

在固定P和T时，沿石墨边界降低 f_{O_2} 对于流体组成的影响与固定P和 f_{O_2} 时降低T所产生的影响很相似（图2—4b）。

因此，在某种矿物组合中有石墨的存在时，对流体组成具有很大的约束作用，特别是如果 f_{O_2} （和 f_{S_2} ）能够加以估计的话。如果石墨缺失，体系就赢得一个自由度，而估算流体组成就需要有含磷酸盐的和（或）含氢氧根的矿物相存在。然而，当氧逸度大于QFM

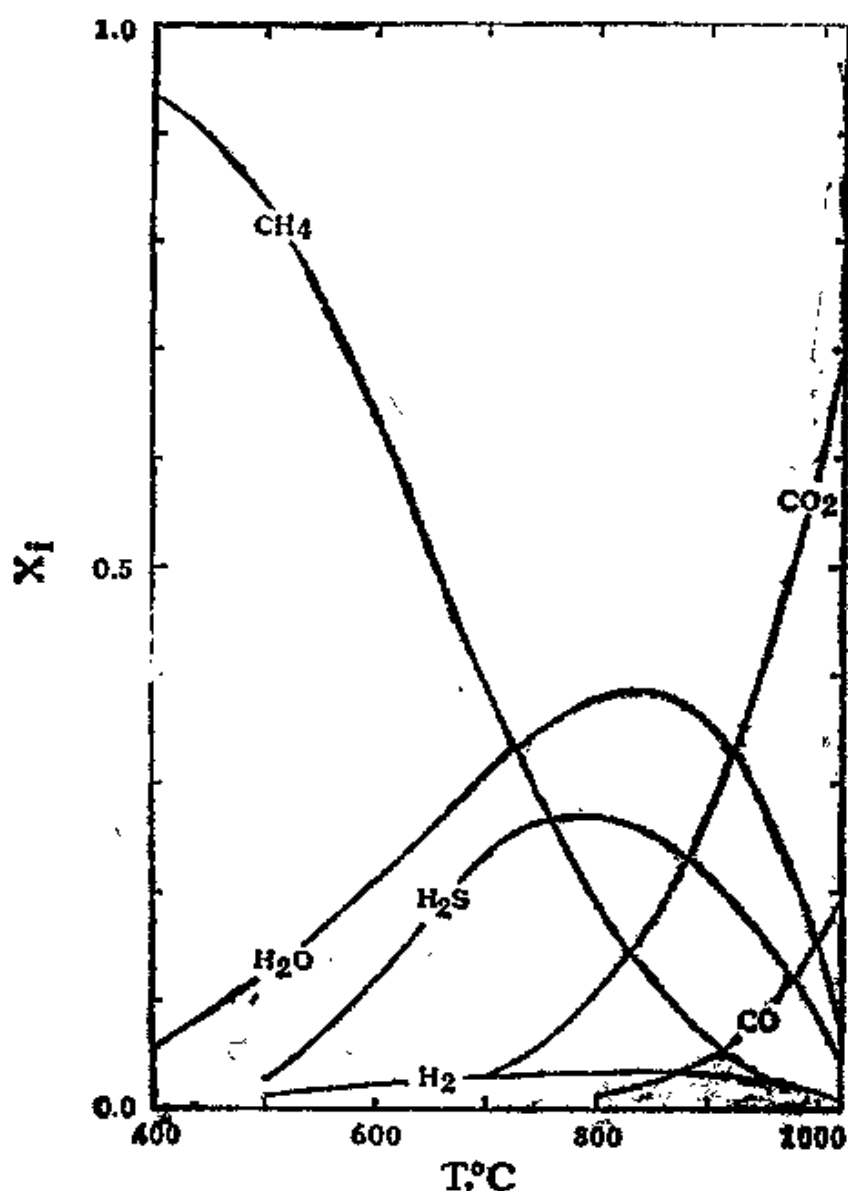


图2—4a 在 $f_{O_2} = \text{QFM}-2$ 时石墨边界上流体的组成变化图解。所图定的 f_{S_2} 如文中所说，总压力 $P = 2000\text{bar}$

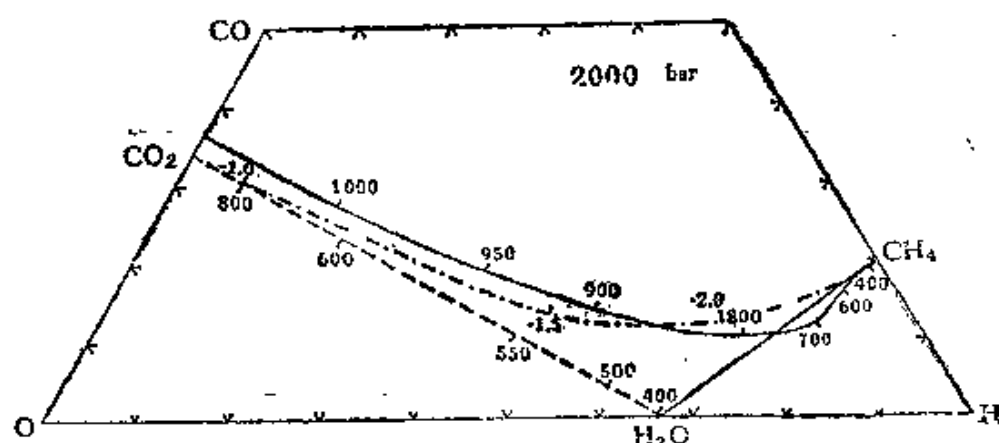


图2—4b 在石墨边界上流体组成的位置图解

该图由S顶点投影到C—O—H平面上， f_{S_2} 固定在如文中所说的条件。实线相应于2000bar和QFM—2的条件（示于图2—4a），而虚线是对于2000bar和QFM条件。数字为摄氏度。QFM线基本上与CO₂—H₂O连接线重合。点断线表示在1000°C、200bar和各种不同 f_{O_2} 值时流体的边界〔表示为相对于QFM的值（-2、-1.5和-1.0）〕

