

УДК 550.41

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СЕДИМЕНТАЦИИ КАРБОНАТОВ

*А.И. Бахтин, А.Н. Кольчугин*

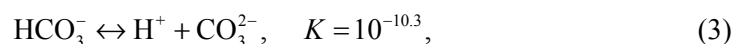
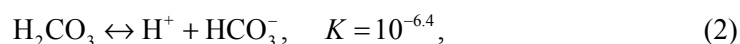
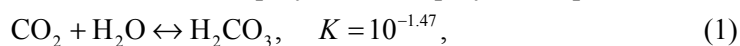
### Аннотация

В работе на основе термодинамических расчетов энергии Гиббса реакций образования кальцита, доломита, магнезита в природной системе  $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{HCO}_3^-$  – кальцит – доломит – магнезит, являющейся частью системы Мирового океана, выявляются геохимические особенности среды образования кальцита, доломита, магнезита в природе. Найденные значения энергии Гиббса показывают, что при уменьшении в среде парциального давления углекислого газа вероятность осаждения карбонатов возрастает, причем наиболее существенно для доломита по сравнению с кальцитом и магнезитом, что объясняет количественное доминирование доломитообразования в ранние эпохи жизни Земли. Химическое осаждение магнезита протекает лишь в редких случаях, когда концентрация магния в морской воде в 100 раз превышает концентрацию кальция. Доломитизация известняков всегда является термодинамически выгодной при наличии в среде ионов магния.

**Ключевые слова:** карбонатакопление, Мировой океан, энергия Гиббса, кальцит, доломит, доломитизация, парциальное давление  $\text{CO}_2$ .

### Введение

Карбонатные породы играют важную роль в стратифере Земли. Они по расчетам А.Б. Ронова [1] составляют 17.8% ее объема и являются ценным минеральным сырьем, а также вмещают разнообразные полезные ископаемые, важнейшими среди которых являются месторождения нефти и газа, бокситов, фосфоритов, полиметаллов и др. Поэтому в геологии вопросам генезиса природных карбонатов уделяется повышенное внимание. Главной областью образования карбонатов в природе является Мировой океан. Важнейшей для образования карбонатов в Океане является гидрокарбонатная система, образующаяся при растворении углекислого газа  $\text{CO}_2$  различного происхождения (из атмосферы, в результате окисления отмершей органики на дне, вулканической деятельности и др.). В морской воде главными компонентами этой системы являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , образующиеся в результате реакций:



где  $K$  – константы равновесия этих реакций для стандартных условий [2]. Малая величина константы равновесия реакции (3) позволяет пренебречь ролью

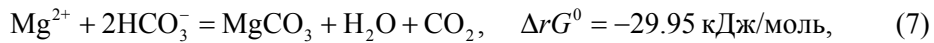
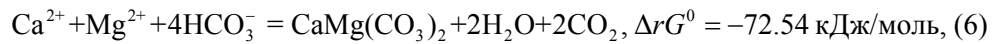
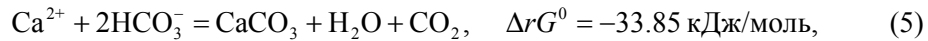
ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в гидрокарбонатной системе Океана и считать, что главным анионом этой системы является ион  $\text{HCO}_3^-$ . Ион  $\text{H}^+$ , образующийся преимущественно в реакции (2) и ничтожно мало по реакции (3), расходуется в основном на гидролиз минералов осадка и морского дна Океана. Применительно к нашему случаю, то есть к седиментации карбонатов, ион  $\text{H}^+$  будет производить гидролиз карбонатов, вызывая его растворение, например для кальцита по реакции:



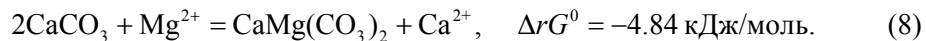
что увеличивает концентрацию ионов  $\text{HCO}_3^-$  в морской воде в присутствии карбонатных осадков. Главными катионами карбонатов (кальцита, доломита, магнезита), переходящими в раствор при гидролизе этих карбонатов по реакции типа (4), являются  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Поэтому с учетом реакций (1), (2), (4) можно считать, что основными компонентами карбонатно-гидрокарбонатной системы Мирового океана являются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , кальцит, доломит, магнезит. Эта система и служила объектом исследования в настоящей работе.

