

МИНЕРАЛОГИЯ

В. Н. ЩЕРБИНА

**О ХИМИЧЕСКОМ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ
ПРИМЕСЕЙ В ГЛАУБЕРИТЕ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 12 VI 1950)

Глауберит представляет собой двойной безводный сульфат кальция и натрия, имеющий формулу $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. В соответствии с этой формулой его химический состав теоретически должен характеризоваться содержанием CaSO_4 48,94% и Na_2SO_4 51,06%. Однако химические анализы даже наиболее чистых разновидностей глауберита (кристаллов и кристаллических масс), как ранее опубликованные (табл. 1), так и произведенные нами (табл. 2), показывают, что состав даже наиболее чистых разновидностей глауберита несколько отличается от его теоретического состава, причем отклонения эти не случайны, а закономерны.

Главной и наиболее характерной особенностью химического состава глауберита является постоянный избыток сульфата кальция, остающийся после связывания всего сульфата натрия с сульфатом кальция в глауберитовую молекулу. Как видно из табл. 1 и 2, этот избыток варьирует в очень широких пределах от 0,11 до 4,42% и наблюдался в 22 из 24 анализов. Исключением является лишь анализ глауберита из месторождения Леопольдсхалль (Страссфурт), в котором содержание сульфата кальция и сульфата натрия точно соответствует молекулярному соотношению этих компонентов в глауберите.

Произведенное нами изучение кристаллов глауберита из третьих соленосных отложений Тянь-Шаня показало (табл. 2), что избыток сульфата кальция в них колеблется от 0,11 до 3,50% и обусловлен постоянным присутствием включений гипса и ангидрита. Эти включения мелкие (обычно от 0,05 до 0,01 мм) и представлены кристалликами и зернами, неравномерно рассеянными по всей монокристаллической массе глауберита, причем какой-либо ориентировки в их расположении не наблюдается. Характерно то, что кристаллики гипса и ангидрита нередко имеют очень отчетливые, характерные для них кристаллографические очертания, т. е. являются идиоморфными. Можно предполагать, что гипс и ангидрит кристаллизовались одновременно с глауберитом и были захвачены последним из раствора в процессе своей кристаллизации. Присутствие примеси гипса и ангидрита в монокристаллической массе глауберита доказывается не только микроскопически, но и термографически. На кривой нагревания кристалла бурого прозрачного глауберита из третичных соленосных отложений Кочкорской впадины (см. рис. 1), содержащего 0,52% избытка сульфата кальция, видно, что, помимо резко выраженного эндотермического эффекта разложения глауберита при 530°, имеется небольшой эндотермический эффект при 120°, соответствующий дегидратации гипса, и такой же небольшой экзотермический эффект при 375°, соответствующий полиморфному превращению ангидрита (т. е. дегидратированного при 120° гипса) в нерастворимую

Таблица 1

Химический состав глауберита (в %) (по данным (1-5))

	Теорет. состав	Дугласхааль	Лео-польсхааль	Берхтсгаден	Вик	Варанжевиль	Вилларубия	Славянк	Ишимбаево	Акчоп
CaSO ₄	48,94	50,42	48,76	50,98	46,61	48,77	49,03	49,56	50,16	49,39
Na ₂ SO ₄	51,06	49,63	51,23	48,57	48,57	50,50	49,10	49,84	48,57	50,09
NaCl	—	следы	следы	—	1,20	—	1,68	0,36	—	—
Нераств. остаток	—	—	—	—	2,70	0,40	—	—	—	0,40
Сумма	100,00	99,75	99,99	99,55	99,08	99,67	99,81	99,76	98,73	99,88
Глауберит	100,00	97,24	99,63	95,13	95,12	98,90	96,16	97,61	95,43	98,40
Избыток CaSO ₄	нет	1,91	0,36	4,42	0,06	0,37	1,97	1,79	3,60	1,28

форму. На кривой же нагревания светлобурого прозрачного кристалла глауберита из Алабугинской впадины (см. рис. 2), содержащего 1,38% избытка сульфата кальция, кроме эндотермического эффекта разложения глауберита при 530°, виден очень небольшой эндотермический эффект дегидратации гипса при 115° и значительно больший экзотермический эффект полиморфного превращения ангидрита при 380°. Значительно большие размеры последнего эффекта (по сравнению с эффектом дегидратации гипса) подтверждают установленное микроскопически присутствие в исследованном кристалле и гипса и ангидрита.

