

УДК 550.41

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ФЛЮИДА В ДЕФОРМИРУЕМЫХ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ С УЧЕТОМ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2024 г. Л. А. Хакимова^{a, b, c, *}, Ю. Ю. Подладчиков^{a, c}

^aUniversity of Lausanne, Lausanne, Switzerland

^bСколковский институт науки и технологий, Центр добычи углеводородов, Москва, Россия

^cМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Механико-математический факультет, Москва, Россия

*e-mail: liudmila.khakimova@unil.ch

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 16.09.2023 г.

Мы предлагаем сопряженную гидро-хемо-механическую модель и ее численную 1D-реализацию, позволяющую в рамках унифицированного подхода проводить расчеты, связанные с фильтрацией многокомпонентного флюида в деформируемых химически активных вмещающих породах с учетом изменения плотностей сосуществующих фаз и их химического состава.

Ключевые слова: гидро-хемо-механическая сопряженная модель, реактивный транспорт, численное моделирование, термодинамическая согласованность

DOI: 10.31857/S0869590324010021

ВВЕДЕНИЕ

Моделирование фильтрационных течений многофазных многокомпонентных смесей с учетом химических и фазовых превращений, а также термомеханических эффектов взаимодействия порового флюида с деформируемыми и химически активными вмещающими породами является ключевой и основной задачей при количественном и предсказательном исследовании ряда важнейших техногенных и природных геодинамических процессов, а также при решении прикладных задач, связанных с этими процессами. Успешное решение этих задач требует развития сопряженных математических моделей физических процессов и их эффективной программной реализации, учитывающей особенности современных вычислительных архитектур. Одним из ключевых компонентов такого подхода является самосогласованная термодинамическая модель, позволяющая описывать как фазовые равновесия многокомпонентного флюида и вмещающих пород и плотности сосуществующих фаз, так и теплофизические и реологические свойства фаз.

Общепринято, что изменения температуры, давления и концентрации летучих компонентов в поровых флюидах или расплавах – H_2O , CO_2 ,

CH_4 и др. – вызывают химические и фазовые превращения как в поровых флюидах, так и в породах, через которые фильтруются поровые жидкости и с которыми они химически взаимодействуют.

Более 70-ти лет назад, на основании детального парагенетического анализа высоко метаморфизованных пород и гранитоидов Восточной Сибири, Д.С. Коржинский сформулировал принцип подвижности щелочей при метаморфизме и гранитизации (Коржинский, 1946, 1961). В соответствии с этим принципом химические потенциалы K_2O и Na_2O могут являться такими же интенсивными факторами глубинного минералообразования, как и химические потенциалы летучих компонентов.

Идеальная термодинамическая модель смешения предполагает простейшее и универсальное равенство химической активности любого компонента его мольной доли в растворе. Однако термодинамические свойства смешения компонентов значительно отличаются от идеальных как в смесях H_2O -неполярный газ (CO_2 , N_2 , CH_4 , H_2 и др.), так и в смесях H_2O -сильный электролит, таких как растворы H_2O - $NaCl$, H_2O - KCl и H_2O -(Na , K) Cl . Активность воды в смесях вода-неполярный газ больше, чем ее мольная доля, причем положительное отклонение от идеальности возрастает с ростом давления (например, Jacobs, Kerrick, 1981; Aranovich,

Newton, 1999; Аранович, 2013), вплоть до появления второй критической точки.

В противоположность смесям вода-неполярный газ, в соответствии с экспериментальными данными (Аранович, Newton, 1996, 1997), активность воды $a(\text{H}_2\text{O})$ в рассолах $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ сильно зависит от давления (при постоянной температуре и концентрации солей), резко уменьшаясь от значений, близких к идеальному молекулярному раствору, при сравнительно низком давлении ~ 2 кбар до значений, близких к идеальному ионному раствору, $a_{\text{H}_2\text{O}}(X_{\text{H}_2\text{O}})^2$, при 10 кбар. Тенденция уменьшения активности воды в рассолах с ростом давления сохраняется по крайней мере до 45 кбар (Торпер, Manning, 2004).

Как следствие, в присутствии рассолов кварц-полевошпатовые породы плавятся при гораздо более высокой температуре, чем в присутствии флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ с той же концентрацией H_2O . Реакции дегидратации, напротив, протекают в рассолах при более низкой температуре, чем в смесях H_2O -неполярный газ. В качестве примера на изобарической ($P = 7$ кбар) $T-X_{\text{H}_2\text{O}}$ диаграмме Л.Я. Аранович (Аранович, 2017) сопоставил кривые плавления простого гранита и реакции дегидратации флогопита с кварцем в присутствии рассола $\text{H}_2\text{O}-(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ и смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ по экспериментальным данным (Аранович et al., 2013) и (Аранович, Newton, 1998) соответственно. При одной и той же $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$ плавление в присутствии рассола происходит при температуре ($\sim 800^\circ\text{C}$) примерно на 80°C выше, чем в $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ($\sim 720^\circ\text{C}$), а реакция дегидратации – почти на 100°C ниже. Этот пример показывает, что в присутствии рассолов при фиксированном давлении появляется окно значений температуры, внутри которого дегидратация минералов (и метасоматические преобразования, связанные с привнесом/выносом щелочей и Са) может протекать без плавления пород (Аранович и др., 1987), причем, как показывают экспериментальные данные (Аранович et al., 2013), это окно расширяется с увеличением давления.

Важным фактором взаимодействия флюид–порода являются также значительные вариации растворимости породообразующих минералов в зависимости от химической природы флюида, что в свою очередь может существенно влиять на пористость/проницаемость пород (Аранович, 2017; Аранович et al., 2020).

Таким образом, огромное разнообразие эффектов взаимодействия сложных флюидов с кристаллическими породами необходимо учитывать при моделировании потоков поровых флюидов, поскольку именно ими во многом определяются фазовый состав и, соответственно, плотность пород, и, как следствие, их пористость, а значит, и их

проницаемость (Malvoisin et al., 2015; Plumper et al., 2017; Beinlich et al., 2020).

Данные наблюдений о сосуществующих минералах и исследование их локальных равновесий позволили оценить $P-T$ эволюцию глубинных метаморфических комплексов (Перчук, 2006; Perchuk, 2011, а также ссылки в них). Всеобщее признание надежности этой количественной информации (исторический обзор в Green, 2005), естественно, привело к возможности и необходимости моделирования геодинамических процессов (Brown, 2014, а также ссылки в ней). Первые геодинамические модели были основаны на термо-механических моделях несжимаемой вязкой жидкости, учитывающих фазовые превращения только для оценок плавучести в так называемом приближении Буссинеска. К удивлению и сожалению, моделирование $P-T$ эволюции глубинных метаморфических комплексов столкнулось с серьезными проблемами по всем направлениям. Полученные оценки изменения температуры в природных процессах привели к пониманию слишком быстрого остывания мантийных плюмов (Weinberg, Podladchikov, 1994 и ссылки в ней) и потерянного тепле (missing heat) в орогенезе (Hartz, Podladchikov, 2008 и ссылки в ней) и к необходимости объяснения свыше тысячеградусного роста температуры в коровых псевдотахлитах. С первых установленных оценок давления появились подозрения о динамо-метаморфизме неопределенной природы (Petrini, Podladchikov, 2000; Moulas et al., 2013, а также ссылки в них). Объяснение температур, превышающих консервативные оценки на основе простейшего приближения Буссинеска, потребовало введения механизмов диссипативного разогрева при необратимой деформации метаморфизируемых пород (Hartz, Podladchikov, 2008; Perchuk et al., 1992; Перчук, Подладчиков, 1993; Perchuk, Gerya, 2011). Отклонение давления от простейшего литостатического, равного весу столба вышележащих пород, обычно связывают с тектоническими стрессами (Petrini, Podladchikov, 2000; Moulas et al., 2013; Schmalholz, Podladchikov 2014, а также ссылки в них). Однако следы тектоники часто отсутствуют при записи пиковых значений давления. Это приводит к необходимости рассмотрения “автоклавных” процессов по аналогии с ростом давления пара в плотно закрытой пароварке (Добрецов, 1974).

Учет взаимного влияния химических превращений и термо-механических процессов в открытых системах при возможной фильтрации флюидов или расплавов требует развития термо-гидро-хемо-механических (Thermo-Hydro-Mechanical-Chemical, ТНМС) моделей. Основной причиной необходимости сопряжения термодинамических и механических процессов являются сильные изменения плотности, важные для механики и надежно предсказываемые из термодинамики. В настоящее

время нами ведутся разработки полностью сопряженных геодинамических моделей (Schmalholz et al., 2020; Malvoisin et al., 2021; Bessat et al., 2022).

В рамках настоящей работы мы предлагаем один из промежуточных шагов в создании полностью сопряженных моделей – сопряженную гидро-хемо-механическую модель для расчета процессов, связанных с фильтрацией флюидов в деформируемых химически активных вмещающих породах, учитывающую изменения плотности минеральной матрицы, обусловленные фазовыми превращениями.

