

# Fluids in the Earth's crust and upper mantle: Molecular dynamics studies of supercritical aqueous fluids and hydrous carbonate melts

Zusammenfassung der Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln, vorgelegt von Maximilian Schulze aus Burg. Die Disputation fand am 12.04.2024 statt.

## Abstract

Geologic fluids play a key role in the transport of elements in the Earth's crust and mantle. Our quantitative understanding of fluid-related processes in geologic systems relies strongly on the availability of numerical models, which are able to predict the thermodynamic properties of fluids at elevated pressures and temperatures. The experimental data required for the development or parameterization of such models is often scarce due to the extreme conditions of geological processes and the associated experimental challenges. In this thesis, three different studies are presented in which molecular dynamics simulations are used to guide the development of future thermodynamic models for two important types of geologic fluids: supercritical aqueous fluids and hydrous carbonate melts.

The first study deals with the long-established, empirically demonstrated linear relationship between the logarithms of the dissociation constants of solutes,  $\log(K)$ , and the water density,  $\log(\rho_{\text{H}_2\text{O}})$ , at supercritical conditions. This linearity offers an attractive route to an universal formalism for predicting the thermodynamic properties of solutes over a wide range of temperatures and densities. However, neither a theoretical basis nor an assessment of the ranges of validity was presented. Therefore, using NaCl as an example, classical molecular dynamics simulations were performed to validate the linear relationship and to explore its limits beyond the experimentally covered density conditions. The results confirm the linear dependence of  $\log(K)$  versus  $\log(\rho_{\text{H}_2\text{O}})$  found in experimental studies and suggest that this also extends to higher densities. At lower densities, however, a deviation from the linear trend is observed, which indicates lower values of  $\log(K)$  at vapor-like densities than would be expected from simple extrapolation of the linear behavior.

The second study remains in the field of supercritical aqueous fluids and investigates the solute-, density-, and temperature-dependent behavior of the  $(\partial P/\partial X)_{VT}$  parameter. This solute property is considered to be a valuable basis for new thermodynamic models, provided that ways for a successful parameterization can be found. To guide the use of  $(\partial P/\partial X)_{VT}$  for future modeling approaches, classical molecular dynamics simulations were used to systematically investigate the behaviour of  $(\partial P/\partial X)_{VT}$  in a broad density and temperature range. The use of LiCl, NaCl, KCl, NaF, and NaBr as solutes allowed the systemic study of changes in  $(\partial P/\partial X)_{VT}$  caused by the substitution of cations and anions.

The third study deals with the question of how water dissolves in carbonate melts under the conditions of the Earth's upper mantle. Therefore, ab-initio molecular dynamics simulations of  $\text{MgCO}_3$  melt containing 10 wt.% water were performed at conditions up to 1765 K and  $\sim 3.9$  GPa. The simulations revealed a diverse speciation including  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , molecular  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ , and  $\text{CO}_2$ . The presence of  $\text{HCO}_3^-$  is supported by good agreement between calculated vibrational spectra and Raman spectra published in the literature. In addition, rapid self-diffusion of hydrogen is observed and its effects on electrical conductivity is discussed. The new insights into the molecular structure of hydrous carbonate melts are seen as a valuable step towards future thermodynamic speciation and solubility models, which are essential for a quantitative description of these fluids in the deep Earth.

## Zusammenfassung

Geologische Fluide spielen eine wichtige Rolle beim Transport von Elementen in der Erdkruste und im Erdmantel. Unser quantitatives Verständnis von fluidbezogenen Prozessen in geologischen Systemen beruht maßgeblich auf der Verfügbarkeit numerischer Modelle, die in der Lage sind die thermodynamischen Eigenschaften von Fluiden bei erhöhten Drücken und Temperaturen vorherzusagen. Die für die Entwicklung oder Parametrisierung solcher Modelle erforderlichen experimentellen Daten sind aufgrund der extremen Bedingungen geologischer Prozesse und der damit verbundenen experimentellen Herausforderungen oft nur limitiert verfügbar. In dieser Arbeit werden drei Studien vorgestellt, in denen Molekulardynamiksimulationen durchgeführt wurden, um die Entwicklung zukünftiger thermodynamischer Modelle für zwei wichtige Arten geologischer Fluide zu unterstützen: überkritische wässrige Fluide und wasserhaltige Karbonatschmelzen.