## 2. Методы и результаты исследования

Считается, что хомогенное образование карбонатов в Мировом океане регулируется реакциями карбонатного равновесия карбонатно-гидрокарбонатной системы Океана. Применительно к образованию кальцита, доломита, магнезита эти реакции соответственно имеют вид:



где  $\Delta rG^0$  – энергия Гиббса этих реакций в стандартных условиях. К этим реакциям следует добавить еще и реакцию образования доломита путем обменной реакции доломитизации кальцита:



С целью нахождения более точного значения энергии Гиббса реакций (5)–(8), которая бы лучше отвечала реальным условиям Мирового океана, учитывалась действительная активность различных компонент этих реакций. Поэтому вычисление энергии Гиббса  $\Delta rG$  указанных реакций производилось соответственно по формулам:

для образования кальцита

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + RT \ln \left( \frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}^2} \right); \quad (9)$$

для образования доломита

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + RT \ln \left( \frac{a_{\text{CO}_2}^2}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}^4} \right); \quad (10)$$

для образования магнезита

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + RT \ln \left( \frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}^2} \right); \quad (11)$$

для доломитизации кальцита

$$\Delta rG = \Delta rG^0 + RT \ln \left( \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} \right), \quad (12)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $a$  – активности компонент реакции, указанных подстрочным индексом.

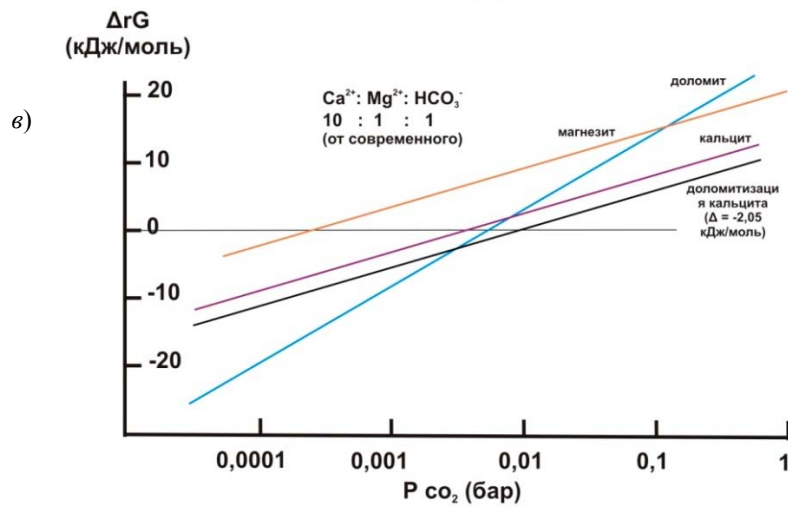
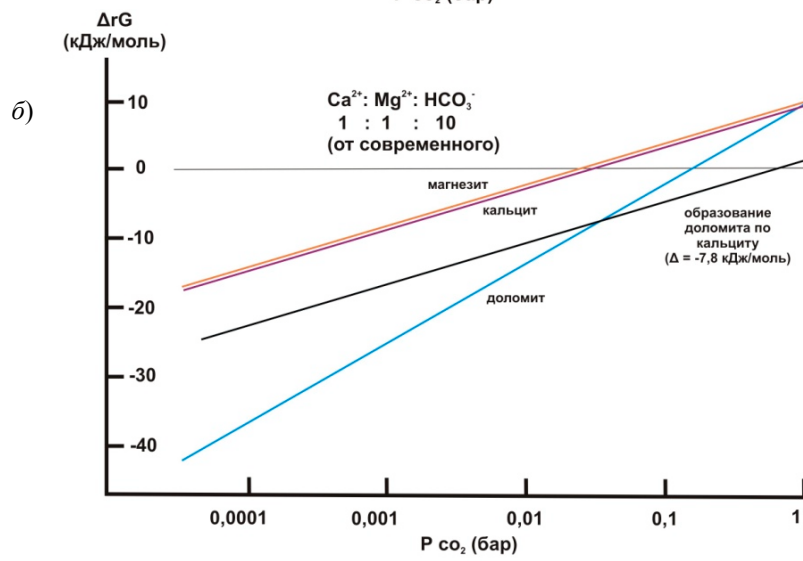
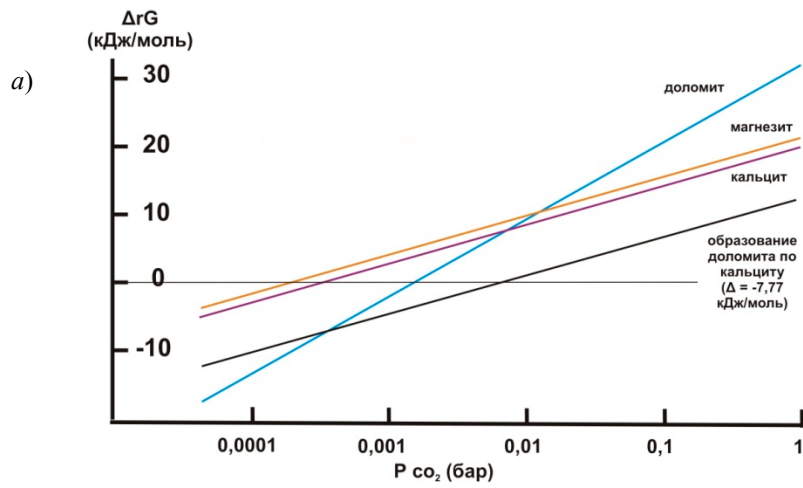
Активности ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  принимались равными их концентрациям в морской воде выраженным в граммах на грамм океанической воды [3]. Для современного Океана были приняты следующие значения активностей:  $a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.0004$ ;  $a_{\text{Mg}^{2+}} = 0.0013$ ;  $a_{\text{HCO}_3^-} = 0.001$ . Последняя была взята из работы [2],

