

М. Д. ДОРФМАН, Г. О. ПИЛОЯН, Ф. М. ОНОХИН

О ДЕСЯТИВОДНОМ КАРБОНАТЕ НАТРИЯ — СОДЕ
В ХИБИНСКОМ ЩЕЛОЧНОМ МАССИВЕ

В декабре 1966 г. Ф. М. Онохиным при документации глубоких горизонтов Кукисвумчоррского апатитового месторождения в Хибинах были обнаружены крупные кристаллы прозрачного минерала, легко растворяющегося в воде и на вкус горько-соленого. При исследовании оказалось, что этот изменяющийся вне горных выработок минерал является содой. Находка такого необычного для Хибин минерала, характерного лишь для содовых озер или растворов, насыщенных углекислотой, показалась интересной: известно, что сода выпадает в осадок в содовых озерах лишь при низких температурах.

Первое упоминание о соде в Хибинах мы находим в статье П. К. Семенова (1959) о виллиомите. Автор отмечает, что постоянным спутником трех типов жил с виллиомитом (полевошпатовых с виллиомитом, пектолитовых и собственно виллиомитовых) является, как он осторожно пишет, «содовый минерал», который на воздухе, особенно во влажной атмосфере, быстро разлагается и покрывается белым налетом. По данным химического анализа и оптических констант автора, а позднее по результатам рентгеновского исследования (Е. И. Семенов, 1964) минерал был диагностирован как термонатрит ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Термонатрит был также установлен как вторичное образование на свежих (влажных) отвалах пегматитовых жил, содержащих виллиомит (Дорфман, 1962).

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Сода была установлена в двух точках апатитового рудника.

Т о ч к а 1. В породах верхней контактной зоны, в трахитоидных сфеновых ийолитах, в одном из забоев разведочного квершлага 2 горизонта + 322 м была вскрыта пустота диаметром около 60 см, пространственно приуроченная к зоне разлома. На северной ее стенке наблюдалась друза прозрачных кристаллов соды. Стенки полости состояли из уссингита и мелких чешуек лампрофиллита. Кристаллы соды за время транспортировки потеряли прозрачность, в значительной мере перешли в белый порошокватый минерал и поэтому не могли быть измерены даже гониометром.

Т о ч к а 2. В трахитоидных малиньитах того же разведочного квершлага в одной из стенок горных выработок, после того как она была промыта, обнаружены три небольших секущих эгириновых прожилка, расположенных в зоне Кукисвумчоррского радиального разлома. Длина жил около 0,5 м, мощность в раздувах от 5 до 15 см. Угол падения 30—45° (рис. 1). Шестоватые зерна тонкоиглочатого эгирина и полевого шпата ориентированы перпендикулярно ограничениям жилы.

Сода выполняет центральную часть жильного тела, где образует плотный мономинеральный агрегат. Непосредственно в забое сода полупрозрачная и участками напоминает слежавшийся снег. Иногда в ней наблюдаются мелкие различно ориентированные включения обломков игольчатого эгирина или одиночные скопления густо окрашенного виллиомита размером до 1 см в поперечнике. Виллиомит участками как бы разъеден

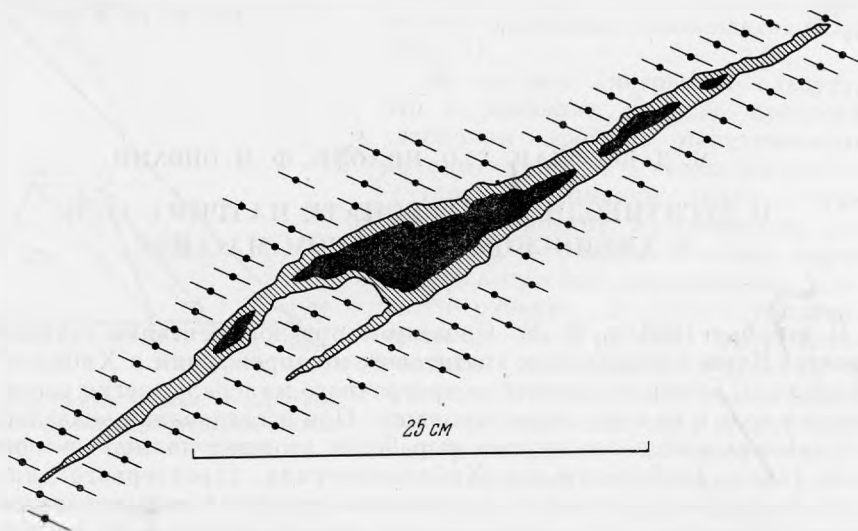


Рис. 1. Эгириновый прожилок с содой (черное) в трахитоидном малиньите

или растворен окружающей ее содой. В одной из таких жил обнаружены хорошо образованные кристаллы натролита, иногда с двусторонним развитием головки. Кристаллы до 2×1 см как бы начинены игольчатым эгирином. На отдельных участках граней натролита растут мелкие (до десятых долей миллиметра) кристаллики прозрачного барита.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

О свойствах соды в учебниках минералогии сказано следующее. Минерал моноклинной сингонии, обладает совершенной спайностью по (100), твердость 1—1,5, удельный вес 1,42—1,47, легко растворяется в воде, вскипает в соляной кислоте. Встречается в виде порошковатых выцветов и корочек. Кристаллы известны лишь искусственные. При слабом нагревании плавится в своей кристаллизационной воде. Отлагается в содовых озерах в холодное время года. При выветривании переходит в термонарит. Приводятся оптические константы: $N_g = 1,440$; $N_m = 1,425$; $N_p = 1,405$; $2V = 71^\circ$; $cN_g = 41^\circ$. Согласно справочным данным температура плавления $+ 32^\circ$.

В отличие от этих данных сода, обнаруженная в горных выработках Кукисвумчоррского апатитового месторождения, образует крупные короткостолбчатые кристаллы от 1 до 5 см. В свежем виде водяно-прозрачная, бесцветная и напоминает куски льда. Излом раковистый, блеск стеклянный, слегка перламутровый. На воздухе быстро тускнеет, покрывается белой пленкой и становится непрозрачной. В спирте легко гидратируется, белеет и рассыпается от слабого прикосновения иглы. Показатели преломления из-за неустойчивости минерала при комнатной температуре измерить оказалось невозможным: сода переходит в термонарит даже за время приготовления иммерсионного препарата.

На рис. 2 приведена дериватограмма соды. Запись осуществляли на монокристалле $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Как известно, на дериватографе из одной

Рис. 2. Дериwатограмма со-
ды $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$

a — общий вид; *b* — деталь ос-
новного эндотермического эф-
фекта на кривой ДТА в уве-
личенном масштабе

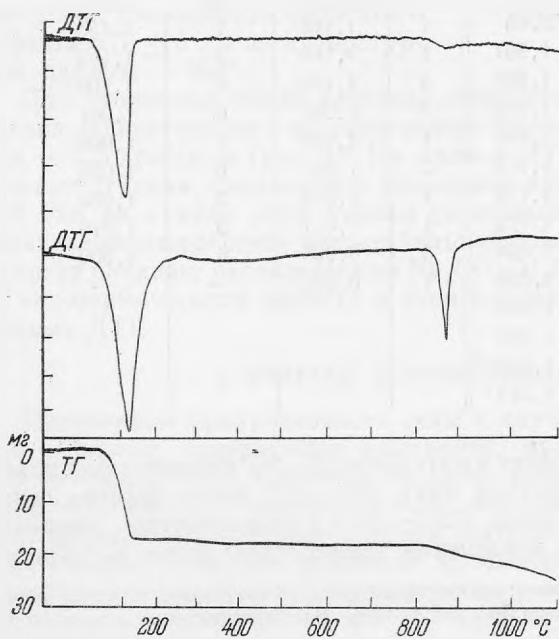
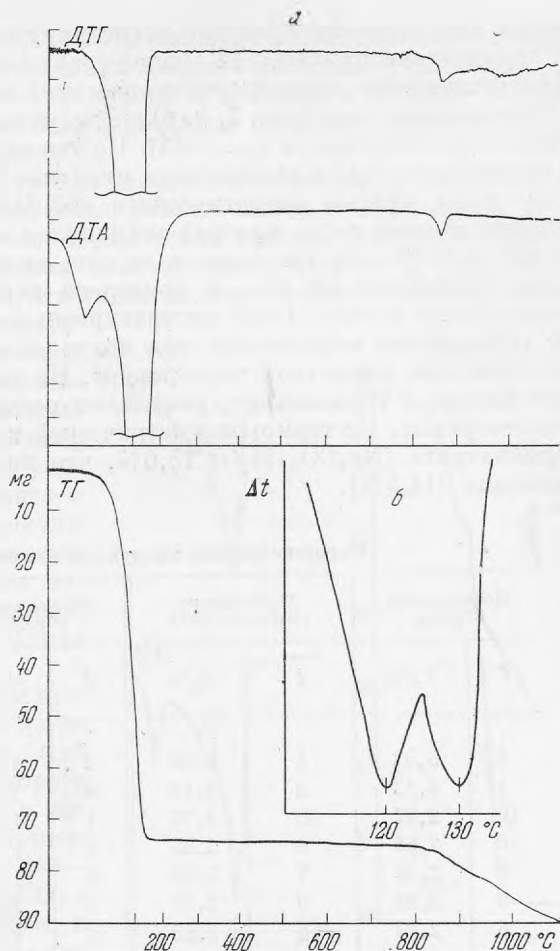


Рис. 3. Дериwатограмма
термонатрита $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

навески вещества одновременно регистрируются: ДТА — дифференциальная термическая кривая, ТГ (термогравиметрическая кривая и ДТГ — дифференциальная термогравиметрическая) кривая¹.

Термограмма соды (рис. 2, а, б) аналогична термограммам, приводимым в литературе (Цветков и др., 1964). По термовесовой кривой установлено, что содержание H_2O в исследуемом минерале равно 63,8%; небольшой избыток воды против теоретического (62,94%) объясняется условиями хранения образца соды: минерал сохранялся во влажной вате, и поэтому избыток в 0,9% следует отнести за счет свободной воды.

Для сравнения на рис. 3 приведена дериватограмма термонаритра, которая также соответствует литературным данным (Цветков и др., 1964). Этот термонаритрит образовался при непродолжительном пребывании соды на воздухе при комнатной температуре. На то, что сода на воздухе переходит именно в термонаритрит, указывают рентгенограммы (см. таблицу) и дериватограмма. По термогравиметрической кривой (ТГ) содержание воды в термонаритрите ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$) 15,0%, что почти точно совпадает с теоретическим (14,5%).

Таблица 1

Порошкограмма продуктов изменения соды

Исследуемый образец		Термонаритрит (Михеев, 1957)		Исследуемый образец		Термонаритрит (Михеев, 1957)	
<i>I</i>	d_x/n	<i>I</i>	d_x/n	<i>I</i>	d_x/n	<i>I</i>	d_x/n
4	5,32	4	5,28	2	1,480	3	1,519
1	4,12	2	4,10	4	1,434	4	1,427
10	2,77	10	2,76	1	1,409	2	1,407
8	2,68	8	2,67	2	1,377	4	1,374
6	2,48	7	2,46	6	1,315	7	1,310
9	2,38	9	2,36	2	1,300	3	1,294
6	2,24	5	2,23	1	1,269	3	1,268
4	2,18	5	2,17	1	1,247	2	1,248
1	2,12	2	2,11	2	1,211	5	1,210
5	2,06	5	2,05	1	1,186	1	1,183
8	2,009	7	1,997	1	1,160	3	1,162
—	—	2	1,950	4	1,103	6	1,100
1	1,911	3	1,912	3	1,082	6	1,081
1	1,892	2	1,896	1	1,069	4	1,066
5	1,786	5	1,774	2	1,057	6	1,054
2	1,742	3	1,735	1	1,028	3	1,033
1	1,685	3	1,675	1	1,017	5	1,015
1	1,665	3	1,656	3	0,996	6	1,009
3	1,644	3	1,638	1	0,984	—	—
8	1,614	8	1,606				
1	1,560	1	1,555				
4	1,545	4	1,539				
2	1,529	3	1,519				

