

УДК 550.41

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ СУЛЬФАТОВ КАЛЬЦИЯ В ПРИРОДЕ

А.И. Бахтин, А.Н. Кольчугин, А.А. Ескин

Аннотация

Выполнен термодинамический анализ реакций образования гипса и ангидрита из водных растворов, содержащих ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} , а также реакции преобразования гипса в ангидрит. Выявлены температурные и концентрационные особенности среды седиментации гипса, ангидрита в природе и построена диаграмма их устойчивости при различных значениях температуры и давления геологической среды.

Ключевые слова: гипс, ангидрит, термодинамика, генезис, устойчивость.

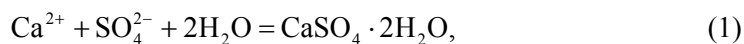
Введение

Сульфаты кальция в природе представлены в основном гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидритом CaSO_4 , которые образуются главным образом осадочным путём в эвапоритовых бассейнах. Гипс и ангидрит широко распространены в пермских отложениях восточной части Восточно-Европейской платформы, где они образуют слои и прослои в карбонатных отложениях [1]. К казанскому ярусу средней Перми приурочено крупное Камско-Устьинское месторождение гипса. Несмотря на широкое распространение в природе гипса и ангидрита, геохимические особенности их образования и устойчивости остаются слабоизученными, хотя знание этих особенностей является очень важным для целей фациального анализа, палеоклиматических и палеогеографических реконструкций. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка рассмотреть эти вопросы с термодинамической точки зрения.

Интерес к P , T -параметрам устойчивости гипса в природе обусловлен ещё и тем, что гипс нередко является вторичным минералом в нефтяных резервуарах. Считается, что такой гипс образуется в результате процессов разрушения залежей нефти. Поэтому знание P , T -параметров устойчивости гипса позволит оценивать степень сохранности залежей нефти.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Образование гипса и ангидрита в водных растворах можно представить в виде следующих реакций:



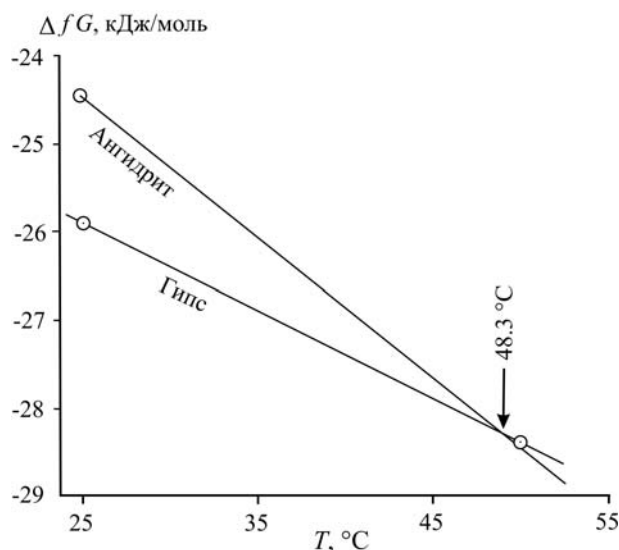


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса образования гипса и ангидрита от температуры

Стандартная энергия Гиббса этих реакций, вычисленная на основе исходных данных работы [2], составляет соответственно (кДж/моль): -25.85 , -24.46 при 25 °C и -28.38 , -28.45 при 50 °C . По этим данным построена температурная зависимость изменения энергии Гиббса образования гипса и ангидрита (рис. 1), которая показывает, что линии зависимости для гипса и ангидрита пересекаются при температуре 48.3 °C .

Зависимости, показанные на рис. 1, свидетельствуют о том, что из исходных компонент Ca^{2+} и SO_4^{2-} в водном растворе при $T > 48.3\text{ °C}$ образуется ангидрит, а при $T < 48.3\text{ °C}$ образуется гипс, так как более устойчивым является та фаза, у которой энергия Гиббса меньше.

