. 在这些方程中,最成功的是 Peng-Robinson 方程(1976),该方程被广泛地应用于预测流体相平衡. 但 Peng-Robinson 方程有一大弱点:其对液相密度的预测误差较大,有时达到 30%. 总的来说,要建立一个在整个相空间适用的状态方程是很困难的. Walas(1985)曾对状态方程作过系统的评述.

创建 CH₄-CO₂-H₂O 三元系状态方程的第一步是创建精确描述 CH₄、CO₂、H₂O 3 个端元组分(纯组分体系)的状态方程. 由于模型需要涵盖广阔的温压范围,因此,纯组分模型的创建是一件困难的工作. 在高温高压条件下,纯组分与理想气体状态有着较大的偏差;而在低温高压条件下,可能出现气-液相变现象. 纯组分的状态方程采用显压型方程的形式, Z 为 V 和 T 的函数. 将 Z 对 V 积分即可得到自由能的计算公式. 笔者选用的纯组分模型的形式如下:

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

公式(1)中, B 、 C 、 D 等参数是温度 T 的函数. 纯组分的方程参数通过拟合相应组分的实验 PVT 数据确定,拟合采用的实验数据点总共约有 10 000 个. 研究证实该状态方程能够反演纯组分在 20~1 000 °C, 0~8 000×10⁵ Pa 的温压范围内的实验数据. 图 2 显示了方程对甲烷 PVT 性质的预测结果. 图 2 表明,纯 CH₄ 的状态方程具有良好的外延能力. 虽然方程的参数仅仅通过拟合压力小于 3 500×10⁵ Pa 的实验数据得到,但方程能够预测压力高达 8 000×10⁵ Pa 的实验数据. 研究还发现该方程能够同时精确地预测气相和液相的 PVT 性质和自由能,预测精度大致相同. 对该方程的详细检验请见文献(Duan *et al.*, 1992a, 1992b). 虽然有一些形式复杂的方程在一定的温压范围内对纯组分的预测比本方程更精确,但这些方程的形式过于复杂,难以处理混合体系,例如 Haar 方程(Haar *et al.*, 1984).

1.2 CH₄-CO₂-H₂O 混合体系的模型

校正纯组分的非理想性并假设混合体系为理想混合体系,如此处理混合体系的方法对于某些应用研究而言即可满足需要,但是对于更多的应用研究(例如流体包裹体分析)而言,必须考虑混合过程的

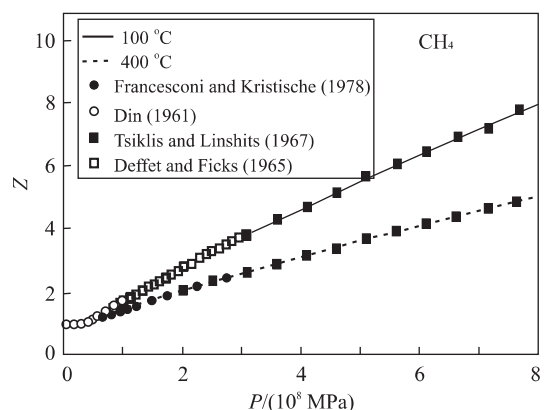


图 2 状态方程(Eq. (1))对纯 CH₄ 压缩因子的预测结果与实验数据的比较

Fig. 2 Comparison of the measured compressibility factor for CH₄ with predictions of Eq. (1)

图中 $Z=PV/RT$, 实线和虚线表示状态方程的预测结果, 空心矩形、空心圆、实心圆、实心矩形代表的实验数据分别取自 Deffet and Ficks(1965), Din(1961), Francesconi and Kristische(1978), Tsiklis and Linshits(1967)

非理想性。例如,当温度低于水的临界温度时,CO₂—H₂O 体系的真实摩尔体积约为理想混合体积的两倍。在 300 °C 和 500×10⁵ Pa 的温压条件下,H₂O 的摩尔分数为 0.5 的 CO₂—H₂O 体系中 H₂O 的活度约为理想混合活度的 2 倍。

以公式(1)所示的纯组分状态方程为基础,定义混合体系的方程参数 B、C 等为端元组分参数以及组成的函数,即可建立混合体系的状态方程。由于纯组分方程含有高阶参数,而现有的混合体系的实验数据比较有限,因此混合参数表达式的构建必须依赖一定的经验。对于单组分体系,混合参数的数值必须等于相应的纯组分参数。对本模型采用的混合规则及混合参数表达式更详细的讨论请见 Duan *et al.* (1992a,199b)。

许多地质过程的解释需要模型能够预测相共存(相平衡)。欲计算相平衡,就必须计算体系的吉布斯自由能 G 或不同组分在共存各相中的化学势 μ_i。这些函数通过逸度系数 φ_i 计算。由本模型计算 φ_i 的公式如下:

$$RT \ln \phi_i = \int_V^{\infty} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} - \frac{RT}{nV} \right) d(nV) - RT \ln Z. \quad (2)$$

采用公式(3)即可依据 φ_i 计算组分的化学势 μ_i

$$\mu_i = \mu_i^0(T, 1 \text{ bar}) + RT \ln x_i \phi_i P. \quad (3)$$

公式(3)中, x_i 表示组分 i 的摩尔分数。体系的吉布斯自由能 G 与组分化学势 μ_i 的关系如公式(4)所示:

$$G = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m n_{ij} \mu_{ij}. \quad (4)$$

共存相的平衡组成通过最小化恒定温度、压力和总组成条件下体系的自由能获得,此计算过程必须采用强有力的数值方法。

开发本模型的一个重要方面是依据混合体系的 PVT 数据和相平衡数据确定模型的混合参数。在水的亚临界区,CH₄—H₂O 和 CO₂—H₂O 体系的 PVT 数据非常少。因此,笔者依据混合体系的实验相平衡数据确定模型的混合参数。图 3,4 分别显示了本模型对 CO₂—H₂O 和 CH₄—H₂O 体系气液相平衡的预测结果。可以看出,模型能够定量预测相平衡。作为混合体系偏离理想混合行为的示例,图 5 显示了 CO₂—H₂O 体系中 CO₂ 和 H₂O 的逸度与相同温压条件下的纯 CO₂ 和纯 H₂O 的逸度的比值随体系组成的变化关系。研究表明,将模型外延到确定模型参数时所采用的实验数据涵盖的温压范围(T < 800 °C, P < 6 000×10⁵ Pa)之外,仍然能够保持模型

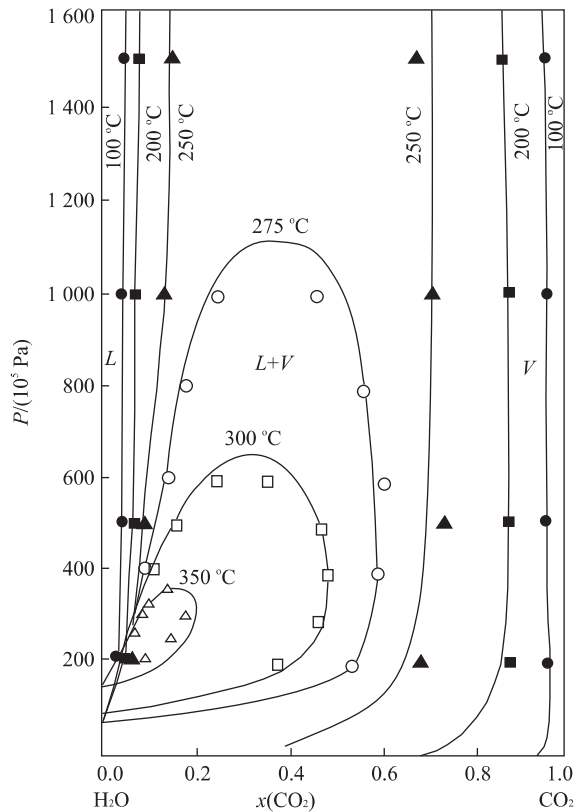


图 3 CO₂—H₂O 体系的气—液相平衡

Fig. 3 Phase coexistence for the system CO₂-H₂O. The solid line is the prediction of the EOS. Experimental data from Todheide and Franck (1963)

图中实线代表我们的状态方程的预测结果,实心和空心的圆、矩形和三角形分别代表不同温度下的实验数据,这些实验数据取自 Todheide and Franck(1963)

的预测精度。

尽管许多天然流体的组成可用水—气二元系近似代表,在某些情况下,天然流体的组成必须采用三元系才能代表。本模型可以直接推广到三元系。遗憾的是,三元系的实验数据非常缺乏,这给三元系混合参数的确定工作带来了困难。目前仅有一组 CH₄ 和 CO₂ 在 NaCl 水溶液中的溶解度实验数据,笔者采用这组实验数据确定了三元系的混合参数。详细的介绍请见 Duan *et al.* (1992a,1992b)。

1.3 高温高压流体(超临界流体)对比态方程

精确预测混合流体体系的低温相平衡是上一个模型的主要优点。为了预测混合体系在高温条件下(对于水溶液体系, T > 400 °C; 对于非水溶液体系, T > 50 °C)的热力学性质,笔者基于对比态唯象学理论建立了一个高精度的状态方程(Duan *et al.* ,