Первый эндотермический эффект в интервале 20—60° соответствует плавлению $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Температура пика ($30 \pm 5^\circ$) этого эффекта отвечает температуре плавления соды ($32,5—34,5^\circ$) («Справочник химика», т. II, 1962). При дальнейшем повышении температуры (выше 35°) проис-

¹ Условия записи дериватограммы: скорость нагрева 10 град/мин, навеска вещества 120 мг, эталон Al_2O_3 , термопара Pt—Pt + 10% Rh, чувствительность записи: ДТА— $1/10$, ДТГ— $1/10$, ТГ—100.

ходит отщепление молекул H_2O с образованием метастабильного соединения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ («Справочник по растворимости солевых систем», т. III, 1961). Основной эндотермический эффект в интервале $60\text{--}240^\circ$ связан с испарением воды, плавлением и дегидратацией промежуточных форм кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Интересно отметить, что пик на нашей термограмме раздвоен. Такое раздвоение, насколько нам известно, раньше никем не отмечалось. Окончание первого пика на этом эндотермическом эффекте ($120 \pm 5^\circ$) отвечает завершению процесса удаления девяти молекул H_2O и образования $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — термонатрита, что видно по термогравиметрической кривой (ТГ). При более высокой температуре ($110\text{--}250^\circ$) происходит плавление $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (по литературным данным, температура плавления 107°) с отщеплением H_2O . Таким образом, второй пик ($130 \pm 5^\circ$) отвечает плавлению термонатрита и удалению последней молекулы H_2O . Процесс дегидратации для наших условий эксперимента завершается к 240° с образованием безводного карбоната натрия Na_2CO_3 .

Наше объяснение природы второго пика подтверждается дериватограммой термонатрита (см. рис. 3), температура пика которого ($115 \pm 5^\circ$) точно совпадает с названной выше. Третий эндотермический эффект в интервале $840\text{--}880^\circ$ отвечает плавлению Na_2CO_3 с последующим его испарением и частичной диссоциацией, о чем говорят термовесовые кривые на рис. 2 и 3. Температура пика этого эффекта $857 \pm 5^\circ$, а по литературным данным — 853° .

Для уточнения общей картины дегидратации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ была записана дериватограмма на воздухе при более медленной скорости нагревания — $2,5 \text{ град/мин}$ (рис. 4). На кривой ДТГ и ТГ появляются дополнительные ступени, связанные с удалением кристаллизационной воды. Второй пик на кривой ДТА вызван удалением почти трех молекул H_2O и образованием в расплаве метастабильной фазы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которая почти сразу начинает распадаться на $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и воду. Раздвоение основного эндотермического эффекта в этом случае наблюдается более четко на кривых ДТГ.

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ СОДЫ

Постоянная приуроченность соды к глубоким горизонтам месторождения — жилам, содержащим виллиомит, является существенным фактом для ее образования. Свойства «содового минерала» (П. К. Семенов, 1959) полностью отвечают свойствам соды, найденной нами. Однако результаты исследования, приводимые автором (оптическая характеристика, химический анализ), а позднее данные Е. И. Семенова (1964) — порошковая термика — отвечают не первичному минералу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а вторичному образованию — термонатриту ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), который легко образуется при выветривании соды на воздухе при комнатной температуре. Это подтверждается нашими термическими и рентгеновскими (см. таблицу)

