

**НЕСМЕСИМОСТЬ ВО ФЛЮИДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОР - И СУЛЬФАТ - ИОНЫ****Котельникова З.А. (ИГЕМ РАН), Котельников А.Р. (ИЭМ РАН)***kotelnik@iem.ac.ru*

Ключевые слова: Синтетические флюидные включения, несмесимость, «тяжелый флюид»

Методом синтетических флюидных включений в кварце изучено фазовое состояние флюида, содержащего соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaF и NaCl. Опыты проводились при 300-800°C и P=0,5-3 кбар. Флюиды задавали смесями растворов солей следующей концентрации: 0.5M (2.1мас%) NaF; 20-50 мас%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 1M и 2M растворы NaCl. Точность регулировки и измерения: давления  $\pm 50$  бар, температуры  $\pm 5^\circ$ . Ввод в режим опыта: 1.5 – 2 часа, закалка (до 300°C): 5–8 мин для экзоклава и 20 мин для автоклава. Длительность опытов: 23-35 дней.

При 500°C и P=2кбар (в гомогенных условиях, [1]) в трех опытах исходная флюидообразующая смесь задавали по навеске высушенной соли и воды и содержала 5, 10 и 15 мас% NaF. Криометрические температуры включений из всех трех опытов соответствовали -3,1 - -3,5°C (3,5-3,9 мас% NaF). Эта величина отвечает насыщению водного раствора при параметрах опыта, т.е. растворимости NaF при 500°C и давлении 2 кбар. Очевидно, в данном случае необходимо из найденного интервала концентраций брать максимальную величину 3,9 мас% NaF, поскольку в опыте происходило растворение твердой навески соли, и имел место кинетический фактор. По сравнению с величиной 2, 5 мас.% при 500°C и P=1 кбар [2] наблюдается повышение растворимости с ростом давления, что характерно для солей второго типа в области параметров, близких в верхней критической точке Q.

В гетерогенной области в продуктах опытов наряду с существенно водными появляются включения с фазой, выглядящей при комнатной температуре как стекло природных расплавных включений и являющейся силикатно-водно-солевой по своему составу (т.н. фазой «тяжелого флюида, «раствор-расплава»).

При 700-800°C и давлении 2-3 кбар в системе теоретически возможны были равновесия: существенно водный флюид + существенно силикатно-солевая жидкость (т.н. «тяжелый флюид»)  $\pm$  твердая фаза. Последняя, скорее всего, представляет собой промежуточные соединения кремнезема и воды: гидросиликаты натрия (или малладрит в случае присутствия NaF). При охлаждении существенно водного флюида, законсервированного во включениях, появятся пар + жидкость  $\pm$  дочерняя твердая фаза (в случае положительного температурного коэффициента растворимости). При нагревании пар и твердая фаза должны раствориться. В случае если в растворе будет присутствовать NaF или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , обладающие отрицательным температурным коэффициентом растворимости, кристаллы их наоборот могут появиться при повышении температуры. «Тяжелый флюид» во включении может выглядеть как пар  $\pm$  жидкость + «стекло»  $\pm$  исходная твердая фаза  $\pm$  дочерняя твердая фаза. При нагревании исходные кристаллы могут остаться неизменными или отщеплять воду в случае присутствия гидросиликатов. Дочерние твердые фазы при нагревании должны вести себя аналогично вышеописанному в двухфазных включениях. Разделение «тяжелого флюида» на пар и «стекло» может носить необратимый характер, подобно старению гелей, и тогда при нагревании газовый пузырек не будет растворяться.

При 700°C и давлении 2 кбар наряду с другими захватывались включения, идентифицируемые как содержащие газ + жидкость + кристаллы при комнатной температуре. При нагревании их до 150-180°C в газовом пузырьке происходит расслоение, появляется жидкая оторочка, постепенно увеличивающаяся в объеме, и частичная гомогенизация происходит в эту новообразованную фазу при 383°C. Отсюда следует, что фаза, идентифицируемая при комнатной температуре как жидкость, представляет собой «стекло». Возможно, «стекло» обладает некоторой текучестью, поскольку флюидный пузырек при нагревании несколько смещается. Никаких других изменений до 400°C не отмечено. Таким образом, при нагревании включений удалось наблюдать явление расслоения жидкости в присутствии пара в интервале температур приблизительно 180-380°C. При этом в системе одновременно присутствуют три некристаллические

фазы. В бинарных системах такая область обычно метастабильна, в случае наличия большего количества компонентов – может становиться стабильной [3].