Для оценки в водных растворах концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , необходимых для образования гипса и ангидрита, можно воспользоваться уравнением изменения полной энергии Гиббса реакций (1), (2) для $T = 48.3\text{ °C}$ (321.45 K) в условиях равновесия (то есть при $\Delta rG = 0$)

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + R \cdot T \ln \left(\frac{1}{(a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}})} \right), \quad (3)$$

где ΔrG^0 – изменение стандартной энергии Гиббса реакций (1), (2) при $T = 321.45\text{ K}$, равное -28.25 кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; a – активности ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} .

Из уравнения (3) находим

$$\lg(a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}) = -4.59. \quad (4)$$

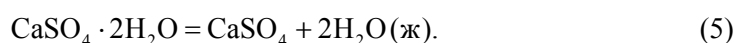
Воспользуемся принципом актуализма и предположим, что химизм воды палеоокеана отвечал химизму современного океана, в котором величина отношения концентрации ионов SO_4^{2-} (2.701 г/кг)/ Ca^{2+} (0.408 г/кг) составляет 6.62 [3].

Допуская идеальность водного раствора и приравнивая активность ионов к их концентрации в нём, можно выразить активность $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 6.62 \cdot a_{\text{Ca}^{2+}}$, и, подставляя её в уравнение (4), получим

$$\lg(a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 6.62 \cdot a_{\text{Ca}^{2+}}) = -4.59,$$

откуда находим $a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.00197$, что соответствует концентрации 1.97 г/кг, и $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.01306$, что соответствует концентрации 13.06 г/кг. Такие концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} превышают их концентрации в современном океане в 4.83 раза и свидетельствуют о том, что для осаждения гипса и ангидрита нужно пятикратное и более упаривание воды, то есть эвапоритовые условия.

Для оценки устойчивости гипса и ангидрита по температурным условиям седиментации можно воспользоваться и уравнением реакции



Величина изменения стандартной энергии Гиббса этой реакции составляет 1.20 кДж/моль.

Используя из работы [2] коэффициенты a , b , c уравнения теплоёмкости компонентов реакции (5) и вычисленные на их основе коэффициенты теплоёмкости Δa , Δb , Δc самой этой реакции, найдены выражения зависимости энтальпии и энтропии реакции (5) от температуры, то есть $\Delta rH^0(T)$ и $\Delta rS^0(T)$. Подставляя эти зависимости в формулу $\Delta rG^0(T) = \Delta rH^0(T) - T\Delta rS^0(T)$, получим уравнение зависимости изменения энергии Гиббса $\Delta rG^0(T)$ реакции (5) от температуры

$$\Delta rG^0(T) = 6995.25 + 319.7159 \cdot T - 64.84 \cdot T \cdot \ln T + 0.10337 \cdot T^2 - 41500/T, \quad (6)$$

где T – абсолютная температура в кельвинах.

Проверкой правильности найденного нами уравнения (6) может служить прямой расчёт по этому уравнению величины $\Delta rG^0(298.15 \text{ K})$, то есть величины изменения энергии Гиббса реакции (5) для температуры стандартного состояния системы, а именно для $T = 298.15 \text{ K}$. По уравнению (6) находим $\Delta rG^0(298.15 \text{ K}) = 1.22 \text{ кДж/моль}$, которая практически совпадает с величиной 1.20 кДж/моль изменения стандартной энергии Гиббса реакции (5), найденной по справочным данным работы [2] для стандартных условий.

На основе уравнения (6) построена зависимость величины изменения энергии Гиббса реакции (5) от температуры (рис. 2), которая показывает, что величина изменения энергии Гиббса этой реакции становится равной нулю при $T = 48.3 \text{ }^\circ\text{C}$ и наступает равновесие. Аналитические вычисления температуры равновесия реакции (5) будут выполнены несколько ниже, а здесь следует лишь добавить следующее. При $T > 48.3 \text{ }^\circ\text{C}$ величина $\Delta rG^0(T)$ становится отрицательной, реакция (5) пойдёт слева направо, исчезает гипс и образуется ангидрит. Наоборот, при $T < 48.3 \text{ }^\circ\text{C}$ реакция пойдёт справа налево, исчезает ангидрит и образуется гипс.

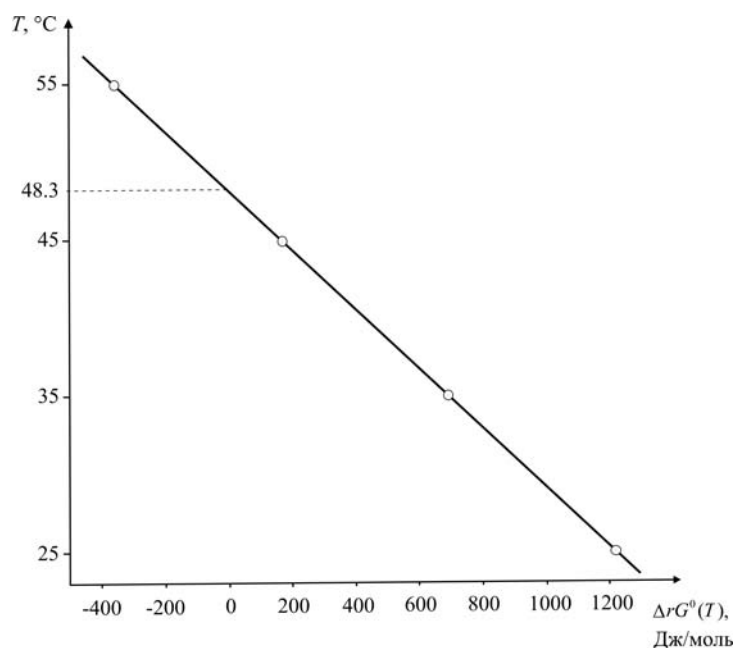


Рис. 2. Зависимость величины энергии Гиббса реакции (5) от температуры

Для оценки одновременно и температуры, и давления на устойчивость гипса и ангидрита в природе можно использовать ту же реакцию (5), воспользовавшись уравнением термодинамики [2]

$$\Delta rG(T, P) = \Delta rH^0 - T\Delta rS^0 + \Delta rV^0(P - 1), \quad (7)$$

где $\Delta rG(T, P)$ – изменение энергии Гиббса реакции при температуре T и давлении P , ΔrH^0 – изменение стандартной энтальпии реакции, ΔrS^0 – изменение стандартной энтропии реакции, ΔrV^0 – изменение мольного объёма реакции. Вычисления ΔrH^0 , ΔrS^0 , ΔrV^0 производим по формулам

$$\Delta rH^0 = \sum(\nu \cdot \Delta fH^0)_{\text{продукты}} - \sum(\nu \cdot \Delta fH^0)_{\text{исх.комп}},$$

$$\Delta rS^0 = \sum(\nu \cdot S^0)_{\text{продукты}} - \sum(\nu \cdot S^0)_{\text{исх.комп}},$$

$$\Delta rV^0 = \sum(\nu \cdot V^0)_{\text{продукты}} - \sum(\nu \cdot V^0)_{\text{исх.комп}}.$$

где H^0 , S^0 , V^0 – стандартные значения энтальпии, энтропии, мольного объёма компонент реакции (5), ν – стехиометрические коэффициенты реакции. Для реакции (5) были найдены следующие значения: $\Delta rH^0 = 16860$ Дж/моль; $\Delta rS^0 = 52.45$ Дж/(моль · К); $\Delta rV^0 = -2.875$ Дж/(моль · бар). Подставляя эти значения в уравнение (7) и заменяя $\Delta rG(T, P)$ на нуль (так как в условиях равновесия реакции (5) эта величина должна быть равна нулю) получаем

$$0 = 16860 - T \cdot 52.45 - 2.875(P - 1), \quad (8)$$

откуда находим

$$P = 5865 - 18.243 \cdot T. \quad (9)$$

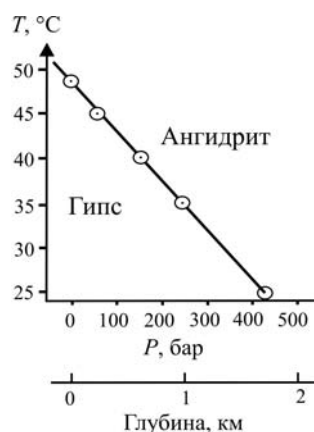


Рис. 3. P - T -диаграмма устойчивости гипса – ангидрита

Уравнение (9) связывает P , T -параметры среды осаждения и устойчивости гипса и ангидрита. Так, точную оценку температуры равновесия реакции (5) можно аналитически вычислить по уравнениям (8), (9), подставляя в них $P = 1$ бар для стандартных условий. Например, из уравнения (8) для $P = 1$ бар получим $52.45 \cdot T = 16860$, откуда $T = 321.45$ К (то есть 48.3 °C). Из уравнений (7), (8) легко видеть, что при $T > 48.3$ °C величина $\Delta_r G(T, P) = 1$ бар станет отрицательной, значит, реакция (5) пойдёт слева направо, поэтому неустойчивым будет гипс, а устойчивым – ангидрит, который и будет осаждаться. Наоборот, при $T < 48.3$ °C будет осаждаться гипс, а не ангидрит.

На основании уравнения (9) построена P - T -диаграмма устойчивости гипса – ангидрита (рис. 3).

Шкала давления на этом рисунке сопряжена со шкалой глубины залегания осадков сульфата кальция, масштаб которой отвечает среднему геобарическому градиенту для осадочных пород 250 бар/км. Диаграмма показывает, что гипс с глубиной будет преобразовываться в ангидрит.

Выводы

Проведённые исследования позволяют сделать следующие выводы.

Найдена критическая температура седиментации сульфатов кальция, равная 48.3 °C. Выше этой температуры осаждается ангидрит, ниже – гипс.

Для осаждения гипса и ангидрита необходима повышенная концентрация в воде ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , отвечающая пятикратному и более упариванию морской воды, аналогичной современному Мировому океану.

Осаждение гипса и ангидрита происходит в эвапоритовых бассейнах аридного климата.

С глубиной погружения осадков сульфатов кальция в земной коре происходит преобразование гипса в ангидрит. Построено уравнение, связывающее P , T -параметры преобразования гипса в ангидрит и обратно ангидрита в гипс.

Summary

A.I. Bakhtin, A.N. Kolchugin, A.A. Eskin. Geochemical Features of Sedimentation and Stability of Calcium Sulphate in Natural Environments.

In this paper we show the results of a thermodynamic analysis of the reactions of formation of gypsum and anhydrite from water solutions containing Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions, and the reactions of transformation of gypsum into anhydrite. We describe temperature and concentration features of the sedimentation conditions of gypsum and anhydrite and present a diagram of their stability at various temperatures and pressures of the geological environment.

Key words: gypsum, anhydrite, thermodynamics, genesis, stability.

Литература

1. Геология Татарстана: Стратиграфия и тектоника. – М.: ГЕОС, 2003. – 402 с.
2. *Борисов М.В., Шваров Ю.В.* Термодинамика геохимических процессов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. – 256 с.
3. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров. – М.: Недра, 1990. – 480 с.

Поступила в редакцию
02.07.12

Бахтин Анатолий Иосифович – доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры минералогии и литологии Казанского (Приволжского) федерального университета.

Кольчугин Антон Николаевич – кандидат геолого-минералогических наук, ассистент кафедры минералогии и литологии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Anton.Kolchugin@ksu.ru*

Ескин Алексей Александрович – аспирант кафедры минералогии и литологии Казанского (Приволжского) федерального университета.