

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 газово-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 газово-жидких включений, рассмотрим один из них — криометрический (метод замораживания).

Предложенный Н. П. Ермаковым ⁽¹⁾ и развивающийся 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 газово-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 замерзания эвтектики: $-2,1^\circ$ для (1); $-2,3^\circ$ для (2); $-3,3^\circ$ для (3). Близкими температурами замерзания 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 (нахолит), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (трона). Первая образует ромбовидные пластинчатые кристаллы 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 $+32^\circ$).

Таблица 1

Солевая система	<i>t</i> эвтектики, °C	Свойства характерных твердых фаз					сп. <i>t</i> -коф. растворимости, %/град
		формула	форма твердых фаз	показат. преломление	двупреломления	<i>t</i> существования, °C	
NaCl—H ₂ O	-21,1	NaCl	Кубич. кристаллы	1,544	Изотропн.	0	0,015
KCl—H ₂ O	-10,6	NaCl·2H ₂ O KCl	Крист. монокл. сингон. Кубич. кристаллы	1,161 1,490	0,005 Анизотр.	-21,0±0	0,14 0,16
NaCl— —KCl— —H ₂ O	-23,0	NaCl KCl	Кубич. кристаллы »	1,544 1,490	Изотропн.	0	0,015 0,16
NaCl— —CaCl ₂ — —H ₂ O	-55,0	NaCl NaCl·2H ₂ O CaCl ₂ ·6H ₂ O	Крист. монокл. сингон. Крист. кубич. сингон. Крист. монокл. сингон.	1,461 1,544 1,461	0,005 Изотропн.	-23,0 0	0,14 0,015
NaCl— —MgCl ₂ — —H ₂ O	-35,0	NaCl NaCl·2H ₂ O MgCl ₂ ·6H ₂ O	Кубич. кристаллы »	1,544 1,461 1,528—1,494	Изотропн.	0	0,015
—NaCl— —Na ₂ CO ₃ — —H ₂ O	-21,4	NaCl NaCl·2H ₂ O Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	Крист. монокл. сингон. Ромбовидн. табл. крист.	1,461 1,440—1,406	0,005 0,034	-35,0±0	0,14
—NaCl— —NaHCO ₃ — —H ₂ O	-21,8	NaCl NaCl·2H ₂ O NaHCO ₃	Кубич. кристаллы Крист. монокл. сингон.	1,544 1,461	Изотропн.	0	0,015
—NaCl— —Na ₂ SO ₄ — —H ₂ O	-21,5	NaCl NaCl·2H ₂ O Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Кубич. кристаллы Крист. монокл. сингон. Изометр. крист. монокл.	1,544 1,461 1,395—1,392	0,005 0,003	-35,0±0	0,14
—Na ₂ CO ₃ — —NaHCO ₃ — —H ₂ O	-3,3	NaHCO ₃ Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	Игольчат. кристаллы Ромбовидн. табл. крист.	1,583—1,377 1,440—1,406	0,206 0,034	-21,8±0	0,14
Na ₂ CO ₃ — —Na ₂ CO ₃ — —H ₂ O	-2,1	Na ₂ CO ₃ NaHCO ₃ ·H ₂ O Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	Игольчат. кристаллы Ромбовидн. табл. крист.	1,583—1,377 1,440—1,406	0,206 0,034	-21,8±0	0,14
NaHCO ₃ — —H ₂ O	-2,3	NaHCO ₃	Игольчат. кристаллы	1,583—1,377	0,206	-21,8±0	0,14
Na ₂ SO ₄ — —H ₂ O	-2,1	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Изометр. крист. монокл.	1,395—1,392	0,003	-21,8±0	0,14
Na ₂ SO ₄ — —K ₂ SO ₄ — —H ₂ O	-2,7	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O K ₂ Na(SO ₄) ₂ K ₂ SO ₄	Крист. тригон. сингон. Крист. монокл. сингон.	1,395—1,392 1,490—1,496 1,497—1,493	0,003 0,006 0,004	-21,8±0	0,14

Очень высоким двупреломлением обладают и нахколит, и трона (0,206 и 0,126 соответственно). Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O выделяется в виде изометрических, а NaHCO₃ — игольчатых или удлиненно-призматических кристаллов, обладающих малым температурным коэффициентом растворимости (0,14 вес. %/град). Таким образом, эти три карбонатно-бикарбонатные солевые системы можно достаточно надежно 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 надежным 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. Добреповой (8).

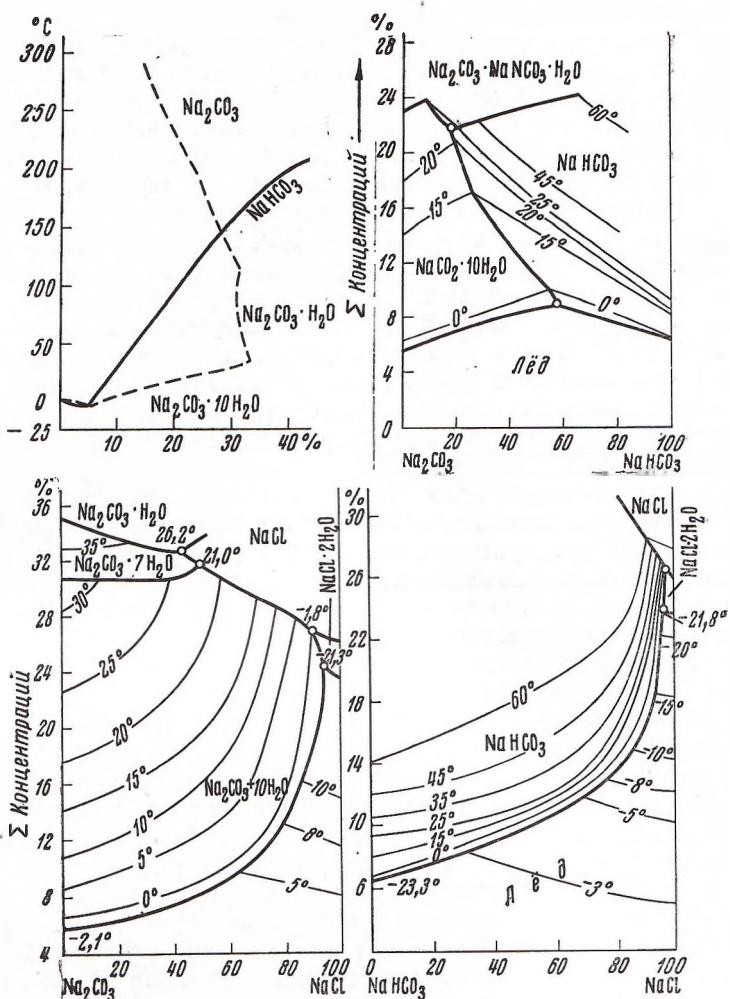


Рис. 1. Диагностические диаграммы для определения концентрации солей криометрическим методом

Карбонатно-натриевые и карбонатно-бикарбонатно-натриевые растворы были обнаружены в двухфазовых ($\text{Ж} + \text{Г}$) 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 протекает в предварительно замороженных включениях при повышении температуры до интервала от $-3,4$ до $-3,5^\circ$. Выше этой температуры во включении 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 содержащего включений, а при температуре $-23,6^\circ$ происходит протекание 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 (евтектика $-24,2^\circ$, 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. Леммлейц, П. Б. Клевцов, Зап. Всесоюзн. 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 Всесоюзн. 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. Добреброва, В сборн. Минералогическая термометрия и барометрия, «Наука», 1968.