

В. А. КОПЕЙКИН

УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В МОРСКИХ БАССЕЙНАХ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 IX 1969)

Долгое время считалось, что физико-химическая среда морского бассейна определяет в нем комплекс глинистых минералов, по которым можно воссоздать его фациальную обстановку. Однако сейчас можно считать твердо установленным, что в образовании этого комплекса главная роль принадлежит источникам сноса, их минеральному составу и динамике вод бассейна (¹⁻³). Возникает естественно вопрос о причинах того, что столь различные глинистые минералы, как иллит, каолинит, монтмориллонит, хлорит⁴ наблюдаются в одних морях иногда вместе, а в других отдельно, тогда как физико-химические условия среды почти одинаковы.

Предположим, что в какой-то морской бассейн указанные глинистые минералы снесены речным стоком совместно. Какова их дальнейшая судьба, будет ли какой-либо из этих минералов более устойчив в обычной морской воде, чем другие,— судить об этом можно по результатам термодинамического анализа условий существования данных минералов в морском бассейне.

Необходимые для расчетов данные взяты нами из ⁽⁴⁾:

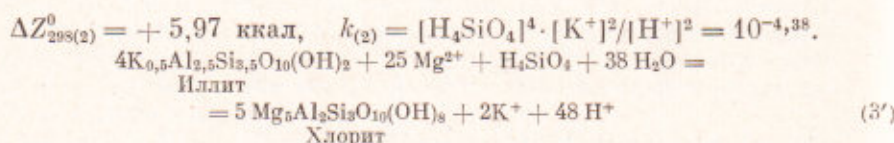
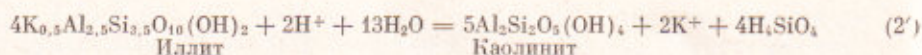
$-\Delta Z_{298}^0$, ккал/мол	$-\Delta Z_{298}^0$, ккал/мол
H ⁺ (водный) 0	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (каолинит) 901,4
K ⁺ (водный) 67,46	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (монтмориллонит) 1256,3
Mg ²⁺ (водный) 108,76	K _{0,5} Al _{2,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ (иллит) 1290,37
H ₄ SiO ₄ (водный) 312,64	Mg ₅ Al ₂ Si ₈ O ₁₀ (OH) ₈ (хлорит) 1955,2
H ₂ O (жидкая) 56,69	

Реакции возможных взаимопереходов каолинита, иллита, монтмориллонита и хлорита друг в друга можно представить в виде следующих уравнений:



Изобарный потенциал ΔZ^0_{298} этой реакции равен $-59,38$ ккал. Константа скорости этой же реакции по уравнению $\lg k = -\Delta Z^0_{298} / 1,364$ соответственно равна $k_{(1)} = [K^+]^2 / [H_2SiO_4]^{1,6} \cdot [H^+]^2 = 10^{4,3, 53}$.

Остальные уравнения взаимопереходов минералов аналогичны уравнению реакции (1):



$$\Delta Z_{293(3)}^0 = 436,42 \text{ ккал}, \quad k_{(3)} = [K^+]^2 \cdot [H^+]^{48} / [H_4SiO_4] \cdot [Mg^{2+}]^{25} = 10^{-319,96};$$

$$\text{Монтмориллонит} \quad Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 + 5H_2O = \text{Каолинит} \quad Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2H_4SiO_4, \quad (4')$$

$$\Delta Z_{293(4)}^0 = 13,07 \text{ ккал}, \quad k_{(4)} = [H_4SiO_4]^2 = 10^{-9,58};$$

$$\text{Монтмориллонит} \quad Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 + 5Mg^{2+} + 10H_2O = \text{Хлорит} \quad Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 10H^+ + H_4SiO_4, \quad (5')$$

$$\Delta Z_{293(5)}^0 = 99,16 \text{ ккал}; \quad k_{(5)} = [H_4SiO_4] \cdot [H^+]^{10} / [Mg^{2+}]^5 = 10^{-72,7};$$

$$\text{Каолинит} \quad Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5Mg^{2+} + H_4SiO_4 + 5H_2O = \text{Хлорит} \quad Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 10H^+, \quad (6')$$

$$\Delta Z_{293(6)}^0 = 86,09 \text{ ккал}, \quad k_{(6)} = [H^+]^{10} / [H_4SiO_4] \cdot [Mg^{2+}]^5 = 10^{-63,12}.$$

