

**Экспериментальное изучение особенностей водного Na_2CO_3 -содержащего флюида
методом синтетических флюидных включений в кварце**

З. А. Котельникова¹, А. Р. Котельников²

¹Институт геологии рудных месторождений петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Москва

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

kotelnik@igem.ru

Из раствора Na_2CO_3 методом залечивания трещин синтезированы флюидные включения в кварце. Изучение их показало, что в условиях опытов флюид находился в гетерогенном состоянии и не был инертен относительно кварца и альбита. В некоторых включениях при нагревании происходило расслоение жидкости, что указывает на возможность многостадийного протекания гетерогенизации флюида.

Ключевые слова: синтетические флюидные включения, гетерогенизация, расслоение жидкости.

Ссылка: Котельникова, З. А., А. Р. Котельников (2012), Экспериментальное изучение особенностей водного Na_2CO_3 -содержащего флюида методом синтетических флюидных включений в кварце, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Экспериментальное изучение фазовых равновесий в флюидосодержащих системах необходимо для реконструкции условий протекания процессов минералообразования в природных условиях, а также для дальнейшего развития теоретических и экспериментальных исследований.

В данной работе рассмотрены гетерогенные флюидные равновесия в водной системе в присутствии Na_2CO_3 (соли второго типа).

Обе граничные бинарные системы H_2O – Na_2CO_3 и H_2O – SiO_2 принадлежат к P–Q-типу с метастабильным расслаиванием жидкости. По данным Кеннеди [Kennedy et al., 1962] для системы H_2O – SiO_2 , координаты точки Q отвечают 1050°C; 9, 8 кбар; 40–50 мас. % SiO_2 . Для системы H_2O – Na_2CO_3 положение верхней критической точки Q отвечает 480 °C, 1600 бар и 30–40 мас. % Na_2CO_3 по М.И. Равичу [1974] или 500±10°C, 1505±0.01 кбар и 12±2 мас. % Na_2CO_3 по Костер Ван Гроосу [Koster van Groos, 1962]. Часть системы H_2O – Na_2CO_3 – SiO_2 , богатую водой, при температурах 300–400°C и давлениях, превышающих давление насыщенного пара, исследовали Бутузов и Брятов [1957]. Они отметили, что в гомогенной области растворимость кварца прямо зависит от концентрации соли в воде, но при гетерогенизации флюида (появлении двух жидкостей контрастной плотности, которые они назвали тяжелой и легкой фазами) потери веса кварца резко возрастали. При этом тяжелая фаза содержала 30–50 мас.% SiO_2 и концентрировала Na_2O .

Применяли метод синтетических флюидных включений. Опыты проводили при 1000–3000 бар и 700°C. Были проведены специальные опыты, в которых был добавлен альбит. Предполагалось, если присутствие алюмосиликата скажется на результатах эксперимента, это можно будет расценивать как косвенное доказательство неинертности кварца относительно флюида.

Опыт при $P = 1$ кб. Нагревание синтезированных включений привело к тому, что приблизительно при температуре 250°C в некоторых из них появлялась еще одна жидкая фаза, т.е. происходило расслоение жидкости. Этот факт полностью отвечает результатам М.И. Равича [1974], который в верхней двухфазной области описал равновесие двух жидкостей, а не жидкости и пара. Следовательно, на диаграмме состояния системы присутствует область расслоения жидкости в присутствии пара. Результаты криометрического изучения включений с расслоением жидкости показали, что последней, плавящейся при положительных

температурах, фазой в них является соль, концентрация раствора в них достаточно высока: 13.5÷13.8 масс. %. Появившаяся более плотная и светлая жидкость (она располагалась между стенкой включения и остаточной жидкой фазой) при дальнейшем повышении температуры немного увеличивалась в объеме и существовала вплоть до 550°C. В интервале температур 250÷382°C во включении сосуществовали два водно-солевых раствора и пар. Гетерогенное состояние флюида при параметрах ниже трехфазной кривой, наличие в некоторых из включений стеклообразной фазы, указывают на вероятность того, что кварц при условиях эксперимента не был инертен относительно водно-солевого флюида, вступал с ним во взаимодействие и влиял, таким образом, на гетерогенные флюидные равновесия.

Опыт при $P = 1$ кб в присутствии альбита. В отличие от опыта без альбита в образце не встречены включения, в которых происходило расслоение жидкости. Результаты изучения включений позволяют сделать вывод о том, что флюид в условиях опыта был гомогенным, поскольку в образце не встречены низкоплотные включения. Однако большой разброс измеренных термометрических характеристик включений может свидетельствовать о близости условий опыта к фазовой границе гетерогенизации.

Сравнение результатов изучения включений, синтезированных в присутствии альбита и без него свидетельствуют о том, что альбит активно влиял на равновесия во флюиде. Наблюдается существенное смещение флюидных равновесий. Это может свидетельствовать о высокой растворимости альбита в карбонатсодержащих растворах.