Предлагаемый подход включает в себя два принципиальных блока: расчет P - T - X многофазных равновесий в многокомпонентных системах с учетом химических превращений как части композиционного симулятора и его интеграция с гидро-хемо-механическим солвером. Для расчета P - T - X равновесий мы используем метод прямой минимизации энергии Гиббса системы (Gordon, McBride, 1994; Vrijmoed, Podladchikov, 2022; Исаева и др., 2021; Khakimova et al., 2021). В этом случае константы фазового равновесия не используются в рабочих формулах алгоритма, но их значения можно легко вычислить, используя результаты алгоритма минимизации. Результаты работы алгоритма представляют собой табличные значения равновесных концентраций компонентов в равновесных фазах в зависимости от P - T условий и валового состава многофазной смеси, таким образом, они параметризуются в виде кусочно-линейных функций или гладких сплайнов для последующей интеграции с гидро-хемо-механическим солвером путем внутреннего сопряжения. Демонстрацию численной реализации мы провели для задачи фильтрации H_2O - CO_2 в деформируемой и реагирующей вмещающей породе в 1D-постановке на примере реакций дегидратации и карбонатизации. Исследуется формирование магнезита и талька из дегидратирующегося серпентинита при фильтрации водного флюида с низким содержанием CO_2 .

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЧИСЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Законы сохранения и определяющие соотношения

Мы рассматриваем процесс фильтрации однофазного сверхкритического флюида (или расплава) в реагирующей и деформирующей вязкоупругой среде. Рассматриваемая двухфазная система порода–флюид состоит из N компонентов, из которых $N^{im} < N$ компонентов не могут переходить во флюид (или расплав) при интересующих P - T - X условиях, а $N - N^{im} = N^m$ компонентов могут быть как в составе твердой фазы, так и в составе флюида.

Система уравнений, описывающая данный процесс, может быть получена на основе балансовых

соотношений для каждой из рассматриваемых фаз и компонентов, а также на основе принципов классической необратимой термодинамики. Предполагая гипотезу о локальном термодинамическом равновесии в слабой формулировке (Yarushina, Podladchikov, 2015), можно получить выражения для определяющих соотношений, гарантирующих термодинамическую согласованность системы. Данная методология вывода термодинамически согласованных систем уравнений механики сплошной среды представлена в (Landau, Lifshitz, 1987), а также в таких работах, как (Yarushina, Podladchikov, 2015; Rass et al., 2018, 2019; Duretz et al., 2019; Malvoisin et al., 2021), где приводится вывод систем уравнений самосогласованного сопряжения.

Закон сохранения массы всей системы или уравнение неразрывности имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^t = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left((v_i^f - v_i^s) \rho^f \phi + v_i^s \rho^s \right), \quad (1)$$

где ρ^f, ρ^s – массовые плотности флюида (или расплава) и твердой матрицы соответственно; ϕ – пористость; v_i^f, v_i^s – компоненты скоростей флюида и твердой матрицы в приближении сплошной среды соответственно; $\phi \rho^f + (1 - \phi) \rho^s = \rho^t$ – плотность всей системы.

Закон сохранения массы однофазного флюида:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^f \phi) = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left((v_i^f - v_i^s) \rho^f \phi + v_i^s \rho^f \phi \right). \quad (2)$$

Закон сохранения импульса флюида (или расплава) имеет форму закона Дарси:

$$\phi \left(v_i^f - v_i^s \right) = -\frac{k}{\eta_f} \left(\frac{\partial P^f}{\partial x_i} + g_i \rho^f \right), \quad (3)$$

где P^f – давление флюида, η_f – динамическая вязкость флюида, g_i – ускорение свободного падения, $k = k(\phi)$ – проницаемость, которая нелинейно зависит от пористости, согласно соотношению Кармана–Козени:

$$k = k_0 \left(\frac{\phi}{\phi_{bg}} \right)^n, \quad (4)$$

где k_0 – референсная проницаемость, ϕ_{bg} – референсная пористость среды, n – показатель нелинейности. Проницаемость сильно нелинейных или трещиноватых пород можно воспроизвести, используя большой показатель степени и, в этом случае, данное соотношение можно интерпретировать как линейную аппроксимацию экспериментально измеренной зависимости проницаемости от пористости в логарифмических координатах (Yarushina et al., 2021).

Закон сохранения полного импульса обеих фаз, где предполагается, что инерциальные силы пренебрежимо малы, имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (-P^t \delta_{ij} + \tau_{ij}^t) - g_i \rho^t = 0, \quad (5)$$

где полное давление системы, $P^f \phi + P^s (1 - \phi) = P^t$ и компоненты девиатора напряжений, $\tau_{ij}^f \phi + \tau_{ij}^s (1 - \phi) = \tau_{ij}^t$ введены согласно формулировкам, представленным в (Lopatnikov, Cheng, 2002); δ_{ij} – дельта Кронекера.

Определяющее соотношение, связывающее компоненты девиатора напряжений и градиенты компонентов скорости твердого скелета, удовлетворяющее вязкоупругой модели Максвелла, имеет форму (Beuchert, Podladchikov, 2010):

$$\frac{\partial}{\partial x_i} v_j^s + \frac{\partial}{\partial x_j} v_i^s = \frac{1}{G} \frac{D \tau_{ij}^t}{Dt} + \frac{\tau_{ij}^t}{\eta^s}, \quad (6)$$

где G – модуль сдвига; η^s – вязкость твердого скелета; $\frac{D}{Dt}$ – производная Яумана.

Определяющее соотношение для скорости деформации насыщенной поровязкоупругой среды, удовлетворяющее термодинамической согласованности, выведено в (Yarushina, Podladchikov, 2015) и имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} v_k^s = -\frac{1}{K_d} \left(\frac{d^s p^t}{dt} - \alpha \frac{d^f p^f}{dt} \right) + \frac{P^f - P^t}{\eta_\phi}, \quad (7)$$

где $\frac{\partial}{\partial t} + v_i^s \frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{d^s}{dt}$, $\frac{\partial}{\partial t} + v_i^f \frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{d^f}{dt}$ – субстанциональная производная по отношению к системе отсчета, связанной с v^s и v^f соответственно, K_d – объемный модуль упругости насыщенной пористой среды, α – коэффициент Био–Виллиса, η_ϕ – эффективная объемная вязкость. В работе (Yarushina, Podladchikov, 2015) также показано, что для случая вязкой деформации определяющее соотношение (7) сводится к виду

$$\frac{\partial}{\partial x_k} v_k^s = \frac{P^f - P^t}{\eta_\phi}.$$

Именно этот случай и будет рассмотрен в настоящей работе. Стоит отметить, что параметр η_ϕ отражает характер течения флюида в пористой среде и может быть оценен как экспериментально (Zimmerman, 1991; Dong et al., 2010), так и теоретически с использованием методов теории эффективных сред (Yarushina, Podladchikov, 2015).

В то же время дивергенция поля скорости v^s , кинематически связанная со скоростью изменения объемной деформации твердой матрицы, зависит от изменения объема системы V следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} v_i^s = \frac{1}{V} \frac{d^s V}{dt} = \frac{d^s}{dt} (\ln V). \quad (8)$$

Это соотношение можно считать определяющим соотношением для объема системы V , и оно

будет использовано для интегрирования по времени закона сохранения массы.

Закон сохранения массы для $N^m - 1$ мобильных компонентов системы записывается в следующем виде в предположении отсутствия диффузионных потоков:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho C^{t,k} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left((v_i^f - v_i^s) \rho^f \phi C^{f,k} + v_{is} \rho C^{t,k} \right), \quad (9)$$

$$k = 1 \dots N^m - 1,$$

$$\rho^f \phi C^{f,k} + \rho^s (1 - \phi) C^{s,k} = \rho C^{t,k}, \quad (10)$$

где $C^{f,k}$, $C^{s,k}$ – массовая концентрация компонента k во флюидной и твердой фазах соответственно; $C^{t,k}$ – полная массовая концентрация компонента k в системе.

Далее мы рассматриваем уравнение, описывающее закон сохранения массы нереагирующей части твердой матрицы. Мы рассматриваем систему, в которой N^{im} компонентов не могут переходить во флюид при интересующих P - T - X условиях. В таком случае закон сохранения массы всех компонентов ($k = 1 \dots N^{im}$), составляющих нереагирующую часть твердого скелета, записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho^s (1 - \phi) \sum_{k=1}^{N^{im}} C^{s,k} \right) = \\ = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(v_i^s \rho^s (1 - \phi) \sum_{k=1}^{N^{im}} C^{s,k} \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где $C^{s,k}$ – массовая концентрация компонента k ($k = 1 \dots N^{im}$) в твердой матрице.

Термодинамическая модель

Для замыкания вышеописанных уравнений необходимо получить выражение для плотности результирующих фаз, а также для равновесной термодинамической зависимости концентрации компонентов рассматриваемой системы в сосуществующих фазах.

В рамках предлагаемого подхода искомые функции представляют собой табулированные значения равновесных концентраций компонентов в сосуществующих фазах, а также плотностей сосуществующих фаз в зависимости от набора P - T - X условий, в которых система находится в разные моменты времени. Для расчета термодинамических равновесий используется метод прямой минимизации энергии Гиббса системы, реализованный в пакете ThermoLab (Vrijmoed, Podladchikov, 2022). Пакет ThermoLab разработан на языке MATLAB и уже включает в себя большой набор современных термодинамических баз данных для расчета свойств минералов, расплавов и флюидов, а также фазовых равновесий (Holland, Powell, 1998; Aranovich,

Newton, 1999; White et al., 2003; Padrón-Navarta et al., 2013). На практике результаты серии расчетов алгоритма минимизации для разных интересующих диапазонов P - T - X условий сохраняются в виде отдельного многомерного массива данных с целью последующей обработки и формирования табулированных таблиц данных, поступающих в транспортный солвер.

