

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ-МИНЕРАЛИЗАТОРЫ**
Котельникова З.А. (ИГЕМ РАН), Котельников А.Р. (ИЭМ РАН)
kotelnik@igem.ru, kotelnik@iem.ac.ru

Ключевые слова: *синтетические флюидные включения, флюиды, несмесимость, расслоение*

Методом синтетических флюидных включений в кварце исследовали гетерогенные флюидные равновесия в растворах солей, имеющих диаграммы состояния второго типа. Фазовые соотношения в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ особенно интересны для геохимии в связи с проблемами генезиса карбонатитов. Растворимость безводного Na_2CO_3 при 25°C составляет 8.13 мас. % и снижается практически до нуля при температуре критической точки воды. Критические явления в этих растворах происходят как в ненасыщенных, так и в насыщенных растворах. Особенности карбонатно-натровых растворов изучали Равич – до 550°C и $P=1900$ бар [1] и Костер Ван Гросс – до 925°C и $P=400\text{--}3700$ бар [2]. Координаты нижней критической точки P лежат несколько выше критической точки воды. Положение верхней критической точки Q Равич [1] определил как 480°C, 1600 бар и 30–40 мас. % Na_2CO_3 , а Костер Ван Гроос как $500\pm 10^\circ\text{C}$, 1505 ± 0.01 кбар и 12 ± 2 мас. % Na_2CO_3 [2]. В обеих публикациях отсутствуют данные о расслоении жидкости при температурах ниже точки Q . Однако в работе [1] в верхней двухфазной области фиксировалось равновесие двух жидкостей, а не жидкости и пара, как приводится в публикации [2]. В этом случае верхний отрезок критической кривой, соединяющий критическую точку Q с критической точкой соли, не является продолжением нижнего отрезка, проходящего от критической точки воды до точки P . Следовательно, оба отрезка критической кривой могут иметь метастабильное продолжение и на диаграмме состояния системы появляется область метастабильного расслаивания жидкости. При пересечении этой области с двухфазной областью пар+жидкость возникает равновесие жидкость1+жидкость2+пар. Для исследуемой системы такие равновесия не описаны в литературе.

Данная работа посвящена экспериментальному изучению системы $\text{H}_2\text{O--Na}_2\text{CO}_3\text{--SiO}_2$ методом синтетических флюидных включений при 700°C и $P=1\text{--}3$ кбар.

При $P=1$ кб синтезированы включения: $V(\text{пар})+L(\text{жидкость})$, $Gl(\text{стекло})+V$ и $Gl+V+L$. Во включениях $Gl+V$ пар занимает 15–20% объема, при нагревании до 565°C пузырек пара незначительно уменьшался. При этой температуре нагрев был прекращен из-за начавшегося вскрытия включений. Включения $V+L$ гомогенизировались в пар или в жидкость в интервале 363–393°C, концентрация раствора в них составляет 2–8 мас.% соли. В этом же температурном интервале происходила частичная гомогенизация включений $Gl+V+L$. В некоторых включениях с максимальной концентрацией соли при нагревании до 240°C начиналось расслоение жидкости в присутствии пара.

У стенок включения появлялась еще одна жидкость. Пар постепенно увеличивался в объеме и при 381–383°C поглощал менее плотную жидкость. Фигуративная точка этого опыта лежит в интервале $P\text{--}Q$, в котором невозможны как критические явления, так и трехфазные равновесия, а присутствует только или чистая флюидная фаза или она в равновесии с кристаллами соли. Однако наличие разных типов включений противоречит этому. Предполагается, что флюид активно взаимодействовал с кварцем с образованием промежуточных соединений, и стекло во включениях представляет собой гидросиликаты натрия.

При $P=2$ кб синтезированы включения: $V+L$, $V+L+S(\text{кристаллы})$. Флюид в условиях опыта находился в гетерогенном состоянии. Концентрация $V+L$ включений составляла 7.5–14 мас.%, гомогенизация в жидкость имела место при 352–365°C. Это подтверждает факт сосуществования двух жидких фаз при условиях эксперимента. В некоторых ФВ при повышении температуры происходило расслоение жидкости: вокруг пузыря пара появлялась вторая жидкость, в которой постепенно растворялся пар при 367–368°C.

При $P=3$ кб получены включения: $V+L$, $V+L+S$. Концентрация $V+L$ включений составляла 3–4.5 мас.%, гомогенизация в жидкость происходила при 335–339°C. Ни в одном из включений не наблюдалось расслоения жидкости. Кристаллы не растворялись вплоть до декрепитации.

Описанные явления, свидетельствуют о том, что при пересечении двух критических кривых с равновесиями пар⇌жидкость и жидкость 1⇌жидкость2 невариантное равновесие не возникает, и переход одного критического равновесия в другое происходит постепенно. Поэтому говорить о фазовых границах в данном случае невозможно. По-видимому, это является особенностью фазовой диаграммы изучаемой системы. Область существования гетерогенных флюидных равновесий расширяется в сторону низких температур, вплоть до 220°C.

Известно, что метастабильные равновесия несмешиваемости бинарных водно-солевых систем могут становиться стабильными при увеличении числа компонентов. Специальные опыты по нагреванию и охлаждению включений с разной скоростью, показали, что на ход и величину температуры начала расслаивания это не оказало никакого влияния. Поэтому можно утверждать, что в данном случае расслаивание жидкости – процесс стабильный. А это, в свою очередь, свидетельствует о том, что кварц в данном случае активно принимает участие в флюидных равновесиях, и следует говорить не о бинарной, а о тройной системе вода – сульфат натрия – кварц. Участие кремнезема в гетерогенных флюидных равновесиях неизбежно предполагает протекание высокотемпературного гидролиза Na_2CO_3 .

Полученные экспериментальные результаты указывают на необходимость учета сложных фазовых отношений во флюиде в случае появления фазы тяжелого флюида. Обычно при моделировании природных флюидов используют особенности строения бинарных водно-солевых систем, которые не исчерпывают всех возможных вариантов флюидных равновесий. В многокомпонентных флюидно-силикатных системах, во-первых, значительно увеличивается возможность гетерогенизации флюида и, во-вторых, в результате этой гетерогенизации возможно равновесие не только двух, а трех и более несмешиваемых фаз.

Гетерогенные равновесия, по-видимому, являются непрямым этапом существования природных флюидов. Они сопровождаются перераспределением вещества между несмешиваемыми фазами. При дальнейшем снижении температур и давлений флюидные фазы, обособившиеся на магматическом этапе, в свою очередь подвергаются расслаиванию, и происходит это может вплоть до низких температур – до 200°C. В высококонцентрированной и высокоплотной фазе способны концентрироваться в значительных количествах различные компоненты, в том числе и рудные. Важно то, что она обогащается одновременно и силикатным и рудным веществом. Если такая фаза могла пространственно обособиться и эволюционировать в дальнейшем самостоятельно, то при снижении P - t – параметров, в свою очередь, также могла испытать гетерогенизацию. В результате этого возможно появление низкотемпературной высокопродуктивной фазы, существование которой может объяснить совместный перенос рудных и жильных минералов.

Финансовая поддержка: грант РФФИ 07-05-00389

Литература

1. Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях // М.: Наука. 1974. 150с.
2. Koster van Groos // Amer. Miner. 1990. 75. P. 667-675.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-20.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна