

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОДАЛИТ – НОЗЕАН

Котельников А.Р., Ковальский А.М., Сук Н.И., Котельникова З.А. *,
Тихомирова В.И., Романенко И.М

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка Московской обл.

kotelnik@iem.ac.ru

*Институт литосферы РАН, г. Москва

kotelnik@ilran.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№№ проектов 00-05-64680, 01-05-64839)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20) 2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-9

Введение

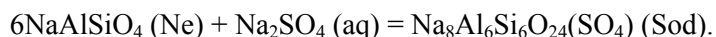
Содалиты – каркасные алюмосиликаты, широко распространенные минералы щелочных интрузивных пород, встречаются также и в пегматитах. Общая формула содалитов $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{X})$, где X – такие анионы как Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; OH^- и др. Сера и хлор играют важную роль в минералообразующем флюиде. Содалиты являются минералами, образование которых непосредственно связано с составом флюида, поэтому они могут служить индикаторами состава минералообразующего флюида.

Методика эксперимента и анализа продуктов опытов

Опыты по изучению содалитов проводили по ампульной методике в гидротермальных установках с холодным затвором и внешним нагревом (точность поддержания температуры $\pm 5^\circ\text{C}$; давления ± 50 бар). Стартовым материалом для синтеза содалита и его твердых растворов служили гели состава нефелина (NaAlSiO_4), растворы задавали смесью NaCl , Na_2SO_4 и H_2O . Состав содалитовых твердых растворов задавался соотношением ($\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$) в исходном растворе. Фазовый анализ продуктов опытов проводили методом иммерсии и рентгеновского анализа. Состав содалитовых твердых растворов определяли методами рентгеновского анализа и микрозондовым. Рентгеновское изучение твердых растворов содалита проводили на автоматических дифрактометрах HZG-4 и ДРОН-1.5. В качестве внутреннего стандарта использовали кристаллический кремний (спектральной чистоты, $a=5.4305\text{\AA}$). Параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) рассчитывали, используя компьютерные программы LCC и PUDI [1] и программный комплекс MYNCRYST [2].

Устойчивость нозеана

Для синтеза твердых растворов (Cl, SO_4)- содалитов необходимо определить концентрации солевых растворов, при которых содалит устойчив относительно нефелина. Устойчивость хлорсодержащего содалита в гидротермальных условиях была изучена ранее [3]. В настоящей работе опыты по изучению устойчивости нозеана проводили при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ и $P=2\text{ кбар}$. Продолжительность опытов составляла от 4 до 21 суток. Изучали следующую реакцию:



Было показано, что SO_4 - содалит устойчив относительно нефелина при концентрациях Na_2SO_4 (≥ 2 мас.% при 600°C ; ≥ 1 мас.% при 700°C ; и ≥ 5 мас.% при 800°C). Сульфат-содалит в сравнении с Cl - содалитом устойчив относительно нефелина при меньших концентрациях соли (Na_2SO_4) во флюиде. На основе данных о стабильности конечных членов ряда твердых растворов (Cl, SO_4)-содалитов было выведено следующее уравнение для оценки минимальной концентрации минералообразующего флюида:

$$C (\text{мас. \%}) = (255 - 214.3 * X_{\text{S}}^{\text{Sod}}) + (-330 + 270 * X_{\text{S}}^{\text{Sod}}) * (1000/T) + (107.4 - 85 * X_{\text{S}}^{\text{Sod}}) * (1000/T)^2,$$

где $X_{\text{S}}^{\text{Sod}}$ – мольная доля серы в содалите, $X_{\text{S}}^{\text{Sod}} = \text{S}/(\text{Cl} + \text{S})$; T – абсолютная температура, К.

