

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ NaF-H₂O МЕТОДОМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

З.А.Котельникова, А.Р.Котельников*

Институт литосферы окраинных морей РАН, Москва

*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская обл.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 99-05-65225)

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5-2000/hydroterm20

Введение

Система NaF - H₂O ранее не была исследована при высоких температурах и давлениях.

Растворимость NaF изучалась до 100°C: величина растворимости равна 3.7 % при 20°C и увеличивается до 4.9 % при 100°C. Единственное определение растворимости при температуре 300°C (Равич, 1974 [1]) показало, что оно близко к нулю. Это позволяет утверждать, что фазовая диаграмма ее принадлежит к типу P-Q, т.е., кривая растворимости и критическая кривая пересекаются. Несмотря на важность флюидных систем этого типа более-менее изучена из них только система H₂O-SiO₂. Известно, что для низкорастворимых солей координаты точки P лежат вблизи критических параметров чистой воды. При давлениях пара ниже насыщенного должна существовать двухфазная область пар + недосыщенный раствор. Если провести синтез включений при таких условиях, можно по существу газовым включениям определить состав паровой фазы. Для исследования состава равновесной жидкой фазы необходимы данные по растворимости, которые отсутствуют. Однако, поскольку эта двухфазная область существует при относительно низких давлениях (ниже значений, близких к критическому давлению 225 бар для чистой воды), эта область не очень важна для геологических приложений, поскольку режим фтора интересен прежде всего при параметрах образования литий-фтористых гранитоидов, грейзенов и т.д. (эти процессы характеризуются давлениями большими чем 0.5 кбар).

Важно рассмотреть область между точками Q и P. Известно, что в интервале P-Q не могут иметь место ни критические явления, так как они должны иметь место в пересыщенных растворах, которые практически невозможно получить, ни трехфазное равновесие тв+ж+пар, так как это равновесие лежит в надкритической области, где невозможны совместно пар+жидкость. По Равичу [1], в этой области могут существовать или чистый надкритический флюид или надкритический флюид +тв. соль. При комнатной температуре тогда мы будем наблюдать включения или газ+жидкость или г+ж+к. В последнем случае температура исчезновения мениска жидкость-пар должна быть постоянной.

Вторая критическая точка Q является нижним температурным пределом другой двухфазной области. Включения из этой области будут представлены одновременно двумя типами: г+ж, захватившими паровую фазу и г+ж+к, захватившими жидкую. Анализ этих фаз имеет те же особенности, что и для первой двухфазной области.

Температура и состав эвтектики известна. К сожалению, температура эвтектики системы NaF-H₂O очень высока (-3.5°C). Это неизбежно увеличивает ошибку определения концентрации соли в паровой фазе. Кривая растворимости NaF - неизвестное при температурах выше 100°C. При использовании метода синтетических флюидных включений можно оценивать растворимость NaF в гомогенных условиях. Ампулы должны быть загружены в соответствии с данными весами NaF и H₂O. Если растворимость NaF уменьшается или постоянна с ростом температуры, концентрация соли может быть оценена криометрически. Если растворимость растет, сгущение сетки опытов может позволить определить появление кристаллов NaF во включениях и оценить границу двухфазной области.

Экспериментальная часть

Синтез флюидных включений проводили при 400-800°C и P=500-2000 кбар в 0.5M растворе NaF. Как и ожидалось, давление 500 бар оказалось выше критического для точки P. Все включения содержали раствор соли, соответствующий исходному составу.

Гетерогенизация растворов при давлении 1кбар происходит при температуре выше 700°C, а при 2 кбар раствор однофазен. Таким образом, точка Q лежит в интервале температур от 600 до 700°C и давлений от 1 до 2 кбар.

Захваченные в гетерогенной области из жидкой фазы включения содержат множество мелких кристалликов. По данным рамановской спектроскопии этих включений можно сделать вывод о том, что эта твердая фаза - NaF. Такие же кристаллы наблюдали и в не полностью залеченных трещинах. Таким образом, виллиомит может осаждаться как самостоятельная минеральная фаза из относительно низкоконцентрированного, недосы-

щенного по NaF раствора (в наших опытах она соответствовала 2мас%), при его гетерогенизации. Равновесная паровая фаза по данным криометрии содержит около 0.02 мас% NaF. Концентрацию водной фазы определить не удастся. Все включения в опытах в интервале 400-700°C не имеют твердой фазы, что говорит об отсутствии в интервале P-Q наряду с надкритическим флюидом равновесной кристаллической фазы.

Была сделана попытка оценить растворимость NaF при 400-700°C в условиях гомогенного раствора. Полученные данные позволяют утверждать, что растворимость его по крайней мере не растет значительно. Скорее всего, она практически постоянна с ростом температуры, что очень неудачно, поскольку этот факт не позволяет использовать термометрию включений для определения их состава.

Изучение системы с NaF усложняется возможностью взаимодействия его с кварцем при высоких параметрах. При этом возможно образование силикатных фаз типа Na_2SiF_6 . При 700°C, при давлении 2 кбар после опытов столбик кварца выглядит совершенно иначе, чем образцы при более низких давлениях. Отсутствуют обычные ямки и пирамидки растворения-роста на поверхности граней. Образец как бы облит стеклом. Эти явления связаны с высокой растворимостью кварца в системе NaF - вода. Оценка растворимости кварца по мощности закалочного слоя, образовавшегося на столбиках кварца дает величину приблизительно 70 кг/м³.

1. Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. Москва, Наука, 1974, 150 с.