

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{NaCl}$ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ: РАСЧЁТ ПО УРАВНЕНИЯМ ПИТЦЕРА

© 2024 г. М. А. Мисюра^{1,*}, С. А. Бушмин^{1,**}, О. В. Александрович¹,
М. Е. Мамыкина¹, Е. В. Савва¹

Представлено академиком РАН Л. Я. Арановичем 26.06.2024 г.

Поступило 27.06.2024 г.

После доработки 02.07.2024 г.

Принято к публикации 03.07.2024 г.

Предложена термодинамическая модель тройной флюидной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{NaCl}$ в диапазоне температур от -77 до $+300^\circ\text{C}$, включающая низкотемпературные фазовые переходы продуктов замораживания водно-солевых включений. Модель основана на уравнениях Питцера с использованием новых параметров взаимодействия Na , Cl и соответствующих им констант равновесия реакций с участием твёрдых и жидкой фаз. Модель позволяет на основании данных микротермометрии флюидных включений (T фазовых переходов при нагревании после замораживания) определять концентрации солей. Характеристики (T , мас. % LiCl и NaCl) тройных точек с твёрдыми фазами эвтектики E (лёд + $\text{LiCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), перитектик P_1 ($\text{LiCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + + $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + NaCl) и P_2 ($\text{LiCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $\text{LiCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + NaCl) и котектические, перитектические кривые, разделяющие фазовые поля (лёд + L , $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + L , NaCl + L), а также, изотермы растворимости льда, гидрогалита и галита, рассчитанные на основе модели, показали хорошую сходимость с экспериментальными данными. В качестве примера применения модели к природному объекту определены содержания солей в литийсодержащих включениях рассолов кварцевых жил поздних генераций района Большие Кейвы Фенноскандинавского щита.

Ключевые слова: флюидная система $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{NaCl}$, уравнения Питцера, микротермометрия флюидных включений

DOI: 10.31857/S2686739724110076

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании свойств флюидов методами микротермометрии и рамановской спектроскопии флюидных включений в минералах метаморфических и метасоматических пород района Большие Кейвы (Беломорско-Лапландский ороген, Фенноскандинавский щит) во включениях рассолов была идентифицирована флюидная система $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ [1]. При этом в ряде образцов, отобранных в зонах более поздних изменений на контактах кварцевых жил и в кварцевых жилах поздних генераций, включения рассолов показывали очень низкие температуры плавления льда и гидрогалита в интервале

температур от -70 до -56°C . Эти данные и присутствие во включениях забюелита (Li_2CO_3 , рамановская спектроскопия) позволили предполагать во включениях рассолов систему $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{NaCl}$ [2, 3].

Ранее предложенная модель [2], основанная на уравнениях Питцера, отличается от нашей меньшим интервалом температур (от -50 до $+100^\circ\text{C}$), что не позволяло рассчитать положение тройных точек (эвтектики и перитектик) и границ фазовых полей, расположенных в области более низких температур, а также сравнить их с экспериментальными данными. Поэтому целью данной работы являлась калибровка модели Питцера для тройной флюидной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{NaCl}$ в более широком диапазоне температур от -77 до $+300^\circ\text{C}$, включающей низкотемпературные фазовые переходы продуктов замораживания водно-солевых включений.

¹Институт геологии и геохронологии докембрия Российской Академии наук, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: max.misyura94@gmail.com

**E-mail: s.a.bushmin@ipgg.ru

ЧИСЛЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Метод расчётов

Для термодинамических расчётов используются уравнения Питцера [4]. Уравнения представляют собой линейные комбинации параметров вириального разложения избыточной свободной энергии Гиббса:

$$\frac{G^{\text{EX}}}{n_w RT} = (1 - \phi) \sum_i m_i + \sum_i m_i \ln \gamma_i,$$

где $n_w = 1$ килограмм воды, m_i – моляльность иона i , γ_i – коэффициент активности соли иона i в растворе, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, выраженная в Кельвинах, ϕ – осмотический коэффициент воды, связанный с активностью воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$ следующим образом:

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-W}{1000} \left(\sum_i m_i \right) \phi,$$

