

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ**Шмулович К.И. (ИЭМ РАН), Меркьюри Л., (Орсей, Франция)***kiril@iem.ac.ru; mercury@geol.u-psud.fr*

Ключевые слова: флюид, метастабильность, отрицательные давления, растворы

Метастабильное состояние жидкости в условиях растяжения (синоним – «при отрицательных давлениях») реализуется в изолированных кластерах межзернового флюида и флюидных включениях при охлаждении ниже кривой равновесия «L-V», а также в тонких капиллярах и в ударных волнах. Геохимический смысл имеют отрицательные давления во флюидных включениях и капиллярах почв, однако экспериментальных данных по свойствам водных растворов в состоянии растяжения практически нет. Имеющиеся публикации [1,2] в основном базируются на экстраполяции по имеющимся уравнениям состояния (УРС) термодинамических свойств растворов, калиброванных по свойствам жидкостей в стабильной области. Исключением является чистая вода, УРС которой калибровано при $P < 0$ по данным измерения скорости звука методом бриллюэновской спектроскопии.

В синтетических флюидных включениях (СФВ) довольно легко получают давления – 100 МПа (минус килобара), однако оценки давлений для растворов основаны либо на УРС чистой воды, либо линейной экстраполяции изохор из стабильной области (положительные давления) в метастабильную. На рис. 1 представлены результаты анализа измерений T_h (температура гомогенизации СФВ по реакции $L+V \rightarrow L$) и T_n (температуры нуклеации паровой фазы, $L \rightarrow L+V$) в СФВ, полученных в кварцевой матрице методом залечивания трещин при 400°C и 500 МПа. Если разность ($T_h - T_n$) превышает несколько градусов, а это весьма обычное явление при изучении флюидных включений, крутизна изохор жидкой воды и водных растворов приводит к возникновению «растягивающих» усилий и отрицательным давлениям. Как видно на рис.1 в чистой воде интервал оценок давлений при T_n во включениях одной популяции весьма широкий от –30 МПа до –120 МПа. Пока неясно, является ли это следствием фактора формы включений, обуславливающих неизохоричность, либо следствием негомогенной нуклеации паровой фазы.

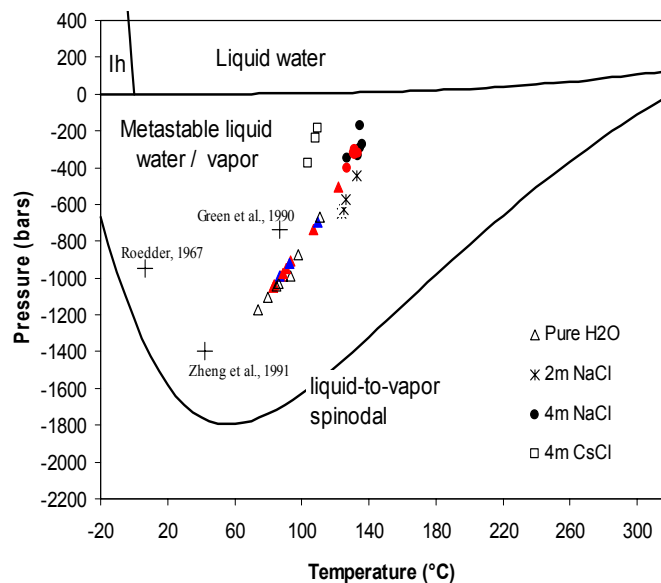


Рис.1 Результаты расчетов давлений при T_n синтетических флюидных включений в кварце. Показаны также некоторые оценки давлений, опубликованные в литературе [4,5,6].

Растворы NaCl (2 и 4 m), а также 4 m растворы CsCl демонстрируют существенно меньший разброс величин (Th-Tn) и, следовательно, оценок давлений при Tn. Следует отметить, что величины Th воспроизводятся достаточно хорошо как в пределах одной популяции, так и для каждого включения при разных положениях образца в камере Linkam. Специальная серия измерений на одном образце, но с разным его положением (нормальным и перевернутым) в камере показала, что погрешность, обусловленная градиентом температур и скоростью нагрева (охлаждения) не превышает 7-8°C при величинах (Th-Tn) в 50°C и больше. Максимальные измеренные значения (Th-Tn) равны 65°C, однако во многих мелких включениях наблюдать температуры фазовых переходов не удастся. Эти включения остаются гомогенными при всех температурах, вплоть до разрушения образца. Как видно на рис.1, включения их каждого образца удовлетворительно ложатся на продолжение изохор и, следовательно, гомогенные включения также должны соответствовать той же изохоре, что и включения с измеренными Th и Tn. Это означает, что при охлаждении в таких гомогенных включениях реализуются отрицательные давления, существенно более низкие, чем отмеченные на рис.1 и, возможно, близкие к спинодали. Спинодалью является кривая, ограничивающая область механической устойчивости жидкости, вдоль которой $(\delta V/\delta P)_T = 0$. Аналогичный эффект сохранения гомогенности часто наблюдается и в природных образцах, однако там нет достоверных сведений о плотности флюидной фазы во включениях.

