

Г.О. Нечипоренко Г.П. Бондаренко

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МОРСКИХ КАРБОНАТОВ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт литосферы

Г.О. Нечипоренко Г.П. Бондаренко

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МОРСКИХ КАРБОНАТОВ

(ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

4943
Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук
Ю.П. КАЗАНСКИЙ



МОСКВА "НАУКА" 1988



Условия образования морских карбонатов (по экспериментальным данным) / Г.О. Нечипоренко, Г.П. Бондаренко. — М.: Наука, 1988. — 136 с.
ISBN 5-02-002007-9

Книга посвящена очень важному для теории карбонатообразования вопросу — осаждению карбонатов в условиях, близких к природным морским средам. В работе обобщены результаты серии экспериментов по осаждению карбонатов в зависимости от карбонатной щелочности в чистой морской воде, а также в присутствии гуминовых кислот, их комплексов с металлами, солей металлов. Установлены области устойчивости карбонатов кальция и магния. Детально изучены их минералогические и кристаллохимические особенности.

Табл. 33. Ил. 51. Библиогр. 206 назв.

Рецензенты:

О.М. Розен, П.П. Смолин

Н 1904040000-455
042(02)-88 178-88—I

ISBN 5-02-002007-9

© Издательство "Наука", 1988

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема морского карбонатообразования привлекает внимание уже много десятилетий. Реконструкция условий образования карбонатных пород, широко распространенных в морских отложениях, является одной из важнейших проблем советской литологии. Наиболее древние карбонатные образования осадочного генезиса известны в архейских толщах. Уже в них удается установить вероятность присутствия как кальцитовых, так и доломитовых пород. Возросший интерес к генезису карбонатов в последнее время вызван явной связью энергетических полезных ископаемых с карбонатными породами. В более общем плане интерес к ним обусловлен их важной ролью в химизме как атмосферы, так и океана в настоящее время и в геологическом прошлом. Однако в большинстве трудов, посвященных решению генетических вопросов карбонатообразования, используется в основном система геологических доказательств, что не позволяет вскрыть физико-химическую сущность процесса и сформулировать наиболее общие закономерности формирования карбонатных пород. Карбонаты, образующиеся в морских условиях, представляются уникальной группой минералов, широко участвующих в биологических, физических и химических процессах на протяжении всех геологических эпох. Выявление особенностей карбонатной системы морской воды, включающей газовую, жидкую и твердую фазы, составляет главный аспект при рассмотрении происхождения карбонатных пород. Трудности, возникающие при изучении химизма карбонатообразования и минералогии осадков в современных теплых морях, способствовали усилению внимания исследователей к экспериментальным работам, позволяющим в строго контролируемых условиях определить физико-химические параметры растворов, благоприятные для осаждения карбонатов. Предлагаемая вниманию читателей работа — одна из немногих экспериментальных работ, где процессы первичного карбонатообразования рассматриваются в условиях, наиболее близких к природным обстановкам.

Особенность работы заключается в оригинальном методическом подходе к изучению процесса морского образования карбонатов. Серии экспериментов содержали ряд последовательно усложняющихся систем от более простых (карбонатная система морской воды) до более сложных, включающих, кроме карбонатов, природные органические кислоты, их комплексы с металлами, металлы в форме неорганических солей.

В отличие от других экспериментальных исследований, часто имеющих фрагментарный характер, в данной работе впервые с позиции

физико-химии подробно рассматриваются условия седиментации и раннего диагенеза конкретных карбонатных минералов, распространенных в современных морских осадках.

Выводы авторов о роли карбонатного иона и природных органических соединений уточняют существующие взгляды на хемогенное происхождение карбонатов. В экспериментах с металлами раскрывается четкая картина взаимовлияния составов раствора и осадителей на конечные продукты осаждения. Особенно важны выводы о влиянии металлоорганических комплексов, роль которых в седиментогенезе и диагенезе карбонатов практически не изучалась. Впервые синтезирован в нормальных морских условиях полный ряд магнезиальных кальцитов (в том числе и протодоломит), магнезиальность которых зависит от концентрации карбонатного иона в растворе. Для всех осажденных минералов выявлены неизвестные ранее кристаллохимические и минералогические особенности. Получены новые данные по тарновитцу, магнезиальным кальцитам, моногидрокальциту, гидромагнезиту.

Полученные данные не только позволяют объяснить особенности современной карбонатной седиментации, но и могут найти применение при расшифровке обстановок осадконакопления в бассейнах прошлого. Результаты экспериментов с осаждением металлов содержат материал, позволяющий воссоздать возможные пути накопления меди, свинца и цинка на стадиях седиментогенеза и диагенеза. Книга может быть полезна для геологов, литологов, геохимиков и минералогов.

При проведении лабораторных исследований рентгеновские анализы осадков были выполнены А.Б. Шеко, И.С. Кудьяровым (ИЛСАН СССР), В.А. Александровой, Г.В. Соколовой (ГИН АН СССР). ИКС-исследования проводились совместно с Т.А. Зиборовой (ИГЕМ АН СССР). Термографические кривые получены Е.В. Корнетовой (ИЛСАН СССР) и Т.В. Далматовым (ГИН АН СССР). Микрозондирование и исследования на электронном микроскопе проводили В.В. Ермилов и В.Е. Сонюшкин.

Ценные консультации по некоторым конкретным вопросам были даны Л.А. Матвеевой и П.П. Смолиным (ИГЕМ АН СССР), Н.И. Гулько (ИЛСАН СССР), В.А. Дрицем (ГИН АН СССР).

Всем перечисленным сотрудникам авторы выражают свою признательность за помощь в работе.

Глава I

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МОРСКОГО КАРБОНАТООБРАЗОВАНИЯ

Обстановки современного мелководного карбонатообразования

Карбонатные породы составляют 18% всех осадочных пород [44]. Во все геологические эпохи образование основной массы этих пород было связано с морскими бассейнами. Особенность современного геологического момента заключается в том, что наибольшие массы карбонатного материала, на 95% состоящие из биогенных минералов, накапливаются в пелагических частях океанов [30, 31, 52]. По данным А.П. Лисицына [31], только 20% суммарного карбонатонакопления приходится на краевые моря и шельфы. Вместе с тем изучение карбонатных осадков именно в этих обстановках, где минералообразование осуществляется при взаимодействии биогенного и хемогенного факторов, и представляет особый интерес как с точки зрения поисков полезных ископаемых (например, шельфовой нефти), так и в связи с возможностью всестороннего исследования карбонатного седиментогенеза.

Современное морское мелководное карбонатонакопление активно происходит только в районах тропического и субтропического климата в прибрежных обстановках: 1) шельфа (морская вода нормальной или близкой к ней солености); 2) лагун и заливов (морская вода опресненная и повышенной солености), 3) приливно-отливных и надприливных участков побережий (морская вода высокой солености).

Для обстановки шельфа наиболее характерны биогенные карбонатные отложения (рифовые, водорослевые), но в специфических условиях (Карибско-Мексиканский бассейн [31]) достоверно установлено и хемогенное осаждение карбонатов. На таких участках, как Большая Багамская банка, в результате резкого подъема глубинных океанических вод на мелководье с глубинами 10—20 м в условиях повышенного испарения морская вода оказывается в 5—6 раз пересыщенной по карбонатам. Здесь при pH 8—8,2, щелочном резерве 2,3—2,6 мг-экв/л и солености 38—42 г/л происходит хемогенная садка преимущественно арагонита [99], который преобладает и среди накапливающихся здесь биогенных карбонатов. В Карибско-Мексиканском бассейне часто отмечается быстрая литификация рыхлых карбонатных осадков в результате цементации арагонитом и в меньшей степени Mg-кальцитом [30, 41, 74], осаждающихся хемогенным путем из поровых вод. В похожих условиях происходит накопление карбонатов,

в том числе цементация рифов и других биогенных отложений, в атоллах Тихого океана [187], в Красном море [117].

Указанные условия характерны для широко распространенных мелководных обстановок накопления чистых известковых осадков. В обзорной литературе [47] описаны многочисленные древние их аналоги.

Более специфические условия карбонатообразования присущи заливам и лагунам краевых морей, имеющим ограниченную связь с морем. В одних случаях они осолоняются в результате повышенного испарения вод (Персидский залив), в других — опресняются вследствие притока пресных вод (лагуна Куранг в Юго-Восточной Австралии).

В Персидском заливе, особенно в его лагунах, при солености 45—55 г/л, Mg/Ca 4—6 и pH 8 преобладает хемогенное осаждение [202]. Здесь образуются арагонитовые осадки с примесью до 15% высокомагнезиального кальцита, которые почти одновременно с отложением цементируются теми же минералами [129, 198, 185]. Однако при цементации содержание Mg-кальцита увеличивается до 40—75%, что указывает на обогащение породы магнием во время литификации [202].

В главной лагуне Куранг, где соленость вод иногда повышается до 70 г/л, при Mg/Ca 2,5—4 и pH 8,2—8,5 осаждаются все те же арагонит и Mg-кальцит [66, 190]. Но удаленная от моря часть лагуны и отшнурованные от нее мелкие озера располагаются в зоне смешения морских и грунтовых вод. Характерно, что последние обогащены ионами HCO_3^- [84]. Приток этих вод снижает соленость озерных вод до 16 г/л, что ниже уровня солености морской воды. При этом соотношения главных компонентов остаются практически теми же, что и в морской воде, но значения pH повышаются до 8,5—9 и выше [66, 83, 190]. Осадки сложены протодоломитом и Mg-кальцитами разного состава, причем доломитность осадка увеличивается по мере удаления озер от моря. Последний факт соответствует росту значений pH в водах и связан с увеличением влияния грунтовых вод [84]. Согласно Н.М. Страхову [51, 53], состав вод при этом становится все более углемагниевым. Максимальное влияние грунтовых вод на характер карбонатообразования наблюдается в верхних озерах, отделенных от лагуны. В их водах, по составу соответствующих морским, но разбавленным, при pH 9—10 образуются протодоломит, гидромагнезит, магнезит [65].

Третий тип современных карбонатных отложений в прибрежно-морских условиях относится к межприливным и надприливным участкам побережий Персидского [135, 202] и Флоридского [186] заливов и др.

На побережье Персидского залива наблюдается зональность в распределении карбонатов [202]. Она выражается в смене по направлению от моря арагонитовых осадков приливных равнин доломитом и гипсом в надприливных равнинах (себкха). При этом в водах, оставленных приливом, соленость увеличивается до 275 г/л, отношение Mg/Ca возрастает от 3 до 10, а значения pH падают от 8 до 6 [135, 202]. Многие исследователи [169] рассматривают себкху как пример эвапоритовой обстановки, где просачивание рассолов в нижележащие арагонитовые осадки сопровождается их доломитизацией.

Как можно видеть из табл. I, условия образования карбонатов кальция и магния очень разнообразные.

Таблица 1. Физико-химические параметры морской воды и минеральный состав осадков

Обстановки на- копления	pH	Соленость, г/л	Mg/Ca (вес.)	Щелочность, мг-экв/л	Минералы	Литературный источник
Шельф	8—8,2	38—42	3	2,3—2,6	A, МК	[99]
Лагуны:						
осолоненные	8	45—55	4—6	—	A, МК	[135, 202]
опресненные	8,5—9	16—24	2,5—4	—	МК, ПД	[66, 83]
Себкха	6	100—275	До 10	—	ПД, Г	[135, 202]

Примечание: А — арагонит, МК — Mg-кальцит, ПД — протодоломит, Г — гипс.

Таблица 2. Результаты химических анализов поровых вод

Осадки	pH	Соленость, г/л	Mg/Ca (мол.)	Щелочность, мг-экв/л	Литератур- ный источник
Карбонатные	—	35	5	2,9—5,4	[57]
Илы, обогащенные органическим веществом:					
залив Санич, Британская Колумбия	7,7—8	32	6	30—40	[174]
залив Лонг-Айленд	8,1—8,2	34	5,4	20—76	[77]
Калифорнийский залив	7—8	32—35	5	До 80	[139, 180]

Если осаждение арагонита и Mg-кальцитов происходит в условиях, близких к морской воде нормальной солености, то образование протодоломита наблюдается и в опресненных морских водах, и в рассолах в широком диапазоне значений pH, солености, отношений Mg/Ca.

В связи с широким развитием процессов карбонатной цементации [41, 74, 94] представляют интерес результаты анализов поровых вод в современных морских осадках разного состава (табл. 2).

Изменения состава морских вод на глубине уже нескольких сантиметров связаны с процессами сульфатредукции и с разложением органического вещества. Содержание главных компонентов морской воды при этом в основном сохраняется, но падение концентрации ионов SO_4^{2-} сопровождается увеличением концентрации бикарбонатных ионов. Увеличение карбонатной щелочности растворов происходит и за счет разложения органического вещества [75, 77].

В результате поровые воды в осадках, обогащенных органическим веществом, оказываются в 25—30 раз пересыщенными по карбонатам [77, 174]. В поровых водах карбонатных осадков также существует пересыщение, хотя щелочной резерв значительно меньше (см. табл. 2). Присутствие в поровых водах растворенного органического вещества, фосфатов значительно влияет на кинетику процесса карбонатообразования в них. В этих водах, несмотря на высокие пересыщения, осаждение карбонатов замедляется. Но факты карбонатной

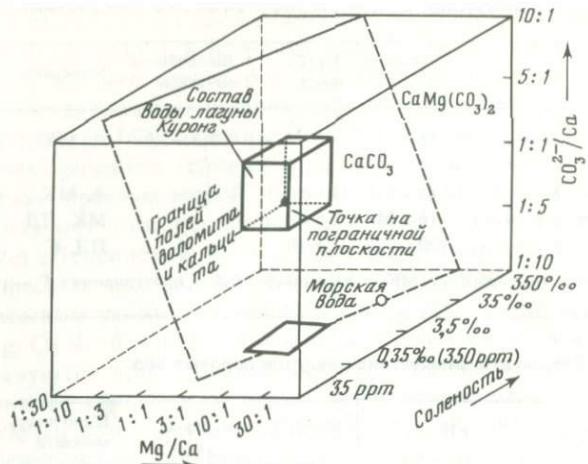


Рис. 1. Блок-диаграмма, показывающая влияние трех факторов: солености, отношений Mg/Ca и CO₃²⁻/Ca в растворе на образование карбонатов кальция и доломита [168]

цементации современных морских осадков [30, 41, 74, 158], а также нахождение среди них тонких прослоев и линз известняков и доломитов [132, 139, 180] указывают на карбонатообразование из поровых вод. Причем доломитообразование можно связать с условиями, где достигаются наиболее высокие концентрации карбонатных ионов [139, 180]. Из сказанного видно, что в поровых водах, мало отличающихся по составу от морской воды нормальной солености, при pH 7 осаждение карбонатов регулируется главным образом концентрациями (активностями) карбонатных ионов, которые создаются в процессах сульфат-редукции, бактериального разложения органического вещества, метаногенеза и др.

Изучение современных обстановок доломитообразования пока позволяет уверенно выделять лишь доломиты эвапоритовых серий и доломиты, образованные в условиях себкх. В отношении генезиса широко распространенных фаций, ассоциирующих с эпиконтинентальными шельфами, существует много теорий. Из них в последнее время приобрела большую популярность модель "Дораг" [70]. Согласно ей в результате смешения морских вод (в количестве 5—30%) с подземнымиmeteorными водами становятся недосыщенными по кальциту и пересыщенными по доломиту, что делает возможным доломитизацию известковых осадков в эпиконтинентальных обстановках.

По Фолку и Лэнду [114], такое смешение вод создает условия для медленной кристаллизации упорядоченного доломита за счет снижения пересыщения и уменьшения концентраций примесных ионов. Из приведенной в их статье диаграммы полей образования доломита и кальцита, разделенных кинетической границей, следует, что доломитообразование возможно из природных растворов любой солености при отношении Mg/Ca 1. С увеличением солености возрастает отношение Mg/Ca, и осаждение доломита из пересоленных вод должно происхо-

дить при $Mg/Ca = 10$. При этом указанные авторы игнорируют роль карбонатных ионов, которые в значительном количестве привносятся в море реками и подземными водами.

На основе диаграммы Фолка и Лэнда [114] Морроу [168] построил блок-диаграмму (рис. 1), учитывающую влияние на образование карбонатов трех факторов: солености, отношений Mg/Ca и CO_3^{2-}/Ca . На роль фактора CO_3^{2-}/Ca^{2+} обращал внимание еще Н.М. Страхов [51, 53]. Придавая большое значение в доломитообразовании щелочному резерву, он отводил решающую роль его структуре, прежде всего соотношению Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Несмотря на то, что на блок-диаграмме под концентрациями CO_3^{2-} подразумевалась суммарная концентрация ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} , а также на то, что используемые для построения диаграммы данные не соответствуют истинным концентрациям Ca , Mg и CO_3^{2-} , при которых шло осаждение карбонатов кальция и магния, а определяют тот состав вод, в которых обнаружены осадки, эта блок-диаграмма учитывает практически все основные факторы, влияющие на степень насыщения природных вод тем или другим карбонатом. Модель Морроу удовлетворительно объясняет доломитообразование в районе лагуны Куронг, а также более древних доломитов. Вероятно, смешение вод существовало в палеогене в заливе на территории современной Ферганы, куда, по данным А.И. Осиповой [40], происходил подток речных бикарбонатных вод. В эпохи повышенных концентраций CO_2 в атмосфере концентрации бикарбонатных ионов в речных водах могли достигать значительных величин.

Взаимодействие биогенного и хемогенного факторов при морском карбонатообразовании

Все карбонаты кальция и магния, накапливающиеся в указанных выше обстановках, как биогенные, так и хемогенные, кроме терригенных, являются метастабильными. Покрытия и скелеты большинства морских организмов состоят из таких же метастабильных форм арагонита и высокомагнезиальных кальцитов, которые при определенных условиях непосредственно осаждаются из морской воды. Наиболее стабильный низкомагнезиальный кальцит наблюдается только в некоторых организмах.

Несмотря на то что в океанах и морях поверхностный слой воды, кроме полярных широт, пересыщен по карбонатам [54], чисто химическое осаждение карбонатов из морской воды происходит в небольших масштабах. Основное их накопление осуществляется морскими организмами. Последние усваивают из воды нужные элементы и выделяют внутри или на поверхности своих тел карбонат кальция или Mg -кальциты. По своей роли в карбонатообразовании организмы значительно различаются. Характер биоминерализации определяется в основном филогенетическими факторами [11, 201]. Кроме того, значительное влияние на него оказывают энзимы [98]. Последние стимулируют минерализацию как за счет ускорения реакций в системе CO_2-H_2O и доставки нужных ионов на места кристаллизации, так и в ингибировании кристаллизации карбонатов. О замедляющей роли энзимов в кристаллизации карбонатов говорят факты резкого

увеличения скорости кальцификации при отсутствии энзимов, например при повреждении тканей моллюсков [98].

Минералы, непосредственно образующиеся в процессе жизнедеятельности организмов, А.В. Лапо [28] предлагает называть ортобиогенными.

При ортобиогенном минералообразовании различают два процесса: 1) матричный, когда форма, вид, ориентировка кристаллов карбонатов контролируются типом органической матрицы; 2) безматричный, когда образуются неориентированные агрегаты карбонатов, не содержащие включений органического вещества. Второй способ биоминерализации является древнее первого и до сих пор широко распространен у разнообразных водорослей. Механизм кальцификации этих водорослей определяется в основном фотосинтезом [86, 87, 145], в результате которого потребление клетками CO_2 приводит к увеличению значений pH и концентрации CO_3^{2-} и соответственно к пересыщению внутриклеточных растворов по карбонатам. Как показано в работах некоторых исследователей [86, 87, 192], скорость кальцификации возрастает с увеличением скорости фотосинтеза и с ростом концентрации растворенного углерода в морской воде. Причем источником для фотосинтеза и кальцификации является не только CO_2 , но и ионы HCO_3^- из морской воды [87]. Во многих водорослях кальцификация проходит более сложно и связана как с фотосинтезом, так и с матричным эффектом органического вещества [87].

Состав ортобиогенных карбонатов заметно отражает особенности окружающей среды. Так, в некоторых моллюсках в зависимости от окружающей температуры образуется арагонит или фатерит [11, 203]. Влияние окружающей среды сказывается и на содержании в биогенных карбонатах редких элементов. Так, отношение Sr/Ca в скелетах животных и растений находится в прямой зависимости от отношения Sr/Ca в окружающей среде [11].

При косвенном участии живого вещества образуются метабиогенные [28], или биохимические, карбонаты [4, 34]. Такие минералы образуются при участии CO_2 биогенного происхождения [24, 106, 148, 156].

В.П. Маслов [34] выделяет еще смешанный способ отложения карбонатов, в котором участвуют химические, биохимические и физиологические процессы. Предполагается, что этот способ минералообразования характерен для строматолитов и был широко развит в докембрии.

Биохимический (метабиогенный) и смешанный процессы сближаются с чисто химическим осаждением карбонатов кальция и магния из морской воды [34]. Основная роль организмов заключается в локальном изменении физико-химических параметров среды (pH , концентрации карбонатных ионов, растворенного органического вещества, растворенных соединений аммиака, фосфатов и др.).

Особый интерес представляет вопрос входления магния в карбонаты скелетов и покрытий морских организмов. Поэтому много внимания уделялось эхионидеям [155, 188, 201] и водорослям (багряным, зеленым и синезеленым) [120, 146, 160, 162], в которых концентрации магния в карбонатах составляли до 30 мол.% MgCO_3 и более. Работами указанных авторов установлено, что содержание MgCO_3 в карбонате

является функцией скорости роста (самого организма или отдельных его частей). В свою очередь, скорость роста, находящаяся в зависимости от температуры, определяет и скорость кальцификации [86, 87]. Поэтому можно считать, что содержание $MgCO_3$ в биогенных карбонатах контролируется скоростью кальцификации (соответственно концентрацией карбонатных ионов) и температурой.

Ряд исследователей связывают высокое содержание магния в карбонатах с повышенной его концентрацией в слизистой ткани водорослей. Так, по экспериментальным данным Гебелейна и Гофмана [120], образование в синезеленой водоросли *Schizothrix calciola* Mg-кальцита с 17—20 мол.% $MgCO_3$ обусловлено высоким отношением Mg/Ca (25—30) в слизистой оболочке растения. Однако эти авторы отмечают резкое возрастание скорости накопления Mg-кальцита при бактериальном разложении водорослей и делают вывод о генетической связи между водорослевой слизью, бактериальным разложением водорослей и нуклеацией карбонатов. В то же время в экспериментах Дэвиса и Фергусона [104, 106], в которых был получен протодоломит в присутствии разлагающихся водорослей, показано, что главную роль в образовании минерала играет высокая карбонатная щелочность, возникающая в растворах при разложении органического вещества. При этом авторы считают, что некоторые растворимые фракции гуминовых кислот также оказывают влияние на карбонатообразование.

На основе сказанного выше можно сделать заключение, что Mg-содержащие орто- и метабиогенные карбонаты обязаны своим образованием не только высоким концентрациям Mg в тканях морских организмов, но и повышенным концентрациям карбонатных ионов, возникающим внутри организмов, при разложении органического вещества или в результате жизнедеятельности бактерий.

Косвенное влияние биогенного фактора, вероятно, широко проявляется в поровых водах, особенно осадков, обогащенных органическим веществом. Затрудненный обмен этих вод с морской водой способствует устойчивости pH, поднимающихся до значений 9—10 [109, 117], и повышению щелочного резерва более чем в 30 раз по сравнению со значениями, характерными для морской воды [174]. Такие условия создают в поровых водах высокое пересыщение по карбонатам и в определенных случаях приводят к осаждению метабиогенных арагонита и высокомагнезиальных кальцитов.

Участие биогенного фактора при хемогенном осаждении карбонатов из вод лагун и заливов проявляется в создании определенного режима CO_2 на значительных пространствах. Так, максимальное осаждение карбонатов в водоемах в районе лагуны Куронг происходит во время интенсивного развития водорослей [190], а тонкие арагонитовые чешуи накапливаются на Большой Багамской банке среди зарослей "черепашьей" травы [159].

Таким образом, биогенные и хемогенные процессы, приводящие к образованию карбонатов, всегда взаимосвязаны. Даже при кальцификации морских организмов действует механизм химического осаждения карбонатов. В остальных случаях образование карбонатов является неорганическим физико-химическим процессом с косвенным участием

биогенного фактора. Основными факторами, контролирующими карбонатообразование (вероятно, и биогенное), можно считать pH и концентрацию CO_2 , которая, в свою очередь, определяет общую карбонатную щелочность (концентрации HCO_3^- , CO_3^{2-} и H_2CO_3).

Экспериментальное моделирование карбонатообразования

Большое разнообразие физико-химических условий, при которых идет осаждение карбонатов, и многообразие форм присутствия в морской воде органического вещества (живого и мертвого), определяющего кинетику осаждения, очень затрудняют изучение процесса карбонатообразования и выявления его основных факторов. В решении такой задачи помогает экспериментальное моделирование природных процессов или их отдельных сторон.

В настоящее время экспериментально установлено, что образование карбонатов зависит от следующих факторов: 1) общей солености растворов; 2) отношения Mg/Ca ; 3) карбонатной щелочности; 4) значений pH; 5) температуры; 6) присутствия органических и неорганических примесей.

Большинство экспериментальных исследований по осаждению карбонатов в зависимости от перечисленных факторов выполнены для карбонатно-хлоридных растворов [6, 16, 23, 33, 42, 60, 72, 122, 176], которые от природной морской воды отличаются соленостью [72], концентрациями Ca и Mg [6, 33], отношением Mg/Ca [122, 176].

Охд и Китано [176], получившие данные по осаждению карбонатов из растворов с широким спектром концентраций Ca и Mg и отношений Mg/Ca при исходной концентрации HCO_3^- 180 ммоль/л, построили диаграмму, на которой обозначили области образования различных карбонатов (рис. 2). Согласно ей в растворе, близком по концентрациям Ca и Mg к морской воде нормальной солености, возможно образование только арагонита и Mg-кальцита. Осаждение протодоломита должно происходить при значительно более высоких, чем в морской воде, концентрациях Ca и Mg и отношениях Mg/Ca , т.е. при концентрировании морской воды в 4—6 раз. Области образования моногидрокальцита и несквегонита соответствуют наиболее высоким концентрациям Mg (≥ 100 ммоль/л). Вариации исходной концентрации HCO_3^- в пределах 100—300 ммоль/л не отразились на результатах опытов, но внесение в растворы NaCl положительно сказалось на вхождении магния в карбонаты.

Экспериментальные исследования других авторов [6, 23, 122, 178] доказали возможность образования протодоломита только из гиперсоленных растворов с высоким отношением Mg/Ca , равным 10.

В экспериментальной работе Оомори с сотрудниками [178] показано, что главным фактором, влияющим на осаждение протодоломита из рассолов, является высокая карбонатная щелочность (15—55 ммоль/л).

Следует отметить, что большинство экспериментальных исследований по осаждению Ca—Mg-карбонатов из растворов с переменным содержанием Mg [6, 60, 122, 176] проводилось на фоне очень высоких

Рис. 2. Области образования карбонатных минералов из растворов CaCl_2 — MgCl_2 —(NaCl)— NaHCO_3 — H_2O при 25°C [176]

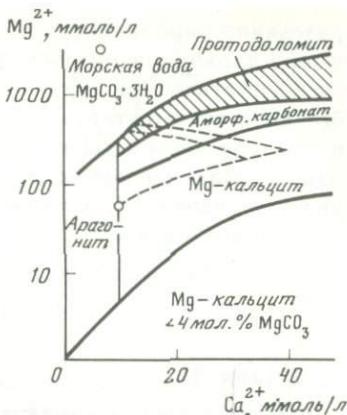
концентраций карбонатных ионов и высоких значений рН, но роль тех и других при этом не учитывалась. Вместе с тем в экспериментах Н.Т. Мандриковой с соавторами [33] протодоломит синтезирован из растворов с равными низкими концентрациями Ca и Mg — 12 ммоль/л и отношением Mg/Ca 1, но при концентрациях карбонатных ионов CO_3^{2-} 58—117 ммоль/л.

В наших экспериментах [37] высокомагнезиальные кальциты (в том числе протодоломит) осаждались из искусственной морской воды нормальной солености при общей концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ 49—114 ммоль/л. Пример лагуны Куранг [66, 83] показывает реальность существования таких концентраций за счет подтока бикарбонатных вод.

Роль растворенного органического вещества на осаждение карбонатов изучали советские и зарубежные исследователи [2, 3, 6, 35, 78, 141, 142, 182, 200]. С одной стороны, было установлено [1, 2], что гуминовые и другие органические кислоты задерживают процесс осаждения Ca, что объясняется только адсорбцией органического вещества на поверхности карбонатов [195]. С другой стороны, исследование поведения некоторых аминокислот [141, 142], а также гуминовых, фульво- и некоторых низкомолекулярных кислот в растворах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ [35] показало их влияние на полиморфизм карбонатов. По данным Китано и Канамори [142], Na-цитрат и Na-малат благоприятствуют образованию магнезиальных кальцитов. Введение мочевины в современную морскую воду [200] и в хлоридно-карбонатные растворы [6] благоприятно влияет на образование протодоломита.

Природная морская вода содержит также много неорганических примесей. Роль ионов, не входящих в состав карбонатов, изучена еще недостаточно. Экспериментально установлено, что Na, присутствующий в больших количествах в растворе, может способствовать увеличению содержания магния в карбонатном осадке [33, 176]. В некоторых экспериментальных работах [102, 118, 128, 143, 144] отмечается влияние растворимых в морской воде металлов (Cu, Zn, Li и др.) на вид карбоната и кинетику его осаждения.

Обзор экспериментальных исследований, сделанный выше, показывает фрагментарность наших знаний химии карбонатонакопления, отсутствие целеустремленного изучения карбонатной системы. В большинстве случаев вопросы карбонатообразования освещены с позиции влияния магния на этот процесс. Неясна роль в этом процессе величины карбонатной щелочности. Нет доказательств непосредственного влияния растворенного органического вещества на механизм об-



разования карбонатных осадков. Слабо представлены работы по изучению влияния неорганических примесей на формирующиеся карбонаты. Существенным недостатком рассмотренных экспериментальных работ является отсутствие углубленного совместного анализа растворов и осадков систем. Основная задача настоящей работы — выяснить, какую роль играют карбонатная щелочность и растворенное органическое вещество, а также неорганические примеси в морском карбонатообразовании.

Глава II

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Главная цель экспериментов заключалась в исследовании условий и форм осаждения Ca и Mg в разных по физико-химическим параметрам средах с определением их концентраций в растворе и изучением твердой фазы через определенные промежутки времени.

В отличие от большинства исследователей, применявших в экспериментах по моделированию карбонатообразования хлоридно-карбонатные растворы, в нашей работе использовалась морская вода нормальной (удвоенной) солености, что позволило максимально приблизить условия экспериментов к природным.

С целью выявления физико-химических условий, благоприятных для осаждения карбонатов, изучалась зависимость состава осадков от присутствия в морской воде природных органических соединений (или их комплексов с металлами), от концентраций HCO_3^- и pH среды, от растворенных в морской воде неорганических примесей и времени контакта осадка с раствором. Пределы изменения карбонатной щелочности (3,45—114 ммоль/л), pH среды взяты в соответствии с их колебаниями, характерными для прибрежно-морских и поровых вод [77, 180].

Морская вода нормальной солености готовилась по рецепту С. В. Бруевича [10] из химически чистых солей, которые вносились в следующих количествах на 1 л дистиллированной воды: NaCl — 27,027 г, KCl — 0,738 г, CaCl₂ — 1,110 (0,693) г, MgCl₂ — 2,488 г, NaBr — 0,085 г, MgSO₄ — 3,368 г, NaHCO₃ — 0,206 г. Основные параметры стандартной морской воды: pH 7,9, мольное отношение Mg/Ca 5 (часть опытов поставлена при Mg/Ca 8), общая соленость 35%.

В качестве органического вещества были использованы растворы гуминовых кислот (ГК), выделенные из гумусового горизонта дерново-подзолистых почв. Широкая распространенность их в природе обусловлена высокой микробиологической и термодинамической активностью ГК.

Методы извлечения ГК из почвы, их очистка от минеральных компонентов подробно описаны нами ранее [9]. Ниже приведены химический состав ГК из горизонта A₁ дерново-подзолистых почв в расчете на беззольное вещество, а также общее содержание золы

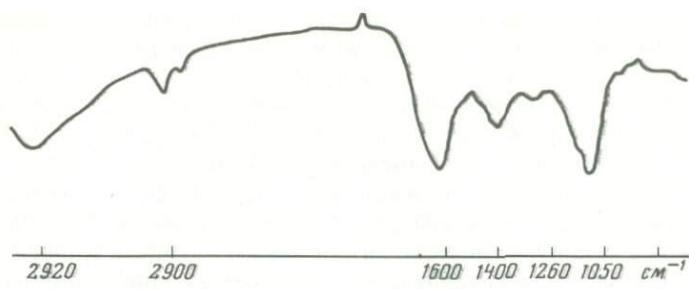


Рис. 3. ИКС-спектр ГК, выделенных из дерново-подзолистых почв

в воздушно-сухом препарате и коэффициент поглощения $E_{465}^{0,001}$, измеренный при длине волны 465 нм и концентрации ГК 0,001 г/л:

C	H	N	O	Zoda	$E_{465}^{0,001}$
55,17	5,22	3,79	35,82	7,35	0,05

Выход бензолкарбоновых кислот при щелочном окислении перманганатом ГК составлял 12,3% на сухое беззольное вещество. По всем указанным признакам и данным ИКС (рис. 3) выделенные органические соединения относятся к классу ГК.

Для постановки опытов использовали также растворы, содержащие подвижные комплексные соединения меди, свинца и цинка с ГК. Концентрация ГК 100 мг/л. Получение комплексов, их характеристика подробно описаны нами в более ранней работе [32].

Карбонатная щелочность (и исходные величины pH растворов) регулировались медленным (в течение 5 ч) прибавлением 0,2 н. раствора NaHCO_3 . В зависимости от количества добавленного NaHCO_3 концентрация HCO_3^- в растворах изменялась от 3,45 до 114 ммоль/л. Выбор в качестве реагента-осадителя NaHCO_3 (вместо Na_2CO_3) был продиктован необходимостью создания гомогенных растворов.

Исходные величины pH растворов изменялись от 6,90 (область, близкая к начальному pH выпадения осадка карбоната кальция) до 8,44 (область pH, с которой связано значительное осаждение карбоната кальция).

В качестве неорганических примесей применялись растворы сернокислых солей меди, свинца и цинка. Чтобы устранить кинетические затруднения, в опытах использовались высокие концентрации металлов: медь и цинк — 50 мг/л, свинец — 20—25 мг/л.

Схема опытов следующая: в сосуды заливалась морская вода и растворы, содержащие металлы в ионной форме или в виде растворимых комплексов с ГК. Реагент-осадитель (0,2 н. раствор NaHCO_3) вводился в систему последний по каплям при тщательном перемешивании. Общий объем смешиваемых растворов составлял 2 л. В качестве антисептического вещества использовали кристаллы тимола. После слияния растворов систему оставляли без последующего перемешивания. Опыты проводились при комнатной температуре (20 — 25°C) и атмосферном давлении. Системы выдерживались в течение длительного

времени (330 сут). Длительная выдержка приводила к относительно равновесному состоянию, при котором скорость взаимодействия компонентов системы была очень мала. Периодически проводился анализ жидких и твердых фаз. После достижения относительного равновесия жидкая и твердая фазы разделялись и анализировались. Постоянно проводился контроль за холостыми пробами.

Определение Ca и Mg в жидкой и твердой фазах проводилось трилонометрическим методом [5]. Малые количества Cu, Pb и Zn определялись колориметрически дитизоновым методом. Концентрации Pb ниже 0,1 мг/л устанавливались методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе СФМ Перкин-Элмер 5000 (США). Предел обнаружения Pb 0,01 мг/л. Большие концентрации свинца определялись путем осаждения в виде хромата в уксусно-кислой среде, осадок растворялся в HCl и определение заканчивалось объемно титрованием тиосульфатом натрия. При высоких содержаниях Zn использовался объемный метод его определения в виде гексацианоферроата с внешним индикатором. Для определения значительных количеств Cu применялся объемный иодометрический метод.

Металлы, связанные в комплекс с ГК, определялись в растворе колориметрически после предварительного разрушения комплексов. Для этого определенные объемы растворов выпаривались на песчаной бане, остатки в фарфоровых чашках обрабатывались концентрированными H_2SO_4 , H_2O_2 и HNO_3 до полного разрушения комплексов, сухие остатки растворялись в воде. Для исследования комплексов металлов с ГК использовали метод потенциометрического титрования с изучением pH эффекта (рис. 4). Кроме того, при анализе полученных результатов были учтены данные по электрофорезу металлогуминовых соединений. Определения pH производились электрометрически со стеклянным электродом на приборе "рН-метр милливольтметр рН-673".

Полученные карбонатные осадки промывали бидистиллятом до отсутствия реакции на Cl-ион. Чаще всего они представляли собой смесь карбонатов. Для исследования осадков выделяли мономинеральные фракции. Крупные сферолиты моногидрокальцита (до 440 мкм) отделяли с помощью сита. Мелкие зерна Mg-кальцитов (3 мкм) отмучивали в бидистилляте. Арагонит из фракции, обогащенной протодоломитом, растворяли в 2%-ном растворе C_6H_5COOH . Химический состав минералов при этом не менялся. Для исследования мономинеральных фракций использовали различные методы: оптический, химический, рентгенографический, термический, ИКС, микрозондирование и электронную микроскопию. Замеры оптических констант, выявление морфологических особенностей разных карбонатов проводили в поляризационном микроскопе МИН-8 при максимальных увеличениях. Порошковые минералы получали на приборах ДРОН-0,5 и ДРОН-2.

Для термографического анализа использовался дериватограф системы Паулик, Паулик и Эрдеи фирмы МОМ (Венгрия). Анализировались фракции, близкие к мономинеральным. Так как количественно эти фракции значительно различались, навески для анализа составляли от 40 до 500 мг. Для сравнительного анализа брались навески,

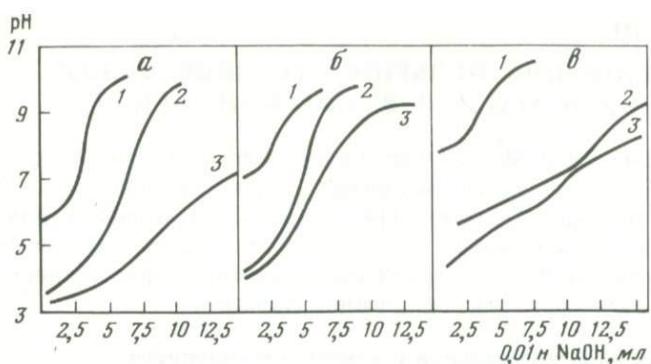


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования простых солей и комплексов с ГК меди (α), свинца (β), цинка (γ)

1 — простые соли; 2 — чистые ГК; 3 — комплексы ГК с медью, свинцом, цинком

близкие по весу (40—70 мг). В зависимости от типа минерала и навески чувствительность съемки устанавливалась от 50 до 500. Скорость нагревания печи всегда оставалась одинаковой — $10^\circ/\text{мин}$.

ИК-спектры снимались на приборе UR-10 в диапазоне частот 400—4000 см^{-1} . На пластиинку КВг наносилась суспензия порошка минерала в бутиловом спирте. Препарат высушивался при комнатной температуре.

Изучение распределения и форм вхождения металлов в сферолиты и кристаллы моногидрокальцита было проведено на электронно-зондовом микронализаторе "Микроскан-5". Режим съемки: рабочее напряжение V 30 кВ, ток электронного зонда i $3 \cdot 10^{-8}$ А. Образцы для съемки готовились следующим образом: отдельные зерна заливались эпоксидной смолой и углеродным наполнителем (сажей). Затем изготавливали шлиф, причем таким образом, чтобы зерна были вскрыты наполовину. Образцы покрывались углеродной пленкой толщиной 400—500 Å. Пленка наносилась термическим испарением в высоком вакууме.

Для выявления характера вхождения гуминовой кислоты в сферолиты моногидрокальцита были сделаны микрофотографии на растровом электронном микроскопе "Стереоскан С4-10" в режиме: ускоряющее напряжение V 30 кВ и ток электронного зонда i порядка 10^{-11} А. Для съемки готовились сколы через середину зерна моногидрокальцита. Сколы закреплялись на плоской поверхности эпоксидной смолой так, чтобы плоскость скола была ориентирована параллельно плоскости кюветы. Образцы покрывались при прямом напылении углеродной пленкой и оттенялись золотом. Затем сколы сферолита протравливались 0,25%-ным раствором HCl в течение 1—3 мин. Глубина протравливания зависела от времени обработки зерна. Соляная кислота была выбрана потому, что она растворяет карбонаты кальция, но не действует на гуматную оболочку.

Глава III

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Осаждение Ca и Mg исследовалось на фоне чистой морской воды, затем изучалось влияние различных добавок в зависимости от карбонатной щелочности (3,45—114 ммоль/л). Исходные величины pH растворов регулировались внесением определенных концентраций HCO_3^- . Вариации в их значениях были связаны с присутствием разных примесей. Ниже приводится описание систем.

Морская вода нормальной и удвоенной солености

Система $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ — морская вода нормальной солености. Результаты исследований растворов и твердых фаз в этой системе сведены в табл. 3.

В зависимости от исходной карбонатной щелочности раствора изменения значений pH носят различный характер. При низких концентрациях (3,45—7,74 ммоль/л) повышение исходных значений pH до 7,9—8 в основном определяется буферными свойствами морской воды. В более щелочных растворах изменения pH вызваны осаждением карбонатов и присутствием избытка карбонатных ионов. Равновесные значения pH поднимаются в них до 8,8.

Таблица 3. Осаждение Ca, Mg в системе $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ — морская вода нормальной солености

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca ²⁺		Mg ²⁺		Минеральный состав
			мг/л	ммоль/л	мг/л	ммоль/л	
1	2	3	4	5	6	7	8
3,45	0*	6,90	250	6,2	1290	53,1	
	30	7,80	250	6,2	1290	53,1	Осадка нет
	60	8,02	250	6,2	1290	53,1	То же
	180	8,02	250	6,2	1290	53,1	"
	360	8,02	250	6,2	1290	53,1	"
4,4	0*	7,15	250	6,2	1290	53,1	
	30	7,92	240	6,0	1290	53,1	A
	60	7,94	212	5,3	1290	53,1	A
	180	7,94	200	5,0	1290	53,1	A
	360	7,94	200	5,0	1290	53,1	A
13,8	0*	8,08	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,08	42	1,0	1290	53,1	A
	60	8,10	40	1,0	1290	53,1	A
	180	8,10	34	0,8	1290	53,1	A
	360	8,10	34	0,8	1290	53,1	A

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
18,4	0*	8,10	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,40	12	0,3	1290	53,1	A
	60	8,40	10	0,2	1290	53,1	A
	180	8,40	10	0,2	1290	53,1	A
	360	8,40	10	0,2	1290	53,1	A
49	0*	8,10	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,62	10	0,2	1285	53,0	MK(14), A
	60	8,70	10	0,2	1285	53,0	MK(14), A
	180	8,70	10	0,2	1285	53,0	MK(14), A
	360	8,70	10	0,2	1270	52,9	MK(14), A, ГМ
114	0*	8,40	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,70	6	0,1	1280	53,0	MK(20), A
	60	8,80	6	0,1	1200	50,0	MK(20), A, ГМ
	180	8,80	6	0,1	1050	43,7	MK(20), A, ГМ
	360	8,80	6	0,1	980	40,8	MK(20), A, ГМ
114	0*	7,90	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,66	66	0,1	1285	53,0	MK(14), A
	60	8,70	6	0,1	1210	50,4	MK(14), A, H
	180	8,70	6	0,1	1085	45,2	MK(14), A, H, ГМ
	360	8,70	6	0,1	760	31,7	MK(14), A, ГМ ₁ , ГМ
114	0*	8,20	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,80	8	0,2	1270	52,9	MK(23), A
	60	8,80	8	0,2	1270	52,9	—
	180	8,80	8	0,2	1270	52,9	—
	360	8,80	8	0,2	560	23,2	MK(23), A, ГМ
114	0*	8,40	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,82	6	0,1	1180	49,1	M, MK(30), A, H
	60	8,95	6	0,1	750	31,2	M, MK(30), A, H, ГМ
	180	8,95	6	0,1	465	19,4	A ₁ , MK(30), A, ГМ ₁ , ГМ
	360	8,95	6	0,1	340	14,1	A ₁ , MK(30), A, ГМ ₁ , ГМ

*Здесь и далее в аналогичных таблицах — состав исходного раствора.

Примечание. В этой и других таблицах принятые следующие обозначения: А — первичный арагонит; А₁ — вторичный арагонит; М — моногидрокальцит; MK(п) — Mg-кальцит, содержащий п мол.% MgCO₃; Н — несквегонит; ГМ — первичный гидромагнезит; ГМ₁ — вторичный гидромагнезит.

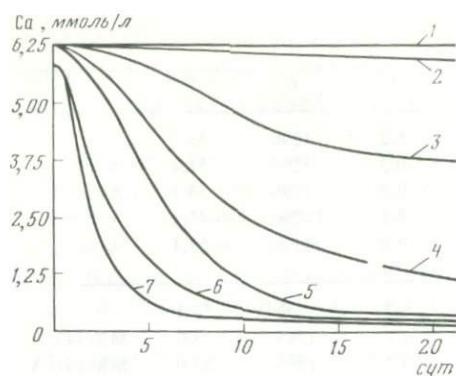


Рис. 5. Изменение концентрации Са в зависимости от времени и карбонатной щелочности

1 — 3,45 ммоль/л; 2 — 4,4; 3 — 7,74; 4 — 13,8; 5 — 18,4; 6 — 49; 7 — 114 ммоль/л

Исходная концентрация HCO_3^- в растворе определяет степень пересыщения его по карбонату, что отражается на: 1) скорости выпадения Са и Mg; 2) полноте их осаждения и 3) минеральном составе осадков.

Рисунок 5 отражает характер изменения скорости осаждения Са в зависимости от карбонатной щелочности. Как видно из табл. 4, осаждение Са начинается из раствора с карбонатной щелочностью 4,4 ммоль/л при рН 7,9. Если в опытах с карбонатной щелочностью <49 ммоль/л основная масса Са переходит в осадок в течение 10—15 сут, то в растворах с карбонатной щелочностью ≥ 49 ммоль/л осаждение заканчивается в течение 1—2 сут.

Значительные концентрации солей, содержащихся в морской воде, определяют ее термодинамические свойства. Соли находятся в растворе как в виде свободных ионов и радикалов, так и в виде их парных комбинаций (комплексов и ионных пар). В морской воде ионные пары могут составлять основную часть комплексов главных растворенных компонентов [12]. На основании полученных коэффициентов активности главных компонентов и констант диссоциации ионных пар (табл. 4, 5) Гаррелс рассчитал равновесные концентрации растворенных компонентов стандартной морской воды, находящихся в разной форме. Используя эти константы и коэффициенты активности, нами был сделан аналогичный расчет для морской воды с разными значениями карбонатной щелочности (табл. 6). Он позволил наглядно

Таблица 4. Коэффициенты активности индивидуальных компонентов в морской воде (ионная сила 0,7, хлоридность 19%, 25° С [12])

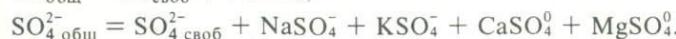
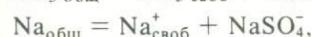
Растворенный компонент	Коэффициент активности	Растворенный компонент	Коэффициент активности
NaHCO_3^0	1,13	MgHCO_3^+	0,68
MgCO_3^0	1,13	CaHCO_3^+	0,68
CaCO_3^0	1,13	Na^+	0,76
MgSO_4^0	1,13	K^+	0,64
CaSO_4^0	1,13	Mg^{2+}	0,36
HCO_3^-	0,68	Ca^{2+}	0,28
NaCO_3^-	0,68	CO_3^{2-}	0,20
NaSO_4^-	0,68	SO_4^{2-}	0,12

Таблица 5. Константы диссоциации растворенных компонентов в водных растворах при 25° С [12]

Катион	Анион			
	OH ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Отрицательный логарифм				
H ⁺	14,0	6,4	10,5	2
K ⁺	—	—	—	0,96
Na ⁺	—0,7	0,25	1,27	0,72
Ca ²⁺	1,30	1,26	3,2	2,31
Mg ²⁺	2,58	1,16	3,4	2,36

представить, в каком направлении идет изменение концентрации свободных катионов и радикалов (Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻) и ионных пар (CaCO₃⁰, MgCO₃⁰, CaHCO₃⁺, MgHCO₃⁺, NaHCO₃⁰, NaCO₃⁻, CaSO₄⁰, MgSO₄⁰, CaOH⁺, MgOH⁺) с ростом карбонатной щелочности и как это отражается на минеральном составе осадков.

Механизм расчета заключается в составлении уравнений баланса масс для каждого из анализируемых компонентов и в совместном их решении с учетом констант диссоциации и коэффициентов активности (см. табл. 4, 5). Расчет основан на предположении незначительного комплексообразования K⁺:



Полученные концентрации равновесных форм приводятся в табл. 6. Расчетные данные (см. табл. 6) показали, что в момент осаждения Ca из раствора с общей карбонатной щелочностью 4,4 ммоль/л при pH 7,9 концентрация ионов CO₃²⁻ составляет 3,7·10⁻² ммоль/л, что соответствует пересыщению раствора по арагониту в 4 раза. В стандартной морской воде с карбонатной щелочностью 2,67 ммоль/л указанная концентрация CO₃²⁻ создается при pH 8,10 (вычислено по уравнению для второй константы диссоциации угольной кислоты). Увеличение пересыщения раствора по карбонату кальция (кальцит, арагонит) связано с ростом концентрации ионов CO₃²⁻, обусловленным возрастанием общей карбонатной щелочности и величиной pH.

Поведение Mg в растворах этих систем резко отличается от поведения Ca.

Уже при pH 6,9, как видно из табл. 9, в растворах наблюдается значительное пересыщение по доломиту (в 2 раза), однако Mg не осаждается до тех пор, пока общая карбонатная щелочность не достигнет

Таблица 6. Равновесные концентрации компонентов морской воды нормальной солености

HCO_3^- (исх.)	CO_3^{2-} (исх.)	рН (исх.)	Са (исх.)	Равновесная концентрация, ммоль/л		
				ммоль/л	ммоль/л	Ca^{2+}
3,45	0,003	6,9	6,2	2,50	$2,76 \cdot 10^{-4}$	5,58
			9,5	2,47	$2,70 \cdot 10^{-4}$	8,56
3,45	0,047	8,1	6,2	2,50	$4,39 \cdot 10^{-3}$	5,58
			9,5	2,47	$4,29 \cdot 10^{-3}$	8,56
3,18	0,271	8,9	6,2	2,30	0,026	5,58
			9,5	2,28	0,025	8,56
18,17	0,235	8,08	6,2	13,28	0,023	5,31
			9,5	13,13	0,022	8,14
48,40	0,655	8,1	6,2	35,99	0,069	4,80
			9,5	35,64	0,067	7,38
47,71	1,29	8,4	6,2	35,52	0,136	4,80
			9,5	35,22	0,133	6,87
112,09	1,91	8,2	6,2	85,95	0,228	3,97
			9,5	85,20	0,223	6,11
111,00	3,00	8,4	6,2	85,25	0,361	3,96
			9,5	84,49	0,353	6,08
105,03	8,97	8,9	6,2	81,29	1,12	3,86
			9,5	80,60	1,10	5,93

HCO_3^- (исх.)	CO_3^{2-} (исх.)	рН (исх.)	Са (исх.)	Равновесная концентрация, ммоль/л		
				ммоль/л	ммоль/л	$\text{MgCO}_3^{\frac{1}{2}}$
3,45	0,003	6,9	6,2	0,60	0,002	6,47
			9,5	0,59	0,002	6,41
3,45	0,047	8,1	6,2	0,59	0,032	6,46
			9,5	0,59	0,031	6,40
3,18	0,271	8,9	6,2	0,55	0,187	6,45
			9,5	0,54	0,182	6,39
18,17	0,235	8,08	6,2	3,00	0,160	6,22
			9,5	2,97	0,156	6,17
48,40	0,655	8,1	6,2	7,37	0,432	5,76
			9,5	7,29	0,426	5,70
47,71	1,29	8,4	6,2	7,22	0,851	5,71
			9,5	7,17	0,832	5,67
112,09	1,91	8,2	6,2	1,44	1,18	4,91
			9,5	1,44	1,16	4,87
111,00	3,00	8,4	6,2	1,42	1,85	4,85
			9,5	1,41	1,82	4,84
105,03	8,97	8,9	6,2	12,7	5,42	4,63
			9,5	12,7	5,32	4,61

Равновесная концентрация, ммоль/л

$\text{CaOH}^+ \cdot 10^{-4}$	CaHCO_3^0	CaCO_3^0	CaSO_4^0	Mg^{2+}	MgOH^+
0,04	0,07	0,0001	0,54	45,94	0,001
0,06	0,11	0,0002	0,83	46,01	0,001
0,58	0,07	0,002	0,54	45,90	0,012
0,88	0,11	0,003	0,83	45,97	0,012
3,62	0,06	0,011	0,54	45,78	0,050
5,56	0,10	0,017	0,83	45,84	0,050
0,52	0,36	0,010	0,52	43,61	0,010
0,80	0,55	0,014	0,80	43,69	0,010
0,50	0,88	0,026	0,50	39,43	0,010
0,76	1,34	0,039	0,74	39,55	0,046
0,99	0,88	0,051	0,48	39,20	0,020
1,42	1,23	0,071	0,69	39,32	0,020
0,59	1,74	0,071	0,42	32,46	0,010
0,79	2,65	0,107	0,63	32,56	0,012
0,82	1,72	0,112	0,42	32,09	0,016
1,25	2,61	0,168	0,63	32,22	0,016
2,50	1,60	0,339	0,41	30,19	0,048
3,85	2,43	0,509	0,62	30,35	0,048

Равновесная концентрация, ммоль/л

NaHCO_3^0	NaCO_3^0	SO_4^{2-}	$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{Ca}^{2+}] [\text{Mg}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]^2$	$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}]}$
0,29	0,0005	16,08	$1,54 \cdot 10^{-9}$	$1,95 \cdot 10^{-17}$	$6 \cdot 10^{-6}$
0,29	0,0005	15,91	$2,31 \cdot 10^{-9}$	$2,87 \cdot 10^{-17}$	$6 \cdot 10^{-6}$
0,29	0,0082	16,08	$2,45 \cdot 10^{-8}$	$4,94 \cdot 10^{-15}$	$9 \cdot 10^{-5}$
0,29	0,0080	15,93	$3,67 \cdot 10^{-8}$	$7,23 \cdot 10^{-15}$	$9 \cdot 10^{-5}$
0,27	0,047	16,09	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$1,66 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-4}$
0,26	0,046	15,92	$2,13 \cdot 10^{-7}$	$2,44 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-4}$
1,53	0,043	16,29	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-4}$
1,52	0,042	16,10	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$1,79 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-4}$
4,16	0,13	16,70	$3,30 \cdot 10^{-7}$	$8,92 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-3}$
4,12	0,12	16,47	$4,95 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-3}$
4,11	0,25	16,66	$6,51 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-3}$
4,07	0,25	16,50	$9,15 \cdot 10^{-7}$	$4,79 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-3}$
9,94	0,42	17,28	$9,07 \cdot 10^{-7}$	$6,72 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-3}$
9,84	0,42	17,13	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$7 \cdot 10^{-3}$
9,86	0,67	17,31	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-2}$
9,77	0,66	17,16	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-2}$
9,40	2,09	17,50	$4,32 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-2}$
9,32	2,04	17,35	$6,50 \cdot 10^{-6}$	$2,16 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-2}$

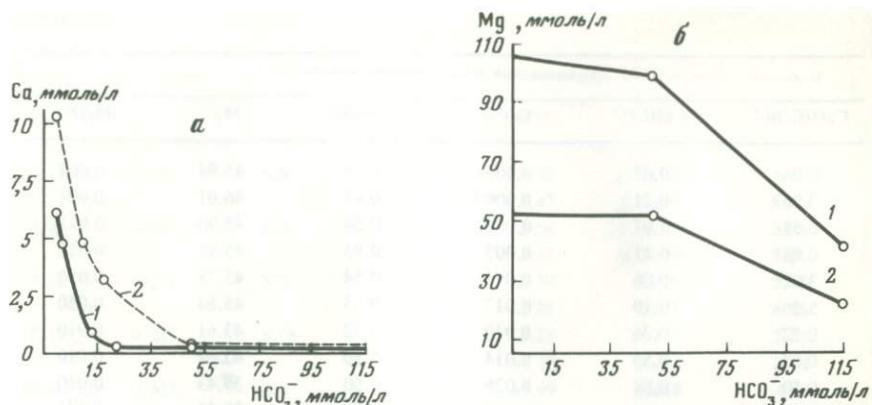


Рис. 6. Зависимость остаточных концентраций Са (а) и Mg (б) от исходных концентраций HCO_3^- в морской воде нормальной (1) и удвоенной (2) солености

Таблица 7. Равновесные соотношения форм кальция и магния (в %) в морской воде в зависимости от карбонатной щелочности

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	рН (исх.)	% от суммы		
		Ca^{2+}	CaHCO_3^+	CaCO_3^0
Морская вода нормальной солености				
3,45	6,9	90,06	1,15	0,002
	8,1	90,03	1,15	0,03
	8,9	90,00	1,05	0,18
	8,1	77,41	14,2	0,41
49	8,4	77,37	14,0	0,81
	8,2	64,08	28,06	1,13
114	8,4	63,79	27,71	1,80
	8,9	62,18	25,77	5,45
Морская вода удвоенной солености				
3,45	6,9	87,10	0,89	0,001
	8,1	87,10	0,88	0,016
	8,9	87,03	0,81	0,094
	8,1	77,49	11,29	0,23
49	8,4	77,30	11,13	0,43
	8,2	66,13	23,30	0,65
114	8,4	65,89	23,14	0,97
	8,9	65,36	21,74	2,90

величины 49 моль/л (пересыщение по доломиту в $9 \cdot 10^3$ раз). При дальнейшем увеличении исходной концентрации HCO_3^- количество магния, перешедшего в осадок, резко увеличивается (рис. 6, б, 1).

С увеличением карбонатной щелочности от 3,45 до 114 моль/л в растворе происходит снижение концентраций свободных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1,5 раза вследствие возрастания содержания их карбонатных и бикарбонатных комплексов (табл. 7, 8). При этом равновесные концентрации свободных радикалов HCO_3^- и CO_3^{2-} возрастают соответственно в 34 и в $4 \cdot 10^4$ раз. Следует отметить, что процентное соотношение между этими анионными группами и ионными парами изменяется незначительно (табл. 9) и выражается в уменьшении процентного содержания карбонатных и бикарбонатных форм кальция и магния и увеличении аналогичных форм натрия. В указанном диапазоне карбонатной щелочности пересыщение по арагониту возрастает более чем в 1000 раз, а по доломиту — в $2 \cdot 10^7$ раз (табл. 9).

Отсутствие осаждения Mg говорит о том, что в морской воде он находится в форме, препятствующей его взаимодействию с другими ионами. Пониженная реактивная способность Mg , по мнению Липмана [152], объясняется прочной связью (57,7 ккал/моль) Mg^{2+} с водными диполями, более прочной, чем у Ca^{2+} (44,9 ккал/моль). Он предполагает, что дегидратация Mg^{2+} в растворе может происходить только при высо-

% от суммы					
CaSO_4^0	Mg^{2+}	MgHCO_3^+	MgCO_3^0	MgSO_4^0	MgOH^+
Морская вода нормальной солености					
8,79	86,66	1,12	0,004	12,21	0,003
8,79	86,60	1,12	0,06	12,20	0,02
8,77	86,37	1,03	0,34	12,17	0,09
7,98	74,40	13,90	0,81	10,87	0,02
7,82	73,96	13,60	1,63	10,77	0,04
6,71	61,24	27,28	2,20	9,26	0,02
6,70	60,55	26,76	3,50	9,16	0,03
6,60	56,97	24,00	10,20	8,74	0,09
Морская вода удвоенной солености					
12,01	82,72	0,85	0,002	16,42	0,003
12,01	82,59	0,85	0,03	16,51	0,02
12,06	82,47	0,78	0,18	16,48	0,09
10,98	73,67	10,94	0,43	15,05	0,02
11,13	73,19	10,74	0,85	15,19	0,03
9,92	62,71	22,50	1,19	13,58	0,02
10,0	62,29	22,24	1,86	13,58	0,03
10,0	60,57	20,50	5,54	13,30	0,09

Таблица 8. Равновесные соотношения карбонатных и бикарбонатных форм катионов (в %) в морской воде в зависимости от карбонатной щелочности

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	pH (исх.)	% от суммы		
		HCO ₃ ⁻	CaHCO ₃	MgHCO ₃
Морская вода нормальной солености				
3,45	6,9	72,37	2,06	17,22
	8,1	72,37	2,06	17,19
	8,9	72,39	2,06	17,18
	8,1	74,35	1,82	15,23
49	8,4	74,44	1,82	15,13
	8,2	76,67	1,55	12,91
114	8,4	76,79	1,55	12,78
	8,9	77,42	1,52	12,11
Морская вода удвоенной солености				
3,45	6,9	57,39	3,19	26,09
	8,1	57,39	3,199	26,09
	8,9	57,39	3,15	26,04
	8,1	59,52	2,89	24,00
49	8,4	59,36	2,90	23,87
	8,2	61,71	2,58	21,27
114	8,4	61,81	2,57	21,16
	8,9	62,19	2,57	20,67

ких концентрациях CO₃²⁻ свобод. С одной стороны, наши расчетные данные подтверждают предположения Липмана, так как с ростом карбонатной щелочности увеличивается роль ионов CO₃²⁻ и снижается концентрация ионов Mg²⁺. Осаждение Mg в форме Mg-кальцитов начинается только тогда, когда отношение CO₃²⁻/Mg²⁺ возрастает на три порядка по сравнению с тем отношением, которое свойственно стандартной морской воде (см. табл. 6). С другой стороны, наши расчеты при этом демонстрируют резкое увеличение роли карбонатных и бикарбонатных комплексов магния (в 15 раз). Этот факт позволяет считать, что на поверхности кристаллизующихся зародышей карбоната кальция в адсорбционном слое повышается роль указанных комплексов магния, что может способствовать их захвату твердой фазой.

Таким образом, во всем исследуемом диапазоне условий осаждение Mg определяется концентрацией ионов CO₃²⁻ свобод в 250 раз больше той, которая содержится в морской воде стандартного состава. При этом основная роль может принадлежать не столько ионам CO₃²⁻ свобод, сколько растворенным карбонатным (бикарбонатным) соединениям магния.

Изменение характера осаждения Ca и Mg с ростом карбонатной щелочности определяет и минеральный состав осадка. Для менее щелочных растворов характерно осаждение Ca только в виде арагонита. В более щелочных растворах (HCO₃⁻ 49 ммоль/л) Ca осаждается в форме арагонита и Mg-кальцита, а при максимальной карбонатной щелочности — еще и в форме моногидрокальцита (см. табл. 4). Из

		% от суммы				
		NaHCO ₃ ⁰	CO ₃ ²⁻	CaCO ₃ ⁰	MgCO ₃ ⁰	NaCO ₃ ⁰
Морская вода нормальной солености						
		8,35	9,39	4,12	69,01	17,48
		8,38	9,40	4,11	69,00	17,48
		8,37	9,42	4,11	68,94	17,53
		8,60	10,48	3,94	66,00	19,51
		8,61	10,52	3,92	65,95	19,61
		8,87	11,97	3,72	62,05	22,26
		8,88	12,04	3,73	61,82	22,41
		8,95	12,50	3,78	60,42	23,30
Морская вода удвоенной солености						
		13,33	5,09	4,30	71,35	19,26
		13,33	5,09	4,30	71,32	19,29
		13,42	5,10	4,31	71,29	19,30
		13,86	5,54	4,18	69,30	20,99
		13,87	5,56	4,18	69,21	21,08
		14,44	6,22	4,00	66,18	23,60
		14,46	6,26	4,00	66,04	23,70
		14,57	6,37	4,05	65,44	24,14

одного раствора минералы выпадают в следующей последовательности: моногидрокальцит, Mg-кальцит, арагонит. В зависимости от состава Mg-кальцит в большей или меньшей степени опережает осаждение арагонита. Mg-кальцит с содержанием 25 мол.% MgCO₃ выпадает почти одновременно с арагонитом.

Образование гидрокарбонатов магния завершает процесс осаждения карбонатов из сильнощелочных растворов. Их выпадение начинается только после полного удаления кальция из раствора при значениях pH ≥ 8,7.

Система NaHCO₃(H₂SO₄) — морская вода удвоенной солености. На равновесную концентрацию Ca в морской воде удвоенной солености влияет целый ряд факторов: увеличение ионной силы раствора с повышением солености, возрастание эффекта комплексообразования, несколько более низкие исходные и равновесные величины pH (по сравнению с морской водой нормальной солености). Действие этих факторов накладывается друг на друга, и оценить влияние каждого из них в отдельности очень трудно.

Осаждение Ca наблюдалось при pH 7,9, как и в морской воде нормальной солености, но при меньшей карбонатной щелочности (3,45 ммоль/л). По-прежнему замедленна скорость осаждения Ca в опытах с исходной концентрацией HCO₃⁻ < 49 ммоль/л. И только из сильно пересыщенных растворов (HCO₃⁻ ≥ 49 ммоль/л) происходит мгновенное выпадение карбонатов кальция (табл. 10, см. также рис. 6, а, 2).

Таблица 9. Зависимость степени пересыщения Q морской воды по арагониту и доломиту от значений карбонатной щелочности

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	рН (исх.)	Морская вода			
		нормальной солености		удвоенной солености	
		$Q_{\text{араг}}$	$Q_{\text{долом}}$	$Q'_{\text{араг}}$	$Q'_{\text{долом}}$
3,45	6,9	0,33	1,95	0,34	2,12
	8,1	5,2	494	5,5	500
	8,9	30	$1,7 \cdot 10^4$	32	$2 \cdot 10^4$
4,4	7,8	4	300	4,3	335
	18,4	26	$1,2 \cdot 10^4$		
49	8,1	70	$8,9 \cdot 10^4$	74	$1 \cdot 10^5$
	8,4	138	$3,5 \cdot 10^5$		
114	8,2	193	$6,7 \cdot 10^5$	207	$7 \cdot 10^5$
	8,4	304	$1,7 \cdot 10^6$	326	$2 \cdot 10^6$
	8,9	919	$1,5 \cdot 10^7$	987	$2 \cdot 10^7$

$\text{Пр.долом} = 10^{-17}$ [55]. $\text{Пр.араг} = 4,7 \cdot 10^{-9}$ [181].

$$Q_{\text{долом}} = \frac{\gamma_{\text{Ca}}[\text{Ca}^{2+}]\gamma_{\text{Mg}}[\text{Mg}^{2+}]\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^2}{10^{-17}\gamma_{\text{Ca}}\gamma_{\text{Mg}}\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}.$$

$$Q_{\text{араг}} = \frac{\gamma_{\text{Ca}}[\text{Ca}^{2+}]\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{4,7 \cdot 10^{-9}\gamma_{\text{Ca}}\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}},$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ — равновесные концентрации; γ_{Ca} , γ_{Mg} , $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ — коэффициенты активности.

Поведение Mg в данных растворах также сходно с его поведением в морской воде нормальной солености (рис. 6, б, 2), хотя в количественном отношении его выпадает больше (см. табл. 10). Переход Mg в осадок происходит только при высокой карбонатной щелочности.

Степень пересыщения данных растворов по карбонатам при одинаковой концентрации CO_3^{2-} несмотря на удвоенное количество солей кальция и магния, мало отличается от морской воды нормальной солености (см. табл. 9). Характер изменения равновесных концентраций растворенных компонентов по мере увеличения карбонатной щелочности раствора также сходен (табл. 11). При сравнении опытов с различной концентрацией карбонатных ионов в морской воде удвоенной солености отчетливо прослеживается прямая связь с ними количества осажденного Mg. Но по сравнению с морской водой нормальной солености в данных растворах происходит значительное увеличение концентраций парных форм Ca, Mg, Na и уменьшение концентраций свободных ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} . При этом снижается отношение свободных ионов $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ (см. табл. 12). Иными словами, из растворов данной серии опытов Mg в удвоенном количестве (в форме Mg-кальцитов) выпадает при снижении роли свободных ионов CO_3^{2-} и

Таблица 10. Осаждение Ca, Mg в морской воде удвоенной солености

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca ²⁺		Mg ²⁺		Минеральный состав
			МГ/Л	ММОЛЬ/Л	МГ/Л	ММОЛЬ/Л	
3,45	0*	6,95	500	12,5	2580	107,5	
	30	7,90	480	12,0	2580	107,5	A
	60	7,90	460	11,5	2580	107,5	A
	180	7,90	430	10,7	2580	107,5	A
	360	7,90	430	10,7	2580	107,5	A
13,8	0*	7,25	500	12,5	2580	107,5	
	30	7,85	250	6,3	2580	107,5	A
	60	8,05	200	5,0	2580	107,5	A
	180	8,20	200	5,0	2580	107,5	A
	360	8,20	200	5,0	2580	107,5	A
18,4	0*	7,75	500	12,5	2580	107,5	
	30	7,95	210	5,2	2580	107,5	A
	60	8,20	160	4,0	2580	107,5	A
	180	8,30	140	3,5	2580	107,5	A
	360	8,30	140	3,5	2580	107,5	A
49	0*	8,20	500	12,5	2580	107,5	
	30	8,50	10	0,2	2555	106,5	MK(20), A
	60	8,50	10	0,2	2550	106,5	MK(20), A
	180	8,58	10	0,2	2500	104,1	MK(20), A, ГМ
	360	8,56	10	0,2	2400	100,0	MK(20), A, ГМ
114	0*	8,20	500	12,5	2580	107,5	
	30	8,65	6	0,1	2450	100,2	M, MK(25), A, H
	60*	8,65	6	0,1	2200	91,7	M, MK(25), A, H
	180	8,70	6	0,1	1700	70,9	MK(25), A, H, ГМ
	360	8,70	6	0,1	1030	42,9	MK(25), A, ГМ

соответственно при уменьшении их влияния на дегидратацию Mg²⁺ по сравнению с морской водой нормальной солености. Согласно Липману [152], падение роли CO₃²⁻_{своб} в растворе должно было бы оказать обратный эффект на осаждение Mg. В то же время и повышение концентрации свободных ионов Mg²⁺ не должно играть особой роли в осаждении Mg, так как они также нуждаются в дегидратации. Поэтому мы полагаем, что более интенсивное осаждение Mg в морской воде удвоенной солености связано с ростом концентрации карбонатных

Таблица 11. Равновесные концентрации компонентов морской воды удвоенной солености

HCO_3^- (исх.) ммоль/л	CO_3^{2-} (исх.) ммоль/л	рН (исх.)	Са (исх.)		HCO_3^-	CO_3^{2-}
			ммоль/л	ммоль/л		
3.45	$2.94 \cdot 10^{-3}$	6.9	12.4	1.98	$1.50 \cdot 10^{-4}$	
			19.0	1.95	$1.46 \cdot 10^{-4}$	
3.45	$4.67 \cdot 10^{-2}$	8.1	12.4	1.98	$2.38 \cdot 10^{-3}$	
			19.0	1.95	$2.32 \cdot 10^{-3}$	
3.18	0.27	8.9	12.4	1.83	$1.38 \cdot 10^{-2}$	
			19.0	1.80	$1.34 \cdot 10^{-2}$	
48.4	0.65	8.1	12.4	28.67	$3.63 \cdot 10^{-2}$	
			19.0	28.24	$3.55 \cdot 10^{-2}$	
47.71	1.29	8.4	12.4	28.32	$7.19 \cdot 10^{-2}$	
			19.0	27.87	$7.02 \cdot 10^{-2}$	
112.09	1.91	8.2	12.4	69.17	0.119	
			19.0	68.15	0.116	
111.0	3.00	8.4	12.4	68.90	0.188	
			19.0	67.58	0.183	
105.03	8.97	8.9	12.4	65.32	0.572	
			19.0	64.40	0.576	

HCO_3^- (исх.) ммоль/л	CO_3^{2-} (исх.) ммоль/л	рН (исх.)	Са (исх.)		MgHCO_3^-	MgCO_3^2	MgSO_4^2
			ммоль/л	ммоль/л			
3.45	$2.94 \cdot 10^{-3}$	6.9	12.4	0.90	0.002	17.4	
			19.0	0.89	0.002	17.2	
3.45	$4.67 \cdot 10^{-2}$	8.1	12.4	0.90	0.03	17.5	
			19.0	0.89	0.03	17.3	
3.18	0.27	8.9	12.4	0.83	0.19	17.5	
			19.0	0.81	0.19	17.3	
48.4	0.65	8.1	12.4	11.62	0.45	15.98	
			19.0	11.40	0.44	16.00	
47.71	1.29	8.4	12.4	11.39	0.89	16.05	
			19.0	11.30	0.87	16.10	
112.09	1.91	8.2	12.4	23.8	1.26	14.4	
			19.0	23.6	1.24	14.3	
111.0	3.00	8.4	12.4	23.6	1.97	14.4	
			19.0	23.2	1.94	14.3	
105.03	8.97	8.9	12.4	21.7	5.87	14.1	
			19.0	21.5	5.96	14.0	

(бикарбонатных) комплексов с катионами. Удвоенная общая концентрация Mg в морской воде будет способствовать образованию удвоенного количества комплексов Mg с CO_3^{2-} , HCO_3^- и SO_4^{2-} , которые участвуют в адсорбционных процессах на поверхности растущих фаз.

Повышенная соленость морской воды практически не влияет на минеральный состав осадка. Выпадение арагонита, моногидрокальцита, Mg-кальцитов и гидрокарбонатов магния при этом происходит в удвоенном количестве (см. табл. 10).

Равновесные концентрации, ммоль/л						
[Ca ²⁺]	[CaOH ⁻]	[CaHCO ³] ⁻	[CaCO ₃ ⁰]	[CaSO ₄ ⁰]	Mg ²⁺	MgOH ⁻
10,80	7·10 ⁻⁶	0,11	1·10 ⁻⁴	1,49	87,68	0,003
16,59	1·10 ⁻⁵	0,16	2·10 ⁻⁴	2,25	87,89	0,003
10,80	1·10 ⁻⁴	0,11	0,002	1,49	87,55	0,02
16,57	2·10 ⁻⁴	0,16	0,003	2,26	87,77	0,02
10,79	7·10 ⁻⁴	0,10	0,012	1,50	87,42	0,09
16,57	1·10 ⁻³	0,15	0,02	2,26	87,67	0,09
9,61	1·10 ⁻⁴	1,40	0,03	1,36	78,18	0,02
14,75	2·10 ⁻⁴	2,12	0,04	2,09	78,11	0,02
9,58	2·10 ⁻⁴	1,38	0,05	1,38	77,56	0,03
14,72	3·10 ⁻⁴	2,09	0,08	2,11	77,77	0,04
8,20	1·10 ⁻⁴	2,89	0,08	1,23	66,47	0,02
12,63	2·10 ⁻⁴	4,38	0,11	1,88	66,83	0,02
8,17	2·10 ⁻⁴	2,87	0,12	1,24	66,03	0,03
12,60	3·10 ⁻⁴	4,34	0,18	1,88	66,47	0,03
8,10	5·10 ⁻⁴	2,70	0,36	1,24	64,20	0,10
12,47	8·10 ⁻⁴	4,09	0,56	1,87	64,47	0,10

Равновесные концентрации, ммоль/л			[Ca ²⁺][CO ₃ ²⁻]	[Ca ²⁺][Mg ²⁺] ×	[CO ₃ ²⁻] _{своб}
NaHCO ₃ ⁰	NaCO ₃	SO ₄ ²⁻	×[CO ₃ ²⁻] ²	×[Mg ²⁺] _{своб}	
0,46	6·10 ⁻⁴	22,7	1,61·10 ⁻⁹	2,12·10 ⁻¹⁷	1·10 ⁻⁶
0,46	5·10 ⁻⁴	22,4	2,42·10 ⁻⁹	3,10·10 ⁻¹⁷	1·10 ⁻⁶
0,46	0,009	22,8	2,57·10 ⁻⁸	5,35·10 ⁻¹⁵	2·10 ⁻⁵
0,46	0,009	22,5	3,85·10 ⁻⁸	7,84·10 ⁻¹⁵	2·10 ⁻⁵
0,43	0,05	22,8	1,49·10 ⁻⁷	1,80·10 ⁻¹³	1·10 ⁻⁴
0,42	0,05	22,5	2,22·10 ⁻⁷	2,62·10 ⁻¹³	1·10 ⁻⁴
6,71	0,14	23,35	3,49·10 ⁻⁷	9,90·10 ⁻¹³	5·10 ⁻⁴
6,70	0,13	23,36	5,24·10 ⁻⁷	1,45·10 ⁻¹²	5·10 ⁻⁴
6,62	0,27	23,72	6,89·10 ⁻⁷	3,84·10 ⁻¹²	9·10 ⁻⁴
6,52	0,27	23,72	1,03·10 ⁻⁶	5,62·10 ⁻¹²	9·10 ⁻⁴
16,2	0,45	24,8	9,76·10 ⁻⁷	6,47·10 ⁻¹²	2·10 ⁻³
15,9	0,44	24,5	1,46·10 ⁻⁶	1,13·10 ⁻¹¹	2·10 ⁻³
15,6	0,71	24,9	1,53·10 ⁻⁶	1,90·10 ⁻¹¹	3·10 ⁻³
15,8	0,69	24,5	2,31·10 ⁻⁶	2,80·10 ⁻¹¹	3·10 ⁻³
15,3	2,16	25,1	4,64·10 ⁻⁶	1,70·10 ⁻¹⁰	9·10 ⁻³
15,1	2,18	24,8	7,18·10 ⁻⁶	2,66·10 ⁻¹⁰	9·10 ⁻³

Морская вода, содержащая Cu, Pb, Zn в форме минеральных солей

Система CuSO₄—NaHCO₃(H₂SO₄)—морская вода нормальной солености. Результаты исследования растворов и твердых фаз приводятся в табл. 12.

Медь в морской воде нормальной солености в интервале исходных pH 6,90—7,60 и карбонатной щелочности 3,45—18,4 ммоль/л осаждается в виде основного хлорида — атакамита. Равновесные концентрации

Таблица 12. Содержание Ca, Mg, Cu в системе CuSO_4 — NaHCO_3 (H_2SO_4)—морская вода нормальной солености

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca ²⁺	
			мг/л	ммоль/л
3,45	0*	6,90	250	6,2
	10	7,50	250	6,2
	30	7,75	250	6,2
	60	7,90	250	6,2
	180	7,85	250	6,2
	360	7,80	250	6,2
4,4	0*	7,15	250	6,2
	10	7,90	250	6,2
	30	8,02	250	6,2
	60	7,94	240	6,0
	180	7,90	230	5,8
	360	7,90	230	5,8
13,8	0*	7,37	250	6,2
	10	8,18	240	6,0
	30	8,03	220	5,5
	60	7,94	140	3,5
	180	7,95	120	3,0
	360	8,00	110	2,2
18,4	0*	7,60	250	6,2
	10	8,20	240	6,0
	30	8,00	190	4,8
	60	7,98	110	2,2
	180	7,90	80	2,0
	360	8,00	65	1,6
49	0*	8,25	250	6,2
	10	8,15	220	5,5
	30	8,10	75	1,9
	60	8,32	50	1,2
	180	8,30	40	1,0
	360	8,50	30	0,8
114	0*	8,40	250	6,2
	10	8,40	50	1,2
	30	8,50	40	1,0
	60	8,70	30	0,8
	180	9,00	20	0,5
	360	9,00	20	0,5

Примечание. AT — атакамит; Го — гидроокись меди; М — моногидрокальцит.

	Mg ²⁺		Cu ²⁺		Минеральный состав
	мг/л	ммоль/л	мг/л	ммоль/л	
1290	53,1	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	—	—		AT
	53,1	0,08	$1 \cdot 10^{-3}$		AT
	53,1	0,08	$1 \cdot 10^{-3}$		AT
	53,1	0,06	$1 \cdot 10^{-3}$		AT
	53,1	0,06	$1 \cdot 10^{-3}$		AT
1290	53,1	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	—	—		AT
	53,1	0,60	$1 \cdot 10^{-2}$		AT
	53,1	0,06	$1 \cdot 10^{-3}$		AT, A
	53,1	0,06	$1 \cdot 10^{-3}$		AT, A
	53,1	0,06	$1 \cdot 10^{-3}$		AT, A
1290	53,1	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	—	—		AT, M
	53,1	—	—		AT, M, A
	53,1	0,07	$1 \cdot 10^{-3}$		AT, A, A ₁
	53,1	0,06	$1 \cdot 10^{-3}$		AT, A, A ₁
	53,1	0,08	$1 \cdot 10^{-3}$		AT, A, A ₁
1290	53,1	5,00	$8 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	—	—		AT, M
	53,1	0,50	$1 \cdot 10^{-3}$		AT, M, A
	53,1	0,08	$1 \cdot 10^{-3}$		AT, A, A ₁
	53,1	0,08	$1 \cdot 10^{-3}$		AT, A, A ₁
	53,1	0,08	$1 \cdot 10^{-3}$		AT, A, A ₁
1290	53,1	50,00	$7 \cdot 10^{-2}$		
	53,1	4,00	$4 \cdot 10^{-2}$		Го, М
	53,1	2,40	$3 \cdot 10^{-2}$		Го, М
	53,1	2,00	$3 \cdot 10^{-2}$		Го, М
	53,1	2,0	$3 \cdot 10^{-2}$		Го, М
	53,1	2,00	$3 \cdot 10^{-2}$		Го, М
1290	53,1	50,00	$8 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	—	—		Го, М
	53,1	8,40	$1 \cdot 10^{-1}$		Го, М
	53,1	3,80	$6 \cdot 10^{-2}$		Го, М
	52,2	4,00	$6 \cdot 10^{-2}$		Го, М, Н
	45,0	4,00	$6 \cdot 10^{-2}$		Го, М, Н

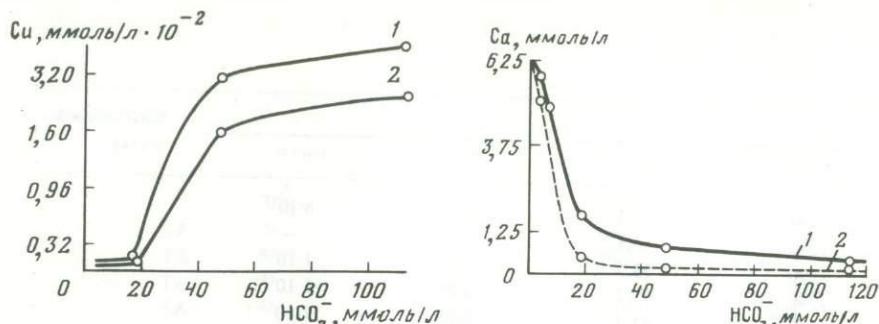


Рис. 7. Изменение остаточных концентраций Cu в зависимости от карбонатной щелочности в морской воде нормальной (1) и удвоенной (2) солености

Рис. 8. Изменение остаточных концентраций Ca в зависимости от карбонатной щелочности в морской воде нормальной солености с примесью CuSO_4 (1) и без примесей (2)

Таблица 13. Осаждение Ca, Mg, Cu в системе CuSO_4 — $\text{NaHCO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —морская вода удвоенной солености

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca ²⁺		Минеральный состав
			мг/л	ммоль/л	
3,45	0*	7,27	500	12,5	
	30	7,80	440	11,0	
	60	7,78	425	10,6	
	180	7,84	425	10,6	
	360	7,82	425	10,6	
13,8	0*	8,03	500	12,5	
	30	8,00	180	4,5	
	60	8,00	100	2,5	
	180	8,02	85	2,1	
	360	8,00	85	2,1	
49	0*	8,22	500	12,5	
	30	8,50	30	0,7	
	60	8,78	10	0,2	
	180	8,88	10	0,2	
	360	8,80	10	0,2	
114	0*	8,44	500	12,5	
	30	8,56	10	0,2	
	60	8,80	10	0,2	
	180	8,80	10	0,2	
	360	8,80	10	0,2	

Cu составляют 0,08—0,06 мг/л. В этих опытах (кроме опыта с карбонатной щелочностью 3,45 ммоль/л) наблюдалось осаждение карбоната кальция в форме моногидрокальцита и арагонита. В растворах с карбонатной щелочностью 13,8—18,4 ммоль/л часть меди соосаждается с моногидрокальцитом. По мере возрастания карбонатной щелочности ($\text{HCO}_3^- \geq 49$ ммоль/л) происходит увеличение остаточной концентрации Cu в морской воде (рис. 7, 1). Медь при этом осаждается в форме гидроокиси. Следует отметить, что ни в момент осаждения меди, ни после длительного нахождения гидроокиси в растворе, обогащенном карбонатными ионами, не наблюдалось образования карбонатных минералов меди (малахита или азурита). По данным Л.П. Листовой и Г.П. Бондаренко [32], их отсутствие в морской воде связано с высоким содержанием Cl.

Чтобы выяснить причину высоких равновесных концентраций Cu в растворе, был сделан расчет всех возможных равновесных форм Cu в растворе с карбонатной щелочностью 49 ммоль/л при pH 8,1. Решение уравнения баланса: $\text{Cu}_{\text{общ}} = \text{Cu}^{2+}_{\text{своб}} + \text{CuCl}^+ + \text{CuCl}_2^0 + \text{CuCl}_3^- + \text{CuCl}_4^{2-} + \text{CuOH}^+ + \text{Cu(OH}_2^0 + \text{CuOHC}_l^0 + \text{Cu(CO}_3)^0$ с учетом констант устойчивости

	Mg ²⁺		Cu ²⁺		Минеральный состав
	мг/л	ммоль/л	мг/л	ммоль/л	
At, A	2580	106,2	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$	
	2580	106,2	0,03	$5 \cdot 10^{-4}$	At, A
	2580	106,2	0,02	$4 \cdot 10^{-4}$	At, A
	2580	106,2	0,03	$5 \cdot 10^{-4}$	At, A
	2580	106,2	0,03	$5 \cdot 10^{-4}$	At, A
At, A	2580	106,2	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$	
	2580	106,2	0,09	$1 \cdot 10^{-3}$	At, A
	2580	106,2	0,03	$5 \cdot 10^{-4}$	At, A
	2580	106,2	0,03	$5 \cdot 10^{-4}$	At, A
	2580	106,2	0,03	$5 \cdot 10^{-4}$	At, A
At, M	2580	106,2	5,0	$8 \cdot 10^{-1}$	
	2580	106,2	6,20	$1 \cdot 10^{-1}$	At, M
	2580	106,2	4,10	$7 \cdot 10^{-2}$	At, M
	2350	97,9	1,00	$2 \cdot 10^{-2}$	At, M, ГМ
	2050	85,4	1,00	$2 \cdot 10^{-2}$	At, M, ГМ
At, M, H	2580	106,2	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$	
	2200	91,6	6,2	$1 \cdot 10^{-1}$	At, M, H
	1870	77,9	2,48	$4 \cdot 10^{-2}$	At, M, H
	1340	55,8	1,26	$2 \cdot 10^{-2}$	At, M, H, ГМ
	1050	43,6	1,26	$2 \cdot 10^{-2}$	At, M, H, ГМ

Таблица 14. Осаждение Ca, Mg, Pb в системе PbSO_4 — $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —морская вода нормальной солености

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca^{2+}	
			мг/л	ммоль/л
3,45	0*	6,90	250	6,2
	30	7,80	250	6,2
	60	7,80	250	6,2
	180	7,85	250	6,2
	360	7,80	250	6,2
13,8	0*	7,25	250	6,2
	30	8,08	130	4,2
	60	8,00	90	2,2
	180	7,95	70	1,7
	360	8,05	70	1,7
18,4	0*	7,75	250	6,2
	30	8,20	60	1,5
	60	8,25	30	0,7
	180	8,20	30	0,7
	360	8,18	30	0,7
49	0*	8,20	250	6,2
	30	8,70	10	0,2
	60	8,70	10	0,2
	180	8,75	10	0,2
	360	8,75	10	0,2
114	0*	8,35	250	6,2
	30	8,80	8	0,2
	60	8,80	8	0,2
	180	8,80	8	0,2
	360	8,80	8	0,2

Примечание. Ц — церуссит; ГЦ — гидроцеруссит.

и коэффициентов активности этих соединений [12, 193] показало, что в свободном виде находится только 0,7% Cu (от общего ее содержания). Остальная часть присутствует в растворе в форме комплексов, причем ~75% из них представляют собой нейтральные ионные пары CuCO_3^0 (35%) и $\text{Cu}(\text{OH})_0^0$ (40%). Повышение значений рН, а также концентраций

	Mg^{2+}		Pb^{2+}		Минеральный состав
	мг/л	ммоль/л	мг/л	ммоль/л	
1290	53,1	21,00	$1 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	0,40	$2 \cdot 10^{-3}$	Ц	
	53,1	0,40	$2 \cdot 10^{-3}$	Ц	
	53,1	0,38	$2 \cdot 10^{-3}$	Ц	
	53,1	0,38	$2 \cdot 10^{-3}$	Ц	
1290	53,1	21,00	$1 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А	
	53,1	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А	
	53,1	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А	
	53,1	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А	
1290	53,1	21,00	$1 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А	
	53,1	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А	
	53,1	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А	
	53,1	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А	
1290	53,1	21,00	$1 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(5), А	
	53,0	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(5), А	
	53,0	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(5), А	
	50,0	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(5), А, ГМ	
1290	53,1	21,00	$1 \cdot 10^{-1}$		
	52,9	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(25), А	
	32,7	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(25), А, Н, ГМ	
	16,7	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(25), А, ГМ, ГМ	
	13,7	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(25), А, ГМ, ГМ	
1290	53,1	21,00	$1 \cdot 10^{-1}$		
	—	—	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, М, МК(50), А, ГМ	
	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(50), А, А, ГМ	
	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(50), А, А, ГМ	
	11,2	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, МК(50), А, А, ГМ	

CO_3^{2-} вызывает дальнейшее увеличение концентраций этих комплексов, что подтверждается экспериментальными данными (см. табл. 12 и рис. 7, 1).

В растворах с карбонатной щелочностью ≥ 49 ммоль/л высокие концентрации Cu задерживают осаждение Ca на 3—7 сут, несмотря

Таблица 15. Результаты анализа жидких и твердых фаз (система $\text{PbSO}_4\text{—NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ — морская вода удвоенной солености)

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca^{2+}		Минеральный состав
			мг/л	ммоль/л	
3,45	0*	6,87	500	12,5	
	30	7,94	—	—	
	60	7,92	—	—	
	180	7,80	—	—	
	360	7,80	445	11,1	
13,8	0*	7,21	500	12,5	
	30	8,00	—	—	
	60	7,90	—	—	
	180	7,90	—	—	
	360	7,90	195	4,9	
18,4	0*	7,87	500	12,5	
	30	8,10	—	—	
	60	8,15	—	—	
	180	8,04	—	—	
	360	8,00	116	2,8	
49	0*	8,40	500	12,5	
	30	8,80	—	—	
	60	8,70	—	—	
	180	8,85	—	—	
	360	8,90	10	0,2	
114	0*	8,44	500	12,5	
	30	8,85	—	—	
	60	8,75	—	—	
	180	8,80	—	—	
	360	8,80	10	0,2	

на то что растворы чрезвычайно пересыщены по карбонату (более чем в 100 раз). Осаждается Са в форме моногидрокальцита. Замедленный характер осаждения Са отражается в повышенных по сравнению с чистой морской водой равновесных концентрациях Са (рис. 8).

Такой же замедляющий эффект оказывает примесь Cu в этих растворах и на осаждение Mg (см. табл. 12), который переходит в осадок только в форме несквегонита.

Образование карбонатных комплексов меди в растворе незначительно изменяет концентрацию $\text{CO}_3^{2-}_{\text{своб}}$, что не может заметно повлиять на снижение степени пересыщения раствора по карбонату. Поэтому задержка начала осаждения и замедление процесса осаждения Са и Mg могут быть связаны с адсорбцией комплексов меди на поверхности

	Mg^{2+}		Pb^{2+}		Минеральный состав
	мг/л	ммоль/л	мг/л	ммоль/л	
2580	—	—	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$	
	—	—	0,58	$3 \cdot 10^{-3}$	Ц
	—	—	0,58	$3 \cdot 10^{-3}$	Ц
	—	—	0,58	$3 \cdot 10^{-3}$	Ц
	2580	106,2	0,52	$2 \cdot 10^{-3}$	Ц
2580	—	—	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$	
	—	—	0,03	$6 \cdot 10^{-5}$	Ц, А
	—	—	0,03	$6 \cdot 10^{-5}$	Ц, А
	—	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А
	2580	106,2	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А
2580	—	—	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$	
	—	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А
	—	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А
	—	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А
	2580	106,2	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	Ц, А
2580	—	—	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$	
	—	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, М, МК(47), А
	—	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, А ₁ , МК(47), А
	—	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, А ₁ , МК(47), А, ГМ
	2070	86,2	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, А ₁ , МК(47), А, ГМ
2580	—	—	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$	
	—	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, А ₁ , МК(50)
	—	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, А ₁ , МК(50), ГМ
	—	—	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, А ₁ , МК(50), ГМ
	840	35,0	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	ГЦ, А ₁ , МК(50), ГМ

кристаллизующихся зародышей карбонатов. Даже при высокой скорости выпадения карбонатов в сильнощелочных растворах эффект замедления сохраняется.

Система $\text{CuSO}_4\text{—NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ — морская вода удвоенной солености. Результаты анализов растворов и твердых фаз опытов приведены в табл. 13.