—1时，在图2—2中C—H₂O连结线左边的流体基本上是CO₂和H₂O的二元混合物。

所以，除了在比较低的 f_{O_2} 值或高的 f_{S_2} 值时以外，C—O—H—S体系中的流体以H₂O和CO₂占主导地位。而在低 f_{O_2} 区域，主要流体是H₂O + CH₄、H₂O + CO₂ + CH₄或H₂O + CH₄ + H₂S。

（二）C—O—H—S—N体系

前面我们已说明在 f_{O_2} 值大约高于QFM—3时，氮几乎完全以N₂的形式出现，而只是在较低的 f_{O_2} 值时NH₃才变得重要（Holloway和Reese, 1974）。因此氮通常以N₂的形式存在，它是一种惰性组分而不与C、O、H或S反应。因此，将N₂加入流体只是以大体上相同的比例降低所有其它物种的摩尔分数。

（三）C—O—H—S—Na—Cl体系

电离作用和水解作用：NaCl加入C—O—H—S体系会引起很多复杂情况，这是由于NaCl的电离作用，随后可能与C—O—H—S体系的各种分子发生离子反应。然而在恒压下在超临界区，NaCl和

其它强盐、强酸和强碱随温度增高而越来越缔合在一起(分子性质)(Barnes等人, 1966)。这种效应是由于 H_2O 的介电常数降低的缘故, 水的介电常数是它本身密度(并在较小程度上是温度)的函数。根据现有资料(Barnes等人, 1966; Franck, 1977)提出, 在溶液密度低于 $0.7g/cm^3$ 时, 80%以上的NaCl呈分子形式存在。至少在该区域内NaCl加入C—O—H—S超临界流体中对于分子平衡不会有很大影响, 并且各物种的浓度只是通过NaCl的稀释而降低, 就象加入 N_2 的情况一样。由于在一定温度和密度时NaOH和HCl的离子化常数似乎小于NaCl的离子化常数, 因而将会出现少量水解反应, 诸如 $NaCl + H_2O = NaOH + HCl$, 但其影响小得足以忽略。

因此对于超临界区含NaCl的各种流体来说, 主要物种的各种可能结合形式将会是如图2—2中的结合形式加上NaCl。这些结合形式是: $H_2O + CO_2 + NaCl$, $H_2O + CO_2 + CH_4 + NaCl$, $H_2O + CH_4 + NaCl$ 和 $H_2O + CH_4 + H_2S + NaCl$, 并且可能还有这些结合形式+ N_2 的情况。现在我们准备叙述计算某些结合方式的体积性质的方法, 以及目前这种方法的局限性。

(四) 体积计算

计算方法是采用de Santis等人(1974)作了修正的Redlich和Kwong(1949)提出的状态方程(MRK)。该方程在地质上的应用已由Holloway(1977, 1981)进行了讨论, 并由Flowers(1979)加注作了校正。Prausnitz(1969, 1977)对该方程更基本的方面进行了深入讨论。方程式很简单:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{\sqrt{T}(V^2 - bV)} \quad (1)$$

除了简明性以外, 方程中修正参数a和b的物理意义与van der Waals方程中的参数相似。参数a是分子间吸引力的度量, 而参数b则是排开体积(分子本身所占的体积)的度量。至少当P大到足以使分子的电子

云歪扭之前(可能大于50kb),参数 \underline{b} 与 p 、 T 与 V 无关。参数 \underline{a} 对于非极性分子来说与 T 无关,而对于极性分子来说随 T 增高而减小。在分子混合物中 \underline{a} 和 \underline{b} 由de Santis等人(1974)给出的混合规则确定。

在文献中已提出了多达100个其它“经修正的”Redlich—Kwong方程。某些修正方程增加了修正参数的数目而未经理论上严格证明这是正确的。当这样做能大大提高一个方程符合实验数据能力的同时,它却削弱了人们使用方程进行外推的信心。即使能够准确地进行外推的较复杂的方程也不能用于涉及到混合物的各种计算,因为对于过多的修正参数来说混合规则并不具备。例如Touret和Bottinga(1979)用于 CO_2 计算的方程、Kerrick和Jacobs(1980)用于 H_2O — CO_2 计算的方程以及Jacobs和Kerrick(1981)用于 CH_4 计算的方程就是这种情况。对于这些MRK的修正方程作深入评论超出了本文的范围,然而对于处理各种复杂流体来说,我相信de Santis等人对于RK方程的修正形式十分简洁,因而最有用,即使它不象某些较复杂的方程那样十分准确。

对于复杂混合物来说,尚无实验数据可用来检验MRK方程,但是一元和二元流体的数据表明,计算的体积相对精度不超过 $\pm 5\%$ (de Santis等人,1974;Holloway,1977)。就混合物来说,MRK方程对于相似的分子的混合物最准确,而对于极不相同的分子的混合物如 CH_4 — H_2O 则很成问题。从这点来说分子最重要的性质是大小和极性(取决于构成原子的形状和负电性)。有关分子的Redlich—Kwong方程中 \underline{b} 值以及偶极矩和四极矩列于表2.2。遗憾的是由于 NaCl 的离子性质而不易包括到MRK计算中。这是使用MRK作各种地球化学计算的最大局限性。另一个局限性不那么严重,即在液+气区域计算不够精确。例如,根据现有 H_2O 的参数 \underline{a} 和 \underline{b} ,预计 H_2O 的临界温度是 395°C ,相比之下实际观测值是 374°C 。由此,在 400°C 以下对于水的混合物不作体积计算似乎较为慎重。然而,对于含 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2 、 N_2 和 H_2S 的一些混合物进行各种计算在温度低到 100°C 时仍相当精确。Swanenberg(1980)已提出一些MRK