Опыт при $P = 2$ кб. Повышение давления в опыте привело к тому, что паровая фаза, не образовывалась: гомогенизация происходила только в жидкость при 352–365°C. Концентрация соли колебалась в пределах 8–17 мас. %. В немногочисленных включениях наблюдалось расслоение жидкости. Проведенные наблюдения свидетельствуют о том, что параметры опыта близки к фазовой границе. Низкоплотная фаза образовывалась, по-видимому, в очень незначительных количествах и захватывалась только в смеси с высокоплотной жидкостью, в результате чего наблюдается значительный разброс термометрических характеристик включений. Кроме того, поскольку все проведенные исследования свидетельствуют о том, что кварц взаимодействует с водно-солевым флюидом, наблюдаемый диапазон значений температур гомогенизации и плавления соли может являться отражением кинетики этого взаимодействия: на разных этапах протекания реакции захватывались включения соответствующего состава и плотности.

Опыт при $P = 2$ кб в присутствии альбита. Флюид находился в гетерогенном состоянии. В двух- и трехфазных включениях со стеклообразной фазой $Gl+V+(S)$ при повышении температуры приблизительно до 250°C в массе стекла началось выделение многочисленных жидких пузырьков, постепенно увеличивающихся в объеме и постепенно сливающихся друг с другом. По мере нагревания пузырьки эти скапливались вокруг газа, который растворялся в жидкости при 351–361°C. Таким образом, при $T = 700^\circ$ и $P = 2$ кбар образовалась фаза, способная при снижении температуры связывать воду в значительных количествах. Если принять, что флюид представлен чистой водой, а стекло является силикатом натрия, то по объемным соотношениям можно оценить количество воды, растворенной в стеклообразной фазе при комнатной температуре. Оно колеблется в пределах 9–13 мас. %.

Включения, синтезированные при $P = 3$ кб. Наличие включений низко- и высококонцентрированных, а также содержащих стеклообразную фазу, свидетельствует о том, что при условиях опыта сосуществовало три несмешиваемые фазы. Это является еще одним подтверждением неинертности кварца относительно флюида и предполагает наличие в исследуемой тройной системе $H_2O-Na_2CO_3-SiO_2$ трикритической точки. Таким образом, взаимодействие силикатной фазы с водно-солевым флюидом подтверждают результаты всех опытов проведенных при различных давлениях, а также в присутствии альбита.

Согласно полученным экспериментальным результатам, для систем $H_2O-Na_2CO_3-SiO_2$ и $H_2O-Na_2CO_3-SiO_2-NaAlSi_3O_8$ характерно стабильное расслаивание жидкости в нижней двухфазной области. Вследствие этого гетерогенные флюидные равновесия имеют место в гораздо более широком диапазоне температур и давлений по сравнению с системами первого типа. Несмешиваемая фаза гетерогенного флюида, захваченная при условиях опыта в верхней двухфазной области, при снижении температуры и давления, в свою очередь, может расслаиваться на две некристаллические фазы.

Гетерогенизация в верхней двух-трехфазной области сопровождается радикальным перераспределением растворенных компонентов между несмешиваемыми фазами. По данным М.И.

Равича, для карбоната натрия концентрации двух несмесимых жидкостей отличаются не менее чем на порядок. В случае присутствия рудных компонентов, последние также будут обогащать или обеднять одну из несмесимых фаз. Флюидная несмесимость является эффективным механизмом разделения компонентов. Если же гетерогенизация протекает в несколько стадий, разделение компонентов между несмесимыми фазами будет еще более эффективным.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить широкое развитие процессов флюидной несмесимости в природе в интервале температур и давлений, отвечающем условиям от отделения флюида от магмы вплоть до гидротермального процесса, при этом возможно многостадийное протекание гетерогенизации флюида.

Для многих водно-солевых систем в гетерогенных условиях при высоких температурах известны процессы гидролиза, которые приводят к контрастным значениям pH в несмесимых фазах. Вследствие этого более плотная и концентрированная фаза «тяжелого флюида» приобретает щелочную реакцию и начинает взаимодействовать с кварцем и другими силикатами с образованием промежуточных соединений. В результате при наступлении гетерогенизации кажущаяся растворимость силикатов резко повышается. Подобным образом может повышаться и растворимость других низкорастворимых соединений, например, некоторых рудных минералов, относящихся к соединениям, водные растворы которых имеют диаграммы состояния второго типа. При обособлении такая флюидная фаза способна транспортировать одновременно компоненты и жильных и рудных минералов. Важным моментом является тот факт, что для разгрузки такого флюида сброс давления может иметь большее значение, чем падение температуры.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 10–05–00508 и 10–05–00870.

Литература

Бутузов, В. П., Л. В. Брятов (1957). Исследование фазовых равновесий части системы $H_2O-SiO_2-Na_2CO_3$ при высоких температурах и давлениях, *Кристаллография*, т. 2, вып. 5, сс. 670–675.

Равич, М. И. (1974). *Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях* М.: «Наука», 151с.

Kennedy, J. S., et al. (1962). The upper three-phase region in the system SiO_2-H_2O . *Amer.J.Sci.*, pp. 501–521.

Koster van Groos, A. F. (1990). High-pressure DTA study of the upper three-phase region in the system $Na_2CO_3-H_2O$, *Amer. Miner.*, v. 75, pp.667–675.