где $W = 18.015$ г/моль – молярная масса воды. Уравнения Питцера [4], описывающие термодинамические свойства водно-солевого раствора, включающего катионы Na , Li и анион Cl , можно представить в виде следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned} \phi - 1 = \frac{2}{\sum_i m_i} & \left\{ \frac{-A_\phi I^{3/2}}{1 + b\sqrt{I}} + m_{\text{Na}} m_{\text{Cl}} (\beta_{\text{NaCl}}^\phi + Z C_{\text{NaCl}}) + \right. \\ & \left. + m_{\text{Li}} m_{\text{Cl}} (\beta_{\text{LiCl}}^\phi + Z C_{\text{LiCl}}) + m_{\text{Na}} m_{\text{Li}} (\Phi_{\text{NaLi}}^\phi) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Na}} = z_{\text{Na}}^2 F & + m_{\text{Cl}} (2\beta_{\text{NaCl}} + Z C_{\text{NaCl}}) + \\ & + m_{\text{Li}} (2\Phi_{\text{NaLi}} + m_{\text{Cl}} \psi_{\text{NaLiCl}}) + |z_{\text{Na}}| m_{\text{Na}} m_{\text{Cl}} C_{\text{NaCl}} + \\ & + |z_{\text{Na}}| m_{\text{Li}} m_{\text{Cl}} C_{\text{LiCl}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Li}} = z_{\text{Li}}^2 F & + m_{\text{Cl}} (2\beta_{\text{LiCl}} + Z C_{\text{LiCl}}) + m_{\text{Na}} (2\Phi_{\text{NaLi}} + \\ & + m_{\text{Cl}} \psi_{\text{NaLiCl}}) + |z_{\text{Li}}| m_{\text{Na}} m_{\text{Cl}} C_{\text{NaCl}} + |z_{\text{Li}}| m_{\text{Li}} m_{\text{Cl}} C_{\text{LiCl}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Cl}} = z_{\text{Cl}}^2 F & + m_{\text{Na}} (2\beta_{\text{NaCl}} + Z C_{\text{NaCl}}) + m_{\text{Li}} (2\beta_{\text{LiCl}} + \\ & + Z C_{\text{LiCl}}) + m_{\text{Na}} m_{\text{Li}} \psi_{\text{NaLiCl}} + |z_{\text{Cl}}| m_{\text{Na}} m_{\text{Cl}} C_{\text{NaCl}} + \\ & + |z_{\text{Cl}}| m_{\text{Li}} m_{\text{Cl}} C_{\text{LiCl}}, \end{aligned}$$

где функция F имеет вид

$$\begin{aligned} F = -A_\phi & \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] + m_{\text{Na}} m_{\text{Cl}} \beta'_{\text{NaCl}} + \\ & + m_{\text{Li}} m_{\text{Cl}} \beta'_{\text{LiCl}} \end{aligned}$$

$$Z = \sum_i m_i |z_i|$$

В этих уравнениях b – константа равная 1.2, z_i – это заряд иона, A_ϕ – предельный угол наклона Дебая-Хюкеля, I – ионная сила:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

Численные параметры в уравнениях Питцера

Параметры, отвечающие за взаимодействие катиона – c и аниона – a , выражаются следующим образом:

$$\beta_{ca} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ca}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I})$$

$$\beta^{\phi} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} + \beta_{ca}^{(2)} e^{-\alpha_2 \sqrt{I}}$$

$$\beta'_{ca} = \frac{\partial \beta_{ca}}{\partial I} = \frac{\beta_{ca}^{(1)} g'(\alpha_1 \sqrt{I})}{I} + \frac{\beta_{ca}^{(2)} g'(\alpha_2 \sqrt{I})}{I},$$

где

$$g(x) = \frac{2 \left[1 - (1 + x) e^{-x} \right]}{x^2}$$

$$g'(x) = \frac{-2 \left[1 - (1 + x + x^2/2) e^{-x} \right]}{x^2}$$

Параметр, соответствующий тройному взаимодействию равен

$$C_{ca} = \frac{C_{ca}^{\phi}}{2\sqrt{|z_c z_a|}}$$

Так же за взаимодействие пары катионов или анионов отвечают параметры:

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + E \theta_{ij}^E$$

$$\Phi'_{ij} = E \theta'_{ij}$$

$$\Phi_{ij}^{\phi} = \theta_{ij} + E \theta'_{ij} + I E \theta'_{ij},$$

где функции $E \theta'_{ij}$ и $E \theta_{ij}^E$ зависят от ионной силы и учитывают взаимодействие между ионами одного знака, но разного заряда. Для пар катион-катион или анион-анион одинакового заряда они равны нулю. В результате с помощью вышеуказанной системы уравнений Питцера, эмпирических параметров $\beta_{ca}^{(0)}$, $\beta_{ca}^{(1)}$, $\beta_{ca}^{(2)}$, C_{ca}^{ϕ} , θ , ψ , а также констант α_1 , α_2 , можно описать избыточную энергию Гиббса.