表2—2

某些分子的特性

分 子	MRKb①	偶 极 矩	四 极 矩
H ₂	15.2cm ³ /mol	0	+0.66②
N ₂	26.8	0	-1.62
O ₂	22.1	0	-1.39
CH ₄	29.7	0	0
CO ₂	29.7	0	-4.3
CO	27.3	0.11	-2.5
SO ₂	34.7	1.59	4.4
H ₂ O	14.6	1.85	-1, +1.0③

①根据Holloway (1981)。

②根据Stogryn和Stogryn (1966)。偶极矩采用静电单位制 (e.s.u.)， $\text{cm} \times 10^{18}$ 。四极矩采用静电单位制， $\text{cm} \times 10^{26}$ 。

③H₂O的四极矩要求三级换算量

参数符合CO₂、N₂和CH₄的低温时 (<100℃) PVT数据。这些参数在计算适用于不含水的包裹体的等容线时将会有用。

附录中列出一个用来进行压力计算的简短FORTRAN程序及其使用说明，计算是根据沿等容线压力是温度的函数。下一节所讨论的各个例子便是用这个程序加以计算的，但不包括含NaCl的那些体系。

三、流体的体积性质

因为可能的流体组成范围很广，要在这里举出足够的可供使用的表或图行不大通。代替这种作法是选择几个例子加以说明。利用列在附录中的FORTRAN程序能够容易地产生其它等容线。

在这些解说例子中，我喜欢用摩尔体积表示，而不是更常使用密度来表示等容线。这主要是因为摩尔体积随流体组成变化而变化

远比密度随流体组成变化而变化要少（各种状态方程都是根据分子数目，而不是根据它们的质量）。具有不同分子量的分子组成的混合物中，混合物密度甚至在恒定平均摩尔体积时也是混合物组成的函数。这种影响示于图2—5中。这在讨论流体包裹体时情况稍微复杂一些，流体包裹体具有固定的体积，而其组成可以随P和T而变化，这是由于子晶（包括石墨）沉淀的缘故。

在以下各解说图中只表示了两种平均摩尔体积的等容线，但是它们跨越了范围很广的P—T条件。对于任何含 H_2O 的流体组成来说，是在 $400^\circ C$ 开始进行计算。这个温度既是对 H_2O 流体进行准确计算的截止点，而且也恰好在 H_2O-CO_2 、 H_2O-CH_4 和 H_2O-Ar 溶相线最高温度（Franck, 1977）之上。因此将等容线外推到较低温

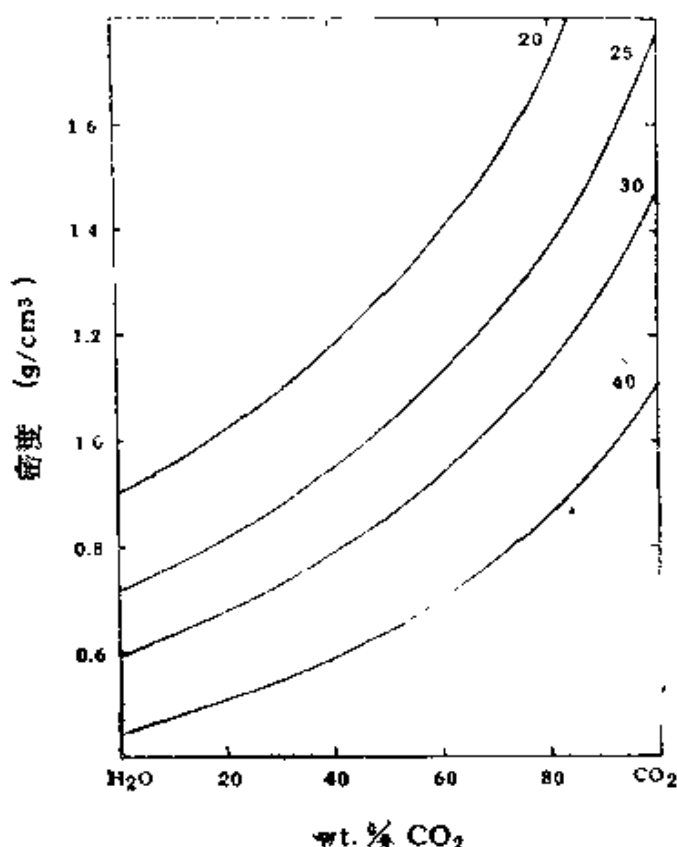


图2—5 沿 H_2O-CO_2 连接线，对于各种不同的平均摩尔体积来说，作为流体组成函数的流体密度变化图解。数字表示平均摩尔体积（ cm^3/mol ）

度可能产生严重误差。对于不含 H_2O 的混合物来说，计算可向下进行到 100°C 。

(一) CO_2-N_2

CO_2 和 N_2 的化学性质很相似，这两种分子具有大约同样的大小，并且都是四极矩（表2.2）。图2—6中表示了它们的等容线。可以看到，跨越组成连结线（等容线）只有很小差别。事实上，因为

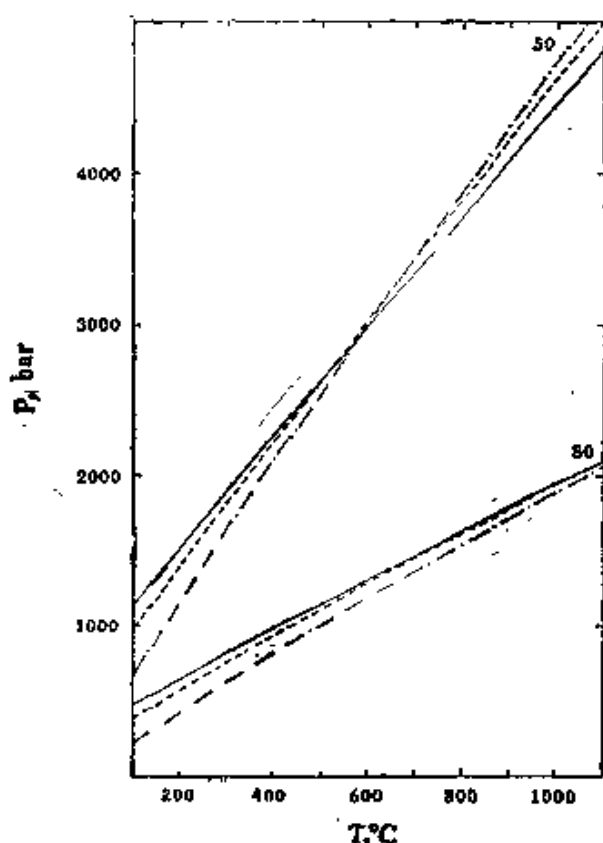


图2—6 N_2 流体（实线）、 N_2-CO_2 流体（虚线）和 CO_2 流体（点断线）等容线图

N_2-CO_2 的等容线是以1:1摩尔混合物的等容线。数字表示平均摩尔体积（ cm^3/mol ）。 N_2 和 CO_2 有相似的排斥体积，而且 CO_2 的四极矩较小（例如与 H_2O 有较大的偶极矩相比）。因此如图2—7所示， CO_2 和 CH_4 的体积性质相似。

(三) $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

对于 N_2 来说所用的MRK参数是以对应的状态值为基础，在计算的误差（不确定性）范围内两种等容线可能相同。但是注意，由于两种分子量相差36%，它们的密度等容线可能表现出相当大的变化。

(二) CO_2-CH_4

在自然界不应出现沿这条连结线的流体，因为它们将部分地反应，从而产生 H_2O 和石墨。也象先前章节表明的那样，首先就不会产生 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ 。但是 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 的混合物确实存在（图2—2）。甲烷分子与 CO_2 分子的差别略大于 N_2 分子与 CO_2 的差别，因为 CH_4 缺少四极矩。但是 CO_2 和 CH_4

这大概是岩石学中唯一最重最的简单流体连结线。它在化学上很复杂，因为 H_2O 和 CO_2 之间有重大差别： CO_2 分子大， H_2O 分子小； CO_2 是四极矩分子， H_2O 是强偶极矩分子； CO_2 显酸性， H_2O 显两性。如所预料，图2—8中计算得到的两种等容线十分不同。利用附录中所给的参数，MRK方程对于纯 H_2O 和纯 CO_2 直到8kb都能很好符合（de Santis等人，1974；Holloway，1977）。

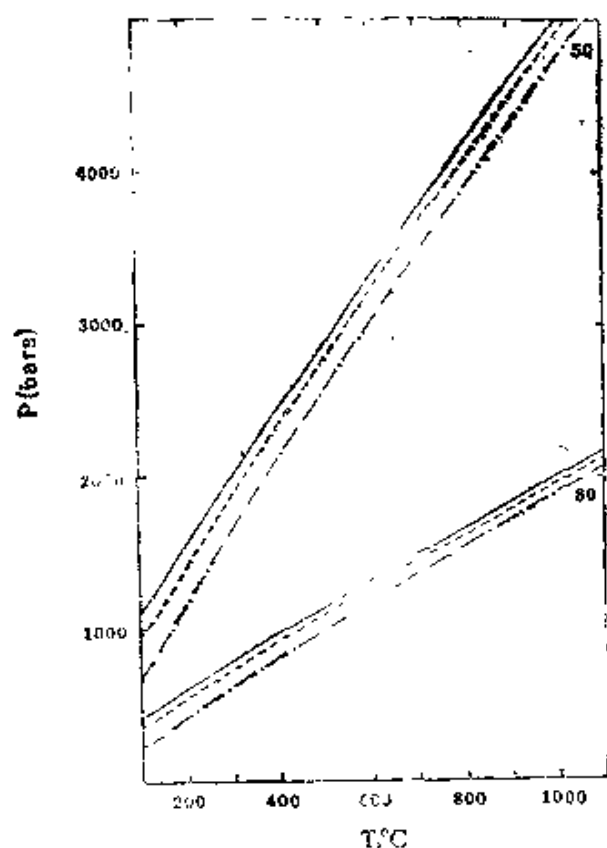


图2—7 CH_4 、 $\text{CH}_4\text{—CO}_2$ 和 CO_2 流体的等容线图，分别以实线、虚线和点断线表示

$\text{CH}_4\text{—CO}_2$ 等容线是以1:1摩尔混合物的等容线。数字表示平均摩尔体积 (cm^3/mol)