Наглядное представление о способе оценки отрицательных давлений и степени растяжения во флюидном включении можно получить на примере крупного (около 100 мкм) СФИ в кварце с 4 m раствором NaCl. Включение синтезировано при 500°C и 500 МПа в опыте, продолжительностью 2 недели. Температура гомогенизации (Th) по схеме (V+L→L) равна 221°C и хорошо воспроизводится с погрешностью $\pm 1^\circ$, что соответствует изохоре с плотностью воды 0,839 г/см³.

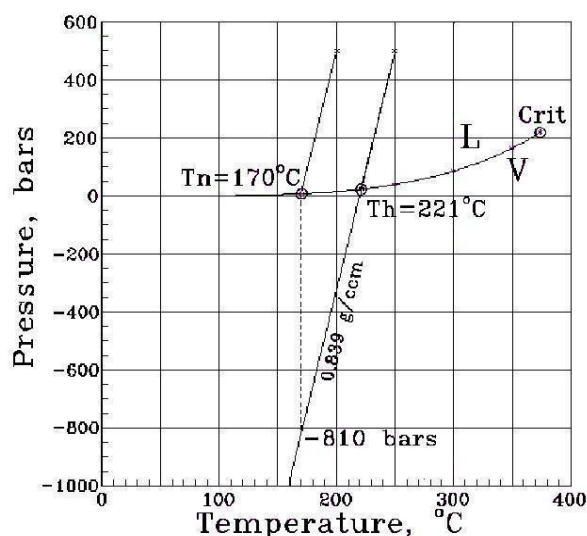


Рис.2 Оценка давления во включении с Th=221°C при Tn=170°C по [3]. Расчет основан на таблицах свойств воды, так как уравнения состояния для растворов NaCl в этой области параметров пока отсутствуют

На открытом сайте <http://www.iem.ac.ru/staff/kiril> представлен фильм, зафиксировавший последние стадии охлаждения этого включения от 230°C до 169°C со скоростью 5°/минуту. Начало фильма соответствует текущей температуре 171,4°C при установке лимита охлаждения в 171°C. После достижения лимита пауза при 170,9°C (в верхней строке видно «бегущее» время) соответствует метастабильному состоянию растяжения, близкому к максимально возможному для данного включения. На рис.2 видно, что температура 170°C для изохоры 0,839 г/см³ соответствует давлению - 81 МПа при линейной экстраполяции изохоры. Реальные изохоры имеют небольшую кривизну и точка лежат выше по оси давлений, но наклон изохор для растворов NaCl больше, чем для воды и эти упрощения частично компенсируют друг друга.

После фиксации метастабильного состояния лимит понижается $169 \rightarrow 166 \rightarrow 164^\circ\text{C}$, текущие температуры начинают уменьшаться и при $169,6^\circ\text{C}$ происходит бурное вскипание раствора, т.е. возврат системы на линию равновесия L-V. Плотность жидкой фазы скачком возрастает от 0,839 до 0,897 г/см³, т.е. почти на 7 %. Это очень большая величина для малосжимаемой жидкости, для подобного измерения плотности необходимо было бы приложить положительное давление около 120 МПа. Ретроградное кипение в гомогенной изохорической системе наглядно демонстрирует степень «натяжения» межмолекулярных сил, предшествующую фазовому переходу. Образование множества паровых пузырьков свидетельствует в пользу механизма их гомогенной нуклеации, хотя возможно триггерирование парообразования волновым фронтом от первого скачка плотности.

Литература

1. Mercury L., Azaroual M., Zeyen H., Tardy Y. Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures // *Geoch. Cosm. Acta*. 2003. V.67. N.10. PP. 1769-1785.
2. Mercury L., Tardy Y. Negative pressure of stretched liquid water: Geochemistry of soil capillaries // *Geoch. Cosm. Acta*. 2001. V.65. N.20. PP. 3391-3408.
3. Alvarenga A.D., Grimsditch M., Bodnar R.J. Elastic properties of water under negative pressures // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. N11. PP. 8392-8396.
4. Roedder E. Metastable superheated ice in liquid-water inclusions under high negative pressure // *Science*. 1967. 155. P.1413.
5. Green I.L., Durben D.J., Wolf G.H., Angell C.A. Water and solutions at negative pressure: Raman Spectroscopic study to -80 megapascals // *Science*. 1990. V.249. PP. 649-652.
6. Zheng Q., Durben D.J., Wolf G.H., Angell C.A. Liquid at large negative pressures: water at the homogeneous nucleation limit // *Science*. 1991. V.254. PP. 829-832.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-16.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,

ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна