

А. С. БОРИСЕНКО

**О ВОЗМОЖНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАРБОНАТОВ
И БИКАРБОНАТОВ НАТРИЯ В РАСТВОРАХ ГАЗОВО-ЖИДКИХ
ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ**

(Представлено академиком В. А. Кузнецовым 20 II 1973)

В последнее время уделяется большое внимание исследованиям газовой-жидких включений, дающим возможность более или менее объективно оценить физико-химические условия, существовавшие в процессе кристаллизации минералов. Не останавливаясь на ряде специально разработанных с этой целью методов анализа газовой-жидких включений, рассмотрим один из них — криометрический (метод замораживания).

Предложенный Н. П. Ермаковым ⁽¹⁾ и развиваемый рядом исследователей ⁽²⁻⁶⁾, он является простым и достаточно надежным методом определения состава и концентрации растворов индивидуальных включений. Правда, хорошо разработаны приемы анализа в основном хлоридных систем: $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, причем наиболее четкие результаты получаются при исследовании достаточно концентрированных растворов включений, в которых твердые фазы присутствуют или возникают при охлаждении. Однако хлориды Na и K не всегда преобладают в растворах включений, — иногда в значительных количествах присутствуют карбонаты, бикарбонаты и (реже) сульфаты.

При изучении газовой-жидких включений в минералах лиственитов и жильных минералов ртутных месторождений именно и были установлены существенно карбонатные и хлоридно-карбонатные растворы включений. В связи с необходимостью разработки приемов их анализа было изучено поведение при замораживании искусственно приготовленных карбонатных и хлоридно-карбонатных растворов и установлен ряд признаков, позволяющих достаточно надежно диагностировать следующие солевые системы: $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Основные отличительные признаки наиболее распространенных в природе солевых систем приведены в табл. 1.

I. Системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (2); $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (3). Наиболее важным отличием карбонатных и бикарбонатных растворов от многих других является температура заморзания эвтектики: $-2,1^\circ$ для (1); $-2,3^\circ$ для (2); $-3,3^\circ$ для (3). Близкими температурами заморзания эвтектики обладают лишь растворы сульфатов Na и K, от которых первые отличаются формой, свойствами и поведением возникающих при замораживании твердых фаз. При пересыщении путем охлаждения из насыщенных растворов Na_2CO_3 и NaHCO_3 могут выпадать в зависимости от условий (t , P_{CO_2} , соотношение CO_3^{2-} и HCO_3^- и др.) три твердые фазы: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (сода), NaHCO_3 (нахколит), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (трона). Первая образует ромбовидные пластинчатые кристаллики с довольно высоким двупреломлением (0,034), отчетливо заметным даже в очень маленьких зернах (0,05—0,01 мм). Сода обладает высоким температурным коэффициентом растворимости (1,7 вес. %/град) и существует в ограниченном интервале температур (от $-3,3$ до $+32^\circ$).

Солевая система	t эвтектики, °C	Свойства характерных твердых фаз					
		формула	форма твердых фаз	показат. преломление	двуупре-ломления	t сущест-вования, °C	сп. t -коэф. раст., вес. %/град
NaCl—H ₂ O	-21,1	NaCl	Кубич. кристаллы	1,544	Изотропн.	0	0,015
		NaCl·2H ₂ O	Крист. монокл. сингон.	1,161	0,005	-21,0÷0	0,14
KCl—H ₂ O	-10,6	KCl	Кубич. кристаллы	1,490	Изотропн.	0	0,16
		KCl·H ₂ O	?	?	?	?	?
NaCl— —KCl— —H ₂ O	-23,0	NaCl	Кубич. кристаллы	1,544	Изотропн.	0	0,015
		KCl	»	1,490	»	-23,0	0,16
		NaCl·2H ₂ O	Крист. монокл. сингон.	1,461	0,005	-23,0÷0	0,14
NaCl— —CaCl ₂ — —H ₂ O	-55,0	NaCl	Крист. кубич. сингон.	1,544	Изотропн.	0	0,015
		NaCl·2H ₂ O	Крист. монокл. сингон.	1,461	0,005	-55,0÷0	0,14
		CaCl ₂ ·6H ₂ O	?	?	?	-55,0	?
NaCl— —MgCl ₂ — —H ₂ O	-35,0	NaCl	Кубич. кристаллы	1,544	Изотропн.	0	0,015
		NaCl·2H ₂ O	Крист. монокл. сингон.	1,461	0,005	-35,0÷0	0,14
		MgCl ₂ ·6H ₂ O	»	1,528—1,494	0,034	-35,0	0,1
NaCl— —Na ₂ CO ₃ — —H ₂ O	-21,4	NaCl	Кубич. кристаллы	1,544	Изотропн.	0	0,015
		NaCl·2H ₂ O	Крист. монокл. сингон.	1,461	0,005	-21,4÷0	0,14
		Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	Ромбовидн. табл. крист.	1,440—1,406	0,034	-21,4÷+32	1,7
NaCl— —NaHCO ₃ — —H ₂ O	-21,8	NaCl	Кубич. кристаллы	1,544	Изотропн.	0	0,015
		NaCl·2H ₂ O	Крист. монокл. сингон.	1,461	0,005	-21,8÷0	0,14
		NaHCO ₃	Игольчат. кристаллы	1,583—1,377	0,206	-21,8	0,14
NaCl— —Na ₂ SO ₄ — —H ₂ O	-21,5	NaCl	Кубич. кристаллы	1,544	Изотропн.	0	0,015
		NaCl·2H ₂ O	Крист. монокл. сингон.	1,461	0,005	-21,5÷0	0,14
		Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Изометр. крист. монокл. сингон.	1,395—1,392	0,003	-21,5÷+33,0	1,6
Na ₂ CO ₃ — —NaHCO ₃ — —H ₂ O	-3,3	NaHCO ₃	Игольчат. кристаллы	1,583—1,377	0,206	-3,3	0,14
		Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	Ромбовидн. табл. крист. монокл. сингон.	1,440—1,406	0,034	-3,3÷+32,0	1,7
		Na ₂ CO ₃ ·NaHCO ₃ ·H ₂ O	Крист. монокл. сингон.	1,540—1,414	0,126	-21,8	—
Na ₂ CO ₃ — —H ₂ O	-2,1	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	Ромбовидн. табл. крист. монокл. сингон.	1,440—1,406	0,034	-2,1÷+32,0	1,7
NaHCO ₃ — —H ₂ O	-2,3	NaHCO ₃	Игольчат. кристаллы	1,583—1,377	0,206	-2,3	0,14
Na ₂ SO ₄ — —H ₂ O	-2,1	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Изометр. крист. монокл. сингон.	1,395—1,392	0,003	-2,1÷+33,0	1,6
Na ₂ SO ₄ — —K ₂ SO ₄ — —H ₂ O	-2,7	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	То же	1,395—1,392	0,003	-2,7÷+33,0	1,6
		K ₂ Na(SO ₄) ₂	Крист. тригон. сингон.	1,490—1,496	0,006	0	—
		K ₂ SO ₄	?	1,497—1,493	0,004	-2,7	0,16

Очень высоким двуупределением обладают и нахколит, и трона (0,206 и 0,126 соответственно). Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O выделяется в виде изометричных, а NaHCO₃ — игольчатых или удлинённо-призматических кристаллов, обладающих малым температурным коэффициентом растворимости (0,14 вес. %/град). Таким образом, эти три карбонатно-бикарбонатные солевые системы можно достаточно надёжно отличить от хлоридных по температурам замерзания эвтектики, а от сульфатных — по свойствам твердых фаз, возникающих при охлаждении (см. табл. 1).

II. Системы NaCl—Na₂CO₃—H₂O; NaCl—NaHCO₃—H₂O. Эти две довольно распространенные в природе системы имеют близкие температуры замерзания эвтектики (—21,4 и —21,8° соответственно), по которым их довольно трудно отличить от растворов NaCl и NaCl+KCl. Единственным надёжным критерием могут служить появляющиеся при охлаждении сильно анизотропные твердые фазы с характерной формой кристаллов, для образования которых достаточны даже относительно низкие концентрации Na₂CO₃ и NaHCO₃.

Таким образом, карбонатные и хлоридно-карбонатные растворы обладают ярко выраженными индивидуальными свойствами, по которым их можно легко определить во включениях минералов. Дополнительные данные для отнесения раствора включения к той или иной солевой системе могут дать анализы водных вытяжек и газовой фазы включений.

При определении концентрации интересующих нас солей используются те же приемы, что и для хлоридов Na и K (⁶). Для каждой из пяти рассмотренных выше систем на основании данных (⁷) были построены диагностические диаграммы (рис. 1), подобные предложенным И. Л. Добрецовою (⁸).

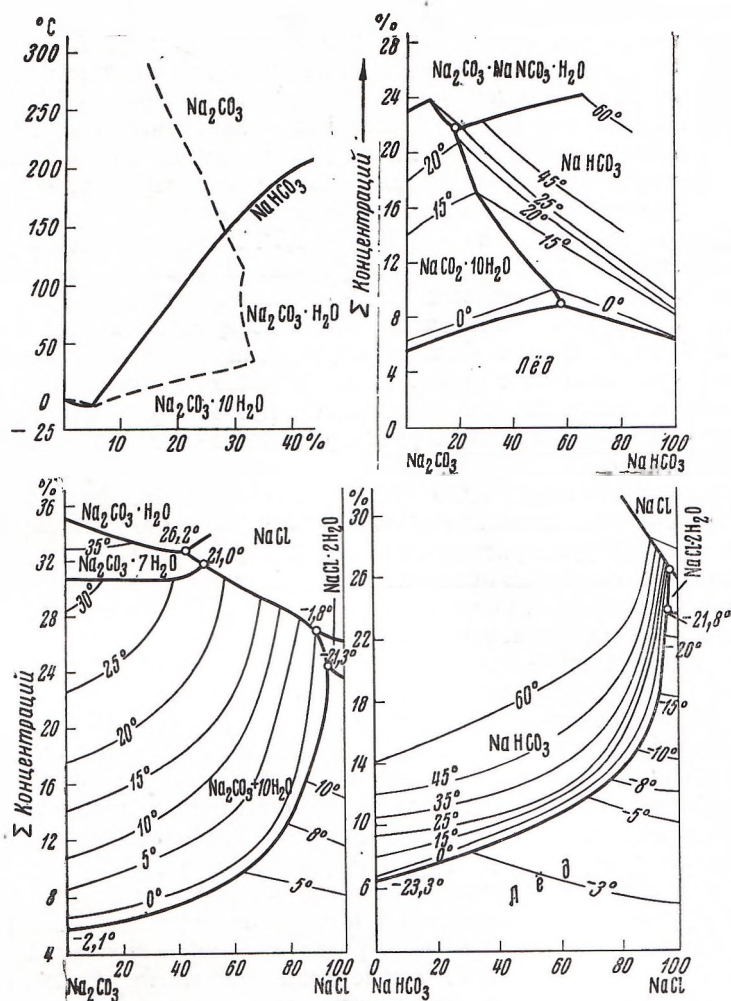


Рис. 1. Диагностические диаграммы для определения концентрации солей криометрическим методом

Карбонатно-натриевые и карбонатно-бикарбонатно-натриевые растворы были обнаружены в двухфазовых (Ж+Г) включениях в минералах лиственитов и лиственитизированных пород с р. Цаган-Гол (МНР). Переохлажденные включения в доломите из прожилков в оталькованном серпентините замерзали в метастабильной области при -47° . Включение при этом потемнело, а газовая фаза заметно уменьшилась в объеме. Последующее медленное повышение температуры вызывало вначале интенсивную перекристаллизацию замерзшего материала включения, а в интервале от $-3,0$ до $-2,7^{\circ}$ его интенсивное протаивание. При $-2,7^{\circ}$ оставались последний маленький кристаллик льда и явно анизотропная твердая фаза. Последующее охлаждение включения на $0,1-0,2^{\circ}$ ниже $-2,7^{\circ}$ вызывает практически полную раскристаллизацию его содержимого, а повышение температуры на такую же величину приводит к мгновенному таянию льда. Перекристаллизация оставшейся анизотропной твердой фазы ведет к образованию крупных индивидов, выделяющихся в виде ромбовидных пластинчатых кристалликов. При дальнейшем повышении температуры твердая фаза, обладающая высоким коэффициентом растворимости, резко уменьшается в объеме от 20—25% (от объема включения) при $-2,7^{\circ}$ до ее полного исчезновения при $+10,7^{\circ}$. Таким образом, поведение раствора

при замораживании, температура замерзания его эвтектики, а также свойства и морфология выделившихся при охлаждении твердых фаз позволяют отнести его к раствору Na_2CO_3 , а анизотропную твердую фазу считать содой $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Концентрация такого раствора равна 11,3%.

Включения в кварце из кварцевых жил в лиственитах с р. Цаган-Гол содержат растворы, несколько отличные от описанных. Они также имеют довольно высокую температуру кристаллизации эвтектики, которая протаивает в предварительно замороженных включениях при повышении температуры до интервала от $-3,4$ до $-3,5^\circ$. Выше этой температуры во включениях остаются раствор и анизотропные твердые фазы. Одна из них выделяется в виде ромбовидных пластинчатых кристалликов с заметной анизотропией. Эта фаза, обладая высоким коэффициентом растворимости, исчезает при $+1,5^\circ$. Вторая фаза образует игольчатые и удлиненно-призматические кристаллики с очень сильной анизотропией, отчетливо заметной даже в мельчайших зернах (0,01 мм). Эта фаза обладает малым температурным коэффициентом растворимости и тает при $+23,5^\circ$. Свойства такого раствора и твердых фаз указывают на то, что во включении законсервирован раствор $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, а твердыми фазами являются сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и нахколит NaHCO_3 . Концентрация раствора, определенная по температурам растворения фаз: 9,1% NaHCO_3 и 5,9% Na_2CO_3 .

В кристаллах кварца из апосерпентинитовых лиственитов с р. Курумду-Айры (Горный Алтай) присутствуют двухфазовые включения, которые после глубокого переохлаждения замерзают при -51° . Последующее медленное повышение температуры приводит к перекристаллизации содержимого включений, а при температуре $-23,6^\circ$ происходит протаивание эвтектики и полное исчезновение льда, после чего во включении остаются лишь анизотропные пластинки соды. Дальнейшее повышение температуры вызывает исчезновение и этой фазы при $+18-20^\circ$. Температура эвтектики и появление соды при охлаждении указывают на то, что во включении законсервирован хлоридно-карбонатно-натриевый раствор, концентрация которого 15% NaCl и 13% Na_2CO_3 .

Подобным образом диагностируются и хлоридно-бикарбонатные растворы, обнаруженные в кварце из лиственитов ртутного месторождения (Горный Алтай). При охлаждении в растворе таких включений выпадают игольчатые сильно анизотропные кристаллы нахколита. Диагностика раствора производится также по температурам растворения фаз (эвтектика $-24,2^\circ$, лед $-3,0^\circ$, нахколит $+29^\circ$; концентрация 3% NaCl и 6,8% NaHCO_3).

Таким образом, при помощи криометрического метода возможна диагностика в растворе включений не только хлоридов, но и карбонатов и бикарбонатов, обладающих рядом характерных отличительных признаков. Это позволяет значительно расширить область применения криометрического метода для определения солевого состава растворов, законсервированных во включениях.

Автор приносит искреннюю благодарность Ю. А. Долгову и И. Т. Бакуменко за помощь при подготовке и написании работы.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
12 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Ермаков, Исследования минералообразующих растворов, Харьков, 1950. ² Г. Ш. Леммлейн, П. Б. Клевцов, Зап. Всесоюз. мин. общ., 84, № 1 (1955). ³ Ф. Л. Мельников, В кн. Минералогическая термометрия и барометрия, 1, «Наука», 1965. ⁴ E. Roedder, Econ. Geol., 58, № 2 (1963). ⁵ Ю. А. Долгов, Л. Ш. Базаров, Н. М. Попова, Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по геотермобарометрии, Новосибирск, 1965. ⁶ Л. Ш. Базаров, И. В. Моторина, В сборн. Проблемы петрологии и генетич. минералогии, «Наука», 1970. ⁷ Справочник по растворимости, 3, кн. 2, «Наука», 1969. ⁸ И. Л. Добрецова, В сборн. Минералогическая термометрия и барометрия, «Наука», 1968.