Для сведения изначально нелинейной задачи минимизации энергии Гиббса, нелинейно зависящей от концентраций в растворах с линейными ограничениями по валовому составу системы к задаче линейного программирования, применяется дискретизация непрерывных растворов по композиционному пространству, или, другими словами, все смеси переменного состава (твердые растворы, жидкие растворы, расплавы) приближенно заменяются на большой набор фаз, имеющих фиксированный состав (Connolly, 2005; Коннолли, 2017). Алгоритм минимизации определяет, какие из этих дискретных фаз находятся в равновесии. Технически результатом расчета равновесия является вектор, который содержит общее количество молей каждой дискретной фазы из рассматриваемых в системе. После получения результатов алгоритма минимизации возможно вычисление необходимых наборов табулированных данных, характеризующих свойства результирующих фаз, согласно формулам, представленным в (Vrijmoed, Podladchikov, 2022).

Численная имплементация

Стоит отметить, что уравнение (9) представляет собой закон сохранения полной массы компонентов системы, которое распадается на несколько уравнений в зависимости от количества мобильных N^m (могут присутствовать как в твердой, так и в жидкой фазах) и немобильных N^{im} (могут присутствовать только в твердой фазах) компонентов системы. Для пояснения приведем пример, где будем рассматривать систему, состоящую из $N^c = 3$ компонентов, A , B и C , предполагая, что $N^m = 2$ компонентов, а именно A и B , могут переходить во флюид (или расплав), а $N^{im} = 1$ компонент, а именно C , при рассматриваемых P - T - X условиях не может переходить во флюид (или расплав). В данном случае закон сохранения массы для $N^m = 1$ мобильных компонентов системы (например, для компонента A) записывается в следующем виде (см. уравнения 9 и 10 при $N^m = 2$):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho C^{t,A} = - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i^f - v_i^s) \phi \rho^f C^{f,A} + v_i^s \rho C^{t,A}, \quad (12)$$

$$\phi \rho^f C^{f,A} + (1 - \phi) \rho^s C^{s,A} = \rho C^{t,A}. \quad (13)$$

Далее закон сохранения массы всех компонентов N^{im} , составляющих нереагирующую часть

```

97 %%
98 for it = 1:nt % Цикл по физическому времени
99   tyy_old = tyy;
100   Pt_old = Pt;
101   Pf_old = Pf;
102   phi_old = phi;
103   Volume_old = Volume;
104   %% iter
105   for iter = 1:iter % Псевдо-итерации
106     %% Интерполяция по данным из Термодинамического солвера
107     cFCO2 = interp(Csys1_2d,P2d,Cf_S102_tab,cctCO2,Pf);
108     cSCO2 = interp(Csys1_2d,P2d,Cs_S102_tab,cctCO2,Pf);
109     cSMgO = interp(Csys1_2d,P2d,Cs_MgO_tab,cctCO2,Pf);
110     rhos = interp(Csys1_2d,P2d,rhos_tab,cctCO2,Pf);
111     rhof = interp(Csys1_2d,P2d,rhof_tab,cctCO2,Pf);
112     %% Расчет полной плотности
113     rhot = rhof.*phi + rhos.*(1-phi);
114     %% Расчет пористости
115     if it == 1,phi,rhoCs10b = (1 - phi) .* rhos .* cSMgO .* Volume;end
116     phi = 1 - phi,rhoCs10b ./ (Volume .* cSMgO .* rhos);
117     %% Нелинейная зависимость проницаемости и вязкости от пористости
118     k_etas_it = k_etas0 .* (phi/phi_bg).^3;
119     eta_it = etaph10 ./ (phi/phi_bg);
120     %% Итеративные шаги по времени для решения уравнений на полное давление,
121     %% напряжений и скоростей деформации твердой матрицы
122     dt_rho = Vpd .* Ly ./ Re ./ (1./etas);
123     Gdt = Vpd .* 2 ./ dt_rho ./ (Ks_G .* 4/3);
124     %% Расчет полной плотности
125     divq(2:end-1) = diff(qy)/dy;
126     dPt = -(divv + divq) ./ (1 ./ (Ks_G .* Gdt)); Pt = Pt + dPt;
127     %% Итеративные шаги по времени для решения уравнений на давление флюида и Дарси потока
128     vpd_t_hydro = CFL_hydro * dy;
129     Lc_loc = sqrt(k_etas .* etaphi);
130     Re_hydro = 0.25 * (pi + sqrt(pi^2 + (Ly ./ Lc_loc).^2));
131     rhof_dt = Re_hydro .* etaphi ./ (Ly .* vpd_t_hydro);
132     Kfdt = vpd_t_hydro .* Re_hydro .* etaphi ./ Ly;
133     %% Расчет давления флюида
134     dPf = -(divv + (Pf - Pt) ./ etaphi ./ (1-phi)) ./ (1 ./ (Kfdt) + 1 ./ etaphi ./ (1-phi));
135     Pf = Pf + dPf;
136     Pf(1:end) = Pt(1:end);
137     %% Расчет напряжений
138     dtyy = -(tyy - tyy_old) ./ (G*dt) - tyy .* etas + 2 * (Eyy - divv/3) ./ ...
139     (1./etas + 1./Gdt + 1./Gdt); tyy = tyy + dtyy;
140     %% Расчет Дарси потоков и скоростей деформации твердой матрицы
141     dqy = (-qy - avy(k_etas .* (diff(Pf,1,2)/dy + avy(rhof*g)))) ./ (1 + avy(k_etas .* rhof_dt));
142     qy = qy + dqy;
143     dvy = (diff(tyy - Pt)/dy - avy(rhof*g)) .* avy(dt_rho);
144     Vy(2:end-1) = Vy(2:end-1) + dvy;
145     %% Выбор физического шага по времени с учетом CFL критерия
146     dt_advect = dy / max(abs(qy(:)));
147     dt_phi = 3e-2 / max(abs(1-phi) .* divvs);
148     dt = min([dt_advect, dt_phi]) / 2.1;
149     %% Расчет изменения объема
150     divvs = (Pf - Pt) ./ etaphi;
151     Volume = exp(log(Volume_old) + dt.*divvs);
152     if iter == 1, rhot_old = rhot; Ct_old = cts102;end
153     qye(2:end-1) = qy;
154     %%
155     dCdt = - rhof(2:end-1) .* Vgrad(cFCO2,qye,dy);
156     - rhof(2:end-1) .* Vgrad(cSCO2,Vy,dy);
157     cctCO2(2:end-1) = (Ct_old(2:end-1) .* rhot_old(2:end-1) + dCdt .* dt) ./ rhot(2:end-1);
158     %% Критерий выхода из цикла по итерациям
159     ...
160   end

```

Рис. 1. Цикл по времени 1D-численной имплементации гидро-хемо-механической модели, реализованной в MATLAB.

твердого скелета, т.е. в данном случае для C , записывается следующим образом (см. уравнение (11) при $N^{im} = 1$):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^s (1 - \phi) C^{s,C}) = - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i^s \rho^s (1 - \phi) C^{s,C}). \quad (14)$$

Используя уравнение (8) для дивергенции скорости твердой фазы и субстанциональную производную $\frac{d^s}{dt}$, мы можем привести уравнение (11) к следующему:

$$\frac{d^s}{dt} (\rho^s (1 - \phi) V C^{s,C}) = 0, \quad (15)$$

которое является обыкновенным дифференциальным уравнением вдоль траекторий твердой фазы и может быть проинтегрировано по времени с учетом начальных условий:

$$\rho^s (1 - \phi) V C^{s,C} = \rho_0^s (1 - \phi_0) V_0 C_0^{s,C}, \quad (16)$$

где ρ_0^s , ϕ_0 , V_0 , $C_0^{s,C}$ – плотность твердого скелета, пористость, объем и концентрация компонента C в твердой матрице в начальный момент времени соответственно.

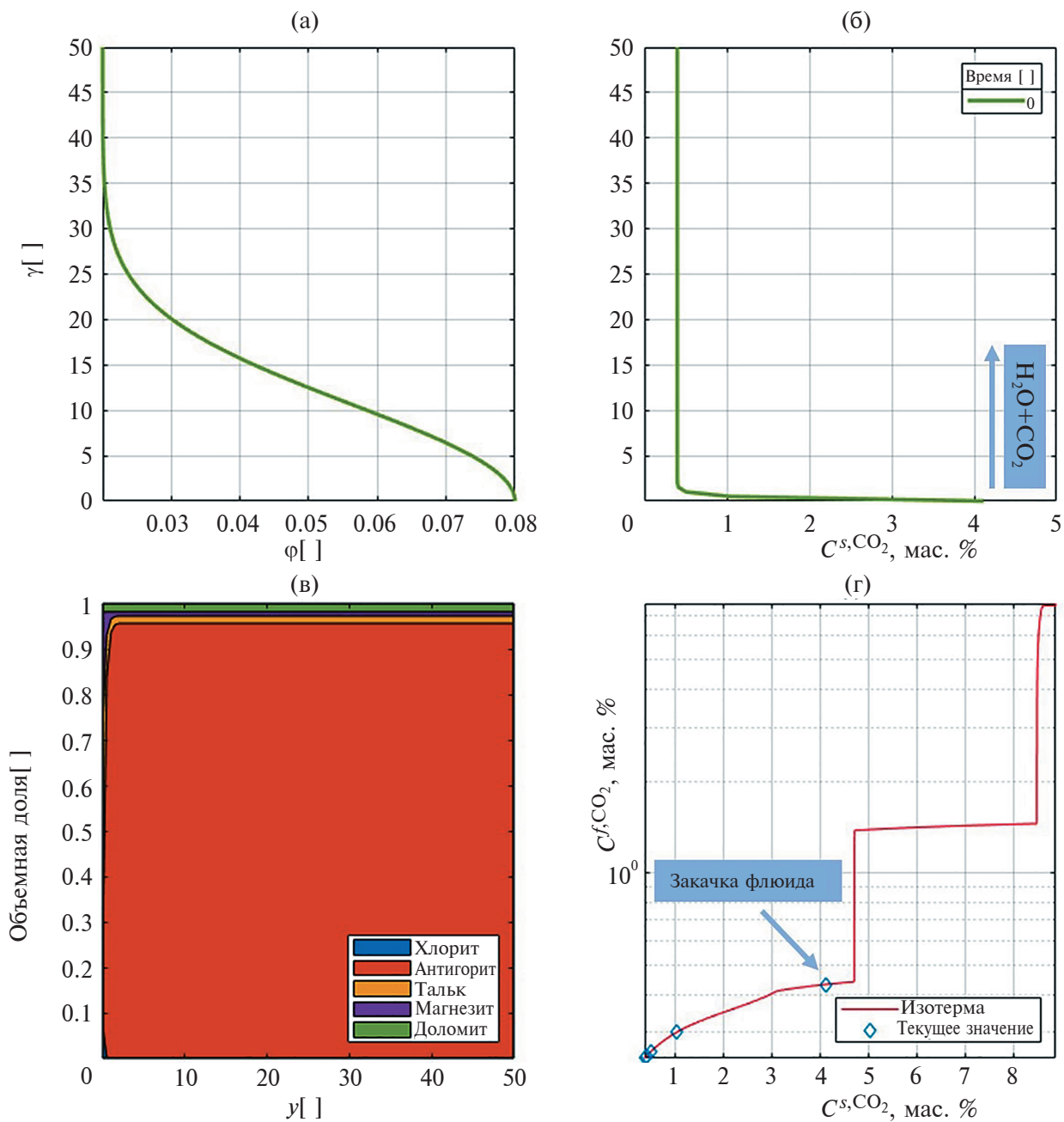


Рис. 2. Начальные условия для численной 1D-гидро-хемо-механической модели: на нижней границе происходит закачка $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. (а) Начальное распределение пористости. (б) Начальное распределение концентрации CO_2 в твердой матрице. (в) Минеральный состав породы. Показана объемная доля соответствующего минерала в каждой точке расчетной области. Левая граница данного графика соответствует нижней границе графиков (а) и (б), т.е. на данном графике изменение минерального состава будет происходить слева направо. (г) Красной линией показано равновесное соотношение между концентрацией CO_2 во флюиде и в твердой матрице, ромбами показаны комбинации C^{s,CO_2} и C^f,CO_2 , которые формируются в ходе расчета. Соотношение C^{s,CO_2} и C^f,CO_2 , соответствующее закачиваемому флюиду, отмечено стрелкой.

Для решения данной системы уравнений мы используем метод конечных разностей на разнесенной сетке и ускоренный метод установления

(Rass et al., 2022) для решения статических подзадач (подпроцессов), который технически заключается в рассмотрении итеративных шагов по

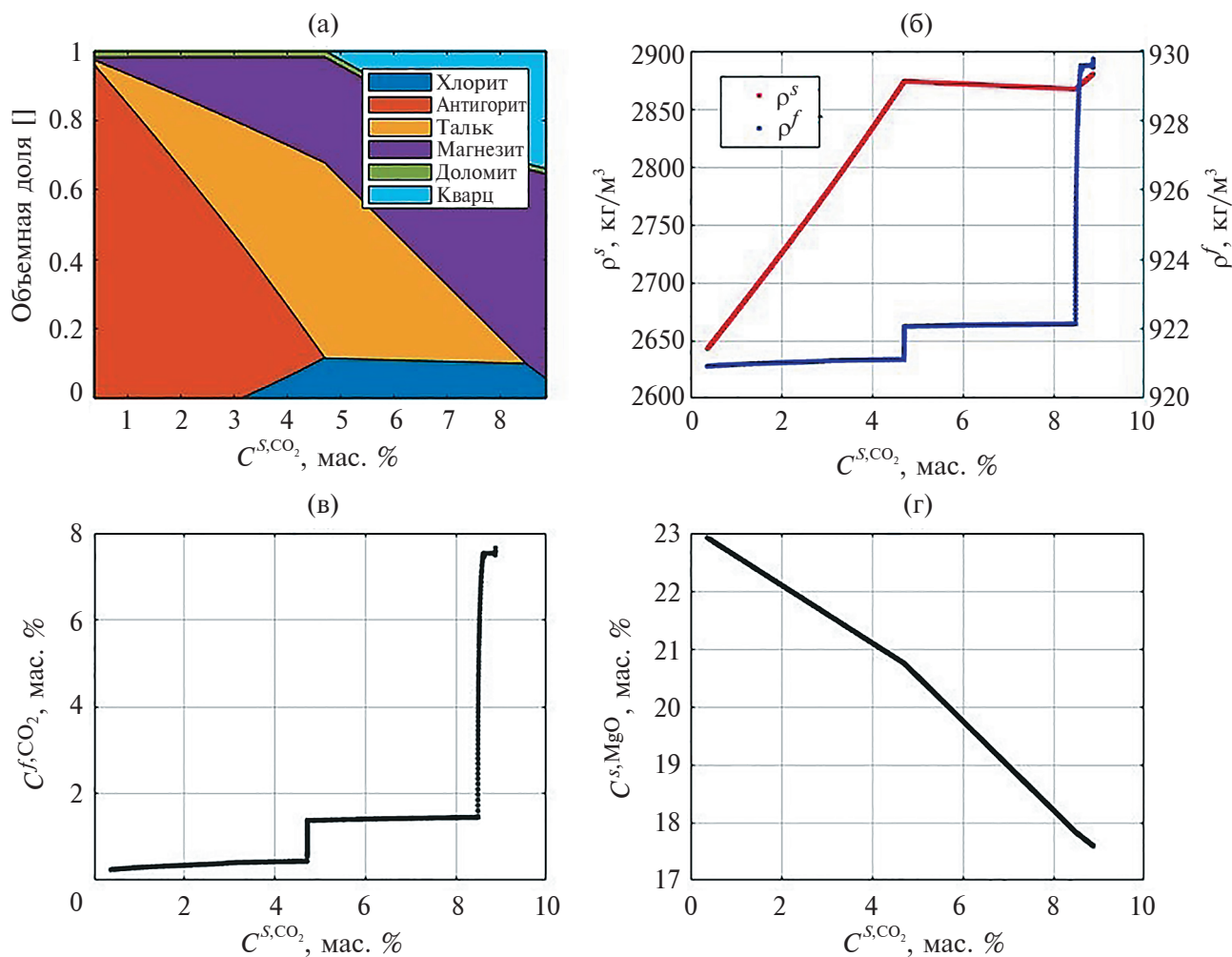


Рис. 3. Визуализация табулированных данных для системы MgO, SiO₂, H₂O и CO₂ при 300°C и 0.3 ГПа, которые используются для интерполяции в транспортном гидро-хемо-механическом коде. Результат серии расчетов с использованием linprog минимизации. (а) – минеральный состав, (б) – плотность твердой матрицы и флюида, (в) – массовая доля CO₂ во флюиде, (г) – массовая концентрация MgO в твердой матрице. Все графики построены в зависимости от C^{s,CO_2} .

времени наряду с физическими. На рис. 1 представлен типичный цикл по времени, который соответствует 1D-численной имплементации гидро-хемо-механической модели, реализованной в MATLAB.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Пример расчета задачи фильтрации глубинных химически активных флюидов

Для демонстрации мы остановились на рассмотрении случая образования талька и магнезита из серпентинита при 300°C и 0.3 ГПа (Beinlich et al., 2020). Для этого была проведена 1D-численная реализация предложенной гидро-хемо-механической модели в MATLAB. Изначально всю расчетную

область занимает серпентинит, находящийся в равновесии с поровым H₂O-CO₂ флюидом. Минеральный состав представлен на рис. 2в. Начальная пористость в модели составляет 0.02 и имеет аномалию с повышенным значением на нижней границе расчетной области (зеленая линия на рис. 2а и 2б). Также на нижней границе расчетной области происходит закачка флюида с некоторой концентрацией CO₂ (рис. 2г), не находящегося в равновесии с исходной породой. Флюид вступает в реакцию с исходной породой с образованием новых минеральных комплексов, постепенно трансформирующую породу.

В данном случае система состоит из четырех основных компонентов MgO, SiO₂, H₂O и CO₂, из которых два компонента считаются мобильными, а именно CO₂ и H₂O, и могут находиться как

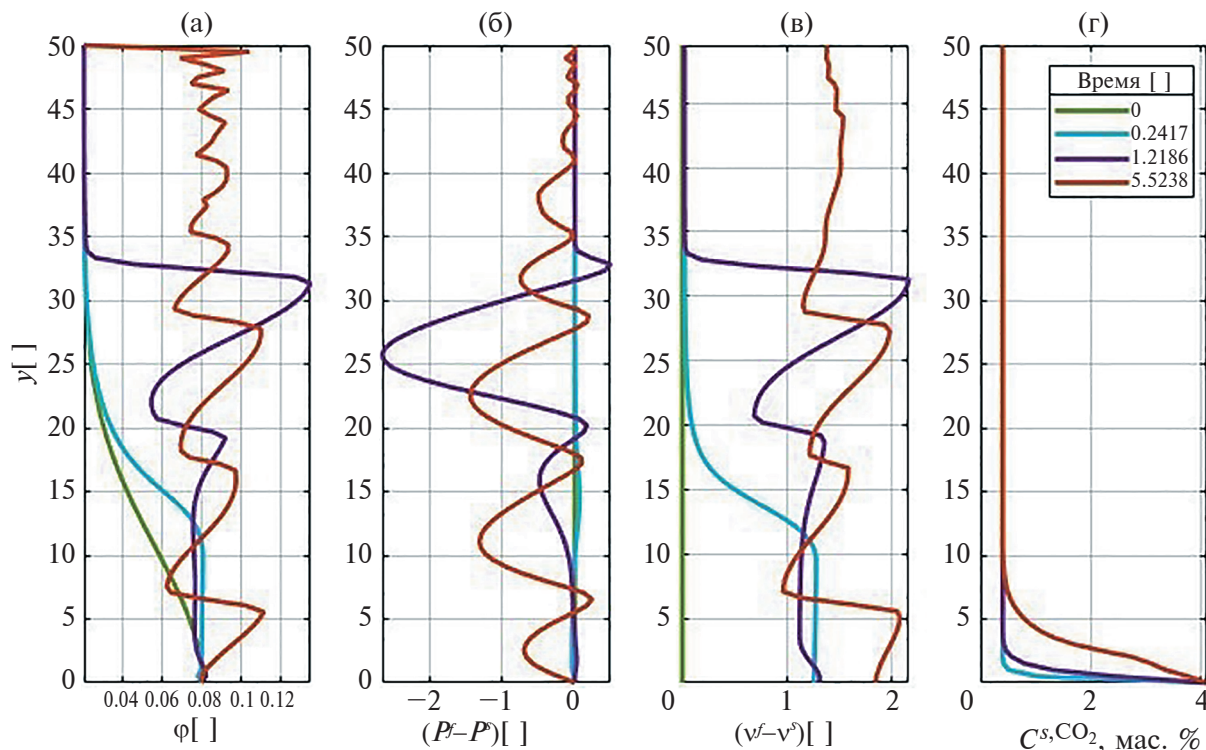


Рис. 4. Результаты расчетов гидро-хемо-механической численной модели при закачке флюида с низким содержанием растворенного CO₂ ($C^{f,CO_2} = 0.44$ мас. %). (а) – пористость, (б) – эффективное давление, (в) – поток Дарси и (г) – массовая концентрация CO₂ в твердой матрице в разные моменты времени. Вначале происходит формирование канала с более высокой пористостью и проницаемостью за счет волнообразного распространения аномалии пористости по механизму вязкой (де)компакции, после чего происходит продвижение фронта реакции.

во флюиде, так и быть структурно связанными в минеральной матрице. Остальные компоненты в рассматриваемой системе не могут переходить во флюид и формируют нереагирующую (немобильную, с точки зрения транспортного кода) часть твердой матрицы. Таким образом, уравнения (12)–(16) в конкретном случае могут быть преобразованы к виду:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho C^{t,CO_2} = -\frac{\partial}{\partial x} (v^f - v^s) \phi \rho^f C^{f,CO_2} + v^s \rho C^{t,CO_2}, \tag{17}$$

$$\phi \rho^f C^{f,CO_2} + (1 - \phi) \rho^s C^{s,CO_2} = \rho C^{t,CO_2}, \tag{18}$$

$$\phi = 1 - \frac{\rho_0^s (1 - \phi_0) V_0 C_0^{s,MgO}}{\rho^s V C^{s,MgO}}, \tag{19}$$

где C^{f,CO_2} , C^{s,CO_2} , C^{t,CO_2} – массовая концентрация CO₂ во флюиде, в твердой фазе и во всей системе соответственно; $C^{s,MgO}$ – массовая концентрация MgO в твердом скелете. Что касается

гидро-механической части вышеописанных уравнений, то она остается неизменной.

Таким образом, для замыкания системы уравнений необходим расчет и табулирование следующих функций:

$$\left\{ \begin{aligned} C^{f,CO_2} &= C^{f,CO_2}(C^{s,CO_2}, T, P^f) \\ C^{s,MgO} &= C^{s,MgO}(C^{s,CO_2}, T, P^f) \\ \rho^f &= \rho^f(C^{s,CO_2}, T, P^f) \\ \rho^s &= \rho^s(C^{s,CO_2}, T, P^f) \end{aligned} \right. \tag{20}$$

Расчет данных функций происходит в результате интерполяции предварительно рассчитанного и табулированного набора термодинамических данных на каждом шаге по времени транспортного кода. Расчет набора термодинамических данных вынесен в препроцессинг, осуществляется с помощью linprog минимизации по циклу для каждой точки из интересующего диапазона условий $P^f - T - C^{f,CO_2}$ (рис. 3).

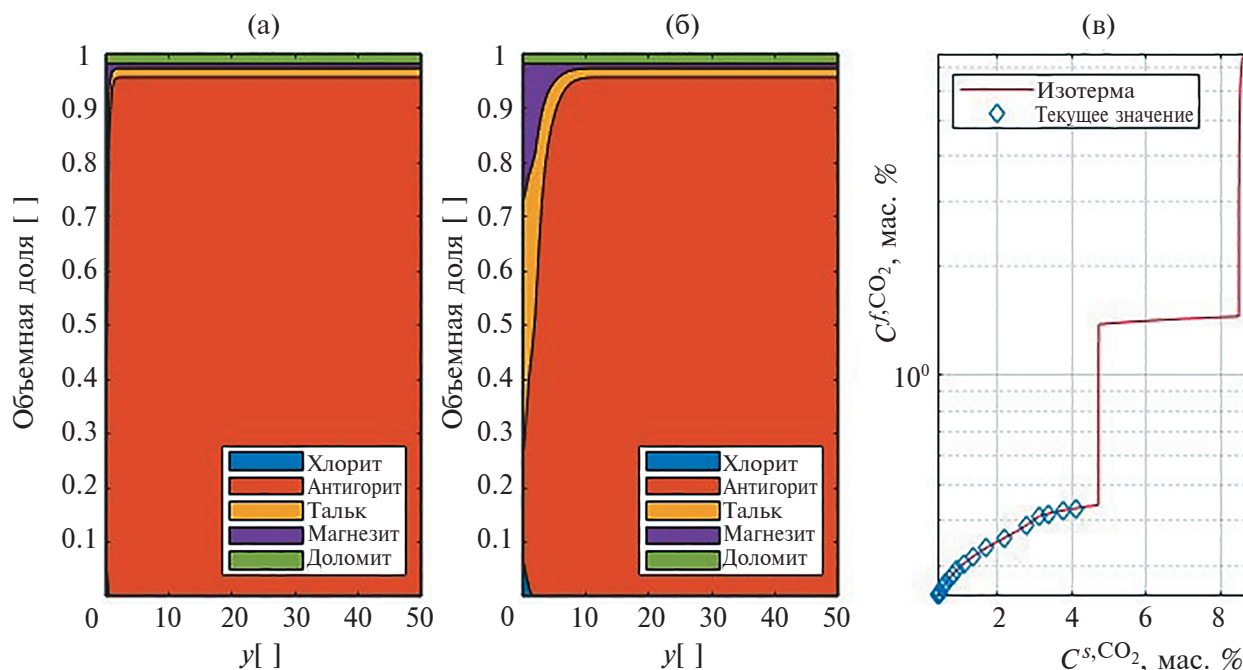


Рис. 5. Результаты расчетов гидро-хемо-механической численной модели при закачке флюида с низким содержанием растворенного CO_2 ($C^{f,CO_2} = 0.44$ мас. %). Количественный минеральный состав породы на (а) момент начала расчетов, т.е. закачки флюида и (б) финальный момент расчетов, соответствующий образованию фронта реакции. (в) Равновесное соотношение между концентрацией CO_2 во флюиде и твердой матрицей (красная линия), ромбами показаны комбинации C^{s,CO_2} и C^{f,CO_2} , которые формируются в ходе расчета. В данном случае не происходит формирование резкого фронта реакции, антигорит не исчезает из системы, происходит постепенное формирование фронта реакции из серпентинита в магнезит-тальк-серпентинит.

На рис. 4 и 5 приведены результаты расчетов при закачке флюида с низким содержанием растворенного CO_2 ($C^{f,CO_2} = 0.44$ мас. %). На рис. 4 представлены распределения пористости, эффективного давления, потока Дарси и концентрации CO_2 в твердой матрице в разные моменты времени. Вначале происходит распространение аномалии пористости по типу солитона и формирование стабильной зоны с более высокой пористостью и проницаемостью. На рис. 4г видно, что в данном случае не происходит формирования резкого фронта реакции. Данный факт также виден на рис. 5, где представлено распределение минерального состава в системе в начальный и конечный моменты времени. В данном случае антигорит не исчезает из системы, происходит постепенное формирование фронта реакции из серпентинита в магнезит-тальк-серпентинит. На рис. 5в красной линией показано равновесное соотношение между концентрацией CO_2 во флюиде и в твердой матрице. Ромбами показаны комбинации C^{s,CO_2} и C^{f,CO_2} , которые формируются в ходе расчета.