Die erste Studie befasst sich mit der seit langem bekannten, empirisch nachgewiesenen linearen Beziehung zwischen den Logarithmen der Dissoziationskonstanten gelöster Stoffe,  $\log(K)$ , und der Wasserdichte,  $\log(\rho_{\text{H}_2\text{O}})$ , unter überkritischen Bedingungen. Diese Linearität bietet einen attraktiven Weg zu einem universellen Formalismus für die Vorhersage thermodynamischer Eigenschaften von gelösten Stoffen über einen weiten Bereich von Temperaturen und Dichten. Bisher wurde jedoch weder eine theoretische Grundlage noch eine Bewertung der Gültigkeitsbereiche vorgelegt. Daher wurden am Beispiel von NaCl klassische Molekulardynamiksimulationen durchgeführt, um die lineare Beziehung zu validieren und ihre Grenzen jenseits des experimentell abgedeckten Dichtebereiches zu untersuchen. Die Ergebnisse bestätigen die in experimentellen Studien festgestellte lineare Abhängigkeit von  $\log(K)$  gegenüber  $\log(\rho_{\text{H}_2\text{O}})$  und deuten darauf hin, dass dies auch für höhere Dichten gilt. Bei niedrigeren Dichten wird jedoch eine Abweichung vom linearen Trend beobachtet, was auf niedrigere Werte von  $\log(K)$  bei dampfähnlichen Dichten hindeutet, als bei einer einfachen Extrapolation des linearen Verhaltens zu erwarten wäre.

Die zweite Studie verbleibt im Bereich der überkritischen wässrigen Fluide und untersucht das Verhalten des  $(\partial P/\partial X)_{VT}$ -Parameters in Abhängigkeit von Dichte, Temperatur und Art des gelösten Stoffes. Diese Größe gilt als wertvolle Grundlage für neue thermodynamische Modelle, vorausgesetzt, es können Wege für eine erfolgreiche Parametrisierung gefunden werden. Um die Verwendung von  $(\partial P/\partial X)_{VT}$  für zukünftige Modellierungsansätze zu unterstützen, wurden klassische Molekulardynamiksimulationen durchgeführt, mit dem Ziel, das Verhalten dieser Eigenschaft in einem breiten Dichte- und Temperaturbereich systematisch zu untersuchen. Die Verwendung von LiCl, NaCl, KCl, NaF und NaBr als gelöste Stoffe ermöglicht die systemische Untersuchung von Veränderungen in  $(\partial P/\partial X)_{VT}$ , die durch den Austausch von Kationen und Anionen verursacht werden.

Die dritte Studie befasst sich mit der Frage, wie sich Wasser in Karbonatschmelzen unter den Bedingungen des oberen Erdmantels löst. Dazu wurden ab initio Molekulardynamiksimulationen von  $\text{MgCO}_3$ -Schmelzen mit einem Wassergehalt von 10 Gew.-% bei Bedingungen von bis zu 1765 K und  $\sim 3,9$  GPa durchgeführt. Die Simulationen zeigen eine vielfältige Speziation, einschließlich  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , molekularem  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{CO}_2$ . Das Vorhandensein von  $\text{HCO}_3^-$  wird durch eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten Schwingungsspektren und in der Literatur veröffentlichten Raman-Spektren unterstützt. Darüber hinaus wird eine schnelle Selbstdiffusion von Wasserstoff beobachtet und ihre Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit wird diskutiert. Die neuen Erkenntnisse über die molekulare Struktur von wasserhaltigen Karbonatschmelzen sind ein wertvoller Schritt in Richtung zukünftiger thermodynamischer Spezies- und Löslichkeitsmodelle, die für eine quantitative Beschreibung dieser Fluide in der tiefen Erde unerlässlich sind.