Помимо гипса и ангидрита, в кристаллах глауберита почти постоянно наблюдается примесь галита. Его количество варьирует от 0 до 5,47—12,45%, но чаще всего он присутствует в количестве десятых долей процента. Микроскопически галит в большинстве случаев наблюдается в виде мелких (менее 0,05 мм) кубических идиоморфных кристалликов, неравномерно рассеянных в монокристаллической массе глауберита. Такая форма нахождения галита наблюдается в тех кристаллах глауберита, химический анализ которых показал наличие десятых долей процента хлорида натрия. Повидимому, мелко-рассеянный галит, так же как гипс и ангидрит, был захвачен глауберитом из раствора в процессе своей кристаллизации. В тех же случаях, когда химический анализ показывает значительное содержание хлорида натрия, галит обычно заполняет небольшие трещины в кристаллах глауберита или является плотно наросшим на поверхность кристаллов глауберита.

Карбонаты, присутствие которых установлено во всех изученных нами кристаллах глауберита, находятся в них в двух формах: а) самостоятельно, в виде скоплений очень мелких зерен, рассеянных по всей массе глаубери-

та, и б) в качестве составной части карбонатно-глинистого вещества. Судя по данным химических анализов (табл. 2), среди карбонатов в одних случаях присутствует только кальцит, в других же имеется и доломит.

Таблица 2

Химический состав кристаллов глауберита (в %) из третичных соленосных отложений Тянь-Шаня

Компоненты	Чуйская впадина, р. Джельдысу				Кочкорская впадина, рр. Чонтуз-Кичиктуз		Джумгалская впадина, р. Кичикул		Алабугинская впадина		Ферганская впадина, горы Акчон
									р. Актерек (Кульджаба-шат)	р. Улутуз	
CaSO ₄	46,74	47,67	48,71	48,03	48,91	48,09	48,75	47,99	46,78	48,78	49,68
Na ₂ SO ₄	45,11	49,44	50,09	46,82	50,48	47,23	50,35	49,95	49,93	49,45	50,25
MgSO ₄	нет	нет	нет	0,04	нет	нет	нет	нет	нет	нет	следы
NaCl	5,47	1,17	0,30	не опр.	0,30	0,74	0,13	0,15	0,19	0,27	следы
CaCO ₃	2,38	1,65	0,97	» »	0,14	0,39	0,35	0,80	1,71	0,64	нет
MgCO ₃	нет	нет	нет	» »	нет	0,35	нет	нет	1,22	0,53	нет
R ₂ O ₃	0,03	0,02	0,02	0,33	0,02	1,50	0,15	0,37	1,02	0,12	нет
Нераств. в HCl остаток . . .	нет	нет	нет	1,91	0,11	1,58	0,24	0,63	0,62	0,19	нет
Сумма .	99,73	99,95	100,09	97,13	99,96	99,88	99,97	99,89	99,47	99,98	99,93
Глауберит .	88,35	96,83	98,10	91,70	98,87	92,50	98,61	97,83	93,87	96,95	98,41
Избыток CaSO ₄ . .	3,50	0,28	0,70	3,15	0,52	2,82	0,49	0,11	0,84	1,38	1,52

Карбонатно-глинистые примеси наблюдаются даже простым глазом внутри многих кристаллов глауберита третичных соленосных отложений Тянь-Шаня. Они имеют темный зеленовато-бурый или зелено-серый цвет и рассеяны в массе глауберита неравномерно, образуя на отдельных участках небольшие сгустковые скопления. Однако нередко можно наблюдать зонарное строение кристаллов глауберита, обусловленное наличием взаимно параллельных тонких полос, загрязненных глинистым веществом; полосы располагаются в 2—3 ряда, повторяя очертания кристаллов глауберита.

В изучавшихся нами третичных соленосных отложениях Тянь-Шаня глауберит входит в состав карбонатно-глинисто-глауберито-гипсовых, карбонатно-глинисто-глауберито-галитовых и карбонатно-глинисто-глауберитовых пород, которые переслаиваются как друг с другом, так и с пластами ангидрита, гипса, мергелей и глин. Другими словами, глауберит в третичных соленосных отложениях Тянь-Шаня находится в парагенезисе с гипсом, ангидритом, галитом и карбонатами, а в качестве примесей в глауберите наблюдаются эти же минералы. Таким образом, характер примесей в глауберите зависит от его парагенезиса с теми или иными минералами.