Разнообразие включений и тех изменений, которые они демонстрируют при нагревании и охлаждении с ростом температуры опытов растет, особенно при достижении условий верхней гетерогенной области системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaF}$ . Особенностью изучаемых флюидов является их высокая вязкость и, соответственно, высокая дисперсность несмешиваемых фаз. Поэтому при захвате во включение могла попасть не одна фаза, а комбинация нескольких.

Среди включений со «стеклом» и твердой фазой при нагревании выделяются разновидности:

а) без каких-либо изменений объемов флюидной части и кристаллов вплоть до вскрытия. Если изначально присутствовали пар и жидкость, частичная гомогенизация наблюдалась при 387-388°C. Если при комнатной температуре во включении имелся только пар, то приблизительно при 200°C появлялась жидкая оторочка, а при 385-390 – частичная гомогенизация в эту жидкость;

б) поверхность «стекла» при повышении температуры становилась неровной, шагреновой. Появлялись мелкие пузырьки пара и твердые фазы, увеличивавшиеся в размерах до ~ 450°C, а затем начинавшие растворяться в остаточной жидкости. В некоторых случаях вокруг исходного пузырька пара появлялась жидкая оторочка. Все эти включения вскрывались при 540-600°C;

в) на месте кристаллов появлялись сначала капли жидкости, постепенно уменьшавшиеся в размерах. Объем пара при этом возрастал. Гомогенизация не достигнута, чтобы предотвратить вскрытие;

г) если во включении изначально дополнительно присутствовала жидкая фаза, пузырение стекла также начиналось приблизительно при 250°C. Присутствие жидкой фазы при комнатной температуре могло полностью или частично маскироваться множеством мелких кристалликов. Однако при нагревании эти кристаллы растворялись, причем в первую очередь - при 250°C - те, что находились в фазе «стекла». До достижения 350°C растворялись остальные кристаллы, и во включении оставались три некристаллические фазы. Частичная гомогенизация в жидкость происходила при 388°C.

В некоторых включениях, при комнатной температуре визуально не отличавшихся от содержащих газ и жидкость, при нагревании наблюдались необычные явления. При температуре 206°C начиналось расслоение жидкости на две несмешиваемые фазы, и во включении появлялся еще один мениск. Расслоение сопровождалось пузырением вновь образованной жидкости, причем появляющиеся пузырьки как бы отгибали «новый» мениск. Объем вновь образованной жидкости постепенно увеличивался, а пузырек исходного пара уменьшался и растворялся при 407°C. Таким образом, в интервале примерно 200-400°C во флюиде в равновесии одновременно находились три некристаллические фазы. Полной гомогенизации включений наблюдать не удалось из-за начавшегося вскрытия.

Очевидно, что во все эти включения попала жидкая существенно силикатно-солевая фаза («тяжелый флюид»), а также сосуществующий с ней водно-солевой флюид, т.е. включения эти – комбинированные, поэтому и не удается их сгомогенизировать. Почти все они вскрываются при довольно низких температурах. Редкие включения, которые удалось нагреть до температуры опыта, не достигли гомогенизации.

Большой интерес представляет собой состав фазы «стекла». Однако попытки вывести включение на поверхность для проведения микрозондового анализа оказались неудачными: на месте включений оставались дыры. В некоторых опытах при закалке была разгерметизирована ампула, и поверхность образца кварца оказалась как бы облитой стеклом. Стекло было проанализировано на микрозонде хотя состав его несколько изменился за счет потери воды и, возможно, других компонентов. Оказалось, что в наружной части оно местами неоднородно и имеет брекчиевидную структуру: стекло служит цементом для обломков кварца. В состав стекла помимо  $\text{SiO}_2$  (75 -79% в разных опытах) входили: 1,6 – 4,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,7 - 4,5%  $\text{K}_2\text{O}$ , 0 – 5,9%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,5 – 1% F. Присутствие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , которые не вводили в шихту при загрузке опыта, следует объяснить, по-видимому, экстракцией их из микроростков минералов или неструктурных примесей в кварце. Известно, что «тяжелый флюид» является фазой, эффективно экстрагирующей многие элементы.

## Литература

1. Котельникова З.А., Котельников А.Р. NaF-содержащие флюидные включения в кварце, синтезированные при 450-500°C и  $P=500-2000$  бар // Геохимия. 2004. №8. СС. 908-912.
  2. Редькин А.Ф., Стояновская Ф.М., Котова Н.П. Исследование растворимости NaF в гидротермальных растворах при 400-500°C и давлении 200-1000 бар.
  3. Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем // М.: Наука. 1990. 270с.
- 

*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/mineral-19.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/mineral-19.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*