

我国首次发现的碳氢钠石

杨清堂

(化工部化学矿产地质研究院, 河北涿县)

主题词: 碳氢钠石; 大陆盐湖

提 要: 碳氢钠石是一种无水碱金属碳酸盐矿物, 最初发现于美国的绿河盆地。一九八二年, 在我国河南省泌阳凹陷首次发现。该矿物的化学成分是 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 , 分子式是: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ 。该矿物晶体呈板状, 无色透明, 主要产在重碳酸盐组成的碱矿层中。经测试确定, 该矿物属二轴晶负光性, 主折射率: $N_g = 1.531$, $N_m = 1.524$, $N_p = 1.435$, $2V = 31.45^\circ$; 晶胞参数: $a = 10.046 \text{ \AA}$, $b = 15.633 \text{ \AA}$, $c = 3.492 \text{ \AA}$, $\alpha = 92^\circ 8'$, $\beta = 95.42'$, $\gamma = 108^\circ 34'$; 最强的粉晶衍射线有: 3.70(35), 2.97(100), 2.67(41), 2.213(60); 主要的红外光谱吸收带是: 2616, 1692, 1662, 1359, 1048, 1018, 839, 677cm^{-1} 。据碳氢钠石的产状和共生组合特征, 该矿物产于富钠, 高 Pco_2 的碳酸盐型内陆盐湖, 是较高温度条件下快速蒸发的产物。

一九八二年, 笔者在研究河南泌阳凹陷的钻孔岩心时, 发现了一种无水的碱金属碳酸盐矿物——碳氢钠石($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$)。该矿物一九六一年在美国绿河盆地的钻孔岩心中首次发现^[1,2]。泌阳凹陷的碳氢钠石, 系国内首次发现。

一、产状和地质特征

泌阳凹陷是河南南部一中新生代构造盆地, 盆地内沉积有巨厚的陆相早第三系地层, 晚始新统核桃园组发育有多层天然碱矿层, 碳氢钠石即产于矿层中, 呈条带状或长板状和重碳酸盐矿物共生, 组成碱矿层的主体(见照片1,2)。有的整个条带或长板状碳氢钠石光性一致, 似为一巨型晶体(照片1)。碳氢钠石和重碳酸盐的接触面呈平直状, 据镜下观察, 两者之间有一层非晶质薄膜(照片1)。有少量长板状碳氢钠石晶体和重碳酸盐一起星散分布在碱矿层上下的白云质围岩中, 此类晶体大都受到了溶蚀破坏, 有的已支离破碎, 仅能辨别出原来的晶体轮廓。个别晶体受到交代作用影响, 转变成重碳酸盐矿物(照片3, 6)。

表 1 碳氢钠石化学组份对比

Table 1. Comparison of chemical compositions of Wegscheiderite

产地 组份 (%)	我 国 河 南	美国绿河盆地 ⁽²⁾	理 论 成 分
Na^+	29.08	30.60	32.11
K^+	0.017	0	—
Ca^{2+}	0.028	—	—
HCO_3^-	47.56	48.58	51.13
CO_3^{2-}	15.11	15.77	16.73
Cl^-	0.066	0.06	—
H_2O		0.36	—
有机质		4.38	—

二、化学性质和物质组成

碳氢钠石在空气中易潮解,产生白色粉末状 NaHCO_3 ;易溶于水,遇稀盐酸剧烈起泡。河南的碳氢钠石的分析结果和美国绿河之碳氢钠石的组份对比,见表1。由于样品不纯,所以分析数据和理论成分有一定的误差,其中水和有机质由于条件所限未作分析。

三、物理和光学性质

矿物晶体主要呈板状,无色透明,含杂质较多者显棕褐色,油脂光泽,解理不发育,二轴晶负光性。

用油浸法多次测定(焦点屏蔽法,自然光)该碳氢钠石的主折射率 $N_g=1.531\pm 0.001$; $N_m=1.524\pm 0.001$; $N_p=1.435\pm 0.001$; $N_g-N_p=0.096$. $2V=31.45$ (计算)。

该碳氢钠石与美国绿河的碳氢钠石的光性对比见表2,笔者所测的结果略高于美国的测定结果。

表2 碳氢钠石光性对比

Table 2. comparison of optical properties of Wegscheiderite

产地 光 性	我 国 河 南	美 国 绿 河 ⁽²⁾
N_g	1.531 ± 0.001	1.528
N_m	1.524 ± 0.001	1.519 ± 0.002
N_p	1.435 ± 0.001	1.433
轴性	二轴晶(-)	二轴晶(-)
$2V$	31.45° (计算)	34° (计算)