Константы равновесия реакций K и соответствующие им параметры, использовавшиеся для термодинамического моделирования тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{LiCl}$ описываются следующим образом. Параметры взаимодействия ионов Li и Cl и константы

равновесия, в соответствующем температурном диапазоне, представленные в табл. 1, были получены в работах [5, 6]. Также имеется два набора параметров взаимодействия ионов Na и Cl . Первый набор параметров, представленный в табл. 2, был получен в работе [7]. С помощью этого набора оказалось возможным воспроизвести поведение системы в диапазоне температур от -75 до $+25^\circ\text{C}$ и рассчитать изотермы растворимости льда, галита и гидрогалита. Особо отметим, что в работе [7] константа α_2 имеет значение равное 0.5, что отличается от значения константы в оригинальной версии уравнений Питцера [4], где для электролитов вида 1–1, 1–2 и 2–1 эта константа равна нулю. При этом константа α_1 равна обычному значению $\alpha_1 = 2$. Второй набор параметров, представленный в табл. 3, получен в работе [8] и откалиброван в диапазоне температур от $+25$ до $+250^\circ\text{C}$. С помощью этого набора мы рассчитали изотермы растворимости галита до $+300^\circ\text{C}$. Параметры, отвечающие за взаимодействия вида катион–катион $\theta_{\text{Na},\text{Li}}$ и за тройное взаимодействия $\text{Na}, \text{Li}, \text{Cl}$ были получены

в работе [4] и имеют значения $\theta_{\text{Na},\text{Li}} = 0.0029$, $\psi_{\text{Na},\text{Li},\text{Cl}} = 0$. В модели водного раствора, основанной на уравнениях Питцера, предельная концентрация составляет приблизительно 12 моль/кг [5], что принято во внимание как верхний предел концентрации для нашей модели.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{NaCl}$

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма для тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{LiCl}$, отражающая особенности равновесий твёрдых и жидкой фаз в нашей модели. В правой части рисунка показаны рассчитанные на основе модели точки эвтектика E и перитектическая точка P для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, E' и P' для $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}$, и E'' , P' и P'' для тройной системы, а также, котектическая и перитектическая фазовые границы, изотермы плавления льда, гидрогалита и галита. В левой части рисунка показана увеличенная область с точками тройной системы E'' , P'' и P''' .

Таблица 1. Численные параметры в уравнениях Питцера и константы равновесия для ионов Li, Cl [5, 6], использованные в расчётах

Параметры		$T, {}^\circ\text{C}$
$\mathbf{C}_{\text{Li},\text{Cl}}^\phi$	$0.003710 + 4.115 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) - 3.71 \cdot 10^{-9} \cdot (T^2 - T_R^2)$	от -22 до $+250$
$\beta_{\text{Li},\text{Cl}}^{(0)}$	$0.14847 - 1.546 \cdot 10^{-4} \cdot (T - T_R)$	от -22 до $+250$
$\beta_{\text{Li},\text{Cl}}^{(1)}$	$0.307 + 6.36 \cdot 10^{-4} \cdot (T - T_R)$	от -22 до $+250$
Константы равновесия $\ln K$		
LiCl	$252.0552 - \frac{7.44290 \cdot 10^3}{T} - 37.39279 \cdot \ln(T)$	от 95 до 156
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$410.8374 - \frac{1.606861 \cdot 10^4}{T} - 60.5503 \cdot \ln(T)$	от 20 до 95
$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$8.482008 - \frac{436.1729}{T}$	от 0 до 18
$\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$11.58593 - \frac{720.9875}{T}$	от -68 до -40
$\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$13.9346 - \frac{1684.852}{T}$	от -75 до -65

Таблица 2. Численные параметры в уравнениях Питцера и константы равновесия для ионов Na , Cl в температурном диапазоне от -73 до $+25^\circ\text{C}$ [7], использованные в расчётах

Параметры	
A_ϕ	$3.914750 \cdot 10^{-1} + 5.715406 \cdot 10^2 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + 1.409425 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) +$ $+ 1.425910 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_R) - 1.431259 \cdot 10^{-6} \cdot (T^2 - T_R^2) - 2.388202 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_R^2} \right)$
$C_{\text{Na},\text{Cl}}^\phi$	$-3.259881 \cdot 10^{-4} + 2.702032 \cdot 10^2 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + 5.363750 \cdot 10^{-1} \cdot \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) +$ $+ 2.027204 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_R) - 2.944370 \cdot 10^{-6} \cdot (T^2 - T_R^2) - 1.230420 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_R^2} \right)$
$\beta_{\text{Na},\text{Cl}}^{(0)}$	$9.453590 \cdot 10^{-2} - 1.029526 \cdot 10^2 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) - 3.148337 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) +$ $+ 1.235428 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_R) + 9.016755 \cdot 10^{-6} \cdot (T^2 - T_R^2) - 3.593663 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_R^2} \right)$
$\beta_{\text{Na},\text{Cl}}^{(1)}$	$2.935459 \cdot 10^{-1} - 1.179951 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) - 2.479335 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) +$ $+ 9.269606 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_R) - 7.146649 \cdot 10^{-6} \cdot (T^2 - T_R^2) + 1.339078 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_R^2} \right)$
$\beta_{\text{Na},\text{Cl}}^{(2)}$	$-3.128958 \cdot 10^{-2} - 3.303268 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) - 3.555640 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) -$ $- 8.454705 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_R) - 1.470121 \cdot 10^{-6} \cdot (T^2 - T_R^2) + 1.909998 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_R^2} \right)$
Константы равновесия $\ln K$	
Лед	$2.378262 \cdot 10^{-1} + 8.033261 \cdot 10^2 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + 3.654094 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) +$ $+ 1.178913 \cdot 10^{-2} \cdot (T - T_R) - 1.173369 \cdot 10^{-5} \cdot (T^2 - T_R^2) - 1.731021 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_R^2} \right)$
NaCl	$3.656191 + 4.804018 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + 4.367979 \cdot 10 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) -$ $- 1.416605 \cdot 10^{-1} \cdot (T - T_R) + 5.746535 \cdot 10^{-5} \cdot (T^2 - T_R^2) - 2.676715 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_R^2} \right)$
$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.617486 + 6.193365 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + 5.286240 \cdot 10 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) -$ $- 1.321344 \cdot 10^{-1} \cdot (T - T_R) + 4.510366 \cdot 10^{-5} \cdot (T^2 - T_R^2) - 3.023248 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_R^2} \right)$

Таблица 3. Численные параметры в уравнениях Питцера и константа равновесия для ионов Na, Cl в температурном диапазоне +25 до +250°C [8], использованные в расчётах.

Параметры	
A_Φ	$3.366901532 \cdot 10^{-1} - 6.32100430 \cdot 10^{-4} \cdot T + \frac{9.14252359}{T} - 1.35143986 \cdot 10^{-2} \cdot \ln(T) +$ $+ \frac{2.26089488 \cdot 10^{-3}}{T - 263} + 1.92118597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + \frac{4.52586464 \cdot 10}{680 - T}$
$C_{\text{Na},\text{Cl}}^\phi$	$-1.00588714 \cdot 10^{-1} - 1.80529413 \cdot 10^{-5} \cdot T + \frac{8.61185543}{T} + 1.24880954 \cdot 10^{-2} \cdot \ln(T) +$ $+ 3.41172108 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + \frac{6.83040995 \cdot 10^{-2}}{680 - T} + \frac{2.9392261 \cdot 10^{-1}}{T - 227}$
$\beta_{\text{Na},\text{Cl}}^{(0)}$	$1.43783204 \cdot 10 + 5.60767406 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{4.22185236 \cdot 10^2}{T} - 2.51226677 \cdot \ln(T) -$ $- 2.61718135 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + \frac{4.43854508}{680 - T} - \frac{1.70502337}{T - 227}$
$\beta_{\text{Na},\text{Cl}}^{(2)}$	$-4.83060685 \cdot 10^{-1} + 1.40677479 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{1.19311989 \cdot 10^2}{T} - \frac{4.23433299}{T - 227}$
Константа равновесия $\ln K$	
NaCl	$5.47825646 \cdot 10^3 + 2.60407906 \cdot T - \frac{1.31078912 \cdot 10^5}{T} - 1.00232512 \cdot 10^3 \cdot \ln(T) +$ $+ \frac{3.55452179 \cdot 10^1}{T - 263} - 1.16346518 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{7.21198559 \cdot 10^2}{680 - T}$