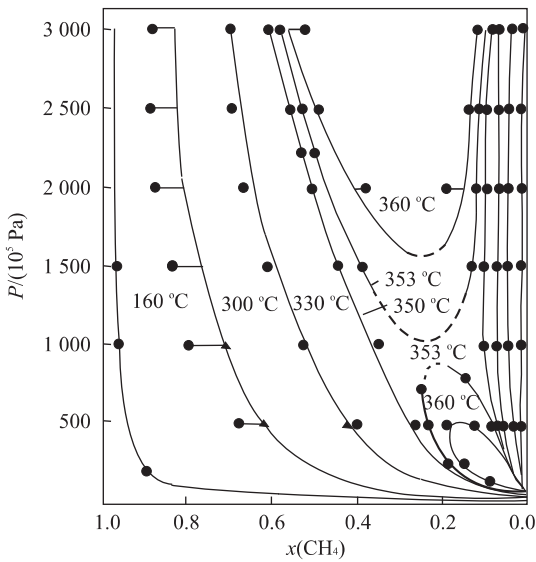


图 4 $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系的气-液相平衡

Fig. 4 Phase coexistence for the system $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$. The solid line is the prediction of the EOS. Experimental data from Welsch (1973) (solid circles), Sultanov and Skripka (1971) (solid triangles)

图中实线代表我们状态方程的预测结果, 实心圆代表的实验数据取自 Welsch(1973), 实心三角代表的实验数据取自 Sultanov and Skripka(1971)

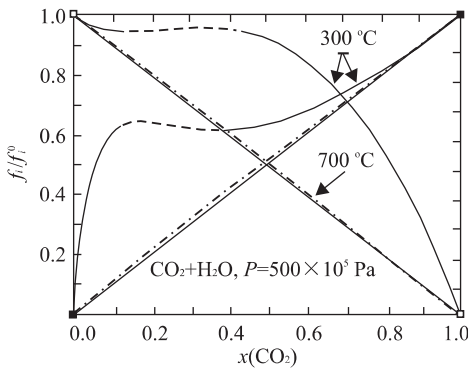


图 5 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 混合体系中 CO_2 和 H_2O 的逸度与相同温压条件下纯 CO_2 和纯 H_2O 逸度的比值随体系组成的变化关系

Fig. 5 Ratio of mixture fugacities to end-member fugacities of CO_2 and H_2O in their mixtures at 300 °C and 700 °C. The dashed lines show the two-phase region. The diagonal solid lines represent ideal mixing

图中的曲线表示状态方程的预测结果, 在虚线部分对应的组成范围内体系处于两相区, 连接对角的两条直线代表理想混合状态对应的逸度的比值

考虑到 $\text{CH}_4-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中的所有组分都具有封闭的电子壳层, 并且 CH_4 和 CO_2 为非极性分子, 笔者认为对比态状态方程可以处理此三元系. 对比态原理的一个表述是: 如果体系中的粒子间的相互作用势能能够采用形如公式(5)的函数表示(公式(5)中的 φ 表示任意的函数), 则体系的热力学量可以采用势能参数 σ 和 ϵ (标度) (McQuarrie, 1976).

$$U = \sum_{ij} u(r_{ij}) = \sum_{ij} \epsilon \varphi \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right). \quad (5)$$

为了检验对比态假设的合理性, 笔者采用 Lennard-Jones(L-J)势能函数进行了分子动力学模拟(MD)研究. 公式(6)为 L-J 势能函数的表达式. 公式(6)中, 特征能量参数 ϵ 与温度有关, 分子的碰撞直径 σ 与压力有关. ϵ 和 σ 可以从文献中获得, 也可依据少量的实验数据计算. 笔者对 CH_4 、 CO_2 以及 N_2 、 O_2 等地质流体常见组分的 PVT 性质的分子动力学模拟结果与实验数据吻合很好.

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

对比态状态方程选择 CH_4 作为参考流体体系, CH_4 对比态方程的函数形式与公式(1)相同. 首先采用实验 PVT 数据和分子动力学模拟得到的实验无法测定的高温高压区的 PVT 数据确定 CH_4 的对比态方程参数. 然后采用公式(7)和(8)标度温度和压力, 从而计算其他体系的热力学性质.

$$P_r = \frac{3.062 \ 6 \sigma^3 P}{\epsilon}. \quad (7)$$

$$T_r = \frac{154 T}{\epsilon}. \quad (8)$$

公式(7)和(8)中, ϵ 和 σ 为所要研究体系的 L-J 势能参数. 表 1 显示了对比态方程对 N_2 的 PVT 数据的预测结果. 可以看出, 对比态模型可以精确预测压力高达 $22\ 000 \times 10^5$ Pa 的氮气 PVT 数据. 考虑到对比态方程的参数依据压力不超过 $6\ 000 \times 10^5$ Pa 的甲烷 PVT 实验数据和 MD 模拟数据确定, 很显然, 对比态方程具有良好的外延能力. 对比态方程使用的 L-J 参数通过最优化 PVT 数据确定, 与通用的文献值非常接近. 而直接采用文献值会稍稍降低模型的预测精度.

由于水分子的强极性, 采用对比态方法只能计算水在高温下的 PVT 性质. 水分子极性电荷的分布使得水分子间形成较强的氢键作用, 但在高温下, 分子的转动可使极性相互作用的角度贡献部分相互

表 1 对比态方程对氮气和纯水体系 PVT 性质的预测结果

Table 1 Experimental PVT data vs. the corresponding state and other EOS

| T/K | P/(10 ⁵ Pa) | V _{Eq(1)} (err)/% | V _{SUPERFL} (err)/% | V _{exp} | 实验数据来源 | |
|---|------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------|----------------------------|------------------------------|
| N ₂ σ=3.63 ε=101 K | | | | | | |
| 247.50 | 3 000.0 | 33.01(0.93) | | 32.70 | Mills <i>et al.</i> (1975) | |
| 247.50 | 15 000.0 | 22.90(1.12) | | 22.65 | | |
| 297.40 | 3 000.0 | 34.55(0.23) | | 34.47 | | |
| 297.40 | 15 000.0 | 23.21(0.03) | | 23.20 | | |
| 297.40 | 22 000.0 | 21.26(0.14) | | 21.23 | | |
| 320.80 | 3 000.0 | 35.26(-0.04) | | 35.27 | | |
| 320.80 | 22 000.0 | 21.33(-0.42) | | 21.42 | | |
| H ₂ O σ=2.88 ε=510 K | | | | | | |
| 723.15 | 1 | 60 089(0.04) | 60 115(0.09) | 60 062 | D'Ans <i>et al.</i> (1967) | |
| 1 073.15 | 5 | 17 829(0.01) | 17 826(0.02) | 17 828 | | |
| 1 073.15 | 100 | 876.6(0.21) | 874(-0.23) | 876 | | |
| 713.15 | 1 000 | 28.64(0.23) | 28.57(0.00) | 28.57 | | |
| 813.15 | 5 000 | 21.23(-0.60) | 21.32(-0.20) | 21.36 | | |
| 1 273.15 | 5 000 | 29.53(0.06) | 31.86(8.00) | 29.51 | | |
| 1 173.15 | 8 900 | 22.57(1.30) | 21.76(-2.30) | 22.27 | | |
| 1 293 | 17 500 | 19.29(0.70) | 18.07(-5.60) | 19.15 | | |
| 1 693 | 17 500 | 21.28(-2.30) | 20.13(-7.60) | 21.79 | | |
| 1 723 | 22 000 | 19.86(-1.40) | 18.59(-7.70) | 20.15 | | |
| 1 873 | 25 000 | 19.61(0.00) | 18.32(-6.60) | 19.61 | | |
| 293.15 | 100 | 17.95* | 17.98 | 17.96 | | Burnham <i>et al.</i> (1969) |
| 473.15 | 100 | 20.69* | 20.70 | 20.70 | | |
| 473.15 | 5 000 | 17.10* | 17.09 | 17.13 | | |
| 473.15 | 8 000 | 16.15* | 16.15 | 16.21 | | |
| 573.15 | 500 | 23.17* | 23.22 | 23.19 | | |

表中第 3, 4, 5 列中的体积的单位为 cm³/mol; V_{Eq(1)} 表示依据对比态方程计算出的摩尔体积; err = 100 × (V_{EOS} - V_{exp})/V_{exp}; V_{SUPERFL} 表示依据 Belonoshko and Saxena(1992)的 SUPREFLUID 模型计算出的摩尔体积,对于纯水体系,当压力小于 5 000 × 10⁵ Pa 时,该模型采用 Saul-Wagner 方程(1989);当压力超过 5 000 bar 时,采用 Belonoshko-Saxena 方程(1992);*. 此处的体积依据 DMW-92 方程(1992)而不是对比态方程计算。

抵消. 在足够高的温度下,水分子如同没有内部结构的分子. 在此情况下,基于简单势能函数的对比态方程足以精确预测水的 PVT 性质,如表 1 所示. 即使在温度稍高于水的临界温度的情况下(T > 400 °C),对比态方程的预测精度也能接近实验数据的精度. 笔者同样对水的 L-J 参数进行了微调. 尽管对比态方程不能预测水在亚临界区的热力学性质,对比态方程在高温高压条件下的预测精度和预测能力是十分显著的. 该模型的预测精度甚至优于一些形式更复杂的模型,例如 Belonoshko-Saxena 方程(1992).

为了处理混合体系,必须建立对比态方程的混合规则. 对比态方程混合规则的特点是假设 L-J 势能参数与组成有关而不是假设公式(1)中的 B、C 等参数与组成有关. 笔者基于单流体理论开发对比态方程的混合规则. 单流体理论将混合体系视为由一种分子组成,分子间相互作用势能为组成的函数.

当分子间相互作用势能满足公式(5),并且径向分布函数 g_{ij} 可以采用 σ_{ij} 标度时,单流体理论是严格的. 起初,笔者试图依据范德华单流体理论建立混合规则. 遗憾的是,据此建立的混合规则不能精确处理混合体系. 笔者通过模拟研究发现,范德华单流体理论所要求的径向分布函数必须满足的条件实际上不能得到满足. 因此,笔者舍弃范德华单流体理论而采用形式更简单的混合规则,如公式(9)和(10)所示:

$$\epsilon = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j k_{1,ij} \epsilon_{ij} \quad (9)$$

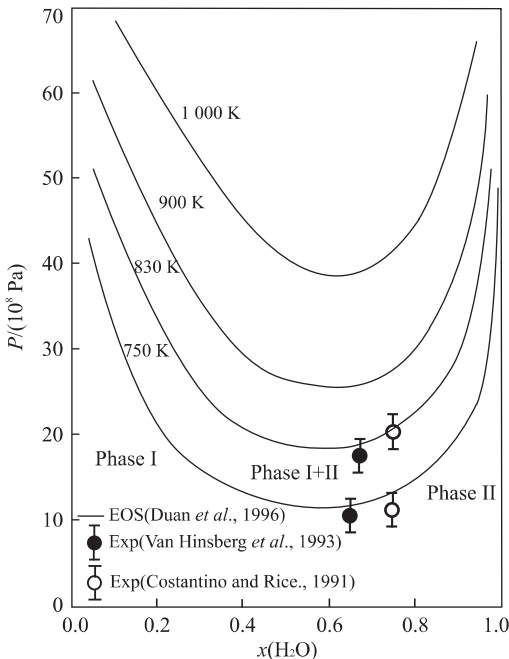
$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j k_{2,ij} \sigma_{ij} \quad (10)$$

采用上述混合规则,对比态方程对混合体系在广阔的温压范围内的 PVT 性质的预测与实验数据吻合很好,如表 2 所示.

前人的实验(Ree, 1986; Constantino, 1991; VanHinsberg *et al.*, 1993)证实:在极高的温度和

表 2 H₂O—CO₂ 体系的 PVTX 性质——对比态方程的预测结果与实验数据的比较Table 2 Comparison of experimental PVTX data in the system H₂O—CO₂ with the corresponding state EOS

| T/k | P/(10 ⁵ Pa) | x(CO ₂) | V _{EOS} /cm ³ | V _{exp} /cm ³ | 实验数据来源 |
|----------|------------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 673.15 | 2 000 | 0.747 | 46.02 | 46.6 | Sterner and Bodnar(1991) |
| 673.15 | 2 000 | 0.372 | 34.34 | 35.1 | |
| 673.15 | 5 000 | 0.372 | 26.74 | 27.8 | |
| 773.15 | 2 000 | 0.747 | 50.72 | 52.0 | |
| 773.15 | 2 000 | 0.372 | 38.36 | 39.2 | |
| 773.15 | 6 000 | 0.372 | 27.04 | 27.9 | |
| 973.15 | 3 000 | 0.747 | 49.66 | 50.6 | |
| 973.15 | 6 000 | 0.747 | 38.17 | 38.4 | |
| 973.15 | 6 000 | 0.372 | 30.45 | 31.1 | |
| 1 273.15 | 14 500 | 0.0 | 20.22 | 20.03 ± 0.26 | |
| 1 673.15 | 14 500 | 0.0 | 22.61 | 23.15 ± 0.32 | |
| 1 473.15 | 9 500 | 0.218 | 28.95 | 28.22 ± 0.73 | |
| 1 473.15 | 9 500 | 0.787 | 38.20 | 37.51 ± 0.78 | |
| 1 373.15 | 14 500 | 0.146 | 23.21 | 22.54 ± 0.29 | |
| 1 573.15 | 14 500 | 0.128 | 24.12 | 23.59 ± 0.35 | |
| 1 573.15 | 14 500 | 0.387 | 27.67 | 27.77 ± 0.41 | |
| 1 673.15 | 14 500 | 0.237 | 25.50 | 25.91 ± 0.48 | |
| 1 673.15 | 19 400 | 0.175 | 23.07 | 22.58 ± 0.22 | |
| 1 673.15 | 19 400 | 0.210 | 23.58 | 23.27 ± 0.25 | |

图 6 H₂O—N₂ 体系在超临界区的相分离现象Fig. 6 Supercritical fluid/fluid phase coexistence in the binary system H₂O—N₂

对比态方程的预测结果与实验数据的比较,实验数据取自 Van Hinsberg *et al.* (1993), Costantino(1991)

压力条件下,混合体系可能出现流体—流体两相共存现象.这种相共存现象对于地质过程的解释有着重要的影响.在流体的不混溶过程中,从均一流体相

分离出的两相的组成相差极大.这种现象可能导致化学分馏,类似于低温下的溶解度关系.由于这种现象发生在高温高压区,因此已报道的实验数据非常少.笔者采用上述对比态方程预测了 H₂O—N₂ 体系的超临界相分离.如图 6 所示,本模型的预测结果与实验数据非常接近.毫无疑问,本模型同样可以预测其他水—气体系的超临界相共存现象.

1.4 热焓的预测

研究表明,对比态方程还能精确预测 CH₄—CO₂—H₂O 体系的热焓.对于自由能、热焓等热力学函数,通常的处理方法是将其分为理想气体贡献项和超额贡献项两部分.笔者选择零压作为理想气体状态的压力,这种处理方法意味着热焓的理想气体贡献项可以依据统计力学方法精确计算 (McQuarrie, 1976).理想气体状态的热焓 ΔH^{ig} 通过下式计算:

$$\Delta H^{\text{ig}} = \frac{\partial \left(\frac{G^{\text{ig}}}{T} \right)}{\partial T} \quad (11)$$

一个形式复杂但容易处理的超额焓 ΔH^{ex} 的表达式通过微分超额吉布斯自由能 G^{ex} 得到

$$-\frac{\Delta H^{\text{ex}}}{T^2} = \frac{\partial \left(\frac{\Delta G^{\text{ex}}}{T} \right)}{\partial T} \quad (12)$$

图 7 将对对比态方程预测的 CO₂—H₂O 体系的热焓

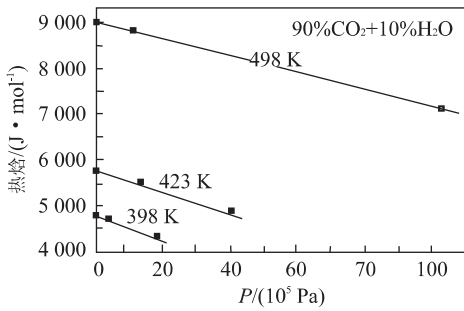


图 7 CO₂-H₂O 体系的热焓

Fig. 7 Prediction of the Enthalpy model for the CO₂-H₂O system (solid lines). Data from Dawe and Snowdon (1974)

图中实线为对比态方程的预测结果,矩形代表 Dawe and Snowdon(1974)的实验数据

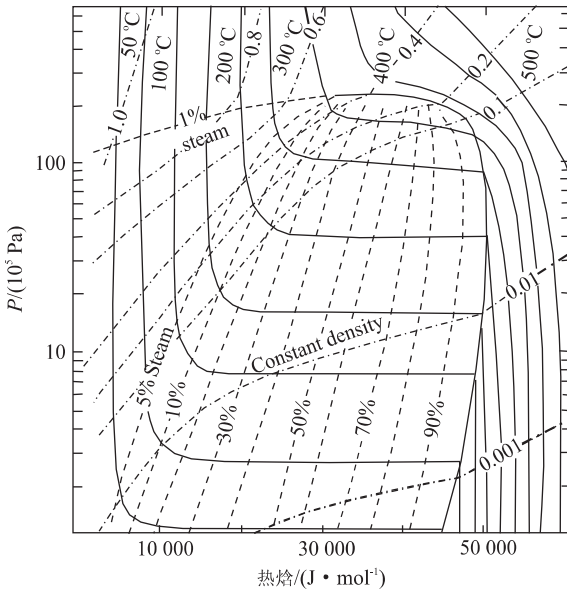


图 8 对比态方程预测的 CO₂-H₂O 体系的热焓-温度-密度相(依据此图可以获得地热井的喷出温度和气/液比)

Fig. 8 Enthalpy-temperature-density relationships for CO₂-H₂O mixtures. The steam ratio and wellhead temperature for a geothermal well can be obtained from this diagram

与有限的实验数据进行了比较.图 8 显示了该方程预测的 CO₂-H₂O 体系的压力-热焓相图,此图可用于预测地热过程中的气/液比.

1.5 模拟研究对于模型开发的作用

为了了解天然流体体系在实验难以测定的温压区间内的热力学行为,笔者改进了分子动力学(MD)和蒙特卡罗模拟方法(MC)并应用这些模拟

方法研究了天然流体体系.在 MD 和 MC 模拟方法中,选择一定的模型描述组成体系的原子或分子之间的相互作用力.这一选择限定了体系的动力学和热力学行为.平均值通过体系的配分函数(MC 模拟)或粒子随时间变化的运动轨迹(MD 模拟)计算(Allen and Tildesley, 1987).在 MD 模拟中,采用牛顿运动定律描述体系中粒子的运动,合适的平均值用于计算温度和压力.