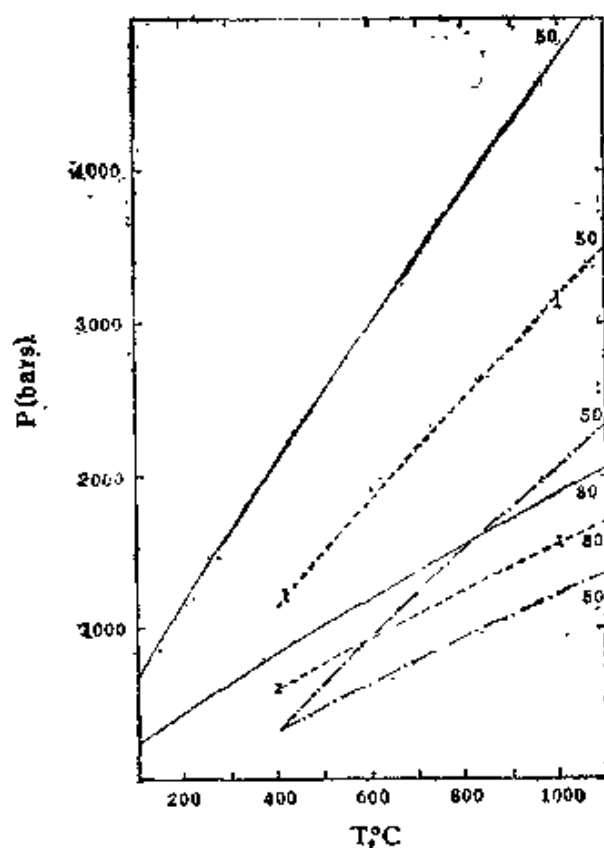


图2—8 CO_2 （实线）、 $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ （虚线）和 H_2O （点断线）三种流体的等容线图。数字表示平均摩尔体积 (cm^3/mol)

遗憾的是对于 H_2O 和 CO_2 混合物来说现有实验资料很少，而对于所有这些零星资料进行讨论超出了本文的范围。在温度高于 400°C 时，现有的 P - V - T 实际资料并未表现出明显偏离理想情况。相平衡资料显示在 250°C — 350°C 范围内富 CO_2 相和富 H_2O 相不混溶（Todheide和Franck1963），从而确证在此温度范围内实际资料大大偏离理想情况。

de Santis等人（1974）提议将MRK方程应用于 CO_2 — H_2O 混合物。除了对于 a 和 b 两个参数通常要使用混合规则外，de Santis等人还提出一项用以描述 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 缔合成的 H_2CO_3 型络合物。认为这些络合物的稳定性随温度增高而迅速降低。在本计算中采用了 de Santis等人的复合项。对 H_2O — CO_2 混合物来说MRK值与Greenwood（1973）的 P — V — T 实验数据密切相符，预计对于理想情况的正、负偏差很小。我觉得似乎很可能在温度高于 400°C 和压力达到2—3 kb（而且可能高得多的压力）时，该MRK公式的相对准确度在百分之几范围内。如果出现严重差错，那么很可能是在接近连结线两端发生，也就是说 CO_2 低于10%或者 H_2O 低于10%时发生。还有，按照活度比按照平均摩尔体积引起的误差远远来得大。

回到图2—8，我们看到两种等容线的位置有很大不同，但是跨越连结线两种等容线的斜率近于恒定。这意味着即使不知道 CO_2 — H_2O 的比例也可能估计正在冷却的岩石中一个包裹体的 P — T 轨迹的斜率（这与 NaCl — H_2O 截然不同，见下面讨论）。

（四） NaCl — H_2O

早先我曾注意到，由于 NaCl 具有离子性质，因此尚未估计它的MRK参数。确实，不能指望以分子相互作用为基础的MRK这样一个方程来完全准确地描述 NaCl — H_2O ，除非在高温下，这时 NaCl 几乎百分之百呈分子状态。

将 NaCl 加入 H_2O 中时临界点（的位置）有很大影响，从而使 $L + V$ 的区域扩大到低的岩浆温度范围，并使临界压力值增加到1 kb以上（图2—9）。

在本书第四章，Crawford展示了 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 的某些等容线。特别要指出的是等容线的斜率随 NaCl 的加入而改变。还有，斜率的改变（相对于纯 H_2O 而言）是温度（或密度）的函数。这种变化可能是由于分子缔合程度随温度而改变。

（五） $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$

虽然长期以来这个体系的资料有限，而且已公开发表的很少（Franck, 1977; Gehrig, 1975），但终于有了这个体系的某些资料（Hendel和Hollister, 1981）。迄今所发表的资料包括 NaCl 对 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 的 $L+V$ 两相边界线的影响，但不包括该体系的各种体积性质。因为 NaCl 是离子化合物，它应该与高度偶极矩的 H_2O 分子