Логарифмируя уравнения действующих масс этих реакций, сокращая и заменяя $\lg [H^+]$ на $-pH$, получим следующие линейные уравнения:

$$-21,77 = 3 \lg [H_4SiO_4] - \lg [K^+] - pH, \quad (1'')$$

$$-2,19 = 2 \lg [H_4SiO_4] + \lg [K^+] + pH, \quad (2'')$$

$$319,96 = \lg [H_4SiO_4] + 25 \lg [Mg^{2+}] - 2 \lg [K^+] + 48 pH, \quad (3'')$$

$$-4,79 = \lg [H_4SiO_4], \quad (4'')$$

$$-72,7 = \lg [H_4SiO_4] - 5 \lg [Mg^{2+}] + 10 pH, \quad (5'')$$

$$63,12 = \lg [H_4SiO_4] + 5 \lg [Mg^{2+}] + 10 pH. \quad (6'')$$

Обычные концентрации растворенного в морской воде кремнезема около 6 мг/л (⁵, ⁶), поэтому можно принять, что $[H_4SiO_4] = 10^{-4}$. Соответственно $[K^+] = 10^{-2,2}$ и $[Mg^{2+}] = 10^{-1,77}$ (⁷).

Подставив в данные линейные уравнения эти значения $[H_4SiO_4]$, $[K^+]$ и $[Mg^{2+}]$ (соответствующие обычной морской воде), получаем следующие величины pH , при которых наступает равновесие между минералами:

$$\text{Иллит} \rightleftharpoons \text{монтмориллонит} \quad pH \quad 11,97. \quad (1''')$$

$$\text{Иллит} \rightleftharpoons \text{каолинит} \quad pH \quad 8,01. \quad (2''')$$

$$\text{Иллит} \rightleftharpoons \text{хлорит} \quad pH \quad 7,58. \quad (3''')$$

$$\text{Монтмориллонит} \rightleftharpoons \text{хлорит} \quad pH \quad 7,76. \quad (5''')$$

$$\text{Каолинит} \rightleftharpoons \text{хлорит} \quad pH \quad 7,6. \quad (6''')$$

Как известно, pH морской воды равно 7,5—8,5 (¹, ⁸), т. е. оно соответствует или близко pH , при котором наступает равновесие между глинистыми минералами — уравнения (2), (3), (5), (6). Для равновесия иллита — монтмориллонита (1) подстановка средних значений $[H_4SiO_4]$ и $[K^+]$ дает высокую величину pH . Однако равновесие этой реакции зависит от активности кремнекислоты в третьей степени. Если в уравнение (1) подставить значения $[K^+] = 10^{-2}$ и pH 8,5 (монтмориллонит в равновесии с иллитом устойчив в щелочной, бедной кремнеземом и обогащенной калием среде), мы получим равновесное значение $[H_4SiO_4]$ для реакции (1), равное $10^{-5,09}$ мол/л. Эти величины $[H_4SiO_4]$, $[K^+]$ и pH вполне реальны для морской воды.

Из приведенных данных ясно, что равновесное состояние различных минералов и их групп в значительной степени зависит от pH среды. При изменении его одновременно изменяются и действующие массы указанных выше реакций, причем константа равновесия может остаться прежней и равновесие не нарушится. Но при постоянстве (или резкой смене) одной или нескольких из этих действующих масс изменение pH , естественно, бу-

дет нарушать равновесие реакций, вызывая тем самым диагенетическое изменение минералов.

Следовательно, термодинамический анализ подтверждает возможность как преобладания одного из глинистых минералов, так и совместного присутствия их в осадках бассейна. Нахождение всех четырех минералов вместе осуществимо только при концентрации кремнекислоты в морской воде $10^{-4,79}$ мол/л (то же и для равновесия монтмориллонит — каолинит (4)).

Таким образом, причина прямой зависимости распределения глинистых минералов в донных осадках от состава продуктов выветривания и положения источников сноса, от динамики вод бассейна заключается в наличии равновесия между каолинитом, иллитом, монтмориллонитом и хлоритом (в различных сочетаниях их) в обычной морской воде.

Геологический институт
Казань

Поступило
6 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Страхов, Основы теории литогенеза, Изд. АН СССР, 1960. ² М. А. Ратеев, В. А. Ерощев-Шак, Г. И. Носов, Геология и разведка, 2, 1965.
³ М. А. Ратеев, З. Н. Горбунова и др., Литол. и полезн. ископ., № 3 (1966).
⁴ И. К. Карцов, С. А. Кашик, В. Д. Пампура, Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии, «Наука», 1968. ⁵ А. Н. Боголюбенский, Сборн. Геохимия кремнезема, «Наука», 1968. ⁶ F. T. Mackenzie, R. M. Garrels et al., Science, 1955, № 3768 (1967). ⁷ R. M. Garrels, M. E. Thompson, Am. J. Sci., 260, № 11 (1962). ⁸ А. П. Виноградов, Введение в геохимию океана, «Наука», 1967.