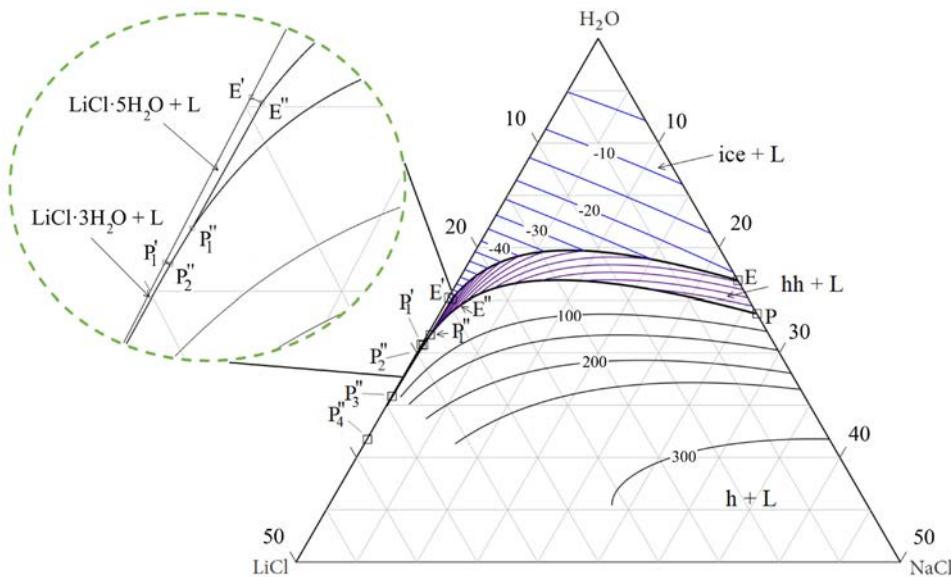


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{NaCl}$ (мас. %). $E'(-75.9^\circ\text{C})$ и $P_1'(-65.4^\circ\text{C})$ – рассчитанные точки бинарной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}$, $E(-21.2^\circ\text{C})$ и $P(+0.2^\circ\text{C})$ – точки системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$; E'' , P_1 и P_2 – точки тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{LiCl}$ (табл. 1), здесь и дальше: ice – лёд, hh – гидрогалит, h или H – галит, L – жидкая фаза, в поле hh изотермы через 5°C .

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ И РАСЧЁТАМИ ПО РАНЕЕ ОПУБЛИКОВАННОЙ МОДЕЛИ

В табл. 4 показано сравнение параметров (T , мас.% NaCl и LiCl) экспериментально полученных тройных точек эвтектики и перитектик системы [9] с рассчитанными по нашей модели. Точки находятся в хорошем согласии с экспериментом, но не в идеальном, например, температура точки P_1'' . Такое не идеальное согласие связано с тем, что пока нет параметров взаимодействия Питцера для ионов Li и Cl при температурах ниже -22°C , а также свою негативную роль играет постоянное значение параметра парного взаимодействия Na, Li и тройного взаимодействия Na, Li, Cl. А расчёты точек P_3'' и P_4'' выходят за предел ограничений в уравнениях Питцера.

Таблица 4. Сравнение параметров экспериментально полученных тройных точек с твёрдыми фазами эвтектики и перитектик системы $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{NaCl}$ [9] с расчётом на основе нашей модели

Экспериментальные параметры [9]			Расчёт на основе нашей модели			Твёрдые фазы в тройных точках + L
T , $^\circ\text{C}$	NaCl, мас. %	LiCl, мас. %	T , $^\circ\text{C}$	NaCl, мас. %	LiCl, мас. %	
-77	1.2	23.0	-77.00	0.36	24.52	ice + hh + Li5 + L
-73.2	1.4	24.6	-67.91	0.24	28.04	Li5 + hh + h + L
-65.5	0.3	30.7	-66.08	0.16	29.10	Li5 + Li3 + h + L
			За пределами ограничений в уравнениях Питцера			
-18.5	0.25	38.5	-28.82	0.04	34.13	Li3 + Li2 + h + L
+17.5	0.2	44.8	+29.69	0.03	38.26	Li2 + Li1 + h + L

Примечание. Е и Р – тройные точки, Li5 – $\text{LiCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Li3 – $\text{LiCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Li2 – $\text{LiCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Li1 – $\text{LiCl}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 5. Сравнение рассчитанных на основе нашей модели температур плавления льда и гидрогалита с экспериментальными измерениями синтетических включений [2]

Экспериментальные данные [2]				Наша модель	
m_{NaCl} , моль/кг	m_{LiCl} , моль/кг	$T_{\text{m,ice}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{m,hh}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{m,ice}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{m,hh}}$, $^\circ\text{C}$
2.8038	2.8710		-16.9		-15.9
0.9105	6.0993		-23.7		-22.3
0.1060	0.6997	-3.2		-3.0	
0.3796	2.5051	-13.5		-13.5	
0.0466	0.9358	-4.9		-3.7	
0.1033	2.0759	-9.6		-9.5	

Примечание. Здесь и дальше: $T_{\text{m,ice}}$ – температура плавления льда, $T_{\text{m,hh}}$ – температура плавления гидрогалита.