无论是 MD 还是 MC 模拟方法,通常假设粒子间的相互作用力为两体相互作用之和,如公式(13)所示:

$$V = \sum_{i=1}^n V_{ij} . \tag{13}$$

多体相互作用(例如三体相互作用)也可以添加进公式(13),不过这样做会大大增加模拟的复杂性,因此通常不考虑多体相互作用.计算出的平均值可以直接与实验数据比较,也可以用于确定状态方程的参数.

MD 和 MC 模拟方法可以提供流体体系在实验难以测定的温压区间内的热力学行为.例如,MD 模拟能够有效提供确定前面提及的对比态方程参数所需要的 PVT 数据.最容易计算的热力学量是那些能够通过平均体系的运动轨迹而直接得到的热力学量,例如压力、温度、平均能量、径向分布函数等.而熵和自由能的计算则要困难许多.

MC 模拟方法能够直接模拟相平衡.笔者曾采用吉布斯系统模拟方法模拟 CO₂-CH₄-N₂ 三元系和相应的二元子系统的气液相平衡.该模拟方法的预测精度与笔者建立的高精度状态方程的预测精度相当.图 9 显示了该模拟方法预测的 CO₂-CH₄ 体系的气液相平衡.笔者同样进行了 CO₂-CH₄-N₂ 三元系相平衡的模拟研究,预测结果如图 10 所示.在上述模拟研究中,只考虑两体相互作用.

对于那些具有封闭电子壳层、用非极性相互作用就能很好地表述其力学性质的体系,MD 和 MC 模拟方法能够提供很好的预测结果.在许多情况下,预测精度能够达到实验数据的精度.反之对于原子-原子或分子-分子之间存在比范德华(Van der Waals)力更强的相互作用力(例如共价键、金属键、氢键等)的体系,定量模拟变得十分困难.对于此类体系,通常只能得到定性的模拟结果.要建立更合理的描述原子间相互作用力的势能模型仍然还有许多工作要做.第 3.2 节中将对此类体系的模拟作更详

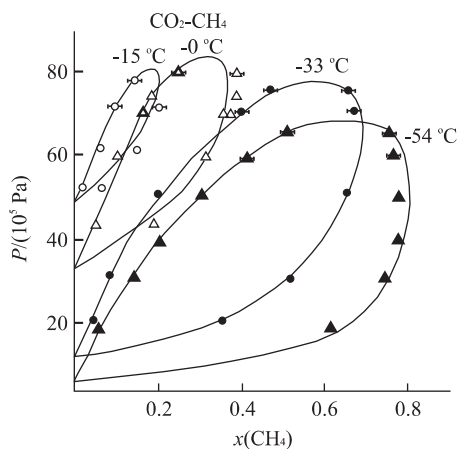


图 9 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 体系的气液相平衡

Fig. 9 Phase equilibria for the binary $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ system calculated by the MC Gibbs Ensemble simulation (solid lines). Experimental data from Al-Sahhaf *et al.* (1983).

图中实线代表蒙特卡罗吉布斯系综模拟方法的模拟结果,圆和三角形代表 Al-Sahhaf *et al.* (1983) 的实验数据

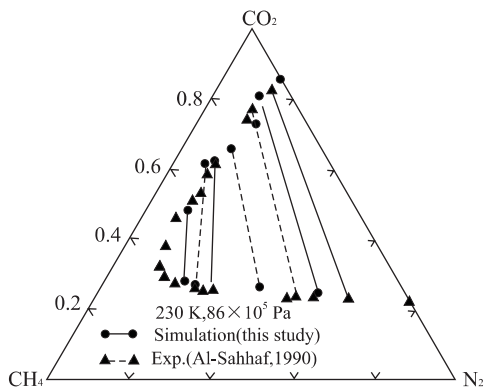


图 10 $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ 三元系的气-液相平衡——蒙特卡罗吉布斯系综模拟结果与 Al-Sahhaf (1990) 的实验数据的比较

Fig. 10 Phase equilibria of the ternary system $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ calculated via a MC Gibbs Ensemble simulation vs. experimental data

细的讨论.

2 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CH}_4\text{-CO}_2$ 体系的状态方程

2.1 半经验状态方程

自然界中最常见的天然流体的组成可用 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CH}_4\text{-CO}_2$ 四元系代表. 地热流 JP 体中通常

溶解有一定数量的以 CH_4 和 CO_2 为主的气体, 而 NaCl 是许多卤水体系的主要盐类. 为了解决卤水处理过程中的一些化学问题(例如结垢问题), 模型必须充分考虑卤水的各种成分. 然而, 对蒸气压、密度等性质而言, 很多地热卤水中的各种盐类对它们的影响可用 NaCl 近似代替. 例如, $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ 体系中加入 NaCl 能够极大的提高不混溶区的范围. 因此, 一个处理 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CH}_4\text{-CO}_2$ 体系的热力学模型能够提供用以解释天然流体行为的重要信息.

本节将介绍笔者建立的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CH}_4\text{-CO}_2$ 体系状态方程. 该状态方程能够精确预测 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CH}_4\text{-CO}_2$ 体系在 $300\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, $0\sim 6\,000\times 10^5\text{ Pa}$ 的温压范围内的多种热力学性质(包括 PVTX 性质、相平衡和自由能), 预测精度与实验数据的精度十分接近. 该模型以 Anderko 和 Pitzer (1993) 建立的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系状态方程和 Dimitrelis and Prausnitz (1986) 的处理方法为基础. 首先将真实流体体系理想化, 理想化的流体体系(称为“参考流体”)的各种组分之间存在复杂的但从分子动力学的角度而言可以处理的相互作用, 然后校正“参考流体”的理论模型以考虑真实流体体系的行为. 虽然这种校正是经验的, 但是仍然能够保持模型在极限条件下的正确性.

该状态方程基于亥姆霍兹自由能模型而不是压缩因子 Z 的半经验表达式. 对于 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系, 自由能来自 3 个方面的贡献: (1) a^{hd} , 该项考虑高密度条件下的硬球效应对自由能的贡献; (2) a^{dip} , 该项代表 NaCl 和 H_2O 的极性对自由能的贡献; (3) a^{per} , 该项代表微扰校正项对自由能的贡献. 因此, 亥姆霍兹自由能模型的形式如下:

$$a = a^{\text{hd}} + a^{\text{dip}} + a^{\text{per}}. \quad (14)$$

亥姆霍兹自由能模型的参数通过拟合 PVTX 数据和相平衡数据确定. 压缩因子 Z 依据公式 (15) 从亥姆霍兹自由能模型推导

$$Z = -V \left[\frac{\partial(a/RT)}{\partial V} \right]_T. \quad (15)$$

确定 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系的状态方程参数是件十分复杂的工作, Anderko and Pitzer (1993) 给出了这些参数的数值. 笔者以 Anderko-Pitzer 模型为基础, 并将难以溶解的组分——即 CO_2 和 CH_4 添加到模型中. 虽然理论上也可以采用笔者建立的水-气体体系状态方程(即公式 (1))的形式处理 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CH}_4\text{-CO}_2$ 体系, 但是对 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系的深入

研究使笔者认识到,硬球和偶极贡献项对于合理的描述含盐体系是必不可少的。因此,为了保证模型的一致性,对于四元系中的所有二元子系统,笔者都采用与 Anderko-Pitzer 方程类似的模型形式。必须指出,由于模型假设 NaCl 呈未离解的分子形式存在,笔者建立的 NaCl-H₂O-CH₄-CO₂ 体系状态方程仅仅在 300 °C 以上的温度区间适用,而笔者较早建立的 CO₂-CH₄-H₂O 体系的状态方程则可适用于更广阔的温度和压力范围。

2.1.1 端元组分和二元系 NaCl-H₂O-CH₄-CO₂ 四元系有 4 个端元组分、6 个二元系和 4 个三元系。对于 NaCl-H₂O 二元系,笔者沿用 Anderko 和 Pitzer 的模型参数。由于 NaCl-CO₂ 和 NaCl-CH₄ 二元系的实验数据极少,因此这两个体系的参数必须依据三元系的实验数据确定。由于 CO₂ 和 CH₄ 是非极性分子,因此公式(14)的第二项(即偶极贡献项)对这 2 个端元组分而言是不必要的。显然,在 Anderko 和 Pitzer 的 NaCl-H₂O 体系模型的基础上,还必须新建处理 CH₄-CO₂-H₂O 体系的状态方程。Duan *et al.* (1995a)建立了处理 CO₂-H₂O 二元系的状态方程。虽然 CH₄-H₂O 体系的状态方程还没有公开发表,但是该方程在 300 °C 以上的高温区间的预测结果与公式(1)的预测结果几乎完全相同。

2.1.2 其余的二元系和三元系 CO₂-NaCl、CH₄-NaCl 二元系和 CO₂-H₂O-NaCl、CH₄-H₂O-NaCl 三元系的状态方程参数依据水-气-盐三元系的 PVTX 数据和相平衡数据拟合得到。Duan *et al.* (1995a)对 CO₂-H₂O-NaCl 体系参数的拟合程序作了详细地描述。一个状态方程的可靠性必须经过涵盖应用研究可能涉及的温度、压力和组成范围的大量并且可靠的实验数据的检验。NaCl-H₂O-CO₂ 体系的实验数据比 NaCl-H₂O-CH₄ 体系多得多。对于 NaCl-H₂O-CO₂ 体系,有足够的实验数据来检验模型。尽管这个三元系的状态方程参数是通过拟合温