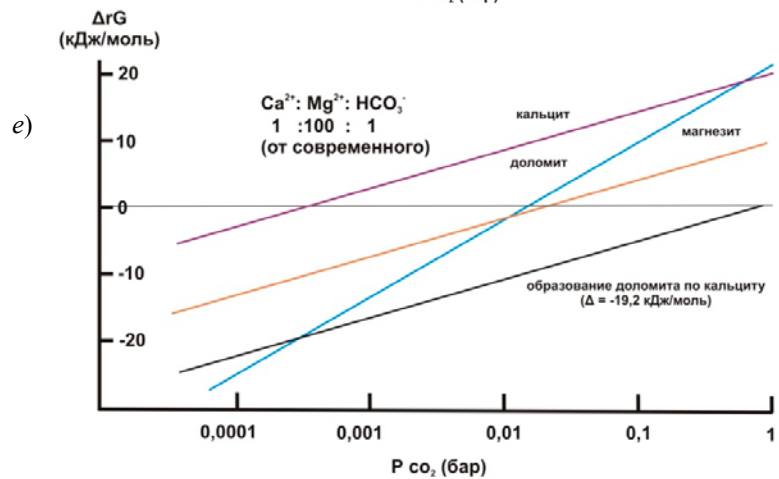
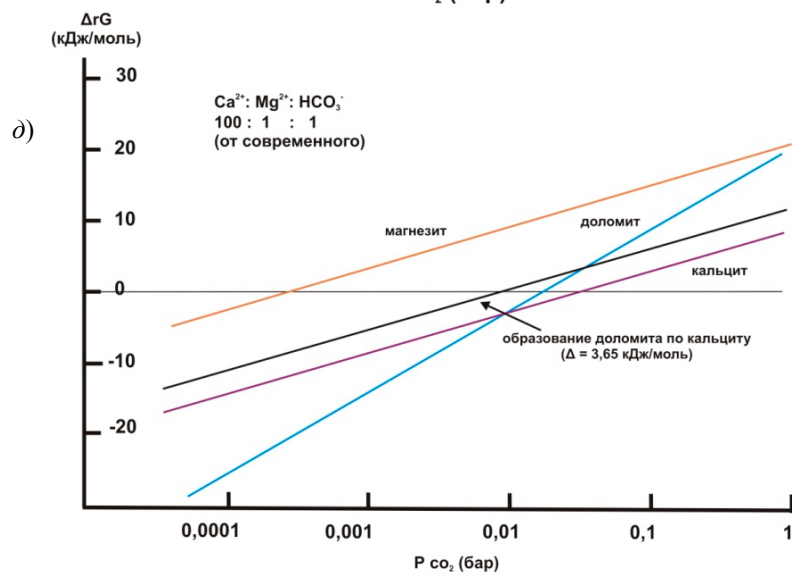
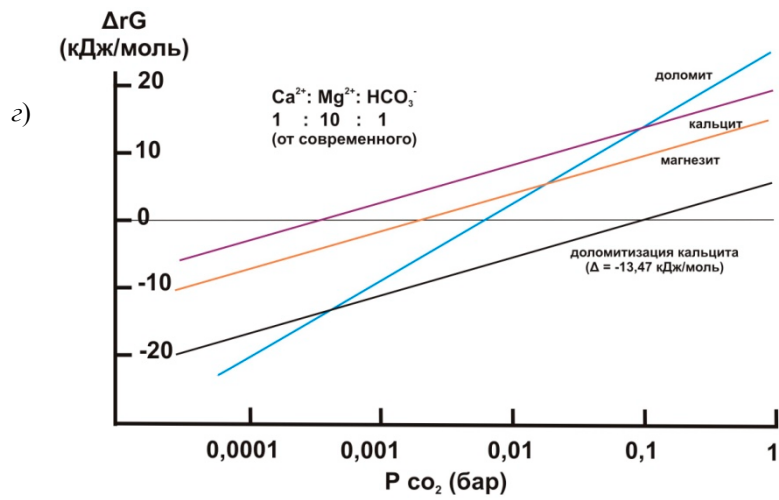
где она найдена для условия равновесия в системе кальцит – вода при давлении  $\text{CO}_2$ , отвечающем современной атмосфере. Активность  $\text{CO}_2$  выражалась величиной парциального давления углекислого газа  $P_{\text{CO}_2}$  в барах. Например, в современной атмосфере по объему содержится 0.03%  $\text{CO}_2$ , что соответствует  $P_{\text{CO}_2} = 0.0003$  бар. Варьируя величиной  $P_{\text{CO}_2}$  при постоянных значениях активности ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , находились значения энергии Гиббса реакций (9)–(11), по данным которых строились зависимости  $\Delta rG$  от  $P_{\text{CO}_2}$  (рис. 1, а). Затем брались другие активности ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  (кратные значения для современного Океана) и, варьируя величиной  $P_{\text{CO}_2}$ , расчеты повторялись. По их результатам были построены все другие графики (рис. 1, б–ж). Энергия Гиббса доломитизации кальцита, вычисленная по уравнению (12), добавлялась к энергии образования кальцита и наносилась на эти же графики (рис. 1, а–ж).

## 2. Обсуждения результатов и выводы

На рис. 1, а показаны зависимости величин энергии Гиббса реакций (5)–(8) образования кальцита, доломита, магнезита и доломитизации кальцита от величины парциального давления  $P_{\text{CO}_2}$  при активности ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , отвечающих современной концентрации этих ионов в воде Мирового океана. Следует заметить, что химическое осаждение кальцита, доломита, магнезита и доломитизация кальцитового осадка при заданных концентрациях ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  является возможным лишь при тех значениях  $P_{\text{CO}_2}$ , когда величина энергии Гиббса становится отрицательной, то есть  $\Delta rG < 0$ . При  $\Delta rG = 0$  наступает равновесие, а при  $\Delta rG > 0$  происходит растворение карбонатов, так как реакции (5)–(7) идут справа налево.

Из анализа зависимостей на рис. 1, а видно, что химическое осаждение доломита в современном Океане всегда предпочтительнее, чем осаждение кальцита и магнезита, так как, во-первых, энергия Гиббса осаждения доломита в области отрицательных значений  $\Delta rG$  всегда меньше энергии осаждения кальцита, магнезита и доломитизации кальцита, во-вторых, область значений  $P_{\text{CO}_2}$ , отвечающая отрицательным значениям  $\Delta rG$ , для доломита существенно шире,





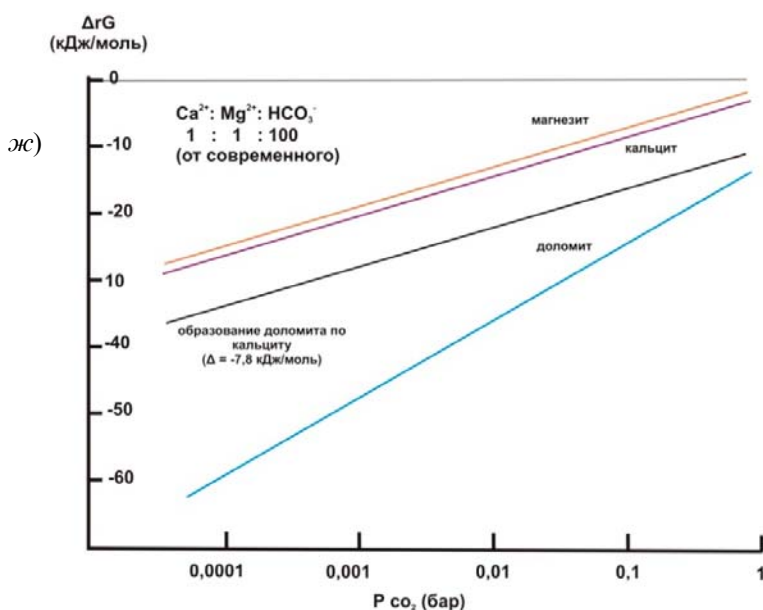


Рис. 1. Зависимости величин энергии Гиббса  $\Delta rG$  реакций образования кальцита, доломита, магнезита, доломитизации кальцита от величины парциального давления углекислого газа  $P_{CO_2}$  при различных соотношениях концентраций ионов  $Ca^{2+} : Mg^{2+} : HCO_3^-$ : *a* – отношение отвечает концентрациям этих ионов в современном Океане; *б–ж* – отношения указаны на рисунках и выражены в единицах концентраций этих ионов в современном Океане

чем для кальцита и магнезита. В области парциальных давлений  $P_{CO_2} = 0.0003–0.01$  бар наиболее предпочтительным оказывается образование доломита по кальциту, то есть доломитизация известняков.

При изменении соотношения в морской воде концентраций ионов  $Ca^{2+} : Mg^{2+} : HCO_3^-$  до 1 : 1 : 10 против отношения в современного Океане (1 : 1 : 1) области химического осаждения кальцита, доломита, магнезита и доломитизации кальцита существенно расширяются (рис. 1, б). Однако предпочтительным всегда остается химическое осаждение доломита, а химическое осаждение кальцита, магнезита и доломитизация кальцита остаются на втором плане, то есть они могут осаждаться, но в гораздо меньших масштабах.

На рис. 1, в, г представлены зависимости энергии Гиббса реакций (5)–(8) образования кальцита, доломита, магнезита, доломитизации кальцита от величины  $P_{CO_2}$  при соотношении в воде концентраций ионов  $Ca^{2+} : Mg^{2+} : HCO_3^-$ , равной 10 : 1 : 1 (рис. 1, в) и 1 : 10 : 1 (рис. 1, г) по отношению к их концентрации в современном Океане. Эти данные (рис. 1, в) показывают, что при увеличении в воде Океана концентрации кальция в 10 раз возрастает по величине  $P_{CO_2}$  область химического осаждения кальцита (на порядок) и доломита (на полпорядка), а в целом остается предпочтительным химическое осаждение доломита по сравнению с осаждением кальцита, магнезита и процессом доломитизации кальцита. При увеличении в воде концентрации магния в 10 раз против современного уровня (рис. 1, г) возрастает по величине  $P_{CO_2}$  область химического осаждения магнезита (на порядок) и доломита (на полпорядка), а в целом продолжает

оставаться предпочтительным химическое осаждение доломита по сравнению с осаждением кальцита, магнезита. Садка магнезита становится более выгодной, чем осаждение кальцита, уменьшается энергия доломитизации кальцита ( $-13.5$  кДж/моль) и на порядок по величине  $P_{\text{CO}_2}$  расширяется область доломитизации кальцита.

При соотношении в воде концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} : \text{HCO}_3^-$ , равной  $100 : 1 : 1$  (рис. 1, *д*) и  $1 : 100 : 1$  (рис. 1, *е*) по отношению к их концентрации в современном Океане тенденции, отмеченные на рис. 1, *в* и *з*, сохраняются и развиваются. Так, при увеличении концентрации кальция в 100 раз возрастает по величине  $P_{\text{CO}_2}$  область химического осаждения кальцита (на два порядка) и доломита (на порядок), доломитизация кальцита становится невозможной и предпочтительным остается химическое осаждение доломита за исключением области, где парциальное давление углекислого газа  $P_{\text{CO}_2}$  находится в диапазоне  $0.01-0.03$  бар (рис. 1, *д*). При соотношении ионов  $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} : \text{HCO}_3^-$  в воде, равном  $1 : 100 : 1$  относительно современного Океана (рис. 1, *е*), область химического осаждения доломита не изменяется по сравнению с ситуацией, отвечающей соотношению  $100 : 1 : 1$  (рис. 1, *д*), однако существенно расширяются области осаждения магнезита и доломитизации кальцита, причем энергия этой доломитизации становится минимальной ( $-19.2$  кДж/моль).

При соотношении концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} : \text{HCO}_3^-$  в морской воде, равного  $1 : 1 : 100$  по отношению их концентраций в современном Океане (рис. 1, *ж*), происходит наиболее существенное расширение областей химического осаждения всех карбонатов, однако приоритетность осаждения доломита по сравнению с кальцитом, магнезитом становится наиболее значительной. Проведенное обсуждение зависимостей  $\Delta rG - P_{\text{CO}_2}$ , представленных на рис. 1, *а-ж*, позволяет сделать следующие выводы.