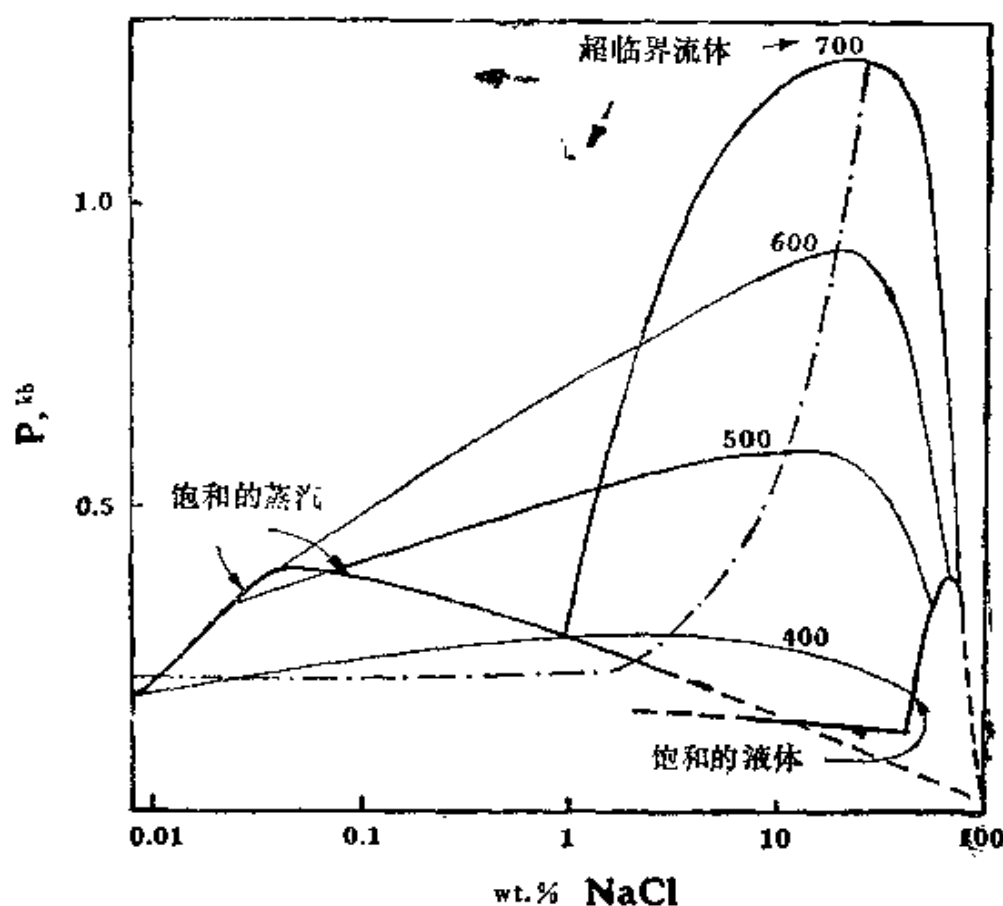


图2—9 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 的 $P-X$ 图解。表示共存的富 H_2O 流体和富 NaCl 流体，以及临界曲线

引自Rcedder (1967, 图12.6, 和本文所引的资料来源)

而不是与弱四极矩的 CO_2 分子更强烈地缔合。这种配分情况增加了 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 体系中两相区域的范围，如图2—10所示（也参看本书第一章，图1—3）。加入少量的 CO_2 也扩大了 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的两相区域，并且显然是以一种复杂方式来进行的（Frank, 1977）。然而，这种效应可能只是对于接近图2—9中两相区域的那些流体才显得重要。

因为 CH_4 和 N_2 与 CO_2 相似，因此可以预料， $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 体系的行为与 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 体系的相似，其中 N_2 和 CH_4 与 CO_2 合在一起（以摩尔为基础）。

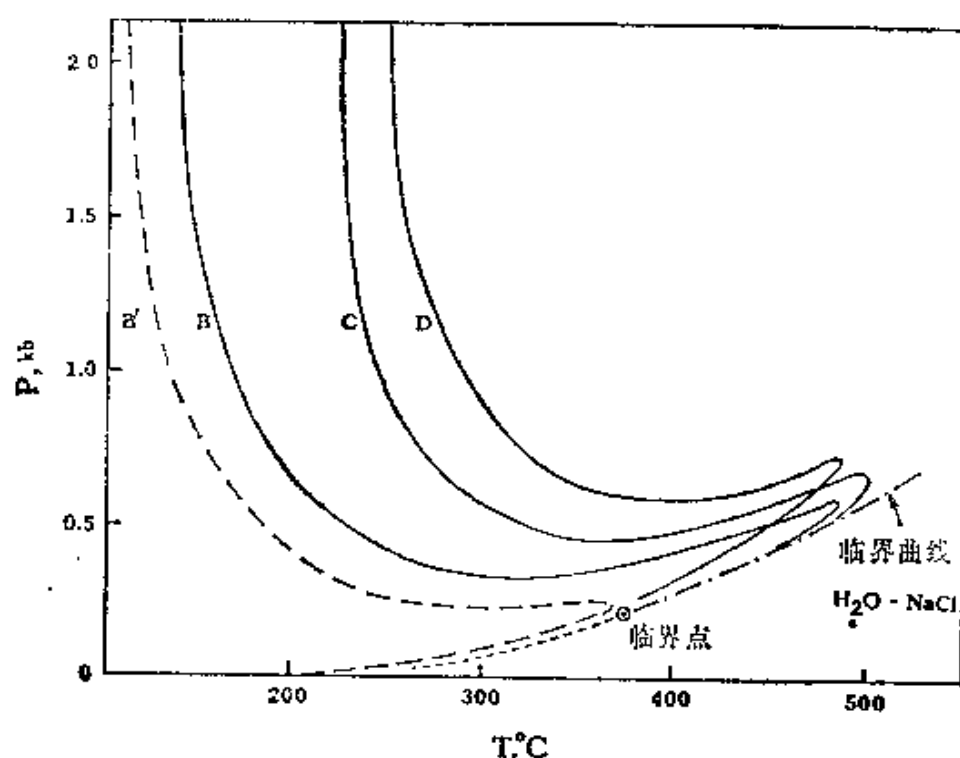


图2—10 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 体系和 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 体系各种不同组成流体的两相区域极大值的轨迹