度低于 700 °C 和压力低于 3 000×10⁵ Pa 的实验数据确定的,但该模型同样能够精确地预测 Johnson (1992)测定的温度和压力高达 920 °C 和 7 000×10⁵ Pa 的 PVTX 实验数据,如表 3 所示。由于模型的开发过程中使用了三元系的实验数据,因此依据三元系的实验数据来检验模型并不是一个很理想的方法。但由于实验数据的限制,目前我们只能做到这一步。

图 11 将模型的预测结果与 Gehrig(1980)的实验 PVTX 数据进行了比较。对于本模型,相平衡通过最小化体系在恒定的温度、压力和组成条件下的自由能确定。尽管在模型参数化的过程中使用了相平衡数据,考察模型对广阔的温压范围内的相平衡的预测仍然是对模型预测能力的有力检验。图 12 和图 13 显示了 500 °C 时 NaCl-H₂O-CO₂ 体系的不混溶区随压力的增大而减小。

CH₄-H₂O-NaCl 体系和 CH₄-NaCl 体系的处理方法与 CO₂-H₂O-NaCl 体系相似。笔者采用 Krader(1985)、Franck and Todheide(1959)的实验 PVTX 数据来拟合这两个体系的模型参数。上述实验数据涵盖的温度和压力范围是 375~575 °C, 600×10⁵ Pa~2 500×10⁵ Pa。图 14 显示了模型与另外一组实验 PVTX 数据(Krader and Frank, 1987)的一致性。模型的预测能力同样可以采用 Lamb *et al.* (1996)的实验相平衡数据来检验,如图 15 所示。上述 2 组实验数据(即 Krader and Frank 以及 Lamb 的实验数据)在模型参数化时没有被采用。

表 4 将 NaCl-CO₂-H₂O 体系的摩尔体积实验值与模型的预测结果进行了比较,Bowers-Helgeson 模型(1983)的预测结果也列于此表中。可以看出,笔者建立的状态方程的计算值与实验值非常接近,而 Bowers-Helgeson 模型的误差比较显著,如此大的误差将导致错误的自由能计算结果。

2.2 盐-水体系的模拟

天然流体模拟最基本的一点是水与水之间的相

表 3 状态方程对高温高压条件下 NaCl-CO₂-H₂O 体系的密度的预测结果

Table 3 Prediction of density at high temperatures and pressures in the system NaCl-CO₂-H₂O

| T/°C | P/(10 ⁵ Pa) | x(NaCl) | x(H ₂ O) | x(CO ₂) | V _{exp} * | V _{EOS} ** |
|------|------------------------|---------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 938 | 7458 | 0.041 0 | 0.772 0 | 0.187 0 | 27.67 | 27.931 8 |
| 930 | 6 600 | 0.035 2 | 0.684 8 | 0.280 0 | 30.78 | 30.820 1 |
| 924 | 6 800 | 0.024 4 | 0.486 6 | 0.489 0 | 35.60 | 34.574 1 |
| 940 | 7 400 | 0.061 7 | 0.648 3 | 0.290 0 | 29.96 | 29.954 6 |

*. 实验数据取自 Johnson(1992); **. 依据笔者建立的 NaCl-H₂O-CH₄-CO₂ 体系的状态方程计算。

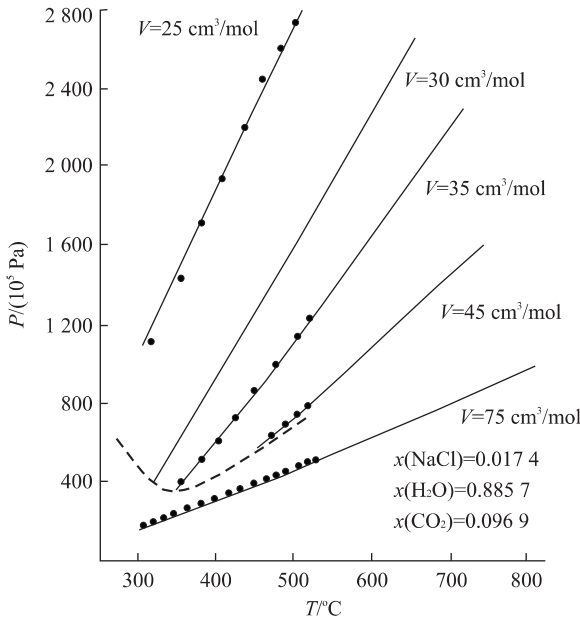


图 11 文中第三部分介绍的状态方程预测的 NaCl—H₂O—CO₂ 体系 PVTX 性质与实验数据的比较

Fig. 11 Comparison of experimental PVTX properties in the ternary NaCl-H₂O-CO₂ with the prediction of the EOS of section 3. Data from Gehrig (1980). The dashed line is the phase boundary. The liquid and vapor two-phase field is below this boundary.

The single fluid phase field is above this boundary. 图中实线代表状态方程的预测结果, 实心圆代表 Gehrig(1980) 的实验数据, 虚线代表相边界, 虚线下方为两相不混溶区, 虚线上方为单相区

互作用. 尽管水的模拟研究工作已超过 30 a, 然而却还没有任何一种势能模型能够很好地预测水的所有重要性质. 在 2.5 节中, 我们提及了对某些采用形如公式(6)的简单势能模型就能准确计算其相互作用的体系的模拟研究工作. 在这些体系中, 相互作用的组分, 如 CH₄ 和 CO₂, 由于具有封闭的电子壳层结构, 整体未带电荷或者不被极化. 但是盐—水体系中的相互作用并不满足以上标准. 水分子虽然是封闭壳层的分子, 但是它具有明显的极性. 在高温下, 水分子的旋转减弱了偶极作用, 此时采用简单的 Lennard-Jones 势能模型就能准确地模拟水的性质. 但是在低温下, 偶极子与水溶液中的其他组分发生强烈的相互作用, 而且在模拟中必须考虑氢键的影响.

目前已经提出了很多(至少 20 个)水分子相互作用势能模型. 在经过广泛的检验后, 笔者选择了 Reimers *et al.* (1982) 建立的 RWK2 势能模型. 在这个势能模型中, 分子内的相互作用采用 Morse 势

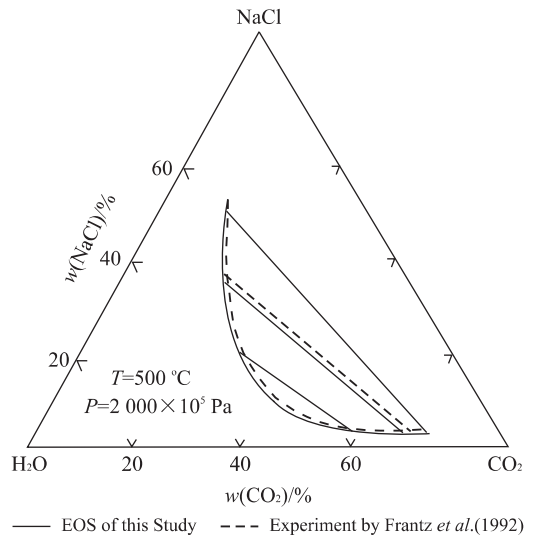


图 12 NaCl—H₂O—CO₂ 体系的气液相平衡(温度等于 500 °C, 压力为 2 000×10⁵ Pa)——状态方程的预测结果与 Frantz *et al.* (1992) 的合成流体包裹体实验数据的比较

Fig. 12 Calculated phase equilibria vs. data measured by the synthetic fluid inclusion method in the ternary NaCl-H₂O-CO₂ for T=500 °C, P=2 000×10⁵ Pa. Data from Frantz *et al.* (1992)

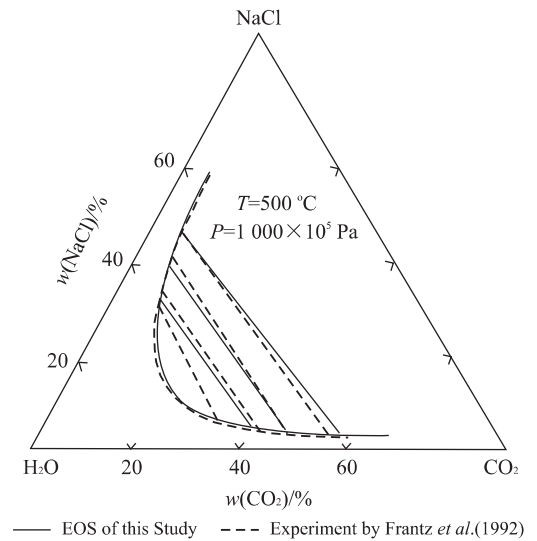


图 13 NaCl—H₂O—CO₂ 体系的气液相平衡(温度等于 500 °C, 压力为 1 000×10⁵ Pa)——状态方程的预测结果与 Frantz *et al.* (1992) 的合成流体包裹体实验数据的比较

Fig. 13 Calculated phase equilibria vs. data measured by the synthetic fluid inclusion method in the ternary NaCl-H₂O-CO₂ for T=500 °C, P=1 000×10⁵ Pa. Data from Frantz *et al.* (1992)