При уменьшении парциального давления углекислого газа  $P_{\text{CO}_2}$  вероятность химического осаждения карбонатов кальция и магния возрастает, причем наиболее существенно для доломита, чем для кальцита и магнезита. Эта термодинамическая выгодность химического осаждения доломита по сравнению с кальцитом, видимо, предопределила тот факт, что в более ранние эпохи жизни Земли карбонатные осадки были в основном доломитовыми, однако их количество последовательно уменьшается от архея к протерозою, затем к венду, кембрию, ордовики [4]. Этот тренд уменьшения доломитообразования в истории Земли свидетельствует о затухании процессов химического осаждения доломитов и развития нового биогенного способа осаждения карбонатов. В протерозое, рифее, нижнем палеозое биогенные доломиты накапливались в основном строматолитообразующими цианобактериями, пик развития которых приходится на протерозой с затуханием к нижнему палеозою [4]. С развитием органического мира более высокоорганизованные организмы биогенным путем предпочитают накапливать кальцит, и поэтому доломитонакопление уменьшается и возрастает органогенное осаждение кальцита, пик которого приходится на средний палеозой и мезозой – кайнозой [4].

Несмотря на меньшую термодинамическую выгодность химического осаждения кальцита, чем доломита, накопление известняков в истории Земли от венда к кайнозойю возрастает и становится доминирующим [4]. Этот факт свидетельствует

о том, что накопление известняков в фанерозое происходило в основном не хемогенным, а биогенным путем.

Масштабы чисто химической садки карбонатов в действительности оказываются резко ограниченными в связи с жизнедеятельностью бактерий, водорослей и других более высокоорганизованных организмов, которые, работая на опережение, в результате фотосинтеза усваивали растворенный в воде  $\text{CO}_2$  и тем самым локально понижали его парциальное давление  $P_{\text{CO}_2}$ , что и способствовало образованию кристаллических зародышей карбонатов, которые затем аккумулировались этими же и другими организмами с образованием органогенных карбонатов и их осадков.

Доломитизация известняков всегда является термодинамически выгодной при наличии в среде ионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Эта выгода возрастает при увеличении в водной среде отношения  $\text{Mg} : \text{Ca}$ . Так, например, при  $\text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 10$  против современного соотношения энергия Гиббса реакции (8) составляет  $\Delta rG = -2.05$  кДж/моль (рис. 1, в), а при  $\text{Mg} : \text{Ca} = 10 : 1 - \Delta rG = -13.47$  кДж/моль (рис. 1, з).

Химическое осаждение магнезита, как показывает термодинамические расчеты, возможно лишь в редких случаях, когда концентрация магния в морской воде в 100 раз превышает концентрацию кальция (рис. 1, ж).

### Summary

*A.I. Bakhtin, A.N. Kolchugin. Geochemical Features of Carbonate Sedimentation.*

This paper shows the results of thermodynamic calculations of Gibbs energy in the reactions of formation of calcite, dolomite, and magnesite in the ocean system  $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{calcite} - \text{dolomite} - \text{magnesite}$ , and reveals geochemical environments of formation of calcite, dolomite, and magnesite in nature. The obtained values of Gibbs energy indicate that the probability of carbonate sedimentation increases with the decrease of the partial pressure of  $\text{CO}_2$  in the medium. This increase is more substantial for dolomite compared to calcite and magnesite, which explains the quantitative predominance of dolomite formation in the early periods of the Earth's life. Chemical sedimentation of magnesite occurs only in rare cases when Mg concentration in seawater is 100 times higher than Ca concentration. Dolomitization of limestones is always thermodynamically advantageous in the presence of Mg ions in the medium.

**Key words:** carbonate sedimentation, World Ocean, Gibbs energy, calcite, dolomite, dolomitization, partial pressure of  $\text{CO}_2$ .

### Литература

1. Ронов А.Б. Стратисфера или осадочная оболочка Земли. – М.: Наука, 1993. – 144 с.
2. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – 368 с.
3. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
4. Кузнецов В.Г. Эволюция карбонатонакопления в истории Земли. – М.: Геос, 2003. – 262 с.

Поступила в редакцию  
31.10.11



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

E-mail: *Anatoly.Bakhtin@ksu.ru*

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

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