Расчёты по нашей модели также согласуются с данными, полученными из экспериментов с синтетическими включениями (табл. 5).

В табл. 6 представлено ещё одно сравнение, на этот раз, содержания солей, рассчитанных на основе разных моделей по данным микротермометрии флюидных включений из работы [10], в которой использована модель [2].

ВЫВОДЫ И ПРИМЕНЕНИЕ К ПРИРОДНОМУ ОБЪЕКТУ

Предложенная модель позволяет на основании данных микротермометрии флюидных включений (T фазовых переходов при нагревании после замораживания) определять концентрации солей. Характеристики (T , мас.% LiCl и NaCl) тройных точек с твёрдыми фазами эвтектики Е" (лед + $\text{LiCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),

Таблица 6. Сравнение содержания солей, рассчитанных на основе данных микротермометрии по нашей модели и модели [2], использованной в работе [10]

Данные микротермометрии [10]		Модель из [2]		Наша модель	
$T_{m,ice}$, °C	$T_{m,h}$, °C	NaCl, мас. %	LiCl, мас. %	NaCl, мас. %	LiCl, мас. %
-37.1	275	26.5	12.5	23.95	10.42
-37.8	280	26.1	12.9	24.43	10.46
-34.8	280	27.1	11.4	25.34	9.45
-35.8	280	26.6	11.4	25.02	9.80
-34	282	28.5	10.5	25.62	9.15
-39.9	280	24.9	13.3	23.88	11.08
-36.1	280	26.9	12.1	24.92	9.91
-29.9	280	30.8	8.2	27.33	7.33
-30	280	31.6	8.4	27.28	7.38
-41.8	280	25.6	14.4	23.43	11.58

Примечание. Здесь и дальше: $T_{m,h}$ – температура плавления галита.

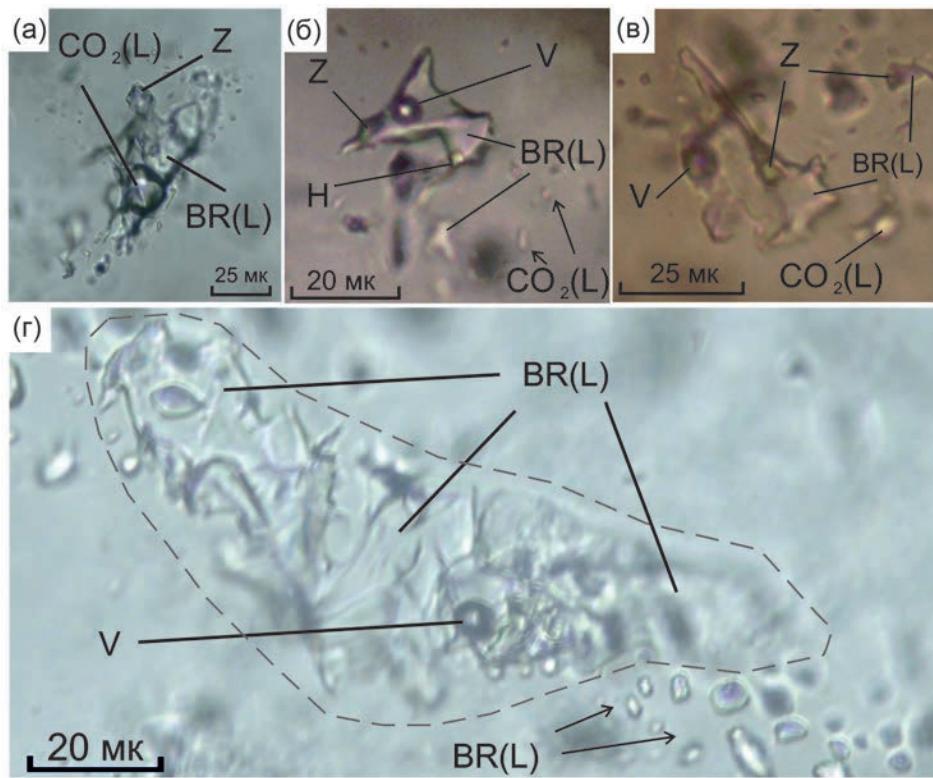


Рис. 2. Фотографии LiCl-содержащих включений рассола в кварце. (а) – первичное включение рассола с CO_2 и забойелитом, образец Е3–1в; (б) – первично-вторичное включение с галитом и забойелитом, рядом мелкие первично-вторичные включения рассола без твёрдых фаз и включения CO_2 , образец Е3–1в; (в) – первично-вторичные включения с забойелитом, рядом мелкие включения CO_2 , образец Б880–6. (г) – гигантское первично-вторичное включение и рядом в этой же линейной зоне мелкие включения рассола, образец Б884–1б. BR – рассол, V – газовая фаза, Z – забойелит.

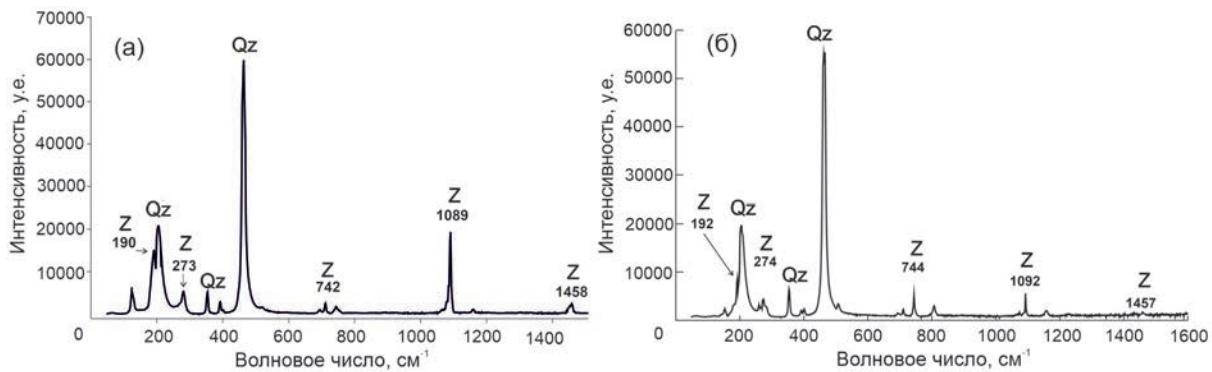


Рис. 3. Рамановские спектры забюделита, полученные во включениях рассола в кварце в образцах Е3–1в (а) и Б880–6 (б). Qz – кварц.

перитектик P_1'' ($\text{LiCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$) и P_2'' ($\text{LiCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$) и котектические, перитектические кривые, разделяющие фазовые поля (лед + L, $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{L}$, $\text{NaCl} + \text{L}$), а также, изотермы растворимости льда, гидрогалита и галита, рассчитанные на основе модели, показали хорошую сходимость с экспериментальными данными.

В качестве примера применения предложенной модели к исследованию флюидных включений на природном объекте (кварцевые жилы района Большие Кейвы Фенноскандинавского щита) на рис. 2 приведены фотографии включений рассолов в кварце, которые при исследовании методом микротермометрии фазовых

переходов при нагревании после замораживания показывали очень низкие температуры плавления льда (от -65 до -58°C) или гидрогалита (от -70 до -56°C), что позволило ранее [1] предполагать во включениях рассолов систему $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{NaCl}$. На рис. 3 приведены рамановские спектры забюделита, присутствие которого во включениях рассола с низкими температурами фазовых переходов подтверждает предположение о присутствии лития во флюидной системе включений рассолов. В итоге результаты применения нашей модели к интерпретации данных микротермометрии с определением содержания солей во включениях рассолов, отражены в табл. 7.

Таблица 7. Содержания солей во включениях рассолов с LiCl в кварцевых жилах Больших Кейв

Образец	Данные микротермометрии			Расчет на основе нашей модели		
	$T_{\text{m,ice}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{m,hh}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{m,h}}$, $^\circ\text{C}$	NaCl , мас. %	LiCl , мас. %	$\text{NaCl} + \text{LiCl}$, мас. %
Е3-1в		-20	180	12.86	17.15	30.01
	-60		180	11.94	18.2	30.14
Б880-7а		-32.5	152	8.06	21.35	29.41
	-58		152	10.31	18.53	28.84
	$T_{\text{m,hh}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{m,ice}}$, $^\circ\text{C}$		NaCl , мас. %	LiCl , мас. %	$\text{NaCl} + \text{LiCl}$, мас. %
Е3-1	-65	-25	-	0.47	15.07	15.54
	-70	-25.5	-	0.35	15.31	15.66
Б880-6	-56	-19	-	0.47	12.69	13.43
	-45	-17.5	-	1.63	11.5	13.13
Б884-16	-64	-23	-	0.48	14.38	14.85
	-62	-30	-	0.63	16.5	17.13