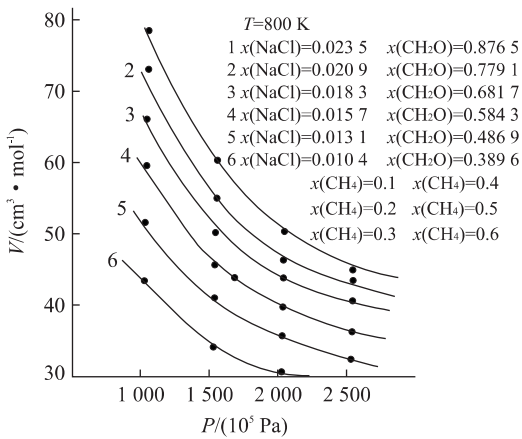


图 14 文中第三部分介绍的状态方程预测的 NaCl—H₂O—CH₄ 体系的摩尔体积与实验数据的比较

Fig. 14 Comparison of the experimental volumes/mole in the ternary system NaCl-H₂O-CH₄ with the prediction of the EOS of section 3. Data from Krader and Frank (1987)

图中实线代表状态方程的预测结果, 实心圆表示 Krader and Frank(1987)测定的实验数据

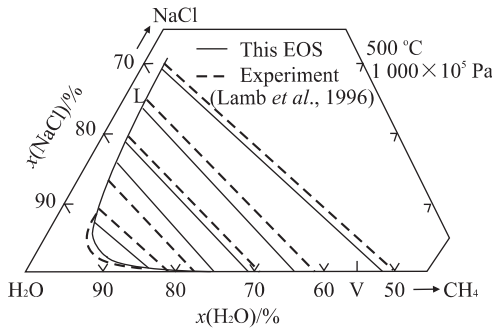


图 15 状态方程预测的 NaCl—H₂O—CH₄ 体系的气—液—不混溶相边界和共结线与 Lamb *et al.* (1996) 测定的合成流体包裹体实验数据的比较

Fig. 15 Comparison of experimental immiscibility boundary and tie-lines (synthetic fluid inclusion method) with the prediction of the EOS for the ternary NaCl-H₂O-CH₄ system at 500 °C and 1 000 × 10⁵ Pa. Data from Lamb *et al.* (1996)

能描述, 而分子间的相互作用以指数函数和长程色散函数的形式给出. 与所有的水—水势能模型一样, 通过在水分子中分配电荷来模拟氢键作用. 在 RWK2 势能中, 有 2 个氢的正电荷和 1 个氧的负电荷. 这些电荷的数值和位置分布是通过拟合液相和气相的数据得到的. 分子的总电荷总数为零. 现有的大多数势能模型在确定参数时主要依靠液相的实验数据, 因此对低密度区的预测很不精确. RWK2 势

能与众不同之处在于除了采用液相的实验数据以外, 还采用大量的气相数据拟合参数. 例如, 第二维里系数是低密度区的性质, RWK2 势能模型预测的 150 °C 时的第二维里系数的数值为 -347 cm³/mol, 与实验值 (-330 cm³/mol) 非常接近. 由于我们关注的是从低密度到高密度以及相平衡体系的性质, 低密度区域的准确描述无疑十分重要.

Duan *et al.* (1995b) 曾将 RWK2 势能模型以及其他势能模型的预测结果与实验数据进行了比较. 作为示例, 表 5 比较了 RWK2 势能模型计算得到的一些有代表性的 PVT 数据和相同温度、压力条件下的实验值. 可以看出, RWK2 势能模型对摩尔体积的预测误差在 3% 以内, 虽然不如 3.1 节中的状态方程的计算结果精确, 但还是令人满意的.

笔者已经开始采用 RWK2 势能模型计算相平衡性质. 虽然计算结果仍然不够精确, 但和其他模型的预测结果是一致的. 例如, 预测出的 327 °C 时的水蒸气压为 21 × 10⁵ Pa, 而实验值为 122 × 10⁵ Pa, 虽然这是一个很大的误差, 但是其他模型的误差可能更大. 例如, 用 SPC 势能模型 (Berendsen *et al.*, 1981) 模拟得到的 25 °C 时的水蒸气压为 400 × 10⁵ Pa. 目前所有的势能模型都存在大致相同的问题. 这些势能模型都依据液相数据而不是气相数据来确定模型的参数, 因此它们很难预测流体在低密度区的性质. 如果需要精确地预测相平衡和共存气相的压力, 就必须进行更多的研究工作以获得对极性流体相互作用的准确描述.

采用如公式(16)所示的形式简单的粒子间势能表达式, 笔者已经能够模拟盐—水体系的热力学性质:

$$U_{\text{pair}} = U_{\text{w-w}} + U_{\text{w-Na}} + U_{\text{w-Cl}} + U_{\text{Na}^+-\text{Na}^+} + U_{\text{Cl}^--\text{Cl}^-} + U_{\text{Na}^+-\text{Cl}^-} \quad (16)$$

水分子相互作用势能 $U_{\text{w-w}}$, 采用 RWK2 势能模型计算. 水—离子相互作用势能包括水—离子中心之间的 Lennard-Jones 势能和离子与水分子中的电荷之间的静电能两部分. 混合体系的 L—J 势能参数依据下述混合规则计算:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2, \quad (17)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}. \quad (18)$$

剩下的参数通过拟合实验热焓数据 (Arshadi *et al.*, 1970; Dzidic and Kebarle, 1970) 得到. 最后, 离子—离子之间的相互作用势能采用 Mayer-Born-Huggins 势能模型处理, 该模型的形式如公式 (19) 所示:

表 4 笔者建立的 NaCl-H₂O-CH₄-CO₂ 体系状态方程与实验数据以及 Bowers-Helgeson 方程(1983)的比较

Table 4 EOS of this study is compared with experimental data and with the EOS of Bowers-Helgeson (1983)

| T(K) | P(bar) | <i>x</i> (NaCl) | <i>x</i> (H ₂ O) | <i>x</i> (CO ₂) | V(BH) | V(DMW) | V _{exp} | err(BH)/% | err(DMW)/% |
|------|--------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|--------|------------------|-----------|------------|
| 733 | 416 | 0.019 3 | 0.978 9 | 0.001 8 | 40.53 | 57.94 | 61.14 | -33.71 | -5.23 |
| 733 | 435 | 0.019 1 | 0.968 8 | 0.012 1 | 42.45 | 56.19 | 57.88 | -26.66 | -2.92 |
| 713 | 406 | 0.018 6 | 0.943 9 | 0.037 5 | 45.74 | 58.62 | 62.03 | -26.26 | -5.49 |
| 713 | 403 | 0.018 5 | 0.941 5 | 0.040 0 | 47.83 | 60.48 | 61.14 | -21.77 | -1.08 |
| 703 | 407 | 0.018 3 | 0.930 3 | 0.051 4 | 44.89 | 55.31 | 58.08 | -22.72 | -4.77 |
| 733 | 517 | 0.018 3 | 0.930 3 | 0.051 4 | 45.88 | 49.45 | 51.97 | -11.71 | -4.85 |
| 703 | 412 | 0.018 0 | 0.914 6 | 0.067 4 | 51.35 | 59.46 | 61.14 | -16.02 | -2.75 |
| 733 | 402 | 0.032 4 | 0.946 3 | 0.021 3 | 48.22 | 66.20 | 66.24 | -27.20 | -0.05 |
| 743 | 457 | 0.032 4 | 0.946 3 | 0.021 3 | 44.31 | 56.30 | 56.05 | -20.94 | 0.45 |
| 713 | 400 | 0.031 7 | 0.925 2 | 0.043 1 | 44.97 | 58.56 | 57.06 | -21.19 | 2.62 |
| 763 | 403 | 0.071 4 | 0.925 9 | 0.002 7 | 39.22 | 70.96 | 71.33 | -45.01 | -0.52 |
| 713 | 423 | 0.066 9 | 0.867 7 | 0.065 4 | 42.86 | 53.00 | 56.05 | -23.53 | -5.43 |

第 6, 7, 8 列中的体积 *V* 的单位为 cm³/mol; *V*(DMW) 和 *V*(BH) 分别表示笔者建立的状态方程和 Bowers-Helgeson 方程(1983) 计算出的 NaCl-H₂O-CO₂ 体系的摩尔体积, 而 *V*_{exp} 表示 Gehrig(1980) 测定的实验值。

表 5 采用 RWK2 势能函数对水的 PVT 性质的模拟结果

Table 5 Simulated PVT properties for water using RWK2 model

| <i>P</i> /(10 ⁵ Pa) | <i>T</i> /K | <i>V</i> _{cal} / (cm ³ · mol ⁻¹) | <i>V</i> _{exp} / (cm ³ · mol ⁻¹) |
|--------------------------------|-------------|---|---|
| 8 523 | 704 | 18 | 18.0 |
| 7 516 | 693.3 | 18 | 18.2 |
| 366 | 385 | 18 | 18.6 |
| 20 913 | 3 189 | 30 | — |
| 17 047 | 2 761 | 30 | — |
| 11 001 | 1 858 | 30 | — |
| 7 942 | 1 610 | 30 | 28.70 |
| 300 | 5 | 18 | 18.06 |
| 976 | 12 889 | 18 | 18.37 |
| 700 | 851 | 30 | 29.03 |
| 708.5 | 220 | 180 | 182.00 |

$$U_{\text{ion-ion}} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + B_{ij} \exp(-p_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (19)$$

这些势能模型的参数取自 Pettitt and Rossky (1986). 笔者发现当体系中的 NaCl 质量摩尔浓度介于 0.05~5.91 之间时, 用 250 个水分子模拟就可以获得充分收敛的结果. 在系统达到平衡后, 模拟继续进行了大约 15 ps. 0.75 fs 的步长已经能够保证能量在小于 0.001 的波动范围内守恒.