Подтверждение этого вывода дают химические анализы глауберита из некоторых зарубежных месторождений (1, 4, 5). Для глауберита из боратовых месторождений Южной Америки характерно постоянное присутствие В₂O₃ в количестве 1—5%. Для глауберита из чилийских месторождений селитры типично присутствие азотнокислого натрия (от следов до 38,6%), сульфата магния (от 1,2 до 8,3%) и избыточное (по срав-

нению с CaSO_4) содержание сульфата натрия. Минералогически же глауберит в этих месторождениях находится в парагенезисе с селитрой, астраханитом и тенардитом. Химические анализы глауберита, встречающегося в калийных месторождениях Западной Европы в парагенезисе с полигалитом, постоянно обнаруживают присутствие небольших количеств сульфата магния (0,30—1,29%) и сульфата калия (до 2,78%). Характерно, что в химических анализах глауберита из указанных зарубежных месторождений избыток сульфата кальция наблюдается не всегда. Его, например, нет в химических анализах глауберита из чилийских

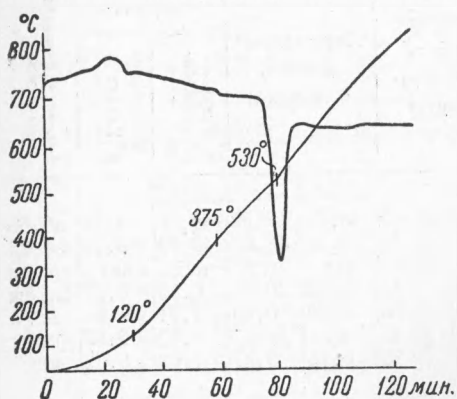


Рис. 1. Кривая нагревания бурого прозрачного кристаллического глауберита (р. Кичиктуз, Кочкорская впадина)

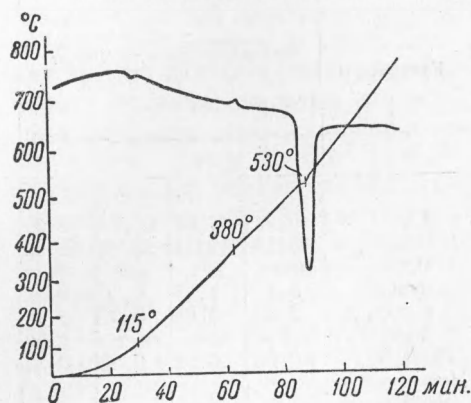


Рис. 2. Кривая нагревания бесцветного кристаллического глауберита (р. Улутуз, Алабугинская впадина)

месторождений селитры. Во всех же остальных случаях избыток сульфата кальция после пересчета на глауберитовую (а для калийных месторождений — и на полигалитовую) молекулу наблюдается всегда.

Приведенные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Постоянной примесью в глауберите являются гипс и ангидрит, присутствующие в виде мелко- и средне-рассеянных кристалликов и зерен в количестве от десятых долей до единиц процентов; глауберит, не содержащий примеси гипса и ангидрита, встречается очень редко. Наличие этой постоянной примеси обуславливается, по-видимому, тем, что поля кристаллизации глауберита, гипса и ангидрита в какой-то мере перекрывают друг друга.

2. Присутствие других примесей, наблюдающихся в глауберите, так же зависит от условий образования глауберита и характеризует парагенезис глауберита с теми или иными солевыми минералами.

Геологический институт
Киргизского филиала Академии наук СССР

Поступило
26 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Годлевский, Зап. Всерос. минер. об-ва, № 4 (1939). ² Н. Любимов, Изв. Петрогр. политехн. ин-та (отд. техн., естеств., матем.), 23, в. 2 (1915). ³ К. М. Феодотьев, Бюлл. АН УзССР, № 3 (1946). ⁴ В. К. Шульц, Зап. Минер. об-ва, сер. 2 4, XXX (1893). ⁵ С. Hintze, Handb. d. Mineralogie, 1, Abt. 3, H. 2, 3702 (1930).