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М. В. Иванова и Е. А. Вапника за полезное обсуждение результатов работы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены по теме FMUW-2021-0002
Госзадания ИГГД РАН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bushmin S.A., Vapnik Y.A., Ivanov M.V., et al.* Properties of fluids during metasomatic alteration of metamorphic rocks under P-T conditions of the middle crust: An example from the Bolshie Keivy region, Belomorian-Lapland orogen, Fennoscandian Shield // *Petrology*. 2024. V. 32. № 4. P. 478–501.
2. *Dubois M., Monnin C., Castelain T., et al.* Investigation of the LiCl–NaCl–H₂O system: A synthetic fluid inclusion study and thermodynamic modeling from –50° to +100°C and up to 12 mol/kg // *Economic Geology*. 2010. V. 105. № 2. P. 329–338.
3. *Steele-MacInnis M., Ridley J., Lecumberri-Sánchez P., et al.* Application of low-temperature microthermometric data for interpreting multicomponent fluid inclusion compositions // *Earth-Science Reviews*. 2016. V. 159. P. 14–35.
4. *Pitzer K.S.* Ion interaction approach: Theory and data correlation // *Activity coefficients in electrolyte solutions*. Ed. K.S. Pitzer. CRC Press. 1991. P. 75–153.
5. *Monnin C., Dubois M., Papaiconomou N., et al.* Thermodynamics of the H₂O+LiCl system // *Journal of Chemical Engineering Data*. 2002. V. 47. P. 1331–1336.
6. *Toner J.D., Catling D.C.* A low-temperature thermodynamic model for the Na-K-Ca-Mg-Cl system incorporating new experimental heat capacities in KCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions // *J. Chem. Eng. Data*. 2017. V. 62. № 3. P. 995–1010.
7. *Møller N.* The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system, to high temperature and concentration // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. V. 52. P. 821–837.
8. *Holmes H.F., Mesmer R.E.* Thermodynamic properties of aqueous solutions of the alkali metal chlorides to 250°C // *Journal of Physical Chemistry*. 1983. V. 87. P. 1242–1255.
9. *Акопов Е.К.* Политерма растворимости тройной системы LiCl–NaCl–H₂O // *Журнал прикладной химии*. 1963. Т. 36. С. 1916–1919.
10. *Harlaux M., Mercadier J., Bonzi W.M.-E., et al.* Geochemical signature of magmatic-hydrothermal fluids exsolved from the Beauvoir rare-metal granite (Massif Central, France): Insights from LA-ICPMS analysis of primary fluid Inclusions // *Geofluids*. 2017. V. 2017. Article ID 1925817. 25 pages.

THERMODYNAMIC MODEL OF THE H₂O-LiCl-NaCl SYSTEM FOR FLUID INCLUSIONS STUDY: CALCULATION USING THE PITZER EQUATIONS

М. А. Мисюра^{a, #}, С. А. Бушмин^{a, ##}, О. В. Александрович^a, М. Е. Мамыкина^a, Е. В. Савва^a

^a*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russian Federation*

[#]*E-mail: max.misyura94@gmail.com*

^{##}*E-mail: s.a.bushmin@ipgg.ru*

A thermodynamic model of the ternary fluid system H₂O-LiCl-NaCl is proposed for the temperature range from –77 to +300°C. This model incorporates low-temperature phase transitions of freezing products of water-salt inclusions. The model is based on the Pitzer equations using new interaction parameters of Na, Cl and the corresponding equilibrium constants of reactions involving the solid and liquid phases. Based on microthermometry data of fluid inclusions (T of phase transitions during heating after freezing), the model allows determine the salt concentrations. Characteristics (T, wt% LiCl and NaCl), of triple points with solid phases including the eutectic E"(ice + LiCl·5H₂O + NaCl·2H₂O), peritectic P₁ (LiCl·5H₂O + NaCl·2H₂O + NaCl) and P₂ (LiCl·5H₂O + LiCl·3H₂O + NaCl) and cotectic, peritectic curves separating the phase fields (ice + L, NaCl·2H₂O + L, NaCl + L), as well as solubility isotherms of ice, hydrohalite and halite calculated by the model showed good agreement with experimental data. As an example of the application of the model to the natural object, we determined the salt contents in lithium-bearing brine inclusions in late quartz veins of the Bolshie Keivy area (Fennoscandian Shield).

Keywords: H₂O-LiCl-NaCl fluid system, Pitzer equations, microthermometry of fluid inclusions