引自Frank (1977)。两相区在曲线的低温一边。这些曲线是（含量以mol%表示）：D—88.6 H_2O ，9.7 CO_2 ，1.7 NaCl ；C—91.6 H_2O ，8.7 CO_2 ，1.8 NaCl ；B'—88.0 H_2O ，4.0 CO_2 ，0.0 NaCl ；B—84.1 H_2O ，4.0 CO_2 ，1.9 NaCl 。CP是纯 H_2O 的临界点

四、包裹体的P—T轨迹

我们能够将流体组成和体积计算结合起来考察一个包裹体捕获以后其组成和压力如何随温度降低而改变。在这种情况下,石墨可以存在,也可以不存在,而计算是通过迭代法来进行,在计算中使体系自由能趋于最小(Dayhoff等人,1967)。包裹体中的压力是通过假定体积固定来计算的,并在迭代方案中结合寻求固定的体积。

为了说明这种方法,选择一个总组成为30%CO₂、25%CH₄和45%H₂O(mol%)的包裹体,它是由Hollister和Burruss(1976)在含石墨麻粒岩相岩石中发现的,由此可确定其捕获温度在500°—600°C。为了说明起见,我考虑到600°和1000°C两种捕获温度。选择后一种捕获温度是因为它能说明流体组成较大的变化,这会适用于火成岩的情况。初始压力任意选定在1000bar。

在图2-11中表示了P、 f_{O_2} 、 X_{CH_4} 和 X_{H_2} 的变化,在温度低于大约400°C时,该包裹体含CO和H₂的数量微不足道,而几乎完全由CO₂、CH₄和H₂O所组成,前提条件是石墨并不成核(nucleate)。石墨相对于CO₂+CH₄而言应是稳定的。但是似乎在这种情况下石墨并未成核。在高温下CO和H₂是通过CO₂、CH₄和H₂O之间发生反应而形成,同时CH₄的数量近似地与H₂成反比(图2-11)。当T降低到捕获温度以下时,包裹体中 f_{O_2} 相对于QFM而增加,并在大约425°C穿过它。在低温时游离H₂的数量降到很低。这对于H₂从包裹体中散失的问题可能具有重要意义,因为 X_{H_2} 值低看来会排除低温时H₂的丢失。对于较高的捕获压力来说情况相似。沿80cm³/mol轨迹的各种成分变化与沿120cm³/mol轨迹时的基本相同。

高于大约600°C时,物种的组成从CO₂+CH₄+H₂O改变了许多,以致P—T轨迹会稍有不同,但是低于600°C时组成基本上固定,而P—T轨迹也与一条CO₂—CH₄—H₂O等容线相同。在简单的CO₂—H₂O流体中观察到同样的行为,这就表明,对于各种变质条

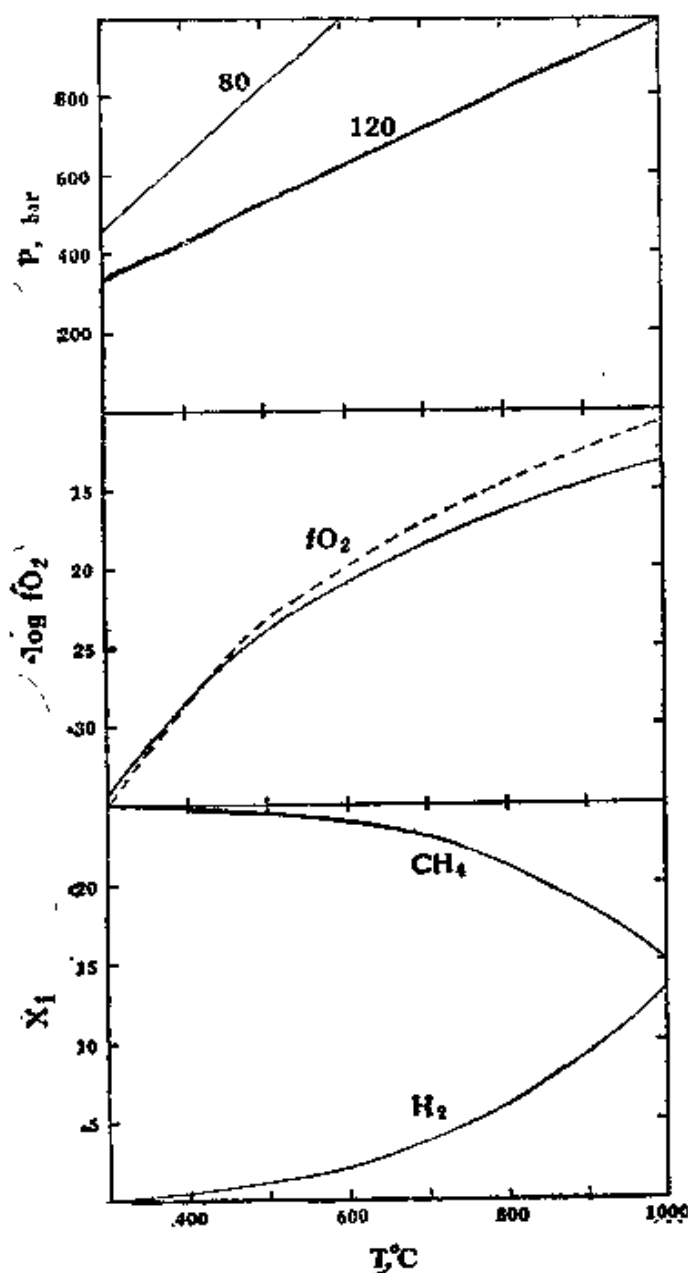


图2—11 对于一种体积固定的流体来说其 P 、 f_{O_2}

X_{CH_4} 和 X_{H_2} 随温度而变化的情况

虚线是相对于QFM的氧逸度(f_{O_2})。图中表示的是捕获温度为1000℃时成分的变化。它的 P — T 轨迹遵循一条与120cm³/mol等容线相当的轨迹。还表示了一条捕获温度为600℃、体积为80cm³/mol的包裹体的 P — T 轨迹。 X_{CH_4} 和 X_{H_2} 的刻度为mol百分数