Т-Х диаграмма (Cl, SO_4)- содалитов

Опыты по синтезу (Cl, SO_4)- содалитов (для построения Т-Х диаграммы) проводили в гидротермальных условиях при температуре $300, 400, 500, 600, 700, 750, 800^\circ\text{C}$ и давлении флюида 1-3 кбар. Длительность опытов составляла 12-35 суток. Рассчитанные на основе

рентгеновских данных зависимости ПЭЯ твердых растворов содалитов от состава были аппроксимированы следующими уравнениями:

$$a = 8.8730 + 0.273998 * X_S^{\text{Sod}} + 0.0837151 * (X_S^{\text{Sod}})^2 - 0.160896 * (X_S^{\text{Sod}})^3 \quad (\pm 0.003 \text{ A})$$

$$V = 698.58 + 64.9000 * X_S^{\text{Sod}} + 22.88935 * (X_S^{\text{Sod}})^2 - 40.24799 * (X_S^{\text{Sod}})^3 \quad (\pm 0.1 \text{ A}^3)$$

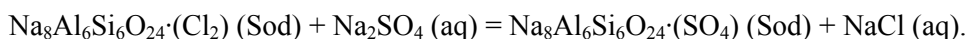
На основе рентгеновских и микрозондового результатов исследования (Cl, SO₄)- содалитов, синтезированных при температурах 300-800°C и давлении флюида 1-3 кбар, была построена фазовая (Т-Х) диаграмма твердых растворов Cl- содалит - нозеан. Показано существование области распада твердых растворов (Cl, SO₄)- содалитов при 300-750°C. Сольвус данных твердых растворов несимметричный: при 700°C нозеан содержит до 24 мол.% Cl- содалита, в то время как в Cl - содалит при этой температуре входит лишь 7 мол.% нозеановой молекулы. На основе составов сосуществующих фаз содалитов была выведена зависимость для оценки температур минералообразования:

$$T, ^\circ\text{C} = \{1000 / [0.122 + 1.8324 * (\ln K) - 1.2157 * (\ln K)^2 + 0.253646 * (\ln K)^3]\} - 273 \quad (\pm 40^\circ\text{C}),$$

где $K = [X_S^{\text{Sod II}} / X_S^{\text{Sod I}}]$; Sod I – фаза Cl- содалита; Sod I – фаза SO₄- содалита (нозеана).

Распределение серы между содалитом и флюидом

Распределение серы между содалитом и флюидом было исследовано при температуре 300-800°C и давлении 1-3 кбар. Солевая концентрация флюида зависела от температуры и варьировала от 10 до 50 мас.%. Продолжительность опытов составляла от 12 до 30 суток. Изучали следующую реакцию:



Как показали результаты опытов, сера обогащает содалит относительно флюида. Распределение серы между содалитом и флюидом при всех температурах (за исключением 800°C) зависит от состава твердого раствора содалита. На основе экспериментальных данных была выведена аналитическая зависимость для расчета мольной доли серы в минералообразующем флюиде по составу твердого раствора содалита и температуры:

$$X_S^{\text{fl}} = 1 / \{ \exp [(-4.19 + 0.0067 * T + (-3.12 + 0.0296 * T - 0.0000243 * T^2 * X_S^{\text{Sod}})) * ((1 - X_S^{\text{Sod}}) / X_S^{\text{Sod}})] + 1 \}$$

где X_S^{Sod} - мольная доля серы в содалите, Т - температура, К.

Оценка параметров минералогенеза Ловозерского щелочного массива

Была проведена оценка температур минералогенеза и флюидного режима при образовании содалитовых нефелиновых сиенитов Ловозерского массива. Температуры образования парагенезисов нефелиновых сиенитов оценивались по различным минеральным термометрам (Fsp-Ne, Fsp1-Fsp2, Sod-Ne, Sod-S - Sod-Cl, Sod-Fsp, Bi-Cpx). Температуры минералогенеза варьируют от 930 до 400°C. Эти температуры отражают различные стадии кристаллизации минералов и представляют весь температурный интервал образования минеральных парагенезисов. На основе данных о составах содалитов и температурах их образования были оценены мольные доли серы в минералообразующем флюиде, они варьируют от 0.05 до 0.12. Полученные данные характеризуют температуры и флюидный режим при формировании содалит-содержащих нефелиновых сиенитов Ловозерского щелочного массива.

Литература

1. Burnham C.W. Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles // Harvard University, Cambridge MA02138, 1991 (program description, 24p.).
2. Chichagov A.V. Information-calculating system on crystal structure data of minerals (MINCRYST). // Materials Science Forum. 166-169. 1994. Trans. Tech. Publications, Switzerland. P.187-192.
3. Котельников А.Р., Жорняк Л.В. Устойчивость NaCl - содалита в гидротермальных условиях // Геохимия. 1994. № 12. С.1809-1812.