

РАСТВОРИМОСТЬ ФОСФОРА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Na-Ca-Al-Si-O-F

Кригман Л.Д., Дорфман А.М., Сенин В.Г., Дингвелл Д.

Исходные смеси были приготовлены путем смешивания стекла нефелинового состава (NaAlSiO_4) и SiO_2 с метафосфатом кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) в отношении 1:1. и добавляли 10% мас. NaF сверх 100% для понижения температуры плавления и вязкости центрифугируемых расплавов.

Методика. Высокотемпературные опыты были проведены в запаянных Pt капсулах при 1300-1500°C в течение 17-20 часов с быстрой последующей закалкой. Мы провели 2 серии экспериментов: с- и без добавления NaF . Опыты на центрифуге ограничены температурой 1250°C и проводились только с F-содержащими смесями. Закаленные препараты анализировали на электронном микронзонде и изучали иммерсионным методом. Все полученные техникой центрифугирования препараты имеют ярко выраженную двухслойную структуру с четкой границей между слоями. Верхний слой представлен однородным стеклом, как правило, содержащим мелкие (доли миллиметра) пузырьки газа (или усадочные пустоты?). В нем полностью отсутствуют какие-либо кристаллические фазы. Нижний слой состоит из кристаллического осадка апатита. Размеры отдельных кристаллов составляют 10-100 микрон. В препаратах разреза E $\text{Ab-Q-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ были обнаружены также незначительные количества мелких (десятки микрон) изометричных кристаллов кварца. Кристаллический осадок сцементирован интерстициальным стеклом, мало отличающимся по составу от стекла верхнего слоя. Кроме того, имеется очень небольшое количество стекла принципиально другого состава. Его главными компонентами являются фосфор, натрий и фтор при незначительных концентрациях алюминия, кремния и кальция. Это стекло имеет микронеоднородный характер, выраженную волокнистую структуру с толщиной волокон 1 и менее микрона. Эта фаза крайне не устойчива под электронным лучом и анализ её вызывает определенные трудности. Эта фаза, тяготеет к придонной части ампулы и, по-видимому, представляет собой реликты фторидно-фосфатного расплава, основная часть которого была израсходована на образование кристаллического осадка.

Поле не смесимости занимает большую часть фазовой диаграммы исследованной системы и располагается выше температуры 1500°C (рис.1). Ниже этой температуры область ликвации пересекает поверхность солидуса, и кристаллизация происходит в равновесии с двумя жидкими фазами. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или апатит были твердыми фазами в наших опытах.

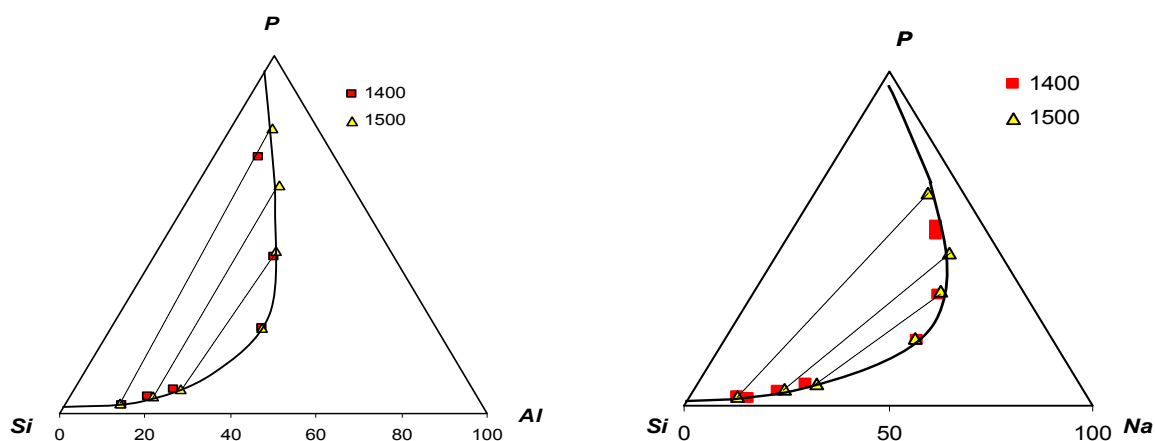


Рис.1. Проекция области ликвации в системе Na-Ca-Al-Si-O на диаграммы Si-P-Al (-Ca,Na) и Si-P-Na (-Ca,Al), ат.%, пунктирные линии – конноды.

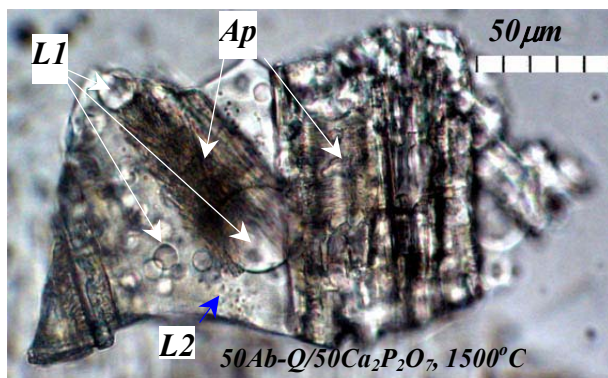


Рис. 2. Кристаллизация апатита (Ap) на месте фосфатного ликвата (L2) с выделением капель алюмосиликатного расплава (L1).

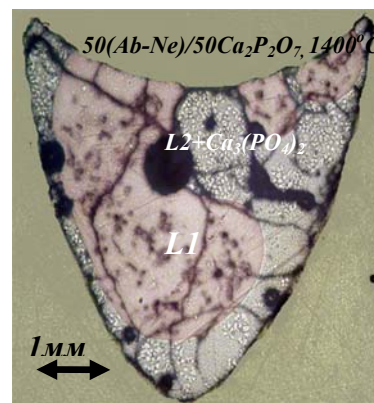


Рис.3. Ликвация с разделением на 2 слоя

Во многих случаях наблюдалось вторичное расслаивание "капля в капле", при этом состав расплавов был практически такой же, как и при первичном расслаивании. Фосфаты кристаллизуются из фосфатного расплава, при этом конгломераты кристаллов располагаются на месте фосфатного расплава. Алюмосиликатная часть фосфатного расплава выделяется в виде мелких капель (рис.2), и отличается от основного алюмосиликатного расплава большим содержанием кремнекислоты. Эти капельки, изолированные от основного алюмосиликатного расплава растущими кристаллами, не достигают равновесия с ним за время опыта.

Вид быстро закаленных препаратов меняется от четкого разделения на два слоя (рис.3) до тонкой эмульсии с неоднородностью менее 1 микрона. В последнем случае отличить ликвацию от кристаллизации во время закалки удастся, только используя ЕМА дефокусированным лучом.

Полученные данные показали, что содержание кремнекислоты в системе является главным фактором, контролирующим величину поля расслаивания и состав сосуществующих фаз. Растворимость фосфора в алюмосиликатных расплавах более кислых, чем альбит составляет менее 3.5%, и возрастает до 17% для нефелин подобных расплавов (при $T=1200^{\circ}\text{C}$). Эти значения, полученные центрифугированием, не искажены процессами кристаллизации фосфатов и фторидов при закалке и отражают *реальную растворимость* компонентов.

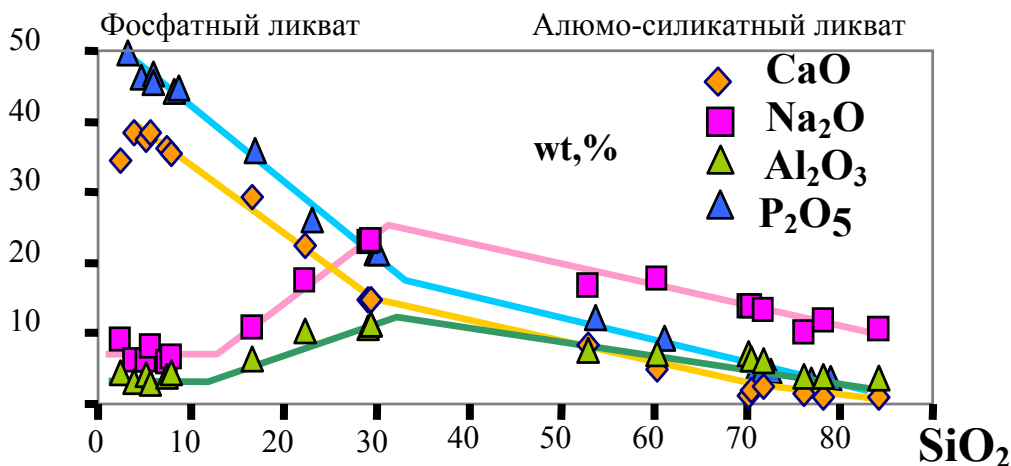


Рис.4. Составы сосуществующих расплавов при 1300-1500°C

Температура влияет на размер поля ликвации косвенно за счет того, что понижение температуры увеличивает содержание кремнекислоты вследствие кристаллизации твердых фосфатов.

Растворимость фосфора более 3% значительно превышает содержание этого компонента в магмах любого типа. В то же время поле ликвации на разрезах типа порода-фосфат располагается

на ветви фосфатного компонента (исключая расплавы более кислые, чем альбитовый). Это означает, что концентрирование фосфора в процессе кристаллизационной дифференциации до уровня, обеспечивающего ликвацию, невозможно. Такое заключение, сделанное ранее Л.Н. Когарко на основе анализа генезиса апатит-нефелиновых месторождений, может быть распространено на алюмосиликатные магмы любого типа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №04-05-64830

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/term-37.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

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