件来说,可以认为C—O—H各种流体在冷却时有固定的物种组成,只要流体的总组成仍然保持恒定(即没有发生 H_2 的丢失)。

由于水溶液中各种电解质的离子化程度随温度有很大改变,所以对于盐水包裹体来说不能作出同样结论。在这些包裹体中,在600℃到400℃范围内,物种组成可能发生重大改变。

五、总 结

我们关于岩石学上有意义的流体组成和体积性质的认识似乎相当成功的,但是含明显数量NaCl(或其它氯化物)的流体要除外。对于不

含氯化物的流体来说,如果我们知道了 P 、 T 、 f_{S_2} 和 f_{O_2} ,就能预测其组成,并在高于其 $L+V$ 区域的温度时能计算平均摩尔体积。遗憾的

是我们在富含氯化物的溶液的定量知识方面还差得很多，对于这方面仍待进行更多实验和理论研究。

六、附录：ISOCHORE程序的说明和使用

对于输入一定的流体组成值来说，这个程序计算一系列等容线。程序采用标准算法语言FORTRAN IV。主程序读取输入参数、建立输出并在一个温度范围内计算压力(bar)。子程序MRKMIX对于给定的组成和温度计算MRK方程中 \underline{a} 和 \underline{b} 两个参数。 \underline{a} 值和 \underline{b} 值与Holloway (1977)所给的数值相同，例外的是对于 H_2O ，在低于 $600^\circ C$ 时用一个新的最小二乘方来拟合de Santis等人(1974)提出的 \underline{a} 值。仅仅在 $400^\circ C$ — $600^\circ C$ 范围内拟合得较好，而不应该用于低于 $400^\circ C$ 的情况。

主程序是为了用于人机交流系统而编写的。如果采用卡片输入，应该去掉“TYPE49”和“TYPE48”两类语句。

输入由两行(或两张卡片)构成。首先含有起始温度($^\circ C$)和起始平均摩尔体积(cm^3/mol)。对于不含水溶液的各种组成来说温度不应低于 $100^\circ C$ ，而对于各种水溶液来说温度不应低于 $400^\circ C$ 。如果TSTART值为零则程序停止执行。在计算中将采用以 $100^\circ C$ 为间隔的十一个温度值。起始体积可以是大于体系 \underline{b} 值的任何值(对于 H_2O 来说最小值大约是15，对于 CO_2 来说大约是30)。

下面表示一个程序输出的例子，而程序则列在下两页中。

(例子和程序全部按原来书上的排版，即原书第36页倒数第19行“THE MOLE FRACTIONS ARE:”至第38页为止)。

(沈崑译 芮宗瑶校)

参 考 文 献

- Barnes, H.L., Helgeson, H.C. and Ellis, A.J. (1966): Ionization constants in aqueous solutions. pp 402-413, Section 18 In: Handbook of Physical Constants. Geol. Soc. Am. Mem., 97.
- Burnham, C.W., Holloway, J.R. and Davis, N.F. (1969): Thermodynamic properties of water to 1,000°C and 10,000 bars. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 132.
- Dayhoff, M.O., Lippincott, E.R., Eck, R.V. and Nagarajan, G. (1967): Thermodynamic equilibrium in pre-biological atmospheres of C, H, O, N, P, S and Cl. NASA Sp-3040, 259 pp.
- Eugster, H.F. and Skippen, C.B. (1967): Igneous and metamorphic reactions involving gas equilibria. In: Researches in Geochemistry 2, (P.H. Abelson, Ed.) John Wiley and Sons, N.Y.
- Flowers, C.C. (1979): Correction of Holloway's (1977) adaptation of the modified Redlich-Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular species in supercritical fluids of geologic interest. Contrib. Mineral. Petrol. 69, 315-318.
- Franck, E.U. (1977): Equilibria in aqueous electrolyte systems at high temperatures and pressures. pp 99-117 In: Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry. ACS Symposium Series 60. American Chemical Society, Washington, D.C.
- French, B.M. (1966): Some geological implications of equilibrium between graphite and a C-H-O gas phase at high temperatures and pressures. Rev. Geophys. 4, 223-253.
- Fyfe, W.S., Price, N.J. and Thompson, A.B. (1978): Fluids in the Earth's Crust. Elsevier Scientific Co., Amsterdam, 383 pp.
- Gerhig, M. (1980): Phasengleichgewichte und PVT-Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid. Thesis, Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe.
- Gerlach, T.M. and Nordlie, B.E. (1975): The C-O-H-S gaseous system. Part II: Temperature, atomic composition, and molecular equilibria in volcanic gases. Am. Jour. Sci. 275, 377-394.
- Greenwood, H.J. (1973): Thermodynamic properties of gaseous mixtures of H₂O and CO₂ between 450°C and 800°C and 0 to 500 bars. Am. Jour. Sci. 273, 561-571.
- Hendel, E.M. and Hollister, L.S. (1981): An empirical solvus for CO₂-H₂O-2.5 wt% salt. Geochim. Cosmochim. 45, 225-228.
- Hollister, L.S. and Burruss, R.C. (1976): Phase equilibria in fluid inclusions from the Khatada Lake metamorphic complex. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 163-175.