笔者得到的与实验数据的一致性仅仅是定性的. 对于含盐体系, 由于溶解度的限制, 只能模拟体系在很小的组成范围内的性质. 在这个范围内待模拟的热力学性质如果没有较大的改变, 那么就很难达到模拟的精度. 例如在模拟 NaCl-H₂O 体系的 PVT 性质时, 由于 NaCl 的加入所引起的摩尔体积的变化十分小, 甚至小于模拟方法的误差. 表 6 列出

了一些盐-水体系的模拟结果, 其中 CaCl₂-H₂O 体系的模拟结果最好, 因为该体系存在较强的库仑相互作用.

模拟方法的另外一个应用是预测溶液中离子的缔合性质. 依据 NaCl-H₂O 体系的径向分布函数, 我们能够估算这个体系的离子缔合常数. 在 25 °C 时, 模拟得到的缔合常数的对数是 0.93, 而 Millero (1970) 测定的实验值为 0.76. 0.8 个对数单位的误差是笔者对粒子间相互作用势能过度简化的结果.

表 6 盐-水体系的 PVTX 性质——模拟结果与实验数据的对比

Table 6 PVTX properties of salt-H₂O system simulated results vs. experimental data

| 体系 | <i>T</i> /K | <i>P</i> / (10 ⁵ Pa) | 盐度/(mol · kg ⁻¹) | <i>V</i> (MD)/ cm ³ | <i>V</i> _{exp} / cm ³ |
|-------------------------------------|-------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--|
| NaCl-H ₂ O | 386.6 | 3.0 | 0.222 | 18.00 | 18.6 |
| | 1 051.2 | 18 095 | 0.222 | 18.00 | 18.31 |
| | 307.1 | 387 | 5.91 | 17.50 | 18.19 |
| | 529.1 | 828.1 | 5.91 | 20.90 | 20.60 |
| | 744.5 | 4 754 | 5.91 | 20.90 | 21.13 |
| | 1 015.5 | 11 336 | 5.91 | 20.90 | 20.82 |
| KCl-H ₂ O | 1 227.2 | 25 921 | 5.91 | 18.25 | 18.74 |
| | 370.1 | 90 | 1.33 | 18 | 18.50 |
| | 653.0 | 8 247 | 1.33 | 18 | 18.04 |
| | 1 210.4 | 23 365 | 1.33 | 18 | 17.83 |
| CaCl ₂ -H ₂ O | 1 796.5 | 26 206 | 1.33 | 20 | — |
| | 541.8 | 133 | 1.33 | 22.02 | — |
| | 319.4 | 2 538 | 3.86 | 18 | — |
| CaCl ₂ -H ₂ O | 1 039.3 | 11 532 | 3.86 | 21.0 | 20.37 |
| | 953.2 | 3 588 | 3.86 | 26.0 | 25.93 |

V(MD) 表示模拟结果, *V*_{exp} 表示实验值; NaCl-H₂O 体系的实验数据取自 Pitzer and Peiper(1984), KCl-H₂O 和 CaCl₂-H₂O 体系的实验数据取自 Zhang and Frantz(1987).

笔者正在努力发展一种更准确的处理相互作用势能的方法。

3 模型研究有待改进的方面

3.1 状态方程和模拟方法

对于热液流体体系热力学模型的开发,最迫切的需要是更简洁地描述热液流体的热力学行为随强度变量(包括温度、压力和组成)的变化规律。但是天然流体体系即使在室温条件下也十分复杂,尽管经过多年的研究,目前人们对混合流体体系在分子水平上的结构的认识仍然是非常有限的。例如对于简单离子周围的溶剂化层这一问题,虽然有许多文献进行了讨论,但目前人们仍然知之甚少。

了解粒子间相互作用力的最大障碍来自中等密度下粒子间相互作用的多体、强耦合特性。数值模型虽然可以提供一些深入的认识,但对于像水这样具有内部结构的分子,数值模型的建立需要进行太多的近似处理,这使得到的预测结果只具有有限的价值。分子动力学模拟方法可以帮助我们在流体热力学行为的认识问题上前进一大步。但是对于卤水体系,如果采用形式简单的势能函数描述粒子间的相互作用,那我们就只能得到定性的预测结果。尽管如此,这些定性的信息也能够给状态方程的改进工作提供帮助。必须强调指出的是,随着体系组分数数的增加,模型的复杂性急剧增加。例如,确定模型参数所需要的实验数据数量随组分数数的增加呈指数增加。因此,迫切需要有效利用二元系和三元系的数据来开发模型。

迄今为止,笔者以及其他研究小组已经对由电价较小的离子(例如 Na^+ 和 Cl^-)组成的盐体系进行了模拟。在这些体系中,离子与溶剂化的水分子之间的相互作用较弱。但对于高价离子(例如 Al^{3+}),笔者目前采用的处理溶质-溶剂相互作用的简单势能模型(例如 RWK2 势能)不能精确地处理它们。众所周知,这些高价离子在水溶液中会形成水合离子或其他离子聚合物。经典的分子动力学和蒙特卡罗模拟方法不能处理此类问题。最近,一些研究者(Car and Parrinello, 1985; Marx *et al.*, 1997)提出了一些理论基础更好的新计算方法,这些方法消除了选择势能函数的问题。这些方法基于快速求解电子薛定谔方程的方法,薛定谔方程的解用于计算粒子间的相互作用力。一旦确定了粒子间的相互作用力,即使是十分复杂的行为(例如离子的水解问题)也可以模拟。

3.2 数据

即使是最简单的热液体系,目前也没有完备的实验数据。图 1 定性显示了现有的 PVT 实验数据涵盖的温压范围。还有一点图 1 没有说明,那就是大多数实验数据仅仅属于极少数简单体系。表 7 显示了一些在中高温和中高压条件下得到实验研究的体系已有的实验数据涵盖的温压范围。有些体系(例如 2-1 型电解质)的实验数据局限于亚临界温度区和压力不超过 $400 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的中低压区,另一方面, $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的实验数据非常多。必须注意,三元系以及更多元的体系的实验数据非常缺乏。许多地质流体体系的成分十分复杂,至少含有 3 个主要组分,但目前仅有极少量的数据可用来检验模型对

表 7 流体体系热力学性质的实验数据涵盖的温-压范围

Table 7 Thermodynamic measurements on fluid systems

| 体系 | T/C | $P/(10^5 \text{ Pa})$ | 组成范围 | 一些附加的实验数据达到的温度、压力上限 |
|--|--------------|-----------------------|--------|---|
| H_2O | 0~1 200 | 0~9 000 | | 1 800 °C 和 $25\,000 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| CO_2 | -56~1 000 | 0~8 000 | | 1 800 °C 和 $12\,000 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| CH_4 | -100~800 | 0~8 000 | | |
| $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ | 0~800 | 0~6 000 | 全部浓度范围 | 1 600 °C 和 $20\,000 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ | 0~354 | 0~3 000 | 全部浓度范围 | |
| CH_4-CO_2 | -54~500 | 0~1 000 | 全部浓度范围 | |
| $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ | 0~1 000 | 0~8 000 | 0~10 m | 高达 12 m |
| $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ | 0~700 | 0~3 000 | 0~4 m | |
| $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ | 0~360 | 0~400 | 0~6 m | |
| $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ | 250 | 345 | 4 m | |
| $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ | 0~560 | 0~3 000 | 0~5 m | 950 °C 和 $7\,500 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ | 50~500 | 0~1 000 | 全部浓度范围 | |

混合体系的预测能力。因此,迫切需要有更多的三元系和更多元体系的实验数据来开发更可靠的天然流体的热力学模型。不过,必须强调指出的是,企图收集完备的实验数据是完全没有希望的。例如,要想建立 10 个二元系在 $300\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\sim 3\,000\times 10^5\text{ Pa}$ 的温压范围内的数据库,数据点之间间隔 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $100\times 10^5\text{ Pa}$,则总共需要测定 4 650 个实验数据点。如果需要四元系的完备数据,则问题立刻变得无法处理。这一事实突出了开发处理混合体系的模型和应用一些重要体系的实验数据验证模型的预测能力的工作的重要性。

References

- Allen, M., Tildesley, D., 1987. Computer simulation of liquids. Oxford University Press.
- Al-Sahhaf, T., 1990. Vapor-liquid equilibria for the ternary system $\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ at 230 and 250 K. *Fluid Phase Equilibria*, 55: 159—172.
- Al-Sahhaf, T., Kidnay, A., Sloan, E., 1983. Liquid + vapor equilibrium in the $\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ system. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22: 372—380.
- Anderko, A., Pitzer, K., 1993. Equation of state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ above 573 K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 1657—1680.
- Arshadi, M., Yamdagni, R., Kebarle, P., 1970. Hydration of halide negative ions in the gas phase. II. Comparison of hydration energies for the alkali positive and halide negative ions. *J. Phys. Chem.*, 74: 1475—1482.
- Belonoshko, A., Saxena, S., 1992. A unified equation of state for fluids of C-H-O-N-S-Ar composition and their mixtures up to very high temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3611—3626.
- Belonoshko, A., Shi, P. F., Saxena, S., 1992. Superfluid: A Fortran-77 Program for calculation of Gibbs free energy and volume of C-H-O-N-S-Ar mixtures. *Compu. Geosci.*, 18: 1267—1269.
- Berendsen, H., Postma, J., Gunsteren, W. V., et al., 1981. Intermolecular forces. Reidel, Dordrecht, 331.
- Bowers, T. S., Helgeson, H. C., 1983. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ on phase relations in geologic systems: Equation of state for $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ fluids at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1247—1275.
- Burnham, C., Holloway, J., Davis, N., 1969. The specific volume of water in the range 1 000 to 8 900 bars, 20 to $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. *Amer. J. Sci.*, 267—A: 70—95.
- Car, R., Parrinello, M., 1985. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55: 2471.
- Constantino, M., 1991. Supercritical phase separation in $\text{H}_2\text{O-N}_2$ mixtures. *J. Phys. Chem.*, 95: 9034—9036.
- D'Ans, J., Bartels, J., Bruggencate, P., et al., 1967. Thermodynamische eigenschaften von wasser and wasserdampf (International Skeleton Table). Landolt-Bornstein, 534—535.
- Dawe, R., Snowdon, P. N., 1974. Experimental high pressure enthalpies of $\text{N}_2(\text{g})$ and $\text{CO}_2(\text{g})$ in the range 273. 15 to 373. 15 K. *J. Chem. Thermody.*, 6: 293—301.
- Deffet, L., Ficks, F., 1965. Advanced thermodynamical properties. Technical Report 107, Symposium on Thermodynamical Properties, Purdue University, Lafayette, Indiana.
- Dimitrelis, D., Prausnitz, J., 1986. Comparison of two hard-sphere reference systems for perturbation theories for mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 31: 1—21.
- Din, F., 1961. Thermodynamic functions of gases. Butterworths, London.
- Duan, Z., Møller, N., Weare, J., 1992a. An equation of state for the $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system; I. Pure systems from 0 to $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ and from 0 to 8 000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2605—2617.
- Duan, Z., Møller, N., Weare, J., 1992b. An equation of state for the $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system; II. Mixtures from 50 to $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ and from 0 to 1 000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2619—2631.
- Duan, Z., Møller, N., Weare, J., 1992c. Molecular dynamics simulation of PVT properties of geological fluids and a general equation of state for nonpolar and weakly polar gases up to 2 000 K and 20 000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3839—3845.
- Duan, Z., Møller, N., Weare, J., 1995a. Equation of state for the $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ system: Prediction of phase equilibria and volumetric properties. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 2869—2882.
- Duan, Z., Møller, N., Weare, J., 1995b. Molecular dynamics simulation of water properties using RWK2 potential: From clusters to bulk water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 3273—3283.
- Duan, Z., Møller, N., Weare, J., 1996. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties.

Geochim. Cosmochim. Acta, 60(7):1209—1216.

- Duan, Z., Møller, N., Weare, J., 2000. Accurate prediction of thermodynamic properties of fluids in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ up to 2 000 K and 100 kbar from a corresponding states/one fluid equation of state. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64:1069—1075.
- Dzidic, I., Kebarle, P., 1970. Hydration of the alkali ions in the gas phase, enthalpy and entropies of reactions $m + (\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} = m + (\text{H}_2\text{O})_n$. *J. Phys. Chem.*, 74:1466—1474.
- Francesconi, A. Z., Kristische, K., 1978. Phasengleichgewichte and PVT-daten im system methanol-methan bis 3 kbar and 240 °C (Ph. D.). Univ. Fridericiana Karlsruhe, Germany.
- Franck, E. U., Todheide, K., 1959. Thermische eigenschaften überkritischer mischungen von kohlen-dioxyd and wasser bis zu 750 °C and 2 000 bar. *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)*, 22:232—245.
- Frantz, J., Popp, R., Hoering, T., 1992. The compositional limits of fluid immiscibility in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ as determined with the use of synthetic fluid inclusions in conjunction with mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 98:237—255.
- Frost, D., Wood, B., 1997. Experimental measurements of the properties of $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ mixtures at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:3301—3309.
- Gehrig, M., 1980. Phasengleichgewichte and PVT-daten ternärer mischungen aus wasser, kohlen-dioxide and Natriumchlorid bis 3 kbar and 550 °C. University of Karlsruhe.
- Haar, L., Gallagher, J., Kell, G., 1984. NBS/NRC steam tables, thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units. Hemisphere Publishing Co., Washington D. C..
- Harvie, C. E., Møller, N., Weare, J. H., 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48:723—751.
- Johnson, E., 1992. An assessment of the accuracy of isochore location techniques for $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ fluids at granulite facies pressure-temperature conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56:295—302.
- Krader, T., 1985. Phasengleichgewichte and kritische kurven des systems $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{NaCl}$ bis 250 MPa and 800 K. Institute for Physical Chemistry, Univ. Karlsruhe.
- Krader, T., Frank, E., 1987. The ternary systems $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{NaCl}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{CaCl}_2$ to 800 K and 250 bar. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91:627—634.
- Lamb, W., Popp, R., Boockoff, L., 1996. The determination of phase relations in the $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ system at 1 kbar, 400 to 600-degrees-cusing synthetic fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:1885—1897.
- Marx, D., Sprik, M., Parrinello, M., 1997. Abinitio molecular dynamics of ion solvation: The case of Be^{2+} in water. *Chemical Physical Letters*, 273:360—366.
- McQuarrie, D. A., 1976. Statistical Mechanics. Harper & Row, New York.
- Millero, F., 1970. The apparent and partial volume of aqueous chloride solutions at various temperatures. *J. Phys. Chem.*, 74:356—362.
- Mills, R., Liebenberg, D., Bronson, J., 1975. Sound velocity and the equation of state of N_2 to 22 kbar. *J. Chem. Phys.*, 63:1198—1204.
- Peng, D., Robinson, D., 1976. A new two constant equation of state. *Ind. Chem. Eng. Data*, 15:59—64.
- Pettitt, B., Rossky, P., 1986. Alkali halides in water; Ion-solvent correlations and ion-ion potentials of mean force at infinite dilution. *J. Chem. Phys.*, 84:5836—5839.
- Pitzer, K., 1987. Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. In: Reviews in Mineralogy. Book Crafters, Inc., 97—142.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., 1984. Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13:1—105.
- Ree, F., 1986. Supercritical fluid phase separation: Implications for detonation properties of condensed explosives. *J. Chem. Phys.*, 84:5845—5856.
- Reimers, J., Watts, R., Klein, M., 1982. Intermolecular potential functions and the properties of water. *Chem. Phys.*, 64:95—114.
- Saul, A., Wagner, W., 1989. A fundamental equation for water covering the range from melting to 1 273 K at pressures up to 25 000 MPa. *J. Phys. Chem. Data*, 18:1537—1563.
- Sterner, S., Bodnar, R., 1991. Synthetic fluid inclusions. X; Experimental determination of $P-V-T-x$ properties in the $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system to 6 kb and 700 °C. *Amer. J. Sci.*, 291:1—54.
- Sultanov, R., Skripka, V., 1971. Moisture content of methane at high temperatures and pressures. *Cazovaia Promyshlennost*, 16:54—57.
- Sun, R., Duan, Z., 2003. A new equation of state and Fortran

77 Program to calculate vapor-liquid phase equilibria of CH₄-H₂O system at low temperatures. *Computers & Geosciences*, 29:1291-1299.

temperature and high-pressure experiments on H₂O-N₂. *Fluid Phase Equil.*, 88:115-121.

Todheide, K., Franck, E., 1963. Das zweiphasengebiet und die kritische kurve in system kohlendioxide-wasser bis zu drucken von 3 500 bar. *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)*, 37:387-401.

Walas, M., 1985. Phase equilibria in chemical engineering. Butterworths, London.

Tsiklis, D., Linshits, L., 1967. Molar volumes and thermodynamic properties of methane at high pressures and temperatures. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 176:423-425.

Welsch, H., 1973. Die system xenon-wasser and methan-wasser bei hohen drucken und temperaturen. Univ. Karlsruhe.

VanHinsberg, M., Verbrugge, R., Schouten, J., 1993. High-

Zhang, Y., Frantz, J., 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of super-critical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology*, 64:335-350.

* * * * *

《地球科学——中国地质大学学报》

2005 年 第 30 卷 第 1 期 要目预告

| | |
|--|------|
| 中国晚始新世—早渐新世地层孢粉组合及其古气候特征 | 王晓梅等 |
| 江汉平原湖区周老镇钻孔磁化率和有机碳稳定同位素特征及其古气候意义 | 张玉芬等 |
| 从断裂带内部结构出发评价断层垂向封闭性的方法 | 付晓飞等 |
| 莺歌海盆地东方 1-1 底辟区深部热流体穿层的热应力及其效应 | 殷秀兰等 |
| 成矿环境空间结构的模糊建模 | 张振飞等 |
| 济阳拗陷地幔热流和深部温度 | 龚育龄等 |
| 胶东西北部金热液成矿系统内部结构解析 | 邓 军等 |
| 东吴运动性质的厘定及其时空演变规律 | 何 斌等 |
| 广西北海涠洲岛第四纪湖光岩组的风暴岩 | 杜远生 |