四、差热分析

差热分析曲线见图1,在 94°C 有一吸热谷,可能是失去吸附水的反应。在 163°C 有对称强吸热谷,是失去结构水的反应造成的。在 844°C 的不对称吸热谷,可能是 Na_2CO_3 分解为 NaO 和 CO_2 的反应。



图1 碳氢钠石差热曲线

Fig. 1. Diagram of differential thermal curve of Wegscheiderite

五、X射线粉晶分析

矿物的粉晶分析结果见表3,同时列出了美国绿河的碳氢钠石的X射线粉晶分析数据,两者的主要衍射线是吻合的。

X射线粉晶数据经指标化计算晶胞参数,其结果和美国绿河的数据相比,值都偏高,详见表4。

六、红外吸收光谱研究

挑选比较纯的碳氢钠石晶体,用KBr压片法制备样品,在双光束红外光谱仪上测得红外

表3 碳氢钠石X射线粉晶数据

Table 3. comparison of X-ray powder diffraction data of Wegscheiderite

我国河南*			美国绿河 ⁽²⁾			我国河南*			美国绿河 ⁽²⁾		
<i>hkl</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>
$\bar{1}10$	6	9.48	$\bar{1}11$ 100	6	9.44	$\bar{2}31$	25	2.60	$\bar{2}31$	5	2.59
110	7	7.07	110	3	6.99	$\bar{1}41$	11	2.55	$\bar{1}41$	21	2.54
120	5	4.91	$\bar{1}30$ 120	2b	5.05	—	—	—	$\bar{3}11$	2	2.52
$\bar{2}20$ 200	7	4.73	$\bar{2}20$ 200	9	4.73	$\bar{3}01$	7	2.48	$\bar{3}01$	42	2.47
$\bar{2}30$ 210	8	4.14	$\bar{2}30$ 210	15	4.13	131	26	2.46	131	30	2.45
040	35	3.70	040	60	3.68	—	—	—	$\bar{3}31$ $\bar{2}31$	4b	2.40
$\bar{2}40$ 220	12	3.49	$\bar{2}40$ 220	25	3.49	—	—	—	$\bar{4}40$	4b	2.37
001	10	3.44	001	2	3.44	330	6	2.33	330	18b	2.33
$\bar{1}11$	8	3.27	$\bar{1}11$	15	3.25	410	30	2.22	410	16	2.22
$\bar{1}50$	20	3.12	$\bar{1}50$	21	3.11	以下未指标化					
$\bar{1}21$	30	3.09	$\bar{1}21$	30	3.08		60	2.213	031	60	2.214
021	9	3.05	021	9	3.04		2	2.201	$\bar{2}21$	2	2.193
230	100	2.97	230	100	2.95		—	—	201	5	2.113
031	23	2.94	031	42	2.91		30	2.088	$\bar{3}05$	30	2.089
—	—	—	131	6	2.86		30	2.084	$\bar{2}31$	30	2.084
$\bar{1}31$	27	2.84	$\bar{1}31$	35	2.83				$\bar{1}41$	5	2.063
$\bar{2}11$	25	2.81	$\bar{2}11$	50	2.80				$\bar{3}11$	15	2.000
031	13	2.74	031	30	2.73				$\bar{3}01$	46	1.986
$\bar{2}21$	41	2.67	$\bar{2}21$	42	2.66				131	4	1.973
201	11	2.65	201	60	2.64						
$\bar{3}50$	12	2.63	$\bar{3}50$	4	2.62						

* 分析人: 本院黄祖超。实验条件: PHILIPS APD—10 辐射CuK α_1 管压45kV管流 40mA 单色器 石墨。

表4 碳氢钠石晶胞参数对比

Table 4. Comparison of cell parameters of Wegscheiderite

晶胞参数	我国河南	美国绿河 ⁽²⁾
<i>a</i>	10.046 ± 0.013 Å	10.04 ± 0.03 Å
<i>b</i>	15.633 ± 0.021 Å	15.56 ± 0.04 Å
<i>c</i>	3.492 ± 0.004 Å	3.466 ± 0.01 Å
α	92°8' ± 7'	91°55' ± 5'
β	95°42' ± 7'	95°49' ± 5'
γ	108°34' ± 6'	108°40' ± 5'
<i>a:b:c</i>	0.64260:1:0.22339	0.6452:1:0.2228
<i>V</i>	515.9117 ± 0.751 Å ³	509.1 ± 2.6 Å ³

吸收光谱如图2。

其主要吸收带的频率位置、强度和形态*如下: 3104 (vw b)、2931 (w b)、1709 (m sh)、1693 (s b)、1682 (s b)、1661 (s b)、1650 (s sh)、1567 (w sh)、1554 (w sh)、1514 (m sh)、1464 (m sh)、1427 (s sh)、1370 (vs sp)、1048 (s sp)、1033 (s sp)、1018

*: s 强, m 中, w 弱, b 宽, sh 尖, sp 肩

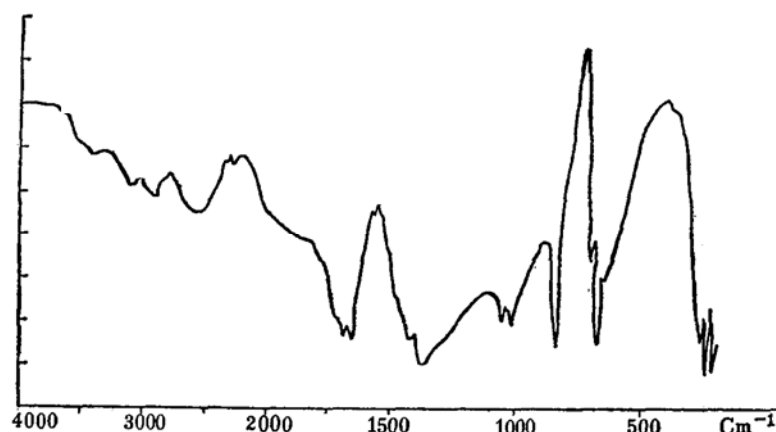


图2 碳氢钠石红外吸收光谱

Fig. 2. Diagram of infrared absorption spectrum of Wegscheiderite

(s sp)、838 (vs sp)、695 (m sh)、676 (vs sp)、655 (s sh)、284 (m sh)、272 (s)、261 (s sh)、240 (vs sp)、216 (vs sp)。

根据上述结果,各吸收带的性质可作如下解释: 2500cm^{-1} — 2900cm^{-1} 之间的吸收带和 1600cm^{-1} — 1800cm^{-1} 之间的强吸收带,是 HCO_3^- 的伸缩振动引起的; 1000cm^{-1} — 1600cm^{-1} 之间的强吸收带,主要是 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的混合伸缩振动引起的,其中 1370 (vs b) 和 1018 (s sp) 吸收带,是 OH^- 的弯曲振动引起的; 600cm^{-1} 和 900cm^{-1} 之间强而尖的吸收带,是 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的混合弯曲振动引起的; 低于 600cm^{-1} 的吸收带,是每个 HCO_3^- 之间的强氢键的伸缩振动和 CO_3^{2-} 的弯曲振动引起的。由于样品不纯和含有大量包裹体,所以有些吸收带可能是其它杂质所引起,如低于 3000cm^{-1} 的弱吸收带,就可能与水的存在有关。

七、矿物成因分析

据Eugster等人的研究^[3],碱类矿物的沉积,主要受溶液的 P_{CO_2} 和温度控制。天然碱矿物是在溶液中的 P_{CO_2} 和大气中的 P_{CO_2} 大致相等的条件下,温度高于 20°C 时形成的;泡碱的形成,温度一般低于 20°C ;在高温和 P_{CO_2} 较低条件下易形成水碱;重碳酸钠盐的主要形成条件是高 P_{CO_2} ,一般要高于大气的10倍。由于溶液和大气中的 CO_2 不断进行相互的转换,以求 P_{CO_2} 达到平衡,因而溶液中高 P_{CO_2} 状态是一种短期存在的现象。从此可断定,重碳酸钠盐是一种快速蒸发条件下的结晶矿物。据碳氢钠石和重碳酸钠盐密切共生和组份相近的特征分析,两者具有相似的形成条件和成矿机理。

碳酸盐型盐湖在干旱气候条件下蒸发浓缩,首先沉积了钙镁碳酸盐类,湖水逐渐演变为富钠卤水。沉积物中有机质的分解和生物活动,释放出大量的 CO_2 ,使湖水中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 增加,溶液的 P_{CO_2} 也可达到很高值。在快速蒸发条件下,结晶出重碳酸钠盐矿物。重碳酸钠盐的析出,溶液中 CO_3^{2-} 比例增加,产生碳氢钠石和重碳酸钠盐的同时沉积,在一定条件下,两者还可以发生相互的交代作用(照片4、5、6)。

根据人工合成碳氢钠石的实验^[4],可知碳氢钠石的形成温度在 89°C 左右。这一温度在一般的地表条件下是难以达到的,但在高温气候条件下,在高浓度的卤水中却是可以达到的。

在美国西部的一些现代盐湖中,就有水温超过80℃的记录^[5],我国内蒙地区碱湖中的卤水温度,有时就比气温高出15℃以上。

参加本项研究工作的还有本院的张幼勋、马秀莲、周建民、王吉平同志。钱自强高级工程师给予了具体指导和参加了部分工作,莫珉同志也给予了热心地指导和帮助,黄祖超、李树颖、黄作良等同志帮助做了样品的分析工作,李浩然同志帮助做了图件的清绘,武汉地院北京研究生部张建洪老师帮助进行了晶胞参数的计算,在此特表衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 曲懿华等, 1979, 盐矿物鉴定手册, p. 67—68, 地质出版社。
- [2] Fahey, J. J., Yorks, K. P., Apleman, D. E., 1961. Annual Meetings Am. Miner. Soc., p. 48 A.
- [3] Eugster, H. P., 1971. Origin and Deposition of Trona. Contribution to Geology, vol. 10, no. 1, p. 49—55.
- [4] Lippman, F., 1973. Sedimentary Carbonate Minerals, p. 91—96, Springer-Verlag Berlin. Heidelberg, New York.
- 5] 袁见齐等译, 1976, 盐类矿床。第一版, p. 12—17, 地质出版社。

Wegscheiderite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$), A Saline Mineral, First Found in China

Yang Qingtang

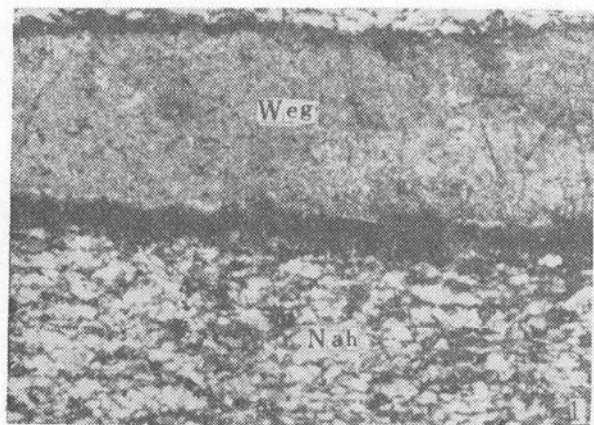
(Institute of Geology, Ministry of Chemical Industry, Zuoxian Hebei)

Key words: wegscheiderite; continental saline lake

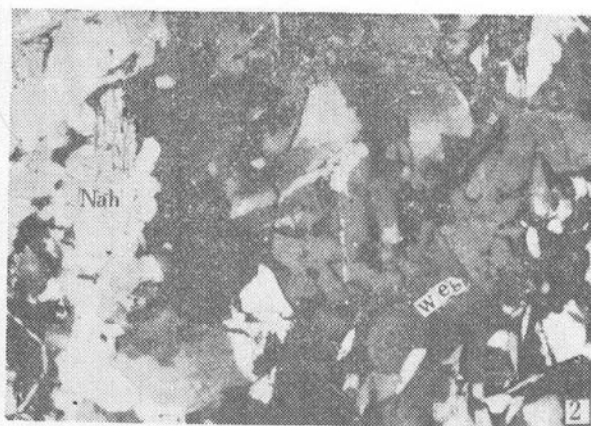
Abstract

Wegscheiderite is an anhydrous alkali carbonate mineral which was first found in Green River basin of Wyoming, U. S. A. as a new mineral, and in China was first found at Biyang basin, Henan province, in 1982. The chemical composition of this mineral is sodium carbonate and sodium bicarbonate, and the chemical formula is $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$. The crystal is plate-shaped, colorless, and transparent, occurring mainly in alkali ore stratum composed of nahcolite. Different methods of identification have been performed on the mineral samples. It is determined as follows: The mineral is biaxial(-), and the indices of refraction are: $n_g = 1.531$, $n_m = 1.524$, $n_p = 1.435$; $2V = 31.45^\circ$ (calc.); Cell parameters: $a = 10.046$, $b = 15.633$, $c = 3.492$, $\alpha = 92^\circ 8'$, $\beta = 95^\circ 42'$, $\gamma = 108^\circ 34'$. The strongest lines in the powder diffraction pattern are: 3.70 (35), 2.97 (100), 2.67 (41), 2.213 (60). The principal infrared absorption bands are: 2616, 1692, 1662, 1359, 1048, 1018, 839, and 677cm^{-1} .

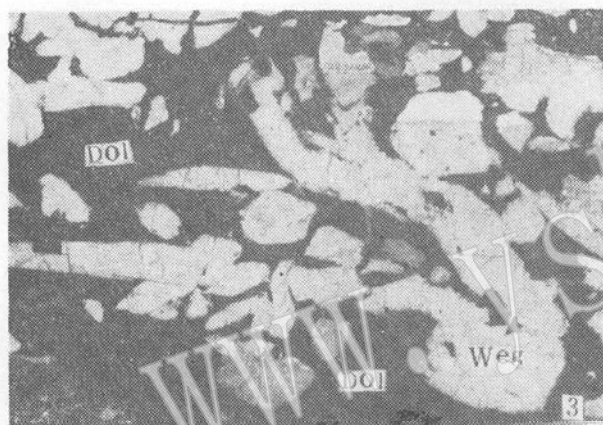
From the characteristics of occurrence and association, wegscheiderite is formed in continental carbonate lake which is rich in sodium and higher in p_{CO_2} , under higher temperature and fast evaporation.



照片 1. 穿插于重碳钠盐层之间的长板状碳氢钠石(Weg) 正交偏光 28×25



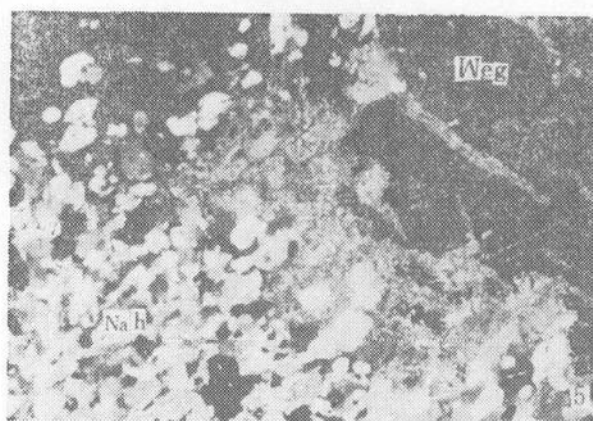
照片 2. 原生沉积的碳氢钠石(Weg)和重碳钠盐(Nah)晶体碎屑 正交偏光 28×25



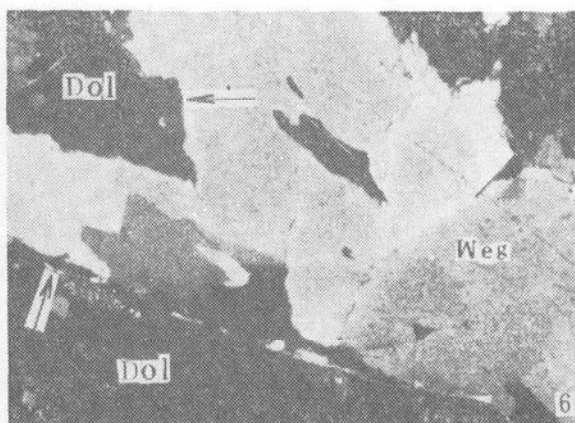
照片 3. 分布在白云岩中(Dol)的碳氢钠石(Weg)晶体 正交偏光 28×25



照片 4. 碳氢钠石(Weg)交代重碳钠盐(Nah) 正交偏光 28×25



照片 5. 交代细粒重碳钠盐(Nah)而成的粗粒碳氢钠石(Weg) 正交偏光 28×25



照片 6. 重碳钠盐(箭头所指)交代碳氢钠石(Weg)、基底是白云岩(Dol) 正交偏光 28×25