Концептуально другой режим реализуется при закачке флюида с чуть более высоким содержанием CO_2 ($C^{f,CO_2} = 1.38$ мас. %). Вначале, аналогично предыдущему случаю, происходит волнообразное

распространение аномалии пористости по механизму вязкой (де)компакции, приводящее к увеличению скорости Дарси потока (рис. 6), поле чего начинается формирование и распространение резкого фронта реакции (рис. 6, 7). Происходит преобразование серпентинита, сопровождающееся исчезновением антигорита и образованием талька и магнезита по мере продвижения фронта (рис. 7). Данный реакционный фронт обусловлен резким скачком на графике, показывающем равновесное соотношение между концентрацией CO_2 во флюиде и в твердой матрице (рис. 7в).

ДИСКУССИЯ

В современной литературе представлены многочисленные примеры моделирования сопряженных процессов течения, деформаций, тепло-массопереноса с учетом химических реакций как в одномерном, так и в двух- и трехмерном случаях, в том числе и не использующие приближение Буссинеска (Roded et al., 2018; Xu et al., 2005; Ghorbani et al., 2016; Pesavento et al., 2016; Katz, 2008; Keller, Suckale, 2019; Gerya, 2019 и ссылки в них). В работах (Lacinska et al., 2017; Klein, Garrido, 2011; Picazo et al., 2020; Malvoisin et al., 2015; Plumper et al., 2017;

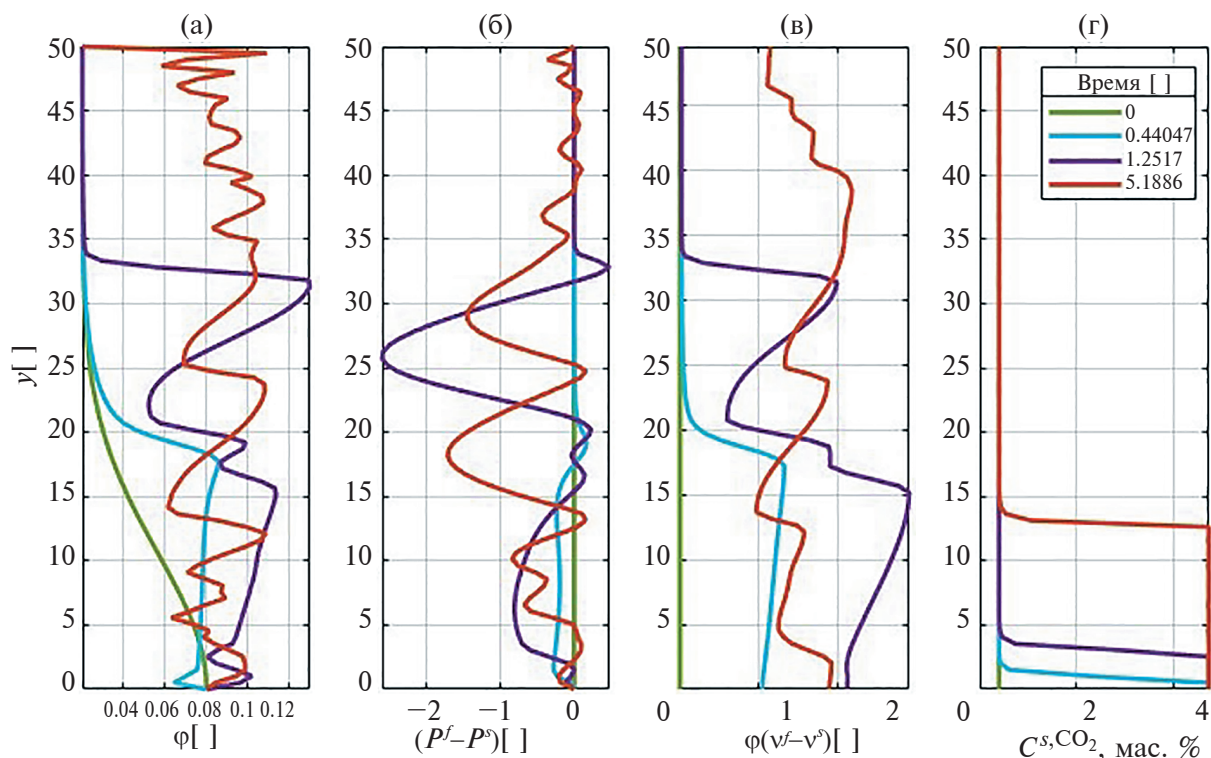


Рис. 6. Результаты расчетов гидро-хемо-механической численной модели при закачке флюида с повышенным содержанием растворенного CO_2 ($C^{f,\text{CO}_2} = 1.38$ мас. %). (а) – пористость, (б) – эффективное давление, (в) – поток Дарси и (г) – массовая концентрация CO_2 в твердой матрице в разные моменты времени. Наблюдается волнообразное распространения аномалии пористости по механизму вязкой (де)компакции, сопровождающееся увеличением скорости потока Дарси. Также происходит формирование и продвижение резкого фронта реакции.

Beinlich et al., 2020; Vrijmoed, Podladchikov, 2022) изучались такие же или близкие к рассмотренным реакции дегидратации и карбонатизации в качестве примера. Новизна представленного подхода в настоящей работе заключается в добавлении большой вязкой объемной деформации к методу, представленному в нашей серии работ, учитывающих большие изменения плотности и пористости в реагирующей системе минеральная матрица–пористый флюид (Malvoisin et al., 2015; Plumper et al., 2017; Beinlich et al., 2020; Vrijmoed, Podladchikov, 2022). В то время как в текущей литературе плотности часто для простоты предполагаются постоянными, в этой серии работ плотности берутся из термодинамических расчетов, делая их согласованными с изменяющимся химическим и фазовым составом системы. Например, в недавно опубликованной работе, посвященной моделированию магматических процессов, связанных с неизбежными эффектами больших изменений плотностей как минералов твердой фазы, так и расплава, авторам пришлось признать, что в приближении постоянства плотностей требуется замена закона сохранения массы на несуществующий закон сохранения

объема (Hu et al., 2022), что приводит к термодинамической несогласованности исследуемой модели. В опубликованной нами серии работ пористость вычисляется из безусловно корректного закона сохранения массы химически инертного компонента системы без упрощающего предположения о постоянстве плотности, но предполагая для простоты отсутствие деформации твердого скелета:

$$\phi = 1 - \frac{\rho_0^s (1 - \phi_0) C_0^{s,\text{MgO}}}{\rho^s C^{s,\text{MgO}}}. \quad (21)$$

В работе (Bessat et al., 2022) рассмотрен случай отсутствия химически инертного элемента и деформирующийся твердый скелет, но потеряна возможность аналитически проинтегрировать закон сохранения массы какого-либо компонента для получения аналогичной алгебраической формулы для вычисления пористости. В настоящей работе мы вернулись к случаю наличия инертного элемента, но сохранили большую вязкую деформацию по сравнению с (Bessat et al., 2022), необходимую для спонтанного формирования каналов в двух- и трехмерных задачах (Rass et al., 2018; Bessat et al.,

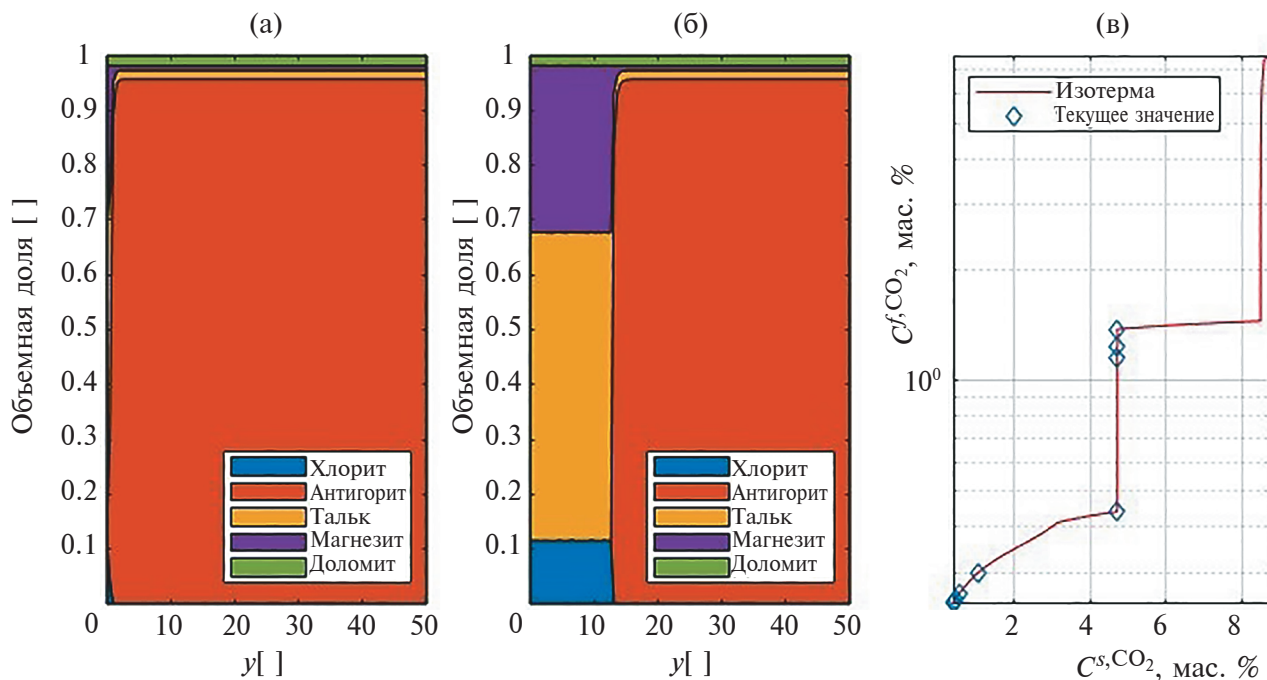


Рис. 7. Результаты расчетов гидро-хемо-механической численной модели при закачке флюида с повышенным содержанием растворенного CO_2 ($C^{f,\text{CO}_2} = 1.38$ мас. %). Количественный минеральный состав породы на (а) момент начала расчетов, т.е. закачки флюида и (б) финальный момент расчетов, соответствующий образованию фронта реакции. (в) Равновесное соотношение между концентрацией CO_2 во флюиде и твердой матрицей (красная линия), ромбами показаны комбинации C^{s,CO_2} и C^{f,CO_2} , которые формируются в ходе расчета. В данном случае задействован сильный скачок на изотерме, что отражается в формировании резкого фронта реакции. Антигорит полностью исчезает из системы, серпентинит трансформируется в магнезит и тальк.

2022). Обобщением алгебраической формулы для пористости стало уравнение (19).

Два рассмотренных нами примера с небольшой разницей в составе закачиваемого флюида, но с максимально возможной разницей в морфологии зоны реакции, меняющейся от диффузионной зоны до очень резкого фронта, находятся в полном соответствии с классическими результатами о важности отклонения зависимости концентраций флюида и твердого скелета от линейной (Fletcher, Hoffman, 1974; Vrijmoed, Podladchikov, 2022). Линейная зависимость или постоянные константы равновесия между фазами, характерные для идеальных растворов или простых примесей, приведут к линейной адвекции любых неоднородностей химических составов без изменения их формы в пространстве. Смена знака кривизны в функциональной зависимости концентрации компонента во флюиде от концентрации этого же компонента в твердом скелете, характерная для главных компонентов и при смене фаз в равновесии, определяет морфологию фронта реакции. На рис. 3в кривизна меняется при 5 мас. % CO_2 в системе или около 1 мас. % CO_2 во флюиде. В представленных численных примерах происходит смена морфологии

фронта с диффузионного (волна разрежения в газовой динамике) до резкого фронта (ударная волна или скачки в нелинейных кинематических волнах, см. Уизем, 1977; Бхатнагар, 1983; Orr, 2007; Panfilov, 2018) при увеличении концентрации CO_2 в закачиваемом флюиде с 0.44 до 1.38 мас. %.

ВЫВОДЫ

Мы предлагаем сопряженную гидро-хемо-механическую модель для моделирования фильтрации многокомпонентного реагирующего флюида в деформирующей минеральной матрице. Помимо ряда определяющих соотношений модель замкнута табулированными термодинамическими данными, которые предварительно рассчитываются с помощью linprog минимизации в ThermoLab.

Мы представили 1D-численную реализацию на примере карбонатизации серпентинита при фильтрации флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ в комбинации с вязкой деформацией минеральной матрицы, рассмотрев систему, состоящую суммарно из $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$.

Результаты расчетов показывают наличие волнообразного распространения аномалии пористости по механизму вязкой (де)компакции,

сопровождающееся образованием вытянутой зоны с повышенными фильтрационными свойствами. После формирования подобного канала происходит формирование и распространение фронтов реакций, сопровождающееся изменением минерального состава исходной породы.

В результате непрерывного процесса фильтрации флюида H_2O - CO_2 с низкой концентрацией растворенного CO_2 (начиная примерно с 1 мас. % CO_2 во флюиде) наблюдается карбонатизация гидратированного серпентинита, сопровождающаяся исчезновением антигорита и появлением магнезита и талька.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Х. Фримоду, а также Т.В. Гере, В.И. Мальковскому и Л.Я. Арановичу за тщательное рецензирование, ценные замечания и рекомендации по оформлению, которые позволили повысить качество работы.

Источники финансирования. Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2022-1106.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аранович Л.Я.* Флюидно-минеральные равновесия и термодинамические свойства смещения флюидных систем // Петрология. 2013. Т. 21. № 6. С. 588–599.
- Бхатнагар П.* Нелинейные волны в одномерных диспергирующих системах. М.: Мир, 1983. Т. 134. 136 с.
- Добрецов Н.Л.* Глаукофансланцевые и эклогит-глаукофансланцевые комплексы СССР // Тр. ИНГГ СО РАН. Под ред. В.С. Соболева. Новосибирск: Наука, 1974. Вып. 57. С. 436.
- Коннолли Д.А.Д.* Введение в минимизацию свободной энергии Гиббса для геофизиков // Петрология. 2017. Т. 25. № 5. С. 533–542.
- Исаева А.В., Доброжанский В.А., Хакимова Л.А., Подладчиков Ю.Ю.* Численное моделирование фазовых равновесий многокомпонентных углеводородных систем с помощью прямой минимизации энергии // Газовая промышленность. 2021. № 2. С. 20–29.
- Коржинский Д.С.* Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях // Академику Д.С. Белянкину. 1946. Т. 70. С. 242–261.
- Коржинский Д.С.* Зависимость метаморфизма от глубинности в вулканогенных формациях // Тр. Лаборатории вулканологии АН СССР. 1961. С. 5–11.
- Перчук Л.Л.* Магматизм, метаморфизм и геодинамика. М.: Наука, 1993. 190 с.
- Перчук Л.Л.* Локальные равновесия и *P-T* эволюция глубинных метаморфических комплексов. М.: ИГЕМ РАН, 2006. 93 с.
- Перчук Л.Л., Подладчиков Ю.Ю.* *P-T* тренды метаморфизма и связанные с ними геодинамические модели // Вест. МГУ. Сер. 4. Геология. 1993. № 5. С. 24–39.
- Уизем Д.* Линейные и нелинейные волны. М.: Мир, 1977. Т. 624. С. 23–345.
- Aranovich L.Y.* The role of brines in high-temperature metamorphism and granitization // Petrology. 2017. V. 25. P. 486–497.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* H_2O activity in concentrated NaCl solutions at high pressures and temperatures measured by the brucite-periclase equilibrium // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 125. P. 200–212.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* H_2O activity in concentrated KCl and KCl-NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. V. 127. P. 261–271.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* Reversed determination of the reaction; phlogopite + quartz = enstatite + potassium feldspar + H_2O in the ranges 750–875°C and 2–12 kbar at low H_2O activity with concentrated KCl solutions // Amer. Mineral. 1998. V. 83. № 3–4. P. 193–204.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* Experimental determination of CO_2 - H_2O activity-composition relations at 600–1000°C and 6–14 kbar by reversed decarbonation and dehydration reactions // Amer. Mineral. 1999. V. 84. № 9. P. 1319–1332.
- Aranovich L.Y., Newton R.C., Manning C.E.* Brine-assisted anatexis: experimental melting in the system haplogranite- H_2O -NaCl-KCl at deep-crustal conditions // Earth Planet. Sci. Lett. 2013. V. 374. P. 111–120.
- Aranovich L.Y., Akinfieva N.N., Golunova M.* Quartz solubility in sodium carbonate solutions at high pressure and temperature // Chem. Geol. 2020. V. 550. 119699.
- Beinlich A., John T., Vrijmoed J.C. et al.* Instantaneous rock transformations in the deep crust driven by reactive fluid flow // Nature Geosci. 2020. V. 13. № 4. P. 307–311.
- Bessat A., Pilet S., Podladchikov Y.Y., Schmalholz S.M.* Melt migration and chemical differentiation by reactive porosity waves // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2022. V. 23. № 2. e2021GC009963.
- Beuchert M.J., Podladchikov Y.Y.* Viscoelastic mantle convection and lithospheric stresses // Geophysic. J. Int. 2010. V. 183. № 1. P. 35–63.
- Brown M.* The contribution of metamorphic petrology to understanding lithosphere evolution and geodynamics // Geosci. Frontiers. 2014. V. 5. № 4. P. 553–569.
- Gordon S., McBride B.J.* Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications // Part 1: Analysis. 1994. № NAS 1.61:1311.
- Connolly J.A.D.* Computation of phase equilibria by linear programming: a tool for geodynamic modeling

- and its application to subduction zone decarbonation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 236. № 1–2. P. 524–541.
- Dong J.J., Hsu J.Y., Wu W.J. et al.* Stress-dependence of the permeability and porosity of sandstone and shale from TCDP Hole-A // *Int. J. Rock Mechanics and Mining Sci.* 2010. V. 47. № 7. P. 1141–1157.
- Duretz T., Räss L., Podladchikov Y.Y., Schmalholz S.M.* Resolving thermomechanical coupling in two and three dimensions: spontaneous strain localization owing to shear heating // *Geophysic. J. Int.* 2019. V. 216. № 1. P. 365–379.
- Fletcher R.C., Hofmann A.W.* Simple models of diffusion and combined diffusion-infiltration metasomatism // *Geochemic. Transport and Kinetics.* 1974. V. 634. P. 243–259.
- Gerya T.* Introduction to numerical geodynamic modelling. Cambridge University Press, 2019. P. 179–241.
- Ghorbani J., Nazem M., Carter J.P.* Numerical modeling of multiphase flow in unsaturated deforming porous media // *Computers and Geotechnics.* 2016. V. 71. P. 195–206.
- Green H.W.* Psychology of a changing paradigm: 40+ years of high-pressure metamorphism // *Int. Geol. Rev.* 2005. V. 47. № 5. P. 439–456.
- Hartz E.H., Podladchikov Y.Y.* Toasting the jelly sandwich: The effect of shear heating on lithospheric geotherms and strength // *Geology.* 2008. V. 36. № 4. P. 331–334.
- Holland T.J.B., Powell R.* An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *J. Metamorph. Geol.* 1998. V. 16. № 3. P. 309–343.
- Hu H., Jackson M.D., Blundy J.* Melting, compaction and reactive flow: controls on melt fraction and composition change in crustal mush reservoirs // *J. Petrol.* 2022. V. 63. № 11. egac097.
- Jacobs G.K., Kerrick D.M.* Methane: an equation of state with application to the ternary system $H_2O-CO_2-CH_4$ // *Geochimic. Cosmochimic. Acta.* 1981. V. 45. № 5. P. 607–614.
- Katz R.F.* Magma dynamics with the enthalpy method: Benchmark solutions and magmatic focusing at mid-ocean ridges // *J. Petrol.* 2008. V. 49. № 12. P. 2099–2121.
- Keller T., Suckale J.* A continuum model of multi-phase reactive transport in igneous systems // *Geophysic. J. Int.* 2019. V. 219. № 1. P. 185–222.
- Khakimova L., Isaeva A., Dobrozanskiy V., Podladchikov Y.* Direct energy minimization algorithm for numerical simulation of carbon dioxide injection // SPE Russian Petroleum Technology Conference. OnePetro. 2021. D031S013R003.
- Klein F., Garrido C.J.* Thermodynamic constraints on mineral carbonation of serpentinized peridotite // *Lithos.* 2011. V. 126. № 3–4. P. 147–160.
- Lacinska A.M., Styles M.T., Bateman K. et al.* An experimental study of the carbonation of serpentinite and partially serpentinised peridotites // *Front. Earth Sci.* 2017. V. 5. P. 37.
- Lopatnikov S.L., Cheng A.H.D.* Variational formulation of fluid infiltrated porous material in thermal and mechanical equilibrium // *Mechanics of Materials.* 2002. V. 34. № 11. P. 685–704.
- Landau L.D., Lifshitz E.M.* Fluid Mechanics: Landau and Lifshitz: Course of Theoretical Physics. New York: Elsevier, 2013. V. 6. P. 13 New York, 330.
- Malvoisin B., Podladchikov Y.Y., Vrijmoed J.C.* Coupling changes in densities and porosity to fluid pressure variations in reactive porous fluid flow: Local thermodynamic equilibrium // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 2015. T. 16. № 12. C. 4362–4387.
- Malvoisin B., Podladchikov Y.Y., Myasnikov A.V.* Achieving complete reaction while the solid volume increases: A numerical model applied to serpentinisation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2021. V. 563. 116859.
- Moulas E., Podladchikov Y.Y., Aranovich L.Y., Kostopoulos D.* The problem of depth in geology: When pressure does not translate into depth // *Petrology.* 2013. V. 21. P. 527–538.
- Orr F.M.* Theory of gas injection processes. Copenhagen: Tie-Line Publications, 2007. T. 5. P. 61–123.
- Padrón-Navarta J.A., Sánchez-Vizcaino V.L., Hermann J. et al.* Tschermak's substitution in antigorite and consequences for phase relations and water liberation in high-grade serpentinites // *Lithos.* 2013. V. 178. P. 186–196.
- Panfilov M.* Physicochemical Fluid Dynamics in Porous Media: Applications in Geosciences and Petroleum Engineering. John Wiley & Sons, 2018. P. 51–88.
- Perchuk L.L.* Local mineral equilibria and P - T paths: Fundamental principles and applications to high-grade metamorphic terranes // *Geologic. Soc. Amer.* 2011. V. 207. P. 61–84.
- Perchuk L.L., Podladchikov Yu. Yu., Polyakov A.N.* Geodynamic modeling of some metamorphic processes // *J. Metamorph. Geol.* 1992. V. 10. P. 311–318.
- Perchuk L.L., Gerya T.V., van Reenen D.D. et al.* Formation and evolution of Precambrian granulite terranes: a gravitational redistribution model // *Geologic. Soc. Amer. Memoirs.* 2011. V. 207. P. 289–310.
- Pesavento F., Schrefler B.A., Sciumè G.* Multiphase flow in deforming porous media: A review // *Archives of Computational Methods in Engineering.* 2017. V. 24. P. 423–448.
- Petrini K., Podladchikov Y.* Lithospheric pressure-depth relationship in compressive regions of thickened crust // *J. Metamorph. Geol.* 2000. V. 18. № 1. P. 67–77.
- Picazo S., Malvoisin B., Baumgartner L., Bouvier A.S.* Low temperature serpentinite replacement by carbonates during seawater influx in the Newfoundland Margin // *Minerals.* 2020. V. 10. № 2. P. 184.

- Plümper O., John T., Podladchikov Y.Y. et al. Fluid escape from subduction zones controlled by channel-forming reactive porosity // *Nature Geosci.* 2017. V. 10. № 2. P. 150–156.
- Schmalholz S.M., Podladchikov Y. Metamorphism under stress: The problem of relating minerals to depth // *Geology.* 2014. V. 42. № 8. P. 733–734.
- Räss L., Simon N.S.C., Podladchikov Y.Y. Spontaneous formation of fluid escape pipes from subsurface reservoirs // *Sci. Reports.* 2018. V. 8. № 1. P. 11116.
- Räss L., Duretz T., Podladchikov Y.Y. Resolving hydromechanical coupling in two and three dimensions: spontaneous channelling of porous fluids owing to decompaction weakening // *Geophysic. J. Int.* 2019. V. 218. № 3. P. 1591–1616.
- Räss L., Utkin I., Duretz T. et al. Assessing the robustness and scalability of the accelerated pseudo-transient method // *Geoscientific Model Development.* 2022. V. 15. № 14. P. 5757–5786.
- Roded R., Paredes X., Holtzman R. Reactive transport under stress: Permeability evolution in deformable porous media // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2018. V. 493. P. 198–207.
- Schmalholz S.M., Moulas E., Plümper O. et al. 2D hydro-mechanical-chemical modeling of (de) hydration reactions in deforming heterogeneous rock: The periclase-brucite model reaction // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 2020. V. 21. № 11. e2020GC009351.
- Tropper P., Manning C.E. Paragonite stability at 700°C in the presence of H₂O–NaCl fluids: constraints on H₂O activity and implications for high pressure metamorphism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 147. P. 740–749.
- Vrijmoed J.C., Podladchikov Y.Y. Thermolab: A thermodynamics laboratory for nonlinear transport processes in open systems // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 2022. V. 23. № 4. e2021GC010303.
- White R.W., Powell R., Phillips G.N. A mineral equilibria study of the hydrothermal alteration in mafic greenschist facies rocks at Kalgoorlie, Western Australia // *J. Metamorph. Geol.* 2003. V. 21. № 5. P. 455–468.
- Weinberg R.F., Podladchikov Y. Diapiric ascent of magmas through power law crust and mantle // *J. Geophysic. Res.: Solid Earth.* 1994. V. 99. № B5. P. 9543–9559.
- Xu T., Apps J.A., Pruess K. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone–shale system // *Chemical Geology.* 2005. V. 217. № 3–4. P. 295–318.
- Yarushina V.M., Makhnenko R.Y., Podladchikov Y.Y. et al. Viscous behavior of clay-rich rocks and its role in focused fluid flow // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 2021. V. 22. № 10. e2021GC009949.
- Yarushina V.M., Podladchikov Y.Y. (De)compaction of porous viscoelastoplastic media: Model formulation // *J. Geophysic. Res.: Solid Earth.* 2015. V. 120. № 6. P. 4146–4170.
- Zimmerman R.W. Compressibility of sandstones. New York: Elsevier, 1991. P. 173.

Modelling of Multicomponent Fluid Flow in Deforming and Reacting Porous Rock

L. A. Khakimova^{1, 2, 3}, Y. Y. Podladchikov^{1, 3}

¹University of Lausanne, Lausanne, Switzerland

²Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

We propose a coupled hydro-chemo-mechanical model and its 1D numerical implementation. We demonstrate its application to model filtration of a multicomponent fluid in deforming and reacting host rocks, considering changes in the densities, phase proportions and chemical compositions of coexisting phases. We presented 1D numerical implementation on the example of soapstone formation from serpentinite during H₂O–CO₂ fluid filtration with low concentration of CO₂ coupled with viscous deformation of mineral matrix, considering MgO–SiO₂–H₂O–CO₂ system. The numerical results show porosity wave propagation by viscous (de)compaction mechanism accompanied with the formation of an elongated zone with higher filtration properties. After the formation of such a channel, the formation and propagation of reaction fronts occurs associated with the transformation of the mineral composition of the original rock. During H₂O–CO₂ fluid filtration, starting from 1 weight percent of dissolved CO₂, carbonization of hydrated serpentinite starts, specifically antigorite transforms to magnesite and talc.

Keywords: hydro-mechanical-chemical coupling, reactive transport, computational modelling, thermodynamically consistent models