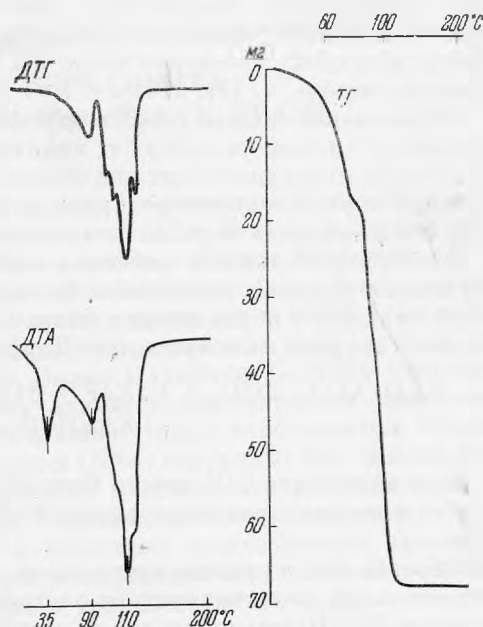


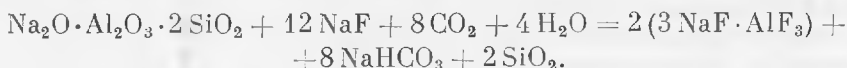
Рис. 4. Дериватограмма соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), записанная со скоростью $2,5 \text{ град/мин}$.

исследованиями. По порошкограммам было установлено, что даже в снимаемом препарате (свежей соды) наряду с линиями неизмененного минерала наблюдаются слабые линии термонатрита, возникшего в образце во время съемки (4 час).

Пространственная приуроченность «содового минерала» к жилам, содержащим виллиомит и пектолит, привел П. К. Семенова к мысли, что минерал этот является гидротермальным образованием. Ошибочность подобного утверждения становится совершенно очевидной, если учесть физико-химические условия, при каких возможно образование соды: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из водных растворов ниже 32° . В интервале $32-34,8^\circ$ образуется $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (метастабильная фаза), а выше $34,8^\circ$ кристаллизуется термонатрит ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Безводный Na_2CO_3 образуется из водных растворов выше $112,5^\circ$ («Справочник по растворимости солевых систем», т. III, 1964).

Образование водных карбонатов натрия в Хибинах наблюдается постоянно, если породы содержат виллиомит даже в небольшом количестве: на дневной поверхности свежие отвалы сразу же после дождя покрываются белой коркой термонатрита; высыхающие керны таких пород в результате «высаливания» термонатрита даже дезинтегрируются.

Экспериментальными работами установлено, что при взаимодействии нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислоты происходит реакция с образованием бикарбоната натрия и кремнезоля с выпадением в твердой фазе криолита (Дорфман, Горощенко и др., 1967):



При недостатке CO_2^1 вместо бикарбоната натрия будет образовываться карбонат натрия с различным содержанием H_2O в зависимости от температуры.

Образование крупных кристаллов соды в случае, описываемом нами, говорит о том, что температура раствора, из которого она выпадала, была не выше 32° . Поэтому близкое расположение таких явно не парагенетических минералов, как пектолит и виллиомит, с содой нельзя трактовать как результат единого гидротермального процесса. Образование соды в Хибинском щелочном массиве является результатом вторичного процесса химического выветривания, протекающего лишь в случае близкого расположения нефелина, виллиомита и взаимодействия на них водных растворов, содержащих CO_2 , в условиях холодного климата Заполярья.

ЛИТЕРАТУРА

- Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-ургитах горы Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Мпхеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Семенов П. К. Виллиомит г. Кукисвумчорр в Хибинах. — В кн. «Материалы по минералогии Кольского п-ва». Кировск. Изд. Кольского филиала АН СССР, 1959.
- Семенов Е. И. О водных карбонатах кальция и натрия. — Кристаллография, 1964, 9, вып. 1.
- Цветков А. И., Вальшихина Е. П., Пилюян Г. О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Справочник химика, т. II. Госхимиздат, 1962.
- Справочник по растворимости солевых систем, т. III. Госхимиздат, 1964.

¹ В экспериментах М. Д. Дорфмана, Я. Г. Горощенко и других (1967) создавался избыток углекислоты.