В данной системе, как и в предыдущей, с ростом карбонатной щелочности растворов возрастают и остаточные концентрации Cu. Сравнение остаточных концентраций Cu в морской воде нормальной и удвоенной солености при одних и тех же равновесных рН (см. рис. 7) показывает, что в морской воде удвоенной солености остаточная концентрация Cu ниже. Медь в морской воде удвоенной солености

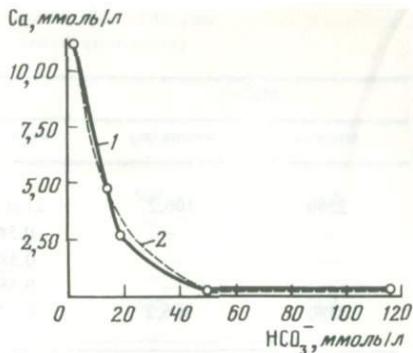
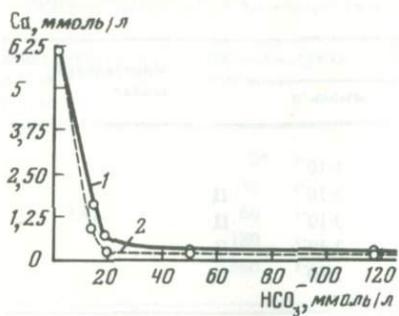


Рис. 9. Изменение остаточных концентраций Са в морской воде нормальной солености с примесью PbSO_4 (1) и без примесей (2) в зависимости от карбонатной щелочности

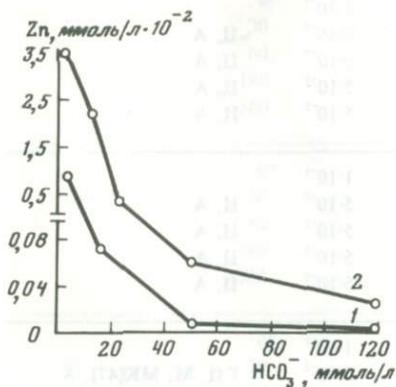


Рис. 10. Изменения остаточных концентраций Са в морской воде удвоенной солености с примесью PbSO_4 (1) и без примесей (2) в зависимости от карбонатной щелочности

Рис. 11. Изменение остаточных концентраций Zn в морской воде нормальной (1) и удвоенной (2) солености в зависимости от карбонатной щелочности

во всем исследуемом интервале pH осаждается только в виде атакамиата, соединения менее растворимого, чем гидроокись меди, образующаяся в морской воде нормальной солености. Кроме того, уменьшение остаточной концентрации Cu должно быть связано с адсорбционным соосаждением меди с большим количеством выпадающих карбонатов.

Скорость осаждения Ca в растворах этой серии опытов почти такая же, как в чистой морской воде удвоенной солености. В наиболее щелочных условиях, несмотря на то что концентрации Cu (за счет комплексообразования) возрастают в 30—40 раз (см. табл. 13), высокая степень пересыщения растворов по карбонатам способствует почти мгновенному осаждению Ca. Но минеральная форма выпадения карбонатов зависит от равновесной концентрации Cu в растворе. Так, низкие концентрации остаточной Cu в растворах с карбонатной щелочностью <49 ммоль/л не препятствуют образованию арагонита. В остальных (более щелочных) растворах Ca переходит в осадок только в форме моногидрокальцита. Влияние Cu на осаждение Mg в этой системе оказывается слабее, чем в морской воде нормальной солености: кроме несквегонита, осаждается и гидромагнезит. Пониженные остаточные концентрации Cu в растворе определяют более слабую степень адсорбции комплексов меди на кристаллах гидромагнезита и не препятствуют его росту.

Система $\text{PbSO}_4\text{---NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_3)$ —морская вода нормальной

солености. Влияние примеси Pb на поведение Ca и Mg в растворе в зависимости от карбонатной щелочности отражено в табл. 14.

Во всех растворах этой серии существует высокое пересыщение по церусситу, которое приводит к осаждению этого минерала. В растворе с карбонатной щелочностью 3,45 ммоль/л остаточная концентрация Pb, находящаяся в равновесии с церусситом, составляет 0,35 мг/л. При увеличении карбонатной щелочности в морской воде возрастает роль карбонатных комплексов свинца, которые создают его повышенную концентрацию в растворе (см. табл. 14). Но в результате последующего соосаждения с арагонитом содержание Pb везде снижается до 0,01 мг/л.

Осаждение Ca начинается только после выпадения в осадок основной массы Pb. Присутствие в морской воде повышенных концентраций Pb создает задержку началу осаждения Ca. В опытах с более низкой карбонатной щелочностью (<49 ммоль/л) Ca в осадке появляется на пятьте сутки с момента постановки опытов, в сильнощелочных растворах с максимальной степенью пересыщения растворов по карбонатам кальция — через 12 ч. Примесь Pb в растворе влияет на процесс осаждения Ca только в начальный момент его осаждения, так как в результате соосаждения с арагонитом Pb сразу и полностью переходит в осадок (рис. 9).

Задержка начала осаждения Ca в растворах с карбонатной щелочностью ≥ 49 ммоль/л создает возможность для повышения pH до значений 8,8—8,9, при котором выпадает протодоломит. В опытах, где значения pH не выше 8,35, осаждается только магнезиальный кальцит, содержащий 25 мол.% $MgCO_3$, что характерно и для чистой морской воды (см. табл. 14). Учитывая расчетные данные, полученные для чистой морской воды (см. табл. 7), можно говорить о прямой зависимости между концентрацией в растворе свободных ионов CO_3^{2-} и количеством магния, перешедшего в осадок, независимо от того, в какой форме выпадает Mg — в виде Mg-кальцита или гидрокарбоната.

Система $PbSO_4-NaHCO_3(H_2SO_4)$ — морская вода удвоенной солености. Результаты исследования жидких и твердых фаз этой системы приведены в табл. 15.

Сравнение остаточных концентраций Pb в морской воде нормальной и удвоенной солености при одних и тех же равновесных значениях pH растворов показывает, что в данном случае эффект увеличения ионной силы и комплексообразования проявляется только в слабощелочных растворах (см. табл. 14, 15). С повышением карбонатности растворов этот эффект затушевывается выпадением огромной массы карбонатов, сразу же соосаждающей весь свинец. Скорость осаждения Ca в данной серии опытов ничем не отличается от таковой в морской воде удвоенной солености без примесей (рис. 10). Но по сравнению с аналогичной системой с морской водой нормальной солености в этих опытах при карбонатной щелочности ≥ 49 ммоль/л увеличивается осаждение Mg как в виде протодоломита так и в виде гидромагнезита.

Таблица 16. Осаждение Ca, Mg и Zn в системе $ZnSO_4$ — $NaHCO_3(H_2SO_4)$ —морская вода нормальной солености

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca^{2+}	
			МГ/л	ММОЛЬ/Л
3,45	0*	6,90	250	6,20
	10	7,50	250	6,20
	30	7,80	250	6,20
	60	7,80	250	6,20
	180	7,80	250	6,20
	360	7,85	250	6,20
18,4	0*	7,60	250	6,20
	10	8,00	—	—
	30	8,10	—	—
	60	8,05	—	—
	180	8,00	—	—
	360	8,00	10	0,25
49	0*	8,30	250	6,20
	10	8,80	70	1,90
	30	8,70	16	0,50
	60	8,70	16	0,50
	180	8,64	10	0,25
	360	8,70	10	0,25
114	0*	8,40	250	6,20
	10	8,24	20	0,50
	30	8,66	10	0,25
	60	8,70	6	0,15
	180	9,0	6	0,15
	360	9,1	6	0,15

Примечание. Г — гидроцинкит.

Система $ZnSO_4$ — $NaHCO_3(H_2SO_4)$ — морская вода нормальной солености. На рис. 11 видна отчетливая зависимость остаточной концентрации Zn от карбонатной щелочности. Из трех рассматриваемых металлов эффективность комплексообразования в морской воде для цинка наименьшая, что соответствует небольшой прочности его комплексных соединений. В растворах с карбонатной щелочностью 3,45 ммоль/л остаточная концентрация Zn в равновесии с гидроцинкитом составляет 0,65 мг/л. При увеличении карбонатной щелочности в морской воде (18,4 ммоль/л) остаточная концентрация Zn не возрастает, как в системе с $CuSO_4$ и $PbSO_4$, в которых Cu и Pb дают прочные карбонатные комплексы, а резко уменьшается.

Помимо низкой эффективности комплексообразования, резкое снижение остаточной концентрации Zn (ниже предела, соответствующего растворимости гидроцинкита в морской воде) вызвано соосаждением

	Mg^{2+}		Zn^{2+}		Минеральный состав
	МГ/Л	ММОЛЬ/Л	МГ/Л	ММОЛЬ/Л	
3,45	1290	53,1	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$	
	1290	53,1	0,80	$1,22 \cdot 10^{-2}$	Г
	1290	53,1	0,80	$1,22 \cdot 10^{-2}$	Г
	1290	53,1	0,70	$1,07 \cdot 10^{-2}$	Г
	1290	53,1	0,65	$9,9 \cdot 10^{-3}$	Г
	1290	53,1	0,65	$9,9 \cdot 10^{-3}$	Г
18,4	1290	53,1	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$	
	1290	53,1	0,70	$1,07 \cdot 10^{-2}$	Г, А
	1290	53,1	0,60	$9,2 \cdot 10^{-3}$	Г, А
	1290	53,1	0,55	$8,4 \cdot 10^{-3}$	Г, А
	1290	53,1	0,55	$8,4 \cdot 10^{-3}$	Г, А
	1290	53,1	0,50	$7,6 \cdot 10^{-3}$	Г, А
49	1290	53,1	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$	
	1290	53,1	0,12	$1,83 \cdot 10^{-3}$	Г, А
	1290	53,1	0,12	$1,83 \cdot 10^{-3}$	Г, А
	1290	53,1	0,07	$1,07 \cdot 10^{-3}$	Г, А
	1290	53,1	0,07	$1,07 \cdot 10^{-3}$	Г, А
	1290	53,1	0,05	$0,76 \cdot 10^{-3}$	Г, А
114	1290	53,1	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$	
	—	—	0,18	$2,75 \cdot 10^{-3}$	Г, М, А, А ₁
	786	32,7	0,17	$2,6 \cdot 10^{-3}$	Г, М, А, Н, А ₁
	666	27,7	0,17	$2,6 \cdot 10^{-3}$	Г, М, А, Н, ГМ
	330	13,7	0,08	$1,22 \cdot 10^{-3}$	Г, А, ГМ, А ₁
	330	13,7	0,01	$1,52 \cdot 10^{-4}$	Г, А, ГМ, А ₁

с большой массой выпадающих карбонатов кальция (табл. 16). Осаждение Ca начинается (как и в системах с $CuSO_4$ и $PbSO_4$) только после выпадения в осадок основной массы Zn. Присутствие в морской воде повышенных концентраций Zn не влияет на скорость осаждения Ca в морской воде нормальной солености. Остаточные концентрации Ca в этих системах и в аналогичных системах без примесей одинаковы. В рассматриваемых системах, как и в системах с $CuSO_4$, не осаждается магнезиальный кальцит. Mg переходит в осадок в форме гидромагнезита.

Система $ZnSO_4$ — $NaHCO_3(H_2SO_4)$ — морская вода удвоенной солености. Начало осаждения Zn во всех опытах сопровождается резкой убылью его концентрации, так же как и в системе с морской водой нормальной солености (табл. 17). Однако при одинаковых равновесных

Таблица 17. Осаждение Ca, Mg и Zn в системе $ZnSO_4$ — $NaHCO_3(H_2SO_4)$ —морская вода удвоенной солености

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca^{2+}	
			Мг/л	ммоль/л
3.45	0*	6.80	500	12.5
	10	7.80	—	—
	30	7.86	—	—
	60	7.86	—	—
	180	7.75	—	—
	360	7.70	450	11.2
18.4	0*	7.89	500	12.5
	10	8.10	—	—
	30	8.10	—	—
	60	8.16	—	—
	180	8.16	—	—
	360	8.16	35.0	0.87
49	0*	8.40	500	12.5
	10	8.80	—	—
	30	8.80	—	—
	60	8.72	—	—
	180	8.62	—	—
	360	8.50	10.0	0.25
114	0*	8.44	500	12.5
	10	8.81	—	—
	30	8.81	—	—
	60	8.66	—	—
	180	8.82	—	—
	360	8.82	5.0	0.12

рН и близких исходных концентрациях HCO_3^- остаточные концентрации в морской воде удвоенной солености выше, чем в морской воде нормальной солености (см. рис. 11). Это связано с увеличением ионной силы раствора. Повышение карбонатной щелочности ведет к ослаблению этого эффекта за счет соосаждения Zn с выпадающими карбонатами кальция. Микрозондирование показало, что часть Zn выпадает в виде гидроцинкита, часть соосаждается с моногидрокальцитом. Скорость осаждения Ca в данной серии опытов не зависит от наличия примеси Zn и аналогична таковой в морской воде удвоенной солености без примесей. Присутствие в растворах Zn не влияет на скорость осаждения Mg.

	Mg^{2+}		Zn^{2+}		Минеральный состав
	Мг/л	ммоль/л	Мг/л	ммоль/л	
2580	106,2	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$		
	106,2	2,56	$3,93 \cdot 10^{-2}$	Г	
	106,2	2,60	$3,93 \cdot 10^{-2}$	Г	
	106,2	2,14	$3,29 \cdot 10^{-5}$	Г	
	106,2	2,14	$3,29 \cdot 10^{-5}$	Г	
	106,2	2,14	$3,29 \cdot 10^{-5}$	Г, А	
2580	106,2	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$		
	106,2	0,23	$3,53 \cdot 10^{-3}$	Г	
	106,2	0,23	$3,53 \cdot 10^{-3}$	Г, А	
	106,2	0,23	$3,53 \cdot 10^{-3}$	Г, А	
	106,2	0,23	$3,53 \cdot 10^{-3}$	Г, А	
	106,2	0,23	$3,53 \cdot 10^{-3}$	Г, А	
2580	106,2	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$		
	—	0,04	$6,12 \cdot 10^{-4}$	Г, М, А, МК(48)	
	—	0,04	$6,12 \cdot 10^{-4}$	Г, М, А, МК(48)	
	—	0,04	$6,12 \cdot 10^{-4}$	Г, А, М, МК(48)	
	—	0,04	$6,12 \cdot 10^{-4}$	Г, А, ГМ, МК(48)	
	850	35,0	0,04	$6,12 \cdot 10^{-4}$	Г, А, ГМ, МК(48)
2580	106,2	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$		
	—	0,02	$3,07 \cdot 10^{-4}$	Г, М, А	
	—	0,02	$3,07 \cdot 10^{-4}$	Г, А, ГМ	
	—	0,02	$3,07 \cdot 10^{-4}$	Г, А, ГМ	
	—	0,02	$3,07 \cdot 10^{-4}$	Г, А, ГМ	
	290	12,0	0,02	$3,07 \cdot 10^{-4}$	Г, А, ГМ

Морская вода, содержащая гуминовые кислоты и металлогуминовые комплексы

Система гуминовые кислоты— $NaHCO_3(H_2SO_4)$ —морская вода нормальной солености. Введение в морскую воду природных высокомолекулярных органических кислот (гуминовых) резко влияет на поведение Ca и Mg в растворе. Это вызвано образованием устойчивых комплексов Ca с гуминовыми кислотами (ГК). Наши предыдущие исследования [8] показали, что в морской воде растворимость ГК (и их комплексов) уменьшается в силу ряда причин, и прежде всего из-за коагулирующего действия некоторых катионов и анионов. В присутствии ионов с большим радиусом заряд гуминовых макромолекул уменьшается, что приводит к потере воды из водной оболочки окружающей макромолекулу ГК. В результате макромолекула приобретает

свойства гидрофобного золя, который легко коагулирует согласно правилу Шульца-Гарди [150, 177]. Однако, как показали наши исследования [9], добавление в морскую воду больших количеств NaHCO_3 снижает коагулирующее действие морской воды. Это связано с увеличением степени дисперсности частиц под влиянием больших количеств Na. На электронных микрофотографиях видно изменение структуры ГК от плотно упакованных в крупные агрегаты волокон в системах с низкой карбонатной щелочностью и низкими значениями pH до отдельных листов и даже гомогенных зерен в растворах с pH > 8 [82]. Агрегативная устойчивость такой системы возрастает за счет уменьшения молекулярного веса частиц и констант их седиментации [112].

Ранее считалось, что гуматы кальция практически плохо растворимы в воде при любых встречающихся в природе значениях pH и мигрируют только при полной или частичной замене кальция на щелочные основания [26]. Однако Фергусон [110], разделяя ГК на ультрафильтрах ("Диафло"), показал, что только высокомолекулярная фракция ГК, вступая в реакцию с катионом Ca^{2+} , коагулирует. Низкомолекулярные фракции ГК образуют с Ca^{2+} растворимые комплексы.

Способность ГК к образованию устойчивых миграционных форм с кальцием вносит существенные изменения в кинетику осаждения карбонатов кальция и магния. Так, если в опытах без ГК основная масса кальция переходит в осадок в течение двух дней со дня постановки, то в присутствии ГК начало осаждения Ca наблюдается только через 70 сут со дня постановки опытов из растворов с исходной концентрацией HCO_3^- 49 ммоль/л, а в опытах с карбонатной щелочностью 3,45—18,4 ммоль/л осаждения Ca вообще не происходит (табл. 18, рис. 12).

На рис. 13 отчетливо виден ступенчатый характер кривой осаждения Ca. Около 35% от его исходного содержания выпадает в течение 20 сут, затем после периода относительного равновесия, длящащегося 100 сут, осаждается основная масса Ca. Равновесные остаточные концентрации его в этих системах в 6—8 раз выше, чем в системах без гуминовых кислот (см. рис. 13, кривые 1, 3). В сильнощелочной среде с высокими добавками HCO_3^- (114 ммоль/л) влияние ГК на скорость образования карбонатных осадков оказывается слабее (см. рис. 13, 2, 4).

Выпадение карбонатов кальция происходит в результате разрушения комплексов кальция с ГК, когда в растворе образуется достаточное количество свободных ионов Ca^{2+} . Процесс разрушения комплексов замедлен, что растягивает процесс осаждения карбонатов на длительный срок (см. рис. 13). Торможение осаждения карбоната кальция может быть и результатом адсорбции ГК на растущей поверхности зерен карбонатов. Для этой системы не рассчитывались концентрации равновесных форм компонентов морской воды из-за отсутствия констант устойчивости их комплексов с ГК. Но, исходя из расчетных данных для чистой морской воды, приведенных выше, можно предположить, что связывание кальция и частично магния в комплексы с ГК вызывает перераспределение неорганических форм комплексов

Таблица 18. Результаты анализа жидких и твердых фаз (система ГК— $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —морская вода нормальной солености)

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca^{2+}		Mg^{2+}		Минеральный состав
			мг/л	ммоль/л	мг/л	ммоль/л	
3,45	0*	6,80	250	6,2	1290	53,1	
	30	7,94	250	6,2	1290	53,1	ГК
	60	8,00	250	6,2	1290	53,1	ГК
	180	8,00	250	6,2	1290	53,1	ГК
	360	8,10	250	6,2	1290	53,1	ГК
13,8	0*	8,08	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,30	250	6,2	1290	53,1	ГК
	60	8,36	250	6,2	1290	53,1	ГК
	180	8,40	250	6,2	1290	53,1	ГК
	360	8,65	250	6,2	1290	53,1	ГК
18,14	0*	8,15	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,38	250	6,2	1290	53,1	ГК
	60	8,42	250	6,2	1290	53,1	ГК
	180	8,60	250	6,2	1290	53,1	ГК
	360	8,75	250	6,2	1290	53,1	ГК
49	0*	8,20	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,50	250	6,2	1290	53,1	ГК
	60	8,70	250	6,2	1290	53,1	ГК
	180	8,65	190	4,7	1290	53,1	ГК, М
	360	8,70	100	2,5	1270	53,0	ГК, М, МК(50)
114	0*	8,30	250	6,2	1290	53,1	
	30	8,66	110	2,7	1275	53,0	ГК, М, МК(47)
	60	8,74	80	2,0	1265	52,9	ГК, М, МК(47)
	180	8,82	10	0,2	918	38,2	ГК, М, МК(47), ГМ
	360	8,82	6	0,1	790	32,9	ГК, МК(47) А ₁ , ГМ

кальция, магния и натрия в сторону увеличения последних. Особенно резко возрастает концентрация карбонатных (бикарбонатных) комплексов магния и натрия.

Стабилизируя карбонатную систему, ГК влияют и на минеральный состав осадка. Осаждение в течение длительного срока способствует образованию в осадке метастабильных форм карбонатов кальция и магния — моногидрокальцита и протодоломита. Последний осаждается из растворов после выпадения моногидрокальцита в условиях

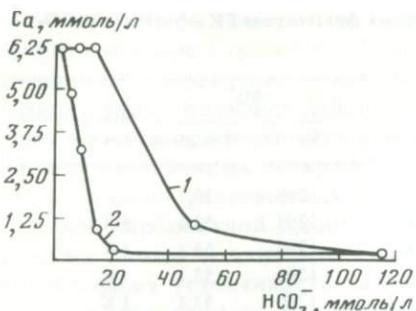
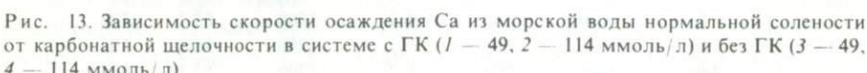


Рис. 12. Изменение остаточных концентраций Са в морской воде нормальной солености с ГК (1) и без ГК (2) в зависимости от карбонатной щелочности



более высокой щелочности (рН 8,7) и при отношении Mg/Ca, равном 13. Присутствие в растворе избытка карбонатных (бикарбонатных) комплексов магния создает предпосылки для образования минералов кальцитовой группы и вхождения в них магния. Присутствие ГК не влияет на форму осаждения гидрокарбоната магния, она одна — гидромагнезит. Осаджение его наблюдается только из растворов с карбонатной щелочностью 114 ммоль/л.

Система медьгуминовые комплексы— $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —морская вода нормальной солености. Образование устойчивых комплексов меди с гуминовыми кислотами во многом определяет миграцию и формы накопления меди в морских осадках. Характер образующихся комплексов — растворимые или нерастворимые — зависит от химического состава и рН среды [100]. На рис. 14 представлена зависимость концентрации Cu в растворе от исходных величин pH и исходной концентрации HCO_3^- . Как видно из графика, наибольшее количество Cu переходит в осадок в опытах, поставленных в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах при небольших добавках HCO_3^- , наименьшее — в сильнощелочных средах со значительными добавками HCO_3^- (49—114 ммоль/л). Отсутствие резкого падения остаточных концентраций Cu в этих опытах, несмотря на образование большого количества карбоната кальция в осадке, объясняется тем, что медь находится в растворе в виде комплексных анионов. В отличие от аналогичных опытов, поставленных без ГК, присутствие сильного комплексообразователя ингибирует процесс осаждения Cu. Высокие содержания Cu в растворах (0,8—11,7 мг/л), которые в 2—10 раз выше, чем в аналогичных опытах без ГК, сохраняются в течение всего эксперимента (1 год) в интервале pH 6,95—8,80, что указывает на большую устойчивость растворимых медьгуминовых комплексов (табл. 19, см. также рис. 14).

Продукты осаждения представляют собой рентгеноаморфные соединения, в которых медь связана с карбоксильными и OH-группами. Таким образом, гуматы меди препятствуют кристаллизации минералов

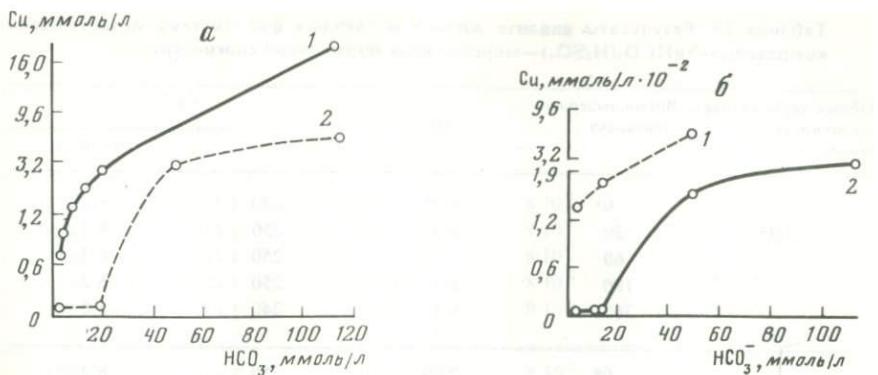
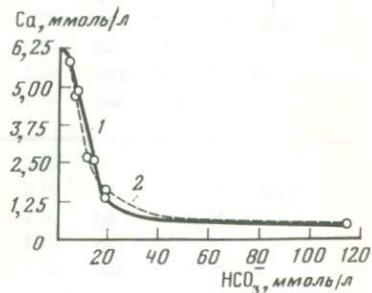


Рис. 14. Изменение остаточных концентраций Cu в зависимости от карбонатной щелочности в морской воде нормальной (а) и удвоенной (б) солености с медьгуминовыми комплексами (1) и с CuSO_4 (2)

Рис. 15. Изменение остаточных концентраций Ca в зависимости от карбонатной щелочности в морской воде нормальной солености с медьгуминовыми комплексами (1) и с CuSO_4 (2)



меди (атакамита), как это наблюдалось в опытах без ГК, за исключением опытов с низкой исходной концентрацией HCO_3^- (см. табл. 20).

Присутствие органических лигандов, даже связанных в комплекс с медью, замедляет процесс осаждения Ca в опытах с низкой карбонатной щелочностью (4,4—18,4 ммоль/л) по сравнению с аналогичными системами без ГК (рис. 15). В опытах с карбонатной щелочностью ≥ 49 ммоль/л, где выпадает огромная масса карбонатов, эти различия нивелируются. Минеральный состав осадков и в той и в другой системе одинаков.

Изучение кинетики осаждения Mg из опытов данной серии показало, что процесс осаждения его ничем не отличается от осаждения Mg в аналогичной системе с CuSO_4 (см. табл. 12). Продукты осаждения представлены единственной, наиболее метастабильной формой гидрокарбоната магния —нексвегонитом.

Система медьгуминовые комплексы— $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —морская вода удвоенной солености. Начало осаждения Cu в этой системе относится приблизительно к тому же исходному значению pH, как и в морской воде нормальной солености. Сравнение остаточных концентраций Cu в морской воде нормальной и удвоенной солености при одних и тех же равновесных pH растворов показывает, что в данном случае эффект увеличения ионной силы и комплексообразования не особенно значителен и остаточные концентрации Cu в интервале pH 6,95—8,8 почти совпадают.

Присутствие медьгуминовых комплексов в данной системе, как и в морской воде нормальной солености, способствует более медленному

Таблица 19. Результаты анализа жидких и твердых фаз (система медьгуминовые комплексы— $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —морская вода нормальной солености)

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca^{2+}	
			МГ/Л	ММОЛЬ/Л
3,45	0*	6,95	250	6,2
	30	8,22	250	6,2
	60	8,10	250	6,2
	180	8,10	250	6,2
	360	8,10	240	6,0
4,4	0*	7,20	250	6,2
	30	8,35	250	6,2
	60	8,20	250	6,2
	180	8,20	250	6,2
	360	8,12	230	5,7
13,8	0*	7,83	250	6,2
	30	8,50	250	6,2
	60	8,40	250	6,2
	180	8,36	250	6,2
	360	8,30	105	2,5
18,4	0*	8,65	250	6,2
	30	8,75	250	6,2
	60	8,70	250	6,2
	180	8,70	250	6,2
	360	8,70	55	1,4
49	0*	8,80	250	6,2
	30	8,95	250	6,2
	60	9,06	250	6,2
	180	9,08	250	6,2
	360	9,08	30	0,7
114	0*	8,80	250	6,2
	30	9,10	250	6,2
	60	9,10	250	6,2
	180	9,15	250	6,2
	360	9,15	20	0,5

Примечание. ГСи — гумат меди.

осаждению Са, чем в системах без ГК (рис. 16). Более длительное осаждение карбоната кальция способствует росту крупных кристаллов и сферолитов моногидрокальцита.

Адсорбция медьгуминовых комплексов на растущих кристаллах гидромагнезита задерживает их рост и способствует кристаллизации несквегонита.

	Mg^{2+}		Cu^{2+}		Минеральный состав
	МГ/Л	ММОЛЬ/Л	МГ/Л	ММОЛЬ/Л	
ГСи, Ат	1290	53,1	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$	ГСи, Ат
	1290	53,1	0,55	$9 \cdot 10^{-3}$	
	1290	53,1	0,48	$8 \cdot 10^{-3}$	
	1290	53,1	0,48	$8 \cdot 10^{-3}$	
	1290	53,1	0,48	$8 \cdot 10^{-3}$	
ГСи, Ат	1290	53,1	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$	ГСи, Ат
	1290	53,1	1,32	$2 \cdot 10^{-2}$	
	1290	53,1	1,00	$1 \cdot 10^{-2}$	
	1290	53,1	0,95	$1 \cdot 10^{-2}$	
	1290	53,1	0,80	$1 \cdot 10^{-2}$	
ГСи, М	1290	53,1	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$	ГСи, М
	1290	53,1	1,70	$2 \cdot 10^{-2}$	
	1290	53,1	1,20	$2 \cdot 10^{-2}$	
	1290	53,1	1,00	$1 \cdot 10^{-2}$	
	1290	53,1	1,00	$1 \cdot 10^{-2}$	
ГСи, М	1290	53,1	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$	ГСи, М
	1290	53,1	2,20	$3 \cdot 10^{-2}$	
	1290	53,1	1,55	$2 \cdot 10^{-2}$	
	1290	53,1	1,55	$2 \cdot 10^{-2}$	
	1290	53,1	1,55	$2 \cdot 10^{-2}$	
ГСи, М, Н	1290	53,1	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$	ГСи, М, Н
	1290	53,1	7,60	$1 \cdot 10^{-1}$	
	1290	53,1	6,00	$1 \cdot 10^{-1}$	
	1290	53,1	4,60	$7 \cdot 10^{-2}$	
	1190	49,6	4,20	$7 \cdot 10^{-2}$	
ГСи, М, Н	1290	53,1	50,0	$8 \cdot 10^{-1}$	ГСи, М, Н
	1290	53,1	20,0	$3 \cdot 10^{-1}$	
	1290	53,1	13,6	$2 \cdot 10^{-1}$	
	1290	53,1	11,7	$2 \cdot 10^{-1}$	
	470	19,6	11,7	$2 \cdot 10^{-1}$	

Система свинецгуминовые комплексы— $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —морская вода нормальной солености. Как и в серии опытов с CuSO_4 , в морской воде в зависимости от карбонатной щелочности и рН изменяется растворимость свинецгуминовых комплексов, что влияет на характер осадков. В опытах с невысокой концентрацией $\text{HCO}_3^- (< 49 \text{ ммоль/л})$ наибольшая скорость осаждения Pb отмечается в первые 30 сут и убы-

Таблица 20. Результаты анализа жидких и твердых фаз (система свинецгуминовые комплексы— $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —морская вода нормальной солености)

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca^{2+}	
			мг/л	ммоль/л
3,45	0*	6,85	250	6,2
	30	7,85	250	6,2
	60	8,00	250	6,2
	180	8,00	250	6,2
	360	8,15	250	6,2
4,4	0*	7,35	250	6,2
	30	7,90	250	6,2
	60	8,20	250	6,2
	180	8,20	250	6,2
	360	8,25	250	6,2
13,8	0*	7,90	250	6,2
	30	8,40	250	6,2
	60	8,60	250	6,2
	180	8,70	250	6,2
	360	8,68	250	6,2
18,4	0*	8,10	250	6,2
	30	8,40	250	6,2
	60	8,60	250	6,2
	180	8,80	250	6,2
	360	8,75	250	6,2
49	0*	8,20	250	6,2
	30	8,62	200	5,0
	60	8,80	100	2,5
	180	9,00	75	1,9
	360	9,00	30	0,7
114	0*	8,90	250	6,2
	30	9,20	75	1,9
	60	9,15	16	0,4
	180	9,15	10	0,2
	360	9,15	10	0,2

Примечание. ГРб — гумат свинца.

	Mg^{2+}		Pb^{2+}		Минеральный состав
	мг/л	ммоль/л	мг/л	ммоль/л	
1290	53,1	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	6,5	$3 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	6,4	$3 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	6,0	$3 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	6,0	$3 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
1290	53,1	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	7,0	$3 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	7,0	$3 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	6,5	$3 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	6,5	$3 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
1290	53,1	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	10,9	$5 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	8,0	$4 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	8,0	$4 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	8,0	$4 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
1290	53,1	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	17,7	$8 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	12,0	$6 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	11,7	$5 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
	53,1	11,7	$5 \cdot 10^{-2}$	ГРб	
1290	53,1	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$		
	53,1	15,0	$7 \cdot 10^{-2}$	ГРб, ГЦ, М	
	53,1	7,0	$3 \cdot 10^{-2}$	ГРб, ГЦ, М	
	52,5	8,3	$4 \cdot 10^{-2}$	ГРб, ГЦ, М, МК(50)	
	45,4	5,0	$2 \cdot 10^{-2}$	ГРб, ГЦ, М, МК(50), ГМ	
1290	53,1	21,0	$1 \cdot 10^{-1}$		
	51,2	9,0	$4 \cdot 10^{-2}$	ГРб, ГЦ, М, МР[47]	
	29,5	5,6	$2 \cdot 10^{-2}$	ГРб, ГЦ, М, МК(47), Н	
	13,7	1,8	$8 \cdot 10^{-3}$	ГРб, ГЦ, М, МК(47), ГМ, ГМ ₁	
	12,1	1,2	$6 \cdot 10^{-3}$	ГРб, ГЦ, А ₁ , МК(47), ГМ, ГМ ₁	

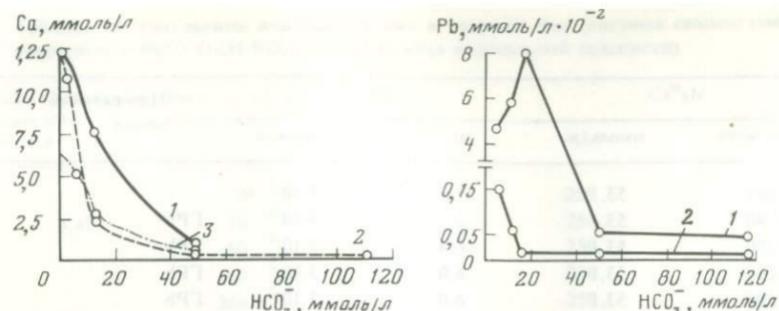


Рис. 16. Изменение остаточных концентраций Са в зависимости от карбонатной щелочности в морской воде удвоенной солености с медьгуминовыми комплексами (1) и с CuSO_4 (2) и в морской воде нормальной солености с CuSO_4 . (3)

Рис. 17. Изменение остаточной концентрации Pb в зависимости от карбонатной щелочности в морской воде нормальной солености с свинецгуминовыми комплексами (1) и с PbSO_4 (2)

вает в последующий период. Из данных табл. 20 видим, что остаточные концентрации Pb в морской воде высоки (6—12 мг/л) и не падают так низко, как в аналогичных системах без ГК (рис. 17), что является результатом комплексообразования свинца с ГК. Эти высокие содержания Pb сохраняются в течение всего эксперимента, что указывает на большую устойчивость комплексов. Осадки в этих опытах представлены трудно растворимыми гуматами. В сильнощелочной среде с высоким исходным содержанием HCO_3^- (49—114 ммоль/л) остаточные концентрации Pb в растворе резко падают, что вызвано соосаждением Pb с выпадающими карбонатами. Кроме того, в этих опытах происходит частичное разрушение первоначально выпавших гуматов свинца, что приводит к появлению в осадке гидроцеруссита.

Присутствие свинецгуминовых комплексов в растворе задерживает процесс осаждения Са. В опытах с карбонатной щелочностью 3,45—18,4 ммоль/л Са не выпадает в осадок на протяжении всего эксперимента (1 год). В сильнощелочных растворах с высокой карбонатностью эти комплексы значительно задерживают процесс осаждения. Кривая осаждения Са в этой системе близка к кривой осаждения Са в системе чистыми ГК (рис. 18). Сходство проявляется и в форме осаждающихся карбонатов, которые представлены моногидрокальцитом и протодоломитом. Последний осаждается при pH 9 и отношении $\text{Mg/Ca} = 13$. Свинецгуминовые комплексы не влияют на скорость осаждения гидромагнезита (см. табл. 20).

Система свинецгуминовые комплексы— $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —морская вода удвоенной солености. Как и в морской воде нормальной солености, Pb здесь осаждается в форме гуматов. В слабощелочных растворах повышение солености сопровождается ростом остаточной концентрации Pb в растворе (до 14 мг/л).

Действие эффекта комплексообразования свинца с ГК особенно хорошо заметно при сравнении остаточных концентраций Pb в данных опытах и в аналогичных системах без ГК (рис. 19). В сильнощелоч-

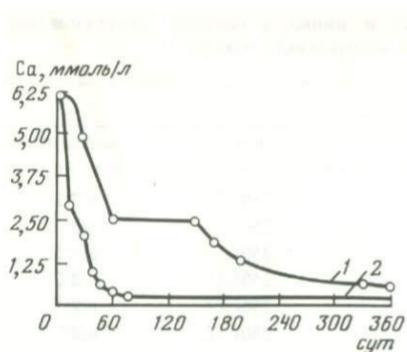


Рис. 18. Зависимость скорости осаждения Са из морской воды нормальной солености с свинецгуминовыми комплексами от карбонатной щелочности (1 — 49, 2 — 114 ммоль/л)

Рис. 19. Изменение остаточной концентрации Pb в зависимости от карбонатной щелочности в морской воде удвоенной солености с свинецгуминовыми комплексами (1) и с PbSO_4 (2)

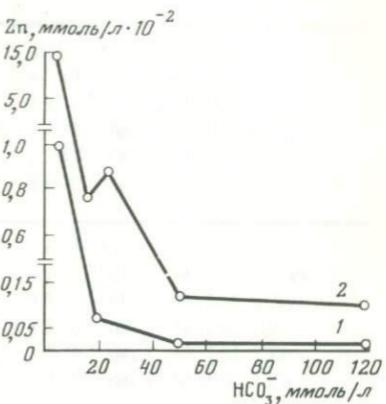


Рис. 20. Изменение остаточной концентрации Zn в зависимости от карбонатной щелочности в морской воде нормальной солености с ZnSO_4 (1) и с цинкгуминовыми комплексами (2)

ных растворах с карбонатной щелочностью ≥ 49 ммоль/л происходит почти полное осаждение Pb из раствора (99,9% от первичного содержания). Большая часть Pb соосаждается с карбонатами кальция.

Характер осаждения Са в этой системе аналогичен осаждению Са в морской воде нормальной солености в присутствии ГК. Только в опытах с высокой карбонатной щелочностью (49 ммоль/л) влияние свинецгуминовых комплексов ослаблено по сравнению с морской водой нормальной солености. В данном опыте наблюдаются повышение скорости осаждения карбонатов кальция и изменение состава осадка. Из этого раствора выпадает более низкомагнезиальный кальцит, содержащий 25 мол.% MgCO_3 , а вместо моногидрокальцита образуется арагонит. Как и в морской воде нормальной солености, присутствие свинецгуминовых комплексов не влияет на скорость осаждения магния в форме гидромагнезита.

Система цинкгуминовые комплексы— $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —морская вода нормальной солености. Наименьшее количество Zn переходит

Таблица 21. Осаждение кальция, магния и цинка в системе цинкгуминовые комплексы— NaHCO_3 (ZnSO_4)—морская вода нормальной солености

Общая карбонатная щелочность, ммоль/л	Время выдержки опыта, сут	рН	Ca^{2+}	
			мг/л	ммоль/л
3,45	0*	6,60	250	6,2
	10	7,30	250	6,2
	30	7,80	250	6,2
	60	7,80	250	6,2
	180	7,76	250	6,2
	360	7,76	250	6,2
13,8	0*	8,10	250	6,2
	10	8,52	—	—
	30	8,67	—	—
	60	8,64	—	—
	180	8,50	—	—
	360	8,50	175	4,3
18,4	0*	8,30	250	6,2
	10	8,62	—	—
	30	8,64	—	—
	60	8,74	—	—
	180	8,80	—	—
	360	8,80	130	3,2
49	0*	8,44	250	6,2
	10	8,78	—	—
	30	8,80	—	—
	60	8,80	—	—
	180	8,80	—	—
	360	8,80	21	0,5
114	0*	8,44	250	6,2
	10	9,00	—	—
	30	9,12	—	—
	60	9,10	—	—
	180	9,00	—	—
	360	9,00	10	0,2

Примечание. ГZn — гумат цинка.

в осадок в опытах с небольшими добавками HCO_3^- , наибольшее — в сильнощелочных средах с высокой карбонатной щелочностью (табл. 21). Несмотря на то что цинк с ГК образует менее стабильные комплексы, чем Pb и Cu, присутствие ГК способствует удержанию Zn в растворе (рис. 20). Остаточные концентрации Zn в растворе выше предела, обусловленного химическим осаждением Zn в аналогичных системах без ГК. Высокие содержания Zn в растворах в целом сохраняются

	Mg^{2+}		Zn^{2+}		Минеральный состав
	мг/л	ммоль/л	мг/л	ммоль/л	
3,45	1290	53,1	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$	
	1290	53,1	27,5	$4,2 \cdot 10^{-1}$	Г, ГZn
	1290	53,1	27,5	$4,2 \cdot 10^{-1}$	Г, ГZn
	1290	53,1	19,0	$2,9 \cdot 10^{-1}$	Г, ГZn
	1290	53,1	19,0	$2,9 \cdot 10^{-1}$	Г, ГZn
	1290	53,1	16,0	$2,4 \cdot 10^{-1}$	Г, ГZn
13,8	1290	53,1	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$	
	1290	53,1	4,30	$6,4 \cdot 10^{-2}$	Г, ГZn
	1290	53,1	2,00	$3,0 \cdot 10^{-2}$	Г, М, ГZn
	1290	53,1	0,70	$1,7 \cdot 10^{-2}$	Г, М, ГZn
	1290	53,1	0,65	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Г, М, ГZn
	1290	53,1	0,50	$7,6 \cdot 10^{-3}$	Г, М, ГZn
18,4	1290	53,1	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$	
	1290	53,1	3,10	$4,7 \cdot 10^{-2}$	Г, ГZn
	1290	53,1	2,50	$3,9 \cdot 10^{-2}$	Г, М, ГZn
	1290	53,1	0,90	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Г, М, ГZn
	1290	53,1	0,80	$1,3 \cdot 10^{-2}$	Г, М, ГZn
	1290	53,1	0,60	$9,0 \cdot 10^{-3}$	Г, М, ГZn
49	1290	53,1	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$	
	—	—	2,20	$1,9 \cdot 10^{-1}$	Г, М, ГZn
	—	—	1,40	$5,9 \cdot 10^{-2}$	Г, М, ГМ, ГZn
	—	—	0,10	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Г, М, ГМ, ГZn
	—	—	0,10	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Г, М, ГМ, ГZn
	730	30,0	0,08	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Г, М, ГМ, ГZn
114	1290	53,1	50,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$	
	—	—	1,33	$1,95 \cdot 10^{-2}$	Г, М, ГZn
	—	—	0,40	$5,96 \cdot 10^{-3}$	Г, М, ГМ, ГZn
	—	—	0,20	$3,00 \cdot 10^{-3}$	Г, М, ГМ, ГZn
	—	—	0,10	$1,50 \cdot 10^{-3}$	Г, М, А, ГМ, ГZn
	22	0,9	0,08	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Г, М, А, ГМ, ГZn

в течение всего эксперимента (1 год), что указывает на устойчивость цинкгуминовых комплексов. Часть ГК соосаждается с цинком в виде гуматов. Продукты осаждения представляют собой рентгеноаморфные соединения. Таким образом, ГК препятствуют кристаллизации гидроцинкита. Как и в аналогичных системах с CuSO_4 и PbSO_4 , ГК задерживают процесс осаждения Ca, особенно в средах с низкой карбонатной щелочностью. По мере увеличения карбонатной

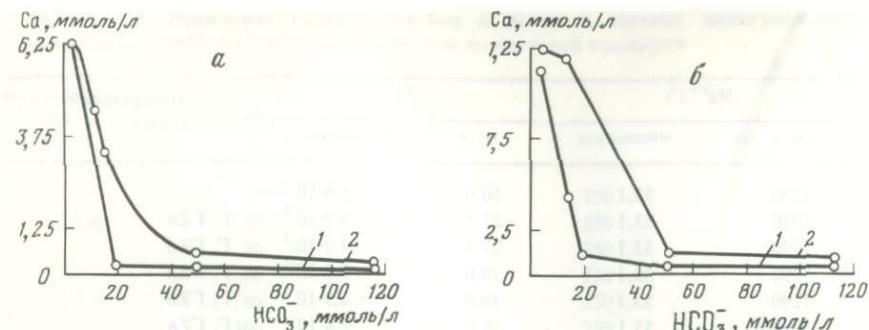


Рис. 21. Изменение остаточной концентрации Са в зависимости от карбонатной щелочности в морской воде нормальной (а) и удвоенной (б) солености с $ZnSO_4$ (1) и с цинкгуминовыми комплексами (2)

щелочности раствора скорость осаждения Са возрастает. Но и в этих опытах количество перешедшего в осадок Са меньше, чем в системах без ГК (рис. 21).

Система цинкгуминовые комплексы— $NaHCO_3(H_2SO_4)$ —морская вода удвоенной солености. Осаждение Zn начинается при исходной концентрации HCO_3^- , равной 3,45 ммоль/л, но в отличие от аналогичной системы без ГК Zn осаждается медленно. В растворе через 330 сут сохраняется высокая концентрация Zn — 16 мг/л. Увеличение карбонатной щелочности до 13,8 ммоль/л существенно не меняет положения. Растворимость цинкгуминовых комплексов остается высокой. Дальнейшее возрастание карбонатной щелочности (49 ммоль/л) увеличивает полноту осаждения Zn, но и в этом случае остаточные концентрации Zn намного выше, чем в системах без ГК.

При прочих равных условиях в морских водах удвоенной солености стабилизирующее действие ГК на осаждение Zn проявляется сильнее, чем в аналогичных опытах, поставленных с морской водой нормальной солености (см. табл. 21). Вероятно, это связано с увеличением степени дисперсности частиц ГК под влиянием больших количеств Na, в результате чего уменьшаются молекулярный вес частиц и константа их седиментации [112]. В осадках всех опытов Zn выпадает в виде гуматов. В сильнощелочных средах с высокими добавками HCO_3^- (49 ммоль/л) часть Zn соосаждается с карбонатами. ГК препятствуют осаждению Са из растворов с низкой карбонатной щелочностью. Осаждение карбоната кальция (в форме моногидрокальцита) наблюдается только при исходной концентрации HCO_3^- 49 ммоль/л (см. рис. 20).

Таким образом, экспериментальные исследования карбонатообразования в морской воде стандартного состава позволяют сделать следующие выводы.

1. Процесс образования карбонатов кальция и магния и форму их выпадения из морской воды определяет общая концентрация ионов CO_3^{2-} в растворе, зависящая от значений карбонатной щелочности и pH. При этом играют роль концентрации как свободных ионов CO_3^{2-} , так и связанных в комплекс с катионами морской воды (ионные

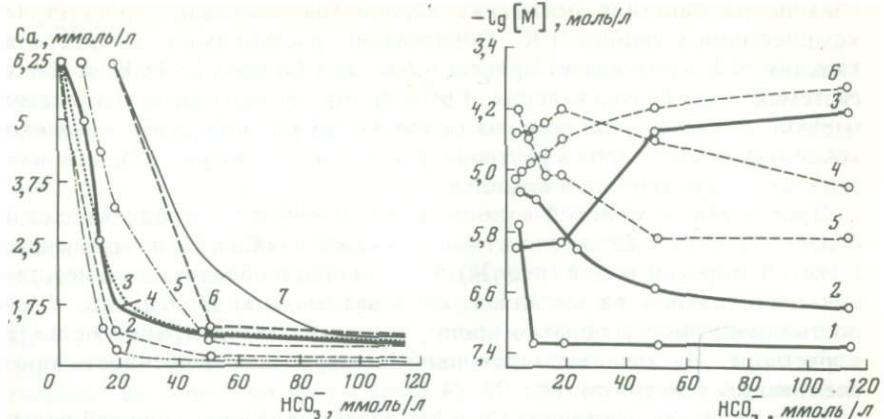


Рис. 22. Влияние карбонатной щелочности в морской воде нормальной солености (1) и примесей PbSO_4 (2), CuSO_4 (3), медьгуминовых (4), цинкгуминовых (5) и свинецгуминовых (6) комплексов и чистых ГК (7) на остаточные концентрации Са

Рис. 23. Влияние неорганических комплексов Pb (1), Zn (2), Cu (3) и комплексов гуминовых кислот с Pb (4), Zn (5) и Cu (6) на остаточные концентрации Pb , Zn , Cu в морской воде нормальной солености в зависимости от карбонатной щелочности

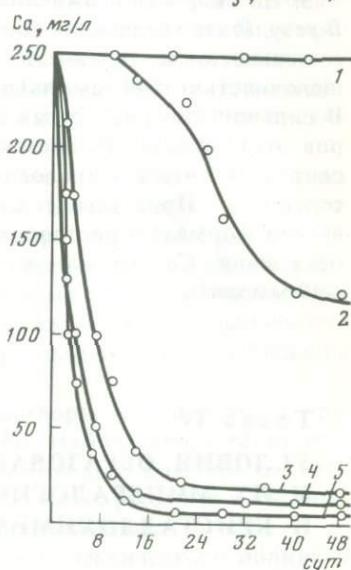


Рис. 24. Изменение скорости осаждения Са из морской воды нормальной солености (карбонатная щелочность 49 ммоль/л) в зависимости от присутствия ГК (1), CuSO_4 (2), ZnSO_4 (3), PbSO_4 (4) и из морской воды без примесей (5)

пары). До определенной степени пересыщения раствора (исходная концентрация $\text{HCO}_3^- < 49 \text{ ммоль/л}$) из него осаждается только Са. При этом скорость его осаждения не влияет на вид кристаллизующейся фазы. При карбонатной щелочности $\geq 49 \text{ ммоль/л}$ вместе с Са начинает осаждаться Mg. Осаджение Mg зависит не столько от концентрации свободных ионов CO_3^{2-} , сколько от концентрации ионных пар MgCO_3^0 , которые захватываются при кристаллизации кальцита. Са выпадает в виде трех фаз.

2. Присутствие в морской воде нормальной и удвоенной солености органических и неорганических соединений меди, цинка и свинца, а также чистых ГК в разной степени влияет на кинетику процесса осаждения Са и Mg. Это влияние зависит от концентрации примесей в растворе в момент выпадения Са и Mg и способности сорбироваться на поверхности кристаллизующихся карбонатов. Наибольшее

влияние на кинетику осаждения карбонатов оказывает присутствие комплексообразующих ГК. Образование растворимых комплексов кальция с ГК задерживает процесс осаждения Ca (рис. 22, 7). В сложных системах, где, кроме кальция, ГК вступают в реакцию с металлами (меди, свинцом и цинком), на скорость осаждения влияет не только концентрация металлов в растворе (рис. 23, см. также рис. 22), но и особенность входления их в комплекс с ГК.

Присутствие в морской воде металлов в форме минеральных солей (CuSO_4 , PbSO_4) также замедляет начало осаждения Ca и Mg по сравнению с чистой морской водой (рис. 24). Это связано с образованием неорганических комплексов металлов: карбонатных и гидроксидных. Скорость осаждения Ca обратно пропорциональна концентрации металла в растворе. Из трех металлов наиболее ярко эта особенность прослеживается у меди (см. рис. 22, 24, 2).

3. На скорость осаждения Ca и Mg влияет соленость морской воды. В результате увеличения ионной силы и эффекта комплексообразования с повышением солености морской воды в средах с карбонатной щелочностью <49 ммоль/л скорость осаждения Ca и Mg снижается. В сильнощелочных средах с высокой степенью пересыщения растворов этот эффект полностью исчезает и Ca (Mg) выпадает с той же скоростью, что и в аналогичных условиях морской воды нормальной солености. Присутствие Cu, Pb, Zn (в органической и неорганической формах) в растворах удвоенной солености влияет на кинетику осаждения Ca только в растворах с карбонатной щелочностью <49 ммоль/л.

Глава IV

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТОВ И ИХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Анализ систем, описанных в гл. III, позволяет говорить о минералообразовании в морской воде в широком диапазоне карбонатной щелочности. С увеличением щелочности растворов увеличивается сложность минерального состава осадка, но при этом во всех системах сохраняется следующая последовательность выпадения минералов: моногидрокальцит, Mg-кальциты, арагонит (в морской воде без примесей и с примесью свинца в минеральной форме), несквегонит, гидромагнезит. Осаджение минералов свинца, меди и цинка всегда предшествует осаждению карбонатов кальция и магния.

Обсуждение условий образования минералов и особенностей самих минералов в этой главе приводится в соответствии с их ролью в природных морских осадках.

Арагонит

Минералогическое описание. Арагонит в исследуемых осадках представлен отдельными кристаллами и агрегатами. В зависимости от условий образования их морфология изменяется. Наиболее крупные кристаллы (0,3—0,5 мм) обычно имеют длиннопризматический облик (рис. 25, а). По мере уменьшения размеров до 0,001 мм кристаллы становятся короче, приобретают овальные очертания. Для всех кристаллов характерно двойникование. С ростом степени пересыщения раствора увеличивается масса агрегатов. Крупные кристаллы редко образуют агрегаты и обычно присутствуют в осадке в виде отдельных кристаллов или крестообразных сростков из двух сдвоенных индивидов. Увеличение скорости кристаллизации способствует образованию спиралевидных форм (рис. 25, б), получающихся за счет расщепления кристаллов на концах. Расщепление иногда доходит до образования сферолитов с характерной фигурой двулистика. В сильно пересыщенных средах образование радиально-лучистых агрегатов происходит из скоплений разноориентированных мелких кристалликов арагонита, выпавших в самый начальный момент при максимальной пересыщенности раствора.

Таким образом, морфология кристаллов и агрегатов арагонита может служить указанием на скорость кристаллизации минерала, которая определяется пересыщенностью раствора по карбонату.

Сферолитовые формы агрегатов возникают при максимальных пересыщенных (карбонатная щелочность ≥ 49 ммоль/л), расщепленные спиралевидные формы кристаллов — при карбонатной щелочности 18,4 ммоль/л, длиннопризматические кристаллы — при небольших пересыщенных растворах.

Из числа примесей, добавляемых в растворы морской воды, арагонит в заметных количествах осаждает Pb. Наблюдались также случаи вхождения в минерал ГК и свинецгуминовых комплексов. Они равномерно окрашивают кристаллы и сферолиты арагонита в коричневый цвет, но заметно не влияют на форму кристаллов.

Помимо первичного арагонита длиннопризматического облика, в осадках наблюдается вторичный арагонит, имеющий другую морфологию. Для него характерны изометрическая округлая форма кристаллов (0,05—0,1 мм) и отсутствие признаков двойникования.

Изменение длиннопризматического облика кристаллов на более изометрическую (вторичный арагонит) указывает на уменьшение в растворе концентрации Mg, который, согласно Фолку [113], при содержаниях, свойственных морской воде нормальной солености, способствует росту только игольчатых и призматических форм арагонита.

Условия образования. Результаты экспериментов показали, что арагонит преобладает в осадках во всем исследуемом диапазоне условий в чистой морской воде нормальной и удвоенной солености.

Этот факт согласуется с данными о том, что арагонит является доминирующим минералом в современных морских осадках. Его образование вместо стабильного в этих условиях кальцита, по заключению многих исследователей [76, 152], связано с высокой концентрацией

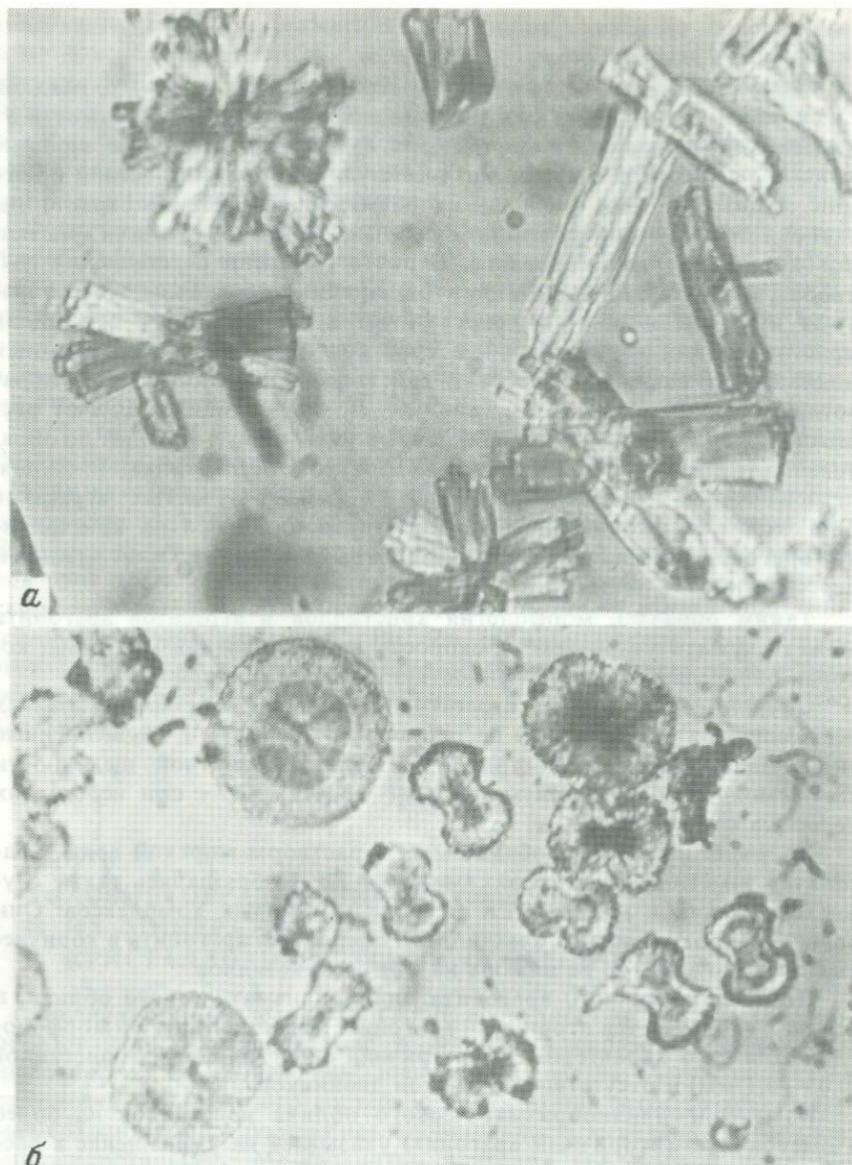


Рис. 25. Длиннопризматические кристаллы арагонита и их сростки, $\times 600$ (а) и расщепленные кристаллы арагонита, $\times 800$ (б)

цией Mg в морской воде. Предполагается, что ионы Mg^{2+} окружены плотной гидратной оболочкой $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$. В таком виде они, сорбируясь на поверхности, блокируют рост зародышей кальцита. В силу особенностей структуры арагонита адсорбция гидратированных ионов магния на этом минерале проявляется значительно слабее и практически не влияет на скорость его кристаллизации [76].

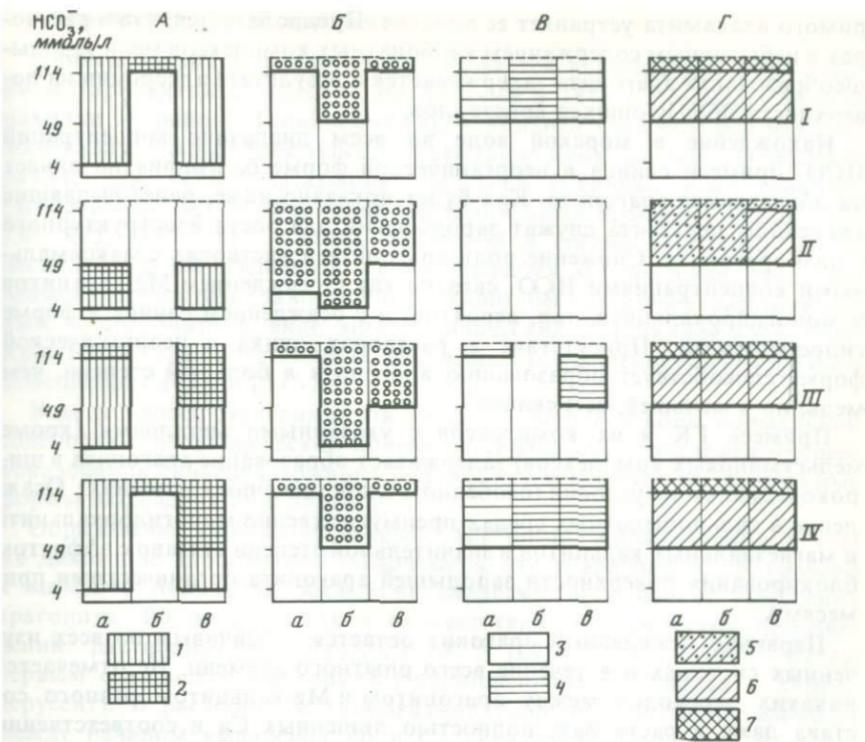


Рис. 26. Области формирования карбонатов кальция и магния в морской воде нормальной солености без ГК (а), с ГК (б) и в морской воде удвоенной солености без ГК (в)

I — без примесей; II — CuSO₄, III — ZnSO₄, IV — PbSO₄. А — арагонит: 1 — первичный, 2 — вторичный; Б — моногидрокальцит; В — Mg-кальцит: 3 — <20 мол. % MgCO₃, 4 — >20 мол. % MgCO₃; Г — гидрокарбонаты магния; 5 — несквегонит, 6, 7 — гидромагнезит: 6 — первичный, 7 — вторичный

По полученным нами данным, избыток карбонатных ионов в чистой морской воде в сильнощелочных средах (карбонатная щелочность ≥ 49 ммоль/л) ограничивает образование арагонита. Наряду с арагонитом в таких условиях наблюдается осаждение обычно более растворимых моногидрокальцита и Mg-кальцитов. Увеличение солености морской воды еще больше способствует осаждению последних.

Итак, в чистой морской воде нормальной и удвоенной солености наиболее благоприятные условия для образования арагонита создаются при карбонатной щелочности < 49 ммоль/л.

Присутствие в морской воде органических и неорганических соединений меди, свинца и цинка оказывает значительное влияние на кристаллизацию арагонита (рис. 26).

Как указывалось в гл. III, примесь Cu в неорганической форме полностью исключает появление арагонита почти во всем диапазоне исследуемых условий. Образование минерала может идти только из нейтральных и слабощелочных растворов при небольшом пересыщении по карбонату, когда полное выпадение Cu в форме труднораство-

римого атакамиа устраниет ее влияние. Предполагается, что в растворах с избыточным содержанием карбонатных комплексов меди зародышеобразование арагонита задерживается в результате адсорбции на поверхности образующихся кристаллов.

Нхождение в морской воде во всем диапазоне концентраций HCO_3^- примеси свинца в неорганической форме благоприятно влияет на образование арагонита. Как будет показано ниже, ранее выпавшие кристаллы церуссита служат зародышами для роста изоструктурного с ним арагонита. Снижение роли арагонита в растворах с максимальными концентрациями HCO_3^- связано как с осаждением Mg-кальцитов и моногидрокальцита, так, вероятно, и с осаждением свинца в форме гидроцеруссита. Присутствие в растворах цинка в неорганической форме способствует образованию арагонита в большей степени, чем медь, но в меньшей, чем свинец.

Примесь ГК и их комплексов с указанными металлами (кроме медьюминовых комплексов) задерживает образование арагонита в широком диапазоне условий (особенно в слабощелочных условиях). Осаждение в сильнощелочных средах преимущественно моногидрокальцита и магнезиальных кальцитов в значительной степени связано с эффектом блокирования поверхности зародышей арагонита органическими примесями.

Первично осажденный арагонит остается устойчивым во всех изученных системах и в течение всего опытного времени. Не отмечается никаких переходов между арагонитом и Mg-кальцитом разного состава даже в растворах, полностью лишенных Ca и соответственно обогащенных Mg. Вторичный арагонит замещает моногидрокальцит в слабощелочных средах (в системе с CuSO_4) при падении значений pH ниже 8,1 и в сильнощелочных средах (во всех системах, кроме систем с неорганической и органической примесью меди) при снижении концентрации Mg в растворе до 0,85 г/л.

Из сказанного следует:

1) в морской воде нормальной и удвоенной солености арагонит может кристаллизоваться в диапазоне карбонатной щелочности 3,45—114 ммоль/л при значениях pH 7,9—8,7;

2) с увеличением исходной концентрации HCO_3^- в растворе (≥ 49 ммоль/л) роль арагонита падает за счет осаждения более растворимых, чем арагонит, карбонатов кальция;

3) присутствие ГК и металлогуминовых комплексов, а также неорганических примесей меди в морской воде ингибирует осаждение арагонита;

4) падение концентрации Mg в растворах до 0,85 г/л не влияет на устойчивость арагонита, но оказывается на морфологии кристаллов образующегося в этих условиях вторичного арагонита.

Свинецсодержащий арагонит

Свинецсодержащий арагонит описывается в литературе под названием тарновитцита, которое он получил в 1841 г. по месту первой находки — району Тарновске-Гуры в Верхней Силезии. Все находки минерала сделаны в зоне окисления свинцово-цинковых месторождений, таких, как Тсумеб (Намибия), Постени (Сербия), Кастельминье (департамент Арьеж, Франция), месторождений Верхней Силезии [125, 130, 175, 189 и др.]. Свинец, входящий в состав арагонита, имеет несколько форм. Основной из них является минеральная, представленная церусситом, закономерно и(или) беспорядочно распределенным в арагоните в виде микроскопических кристаллов [175, 189]. Кроме того, уже более полвека обсуждается возможность изоморфного замещения CaCO_3 и PbCO_3 .

В ходе наших экспериментов в системе морской воды нормальной солености с неорганической примесью свинца был прослежен процесс образования свинецсодержащего арагонита и изучены все возможные формы вхождения Pb в арагонит.

Образование свинецсодержащего арагонита, происходящее в том же диапазоне карбонатной щелочности, что и арагонита, приурочено к моменту окончания осаждения церуссита и к началу выпадения арагонита. Во всех опытах в соответствии со значениями произведений растворимости ($\text{Pr}_{\text{PbCO}_3} = 10^{-12,8}$ [29], $\text{Pr}_{\text{CaCO}_3} = 10^{-8,03}$ [181]) первым осаждается церуссит (в сильнощелочных растворах — гидроцеруссит). В растворах с карбонатной щелочностью $\leq 18,4$ ммоль/л между началом выпадения Pb и Ca существует перерыв в 3—5 сут (табл. 22). К моменту осаждения арагонита в них остаются концентрации Pb , равные или близкие к равновесным с находящимся в морской воде церусситом, — 0,3—0,7 мг/л. Соосаждение Pb происходит с первыми порциями арагонита, что приводит к образованию тарновитцита. При этом остаточные концентрации Pb падают до 0,01 мг/л. Как показывают наблюдения под микроскопом, кристаллизация арагонита (тарновитцита) происходит на кристаллах церуссита как на затравках (рис. 27), в результате чего церуссит как бы поглощается арагонитом.

В сильнощелочных средах с карбонатной щелочностью ≥ 49 ммоль/л осаждение церуссита (гидроцеруссита) задерживает образование арагонита только на сутки (см. табл. 22). При этом более высокие (до 2 мг/л) концентрации Pb в растворе в момент осаждения арагонита, с одной стороны, способствуют обогащению им этого минерала. Но, с другой стороны, соосажденный свинец рассеивается в большой массе арагонита, выпадающей из сильно пересыщенных растворов с высокой скоростью. Поэтому образующиеся в таких условиях кристаллы арагонита содержат меньше включений карбонатов свинца и низкие концентрации свинца в изоморфной форме, чем кристаллы, образующиеся в менее пересыщенных растворах.

Таким образом, в ходе экспериментов установлено, что: 1) сингенетическая кристаллизация арагонита и церуссита возможна в очень ограниченной степени и только при максимально высоких пересыща-

Таблица 22. Изменение минерального состава осадков в процессе осаждения Са и Pb из раствора

Время выдержки опыта, ч	13,8*				18,4*			
	Концентрация в растворе, мг/л		рН	Минеральный состав	Концентрация в растворе, мг/л		рН	Минеральный состав
	Pb	Ca			Pb	Ca		
—	21,0	250	7,25	—	21,0	250	—	—
2	1,16	250	7,25	Ц	1,36	250	7,7	Ц
24	0,52	250	7,65	Ц	0,84	250	7,85	Ц, Т, А
48	0,50	250	7,85	Ц	0,74	250	8,00	Ц, Т, А
72	0,45	250	7,92	Ц	0,30	225	8,07	Ц, Т, А
96	0,31	245	7,97	Ц, Т	0,01	135	7,87	Ц, Т, А
120	0,01	210	7,95	Ц, Т, А	0,01	110	7,95	Ц, Т, А

* Исходная концентрация HCO_3^- , ммоль/л.

Примечание. Т — тарновитцит.

ниях раствора; 2) тарновитцит образуется в результате соосаждения Pb с арагонитом из растворов, содержащих 0,3—2 мг/л Pb; 3) образование свинецсодержащего арагонита, включающего свинец как в минеральной форме, так и в изоморфной, происходит в результате обраствания арагонитом, содержащим изоморфную примесь свинца, ранее выпавших кристаллов церуссита. Внешние зоны такого арагонита представлены чистым арагонитом.

Минералогическое описание. Природный свинецсодержащий арагонит представляет собой призматические кристаллы длиной 1—3 см. В них отмечается зональность, вызванная изменением окраски кристаллов, появлением замутненных зон, пустот и других дефектов [175, 189]. О’Даниель [175] указывает на большую неоднородность кристаллов, а также на неравномерность распределения свинца по объему кристаллов. О’Даниель и Зигль [175, 189] в кристаллах арагонита из Тсумеба (Намибия) установили узкую зону, содержащую свинец в изоморфной форме. Используя метод рентгенограммы качания, О’Даниель [175] установил параметры элементарной ячейки тарновитцита, содержащего, по данным химического анализа, 6,33 вес.% PbCO_3 . Позднее Зигль [189] с помощью того же метода получил близкие величины параметров для тарновитцита с содержанием 3,12 вес.% PbCO_3 , которые вошли в "Минералогические таблицы" Штрунца [59]. Вместе с тем этот же минерал на дифрактограммах во всех случаях диагностировался как чистый арагонит (иногда с примесью церуссита). Применение в дальнейшем более совершенных методов рентгеноструктурного, а также электронно-микроскопического анализа не помогло решению вопроса изоморфизма между CaCO_3 и PbCO_3 в тарновитците. Гони и др. [125] считали, что PbCO_3 может замещать только около 0,1 вес.% CaCO_3 . Отсутствие признаков смещения линий арагонита на дифрактограммах, полученных Хайцем [130] для тарновитци-

рН	18,4*		4,9*	
	Минеральный состав	Концентрация в растворе, мг/л	рН	Минеральный состав
7,8	—	21,0	250	8,0
7,7	Ц	2,06	250	7,8
7,85	Ц	0,95	230	7,97
8,00	Ц	0,51	157	7,85
8,07	Ц, Т, А	0,01	95	7,85
7,87	Ц, Т, А	0,01	70	8,20
7,95	Ц, Т, А	0,01	45	8,30

та из Тсумеба, дало этому автору основание считать теорию изоморфизма CaCO_3 и PbCO_3 в арагоните несостоятельной [130].

Синтез тарновитцита не проводился, а только в этом случае представляется возможность получить для исследования достаточно чистый материал.

В наших экспериментах был синтезирован свинецсодержащий арагонит, в котором четко устанавливаются включения церуссита и зоны, где PbCO_3 изоморфно замещает CaCO_3 . Тарновитцитом мы называем арагонит, содержащий только изоморфную форму свинца, а свинецсодержащим — арагонит, включающий, помимо изоморфной, и другие формы свинца.

Для кристаллов свинецсодержащего арагонита характерна такая же морфология, как и для кристаллов арагонита. В зависимости от скорости кристаллизации их размеры колеблются от 0,001 до 0,3 мм. Систематическое исследование осадка под микроскопом позволило установить обраствание кристаллов церуссита арагонитом в виде оболочек (см. рис. 27). При обработке таких образований бихроматом калия [189] они почти полностью окрашиваются в желтый цвет, что свидетельствует о присутствии свинца также и в арагонитовой оболочке. Иногда узкие внешние зоны, сложенные чистым арагонитом, остаются неокрашенными. Кристаллографическая ориентировка входящих в эти образования минералов совпадает.

Рентгенофазовое исследование зональных кристаллов выявило присутствие трех минералов (рис. 28). Кроме линий церуссита и арагонита, наблюдались линии минерала, близкого к арагониту. Таким минералом мог быть только арагонит, содержащий изоморфную примесь PbCO_3 , — тарновитцит. Для расчета параметров элементарной ячейки была выбрана рентгенограмма тарновитцита с максимальными смещениями его линий относительно отражений арагонита. Усреднен-



Рис. 27. Обрастание кристаллов церуссита (Ц) тарновитцитом (Т). $\times 800$

ные параметры ячейки, рассчитанные по всем отражениям минерала, приведены в табл. 23. Мелкозернистость осадка не дала возможности использовать для оценки концентрации Pb в тарновитците микрозонд. Расчет содержания $PbCO_3$ в минерале как по вычисленным параметрам ячейки (правило Вегарда), так и по значениям межплоскостных расстояний порошковых рентгенограмм дал очень высокие значения (~ 15 мол.%), которые еще больше увеличивались при пересчете на весовые проценты $PbCO_3$. Мы полагаем, что этот метод расчета для данного минерала является некорректным, так как линейная зависимость изменения параметров элементарной ячейки от содержания изоморфной примеси здесь должна нарушаться как вследствие большой разницы в размерах Ca^{2+} и Pb^{2+} (1,06 и 1,32 Å), так и по причине некоторых структурных различий арагонита и церуссита [21]. Количественная оценка содержания изоморфного $PbCO_3$ в нашем тарновитците с помощью определений плотности и показателей преломления также не представляется возможной из-за мелкозернистости и неоднородности осадка.

Вычисленный нами линейный коэффициент поглощения церуссита (573,52 1/см) в 2,68 раз больше арагонитового [45]. Поэтому на порошковых рентгенограммах при работе с медным анодом в смеси с арагонитом резко снижается интенсивность линий церуссита. Минимальное содержание церуссита в смеси, которое фиксируется на дифрактограмме только по одной линии (3,59), составляет около 5%. Что касается тарновитцита, то его показатель поглощения соответственно тоже

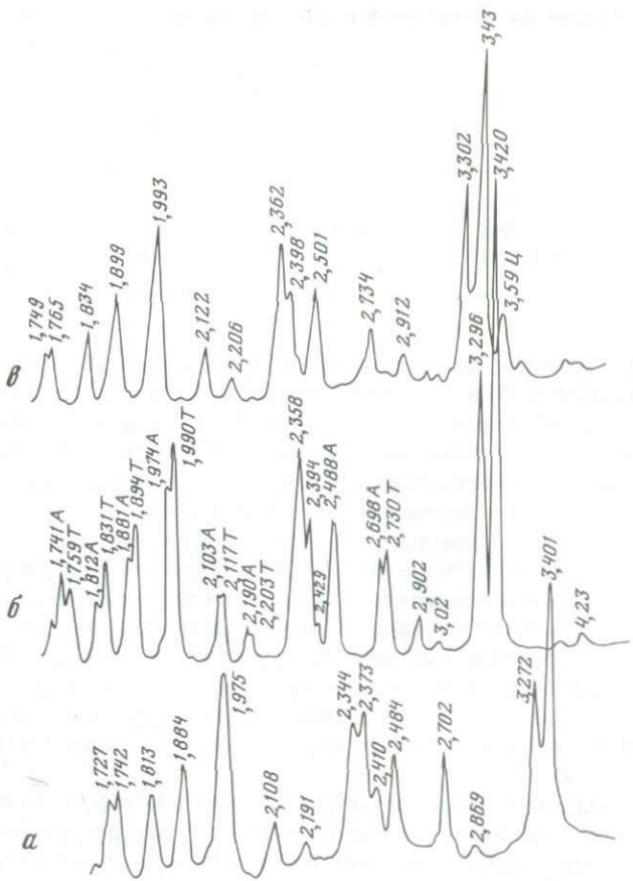


Рис. 28. Дифрактограммы арагонита (а); арагонита (А), тарновитцита (Т) (б); в — тарновитцита, церуссита (Ц) (в)

больше арагонитового. Этот факт, а также незначительные по сравнению с арагонитом содержания не позволяют определить тарновитцит в смеси с карбонатом кальция рентгенографически. Метод ИКС оказался малочувствительным как для церуссита, так и для тарновитцита, находящихся в смеси с арагонитом.

Измерению показателей преломления тарновитцита препятствовали часто невидимые узкие периферические зоны из чистого арагонита. Для пробы с наиболее однородным по составу осадком были определены следующие показатели: $Np = 1,553 \pm 0,002$; $Ng = 1,724 \pm 0,002$. Эти значения намного превысили показатели, приведенные в работе Зиггеля [189].

Все сказанное объясняет трудности выделения зон тарновитцита в природном арагоните. Высокая неоднородность состава и физических свойств [175] не может дать точных концентраций изоморфного $PbCO_3$ в арагоните по данным замеров удельного веса и показателей

Таблица 23. Параметры элементарной ячейки карбонатов кальция и свинца

Параметр, нм	Минерал			
	арагонит	тарновитцит [189]	тарновитцит (данная работа)	церуссит
<i>a</i>	0,4959	0,497	0,5002	0,5195
<i>b</i>	0,7968	0,8015	0,8035	0,8436
<i>c</i>	0,5741	0,579	0,5823	0,6151

преломления. К тому же О'Даниель [175] и Зигль [189] при определении содержания $PbCO_3$ в тарновитците считали, что весь $PbCO_3$ находится в изоморфной форме, хотя позднее [130] в аналогичных зонах тарновитцита был установлен церуссит. Отсутствие смещений линий арагонита на рентгенограммах изученного ими тарновитцита может указывать только на незначительный изоморфизм.

Следует отметить, что наряду с изоморфизмом в арагоните мы наблюдали замещение $PbCO_3$ на $CaCO_3$ в церуссите, синтезированном в морской воде. Рентгеновские линии этого церуссита по сравнению с отражениями церуссита, полученного в растворах, не содержащих Ca, заметно смещаются в область больших углов (рис. 29). При этом степень изоморфизма того же порядка, что и в арагоните. В дальнейшем с помощью расчетов моделей структуры арагонита и церуссита будет сделана попытка точных определений изоморфных $CaCO_3$ и $PbCO_3$.

Несмотря на то что количественной оценки изоморфизма не проводилось, по сравнению с описанным в литературе тарновитцитом наш минерал обладает значительно более высокой степенью изоморфизма, надежно устанавливаемой рентгенографически. Возможно, вхождение $PbCO_3$ происходит не беспорядочно, а подчиняется определенным структурным элементам, например таким, как $MgCO_3$ в высокомагнезиальном кальците.

Таким образом, проведенное рентгенографическое исследование синтетических карбонатов кальция и свинца однозначно доказало изоморфизм между $PbCO_3$ и $CaCO_3$, в заметных количествах способных замещать друг друга в арагоните и церуссите, а также установило более высокий предел изоморфного замещения, чем тот, который до сих пор предполагался для природных объектов.

Изоморфизм $PbCO_3$ и $CaCO_3$, по-видимому, может широко проявляться в природных условиях при карбонатообразовании в морской среде, которое и было нами промоделировано. Такое предположение согласуется с данными [27] о повышенных концентрациях Pb (до 0,3%) в карбонатных породах в районе свинцово-цинковых месторождений без признаков присутствия свинцовых минералов.

Обсуждение результатов экспериментов. Широкий диапазон условий образования арагонита в искусственной морской воде объясняет его распределение в природных обстановках. Преобладание арагонита

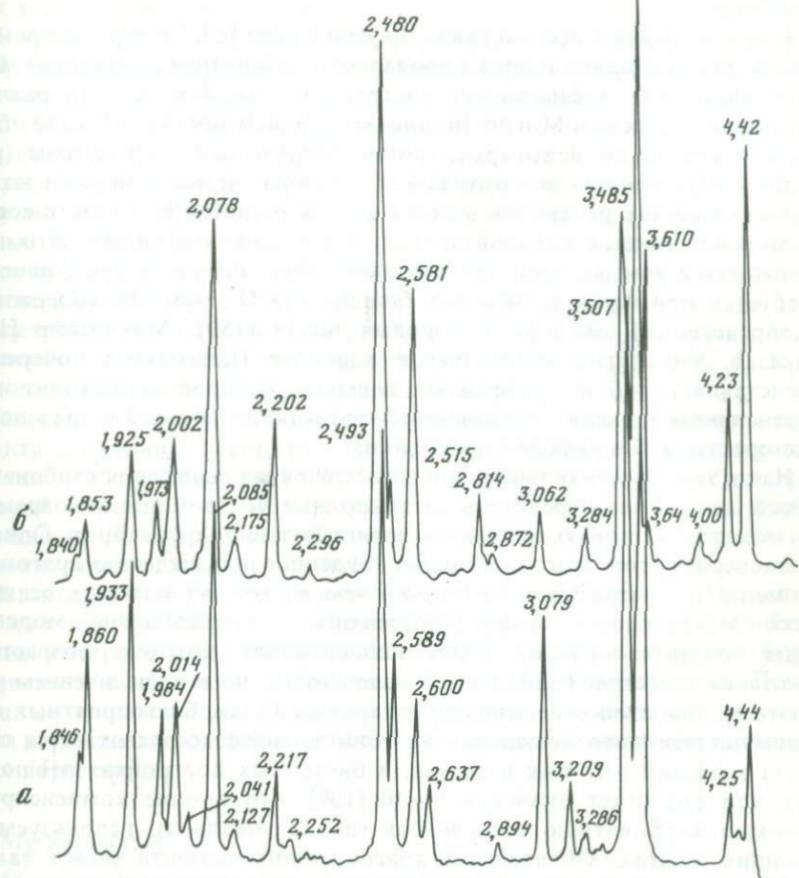


Рис. 29. Дифрактограммы синтетических церуссита (а), Са-церуссита (б)

среди современных карбонатных прибрежно-морских осадков связано с тем, что морская вода тропических и субтропических зон перенесена по арагониту. По данным наших экспериментов, при карбонатной щелочности, свойственной морской воде нормальной солености, возможно осаждение только арагонита, которое может происходить уже при pH 8,2 (при повышенной солености вод — и при более низких значениях). Тем не менее непосредственное химическое осаждение карбоната отмечается редко. Как показано многими исследователями [3, 76, 182] и подтверждается нашими экспериментами, осаждение арагонита могут задерживать растворенные в морской воде органические кислоты (гуминовые, часть аминокислот и др.), а также различные элементы-примеси. С одной стороны, они снижают степень перенесения растворов, а с другой — задерживают зародышеобразование арагонита путем адсорбции на активных местах роста кристаллов.

Эти причины являются главными из тех, по которым могут создаваться и длительно сохраняться высокие пересыщения по карбонатам в морской воде.

Как показывают исследования последних лет [67, 74, 94], в современных морских осадках широко проявлена карбонатная цементация. Она происходит как в биогенных постройках, так и в осадках различного происхождения. Микрообстановка поровых пространств, где образуется цемент, по некоторым физико-химическим параметрам (рН, карбонатная щелочность) отличается от открытой морской воды, но химический состав растворов в них в целом остается близким к составу морской воды, с которой происходит постоянный обмен. Это подтверждается тем фактом, что для заполнения порового пространства требуется примерно в 1000 раз больше CaCO_3 , чем его содержится в определенный момент в поровых водах [159]. Макинтайр [153] показал, что литификация рифов в районе Панамского побережья представляет собой прибрежное явление, которое происходит при интенсивном волнении, вызывающем нагнетание морской воды в поровые пространства рифовой постройки.

Наши экспериментальные данные об условиях осаждения карбонатов нельзя полностью переносить на природные условия, где одновременно может действовать много взаимоисключающих факторов. Однако из экспериментов отчетливо видна тенденция к осаждению арагонита из менее пересыщенных растворов, чем из тех, из которых осаждаются Mg -кальциты, моногидрокальцит. Пересыщение морской воды создается ионами CO_3^{2-} , концентрация которых возрастает не только с ростом карбонатной щелочности, но и с увеличением рН. Поэтому диапазон пересыщений в поровых водах, благоприятных для преимущественного осаждения арагонита, может создаваться за счет роста значений рН. Как известно, в биогенных постройках рН поровых вод достигает значения 9–10 [109], что вполне компенсирует высокую карбонатную щелочность (до 18 ммоль/л), используемую в наших опытах. Образование арагонитового цемента может также указывать на состав поровых вод, не намного отличающейся от состава стандартной морской воды по концентрациям растворенного органического вещества, обычно тормозящего кристаллизацию арагонита.

Арагонит, выпадающий из морской воды или образующий цементы, имеет биохимическое (или метагенное) происхождение, поскольку избыток карбонатных ионов, необходимый для осаждения минерала, создается за счет разложения органического вещества или в процессе жизнедеятельности морских организмов. Так, в лагуне Куронг [66, 190], несмотря на подток бикарбонатных вод, массовое осаждение карбонатов приурочено к периоду интенсивного развития водорослей.

Редкость находок скелетообразующего низкомагнезиального кальцита и, наоборот, преобладание арагонитовых, Mg -кальцитовых скелетов и покрытий морских организмов определяются филогенетическими особенностями. В то же время состав минералов, слагающих скелеты таких организмов, соответствует составу минералов (арагонит, Mg -кальцит), которые, согласно нашим экспериментам, только и могут осаждаться из морской воды. В упрощенном виде можно

представить, что морские организмы, особенно водоросли, используя морскую воду, легко накапливают карбонаты, создавая только избыток карбонатных ионов.

По экспериментальным данным, в контакте с морской водой арагонит остается устойчивым. Отсутствие в мелководных осадках низкомагнезиального кальцита (до 5 мол.%) указывает на устойчивость арагонита и в природной морской воде. Это относится к арагониту как биогенного, так и метабиогенного и хемогенного происхождения. Поэтому превращение арагонита в кальцит или доломит в современных морях возможно только при резком изменении состава морской воды, например в зонах смешения с пресными водами, где снижаются концентрация Mg и значение Mg/Ca. При неизменном режиме накопления арагонит может сохраняться и в захороненном виде. Как свидетельствуют находки арагонита в палеозойских биогермах Миссисипской формации, стабилизация минерала до кальцита не происходит даже после литификации осадков [81].

Экспериментальные данные по осаждению свинецсодержащего арагонита позволяют говорить о возможности первичной концентрации свинца в этом минерале. Учитывая низкие концентрации Pb в природной морской воде, можно говорить только об изоморфной форме вхождения Pb в арагонит. Степень изоморфизма будет определяться концентрациями растворенного Pb. Арагонит — широко распространенный минерал как современных, так, вероятно, и древних отложений. Можно предполагать его повсеместную зараженность Pb, освобождение которого при переходе арагонита в стабильные формы будет приводить к образованию рассеянной рудной минерализации. Повышенные концентрации Pb в арагоните могут служить дополнительным источником при формировании рудных месторождений в карбонатных породах.

Mg-кальциты

Mg-кальциты чаще всего встречаются в современных мелководных морских осадках. Они нередко являются главной составляющей биогенного материала (известковые красные водоросли, бентосные фораминиферы, мшанки, иглокожие и др.), а также слагают цементы, связывающие осадочный материал разного происхождения [96, 97]. Электронное микрозондирование [163] выявило большую гетерогенность состава биогенных Mg-кальцитов. Она обусловлена присутствием доменов разного размера с содержанием $MgCO_3$, отличающимся на 10 мол.% и более от состава основной массы. многими исследованиями установлены еще более значительные колебания составов Mg-кальцитов, слагающих разные части и морфологические зоны скелетов морских организмов [188, 201]. Диапазон колебаний содержания магния в таких карбонатах может составлять 30—43,5 мол.% $MgCO_3$. В среднем в биогенных Mg-кальцитах и цементах содержание $MgCO_3$ достигают 13,5 мол.% [119]. Mg-кальциты цементов не изучались так подробно, как биогенные [79], но общим для тех и других оказываются чрезвычайная мелкозернистость и плохая окристалли-

зованность минералов. Для тех и других обнаруживаются общие закономерности распространения в морях: уменьшение содержания магния в широтном направлении от экватора к полюсу и с глубиной [52, 154]. Анализ многочисленных работ, посвященных изучению Mg-кальцитов, позволил Маккензи с соавторами [154] сделать заключение, что "независимо от того, контролируется ли поведение магнезиальных кальцитов в морской воде кинетикой, стехиометрической насыщенностью, термодинамическим равновесием или, в случае их биогенной природы, фактором жизнедеятельности, представляется, что температура и концентрация CO_3^{2-} играют важную роль, определяя содержание магния в морских осадках" (с. 137).

Тем не менее влияние концентрации CO_3^{2-} на образование карбонатов кальция изучали немногие исследователи [33, 171, 178]. Полученные при этом противоречивые данные о роли CO_3^{2-} оставляют вопрос открытым. Учитывая преобладание в морских осадках Mg-кальцитов биогенного происхождения, представляется также важным систематическое исследование роли растворенного органического вещества в осаждении магния. Mg-кальциты, синтезированные в такой системе при низкой температуре, можно будет сравнивать с природными образованиями.

Минералогические особенности Mg-кальцитов. Минералогические и кристаллохимические исследования природных и синтетических Mg-кальцитов в основном коснулись минералов с содержанием до 30 мол.% MgCO_3 . По ним опубликовано много данных, полученных с помощью рентгеновского анализа [60, 122, 123, 160], которые позволили установить прямую зависимость параметров элементарной ячейки Mg-кальцитов, а также рефлекса (1014) от содержания MgCO_3 (в мол.%). Только в последние годы появились детальные работы по изучению кристаллохимических особенностей этих минералов методами ИКС [37, 80, 154]. Получены предварительные данные о содержании H_2O в структуре Mg-кальцитов, а также о позиционной разупорядоченности карбонатных ионов [80].

По химическому составу, по размещению основных отражений на рентгенограммах, а также по положению максимумов полос поглощения в ИК-спектрах [39] Mg-кальциты занимают промежуточное положение между кальцитом и доломитом. Это дало некоторым авторам [60, 122] повод считать, что минералы всего ряда Mg-кальцитов обладают структурой смешанных кристаллов замещения. Согласно правилу Гольдшмидта, большая разница в ионных радиусах Ca и Mg (~40%) исключает образование таких кристаллов. В соответствии с этим ограничением и на основе кристаллохимических рассуждений Дилман [107] предположил, что единственным возможным расположением Mg в Mg-кальцитах разного состава может быть размещение его в виде монослоев, параллельных анионным и Ca-содержащим плоскостям. Во всех других случаях будет возникать деформационное давление (наклон групп CO_3^{2-}), препятствующее устойчивости решетки. Вероятно, в Mg-кальцитах, содержащих до 15 мол.% MgCO_3 , такие нарушения в структуре возможны [80], но кажется очень сомнительным существование разупорядочения в катион-

ных плоскостях и связанных с ним нарушений в анионных плоскостях в более высокомагнезиальных кальцитах, в том числе и протодоломите. Данные по достаточной устойчивости протодоломита [122, 128] также не согласуются с таким предположением.

Протодоломитом назван [128] минерал, отличающийся от идеального доломита избыточным содержанием CaCO_3 (до 7 мол.%) и структурным несовершенством. На дебаеграммах протодоломита [128] разупорядоченность проявляется в диффузном характере базальных рефлексов и в отсутствии суперрефлексов (4,02; 2,54; 2,06), указывающих на правильную периодичность чередования катионных слоев. В протодоломите, синтезированном при низкой температуре [122], термическим методом установлено 4,35 вес.% H_2O , полностью удаляемой при 415°C. Приводимые в этой работе [122] кривые потери веса при нагревании протодоломита и Mg-кальцита с содержанием 20,9 мол.% MgCO_3 показывают, что максимум потери веса за счет CO_2 , ассоциирующего с Mg, приходится на более низкотемпературную область, чем та, в которой происходит I стадия разложения доломита. Помимо этих фактов, на существенное различие структур протодоломита и доломита указывают данные Бредли с сотрудниками [89]. Их эксперимент с длительным (200 ч) истиранием кристалла доломита способствовал разупорядочению структуры и превращению его в протодоломит. Указанный эффект эти авторы объясняли процессами скольжения по плоскостям (110) и (111), приводящими к образованию блоков, обогащенных кальцием или магнием. До сих пор не ясно, что представляет собой структура протодоломита. Расчеты моделей смешанослойной структуры протодоломита привели Графа с сотрудниками [126] к выводу, что, вероятнее всего, "протодоломит представляет собой беспорядочную последовательность кальцитовых и магнезитовых пластин пачек, чем является доломитом с несовершенной структурой" (с. 16). Этот вывод позволяет объединить протодоломит с Mg-кальцитами [107].

Исследования структуры минералов ряда Mg-кальцитов в общем ограничены упомянутыми выше работами, которые часто имеют характер теоретических рассуждений.

Мы попытались провести комплексное исследование синтезированных нами Mg-кальцитов, в том числе и протодоломита, и проследить изменения в их структуре, связанные с изменением условий их образования.

Нами синтезирован полный ряд составов Mg-кальцитов, содержащих 10—50 мол.% MgCO_3 . Независимо от состава минералы образуют округлые агрегаты размером 0,001—0,005 мм. На электронно-микроскопических снимках агрегаты представляют собой скопления или мелких кристаллов, или глобулей. С увеличением содержания магния в карбонате ухудшается степень окристаллизованности мелких кристаллов. Если при содержании 10—15 мол.% MgCO_3 кристаллы Mg-кальцита имеют форму, близкую к ромбоздрической (рис. 30), то при содержаниях 20 мол.% MgCO_3 кристаллы теряют четкие кристаллографические очертания за счет появления сильной блочности и превращения их в своего рода агрегаты из еще более мелких зерен (рис. 31).

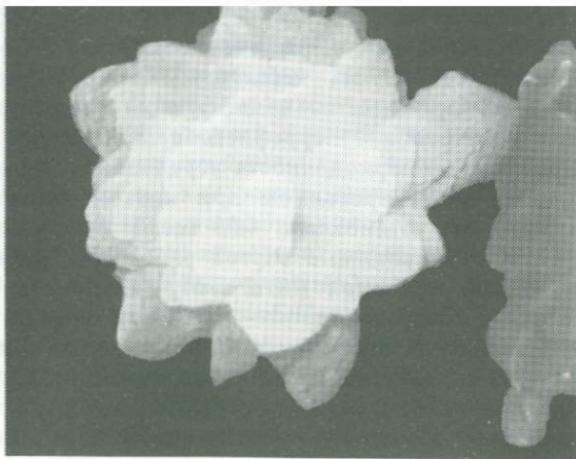


Рис. 30. Агрегат из кристаллов Mg-кальцита (10 мол.% $MgCO_3$). $\times 15000$. РЭМ



Рис. 31. Блочные кристаллы Mg-кальцита (20 мол.% $MgCO_3$). $\times 18000$. РЭМ

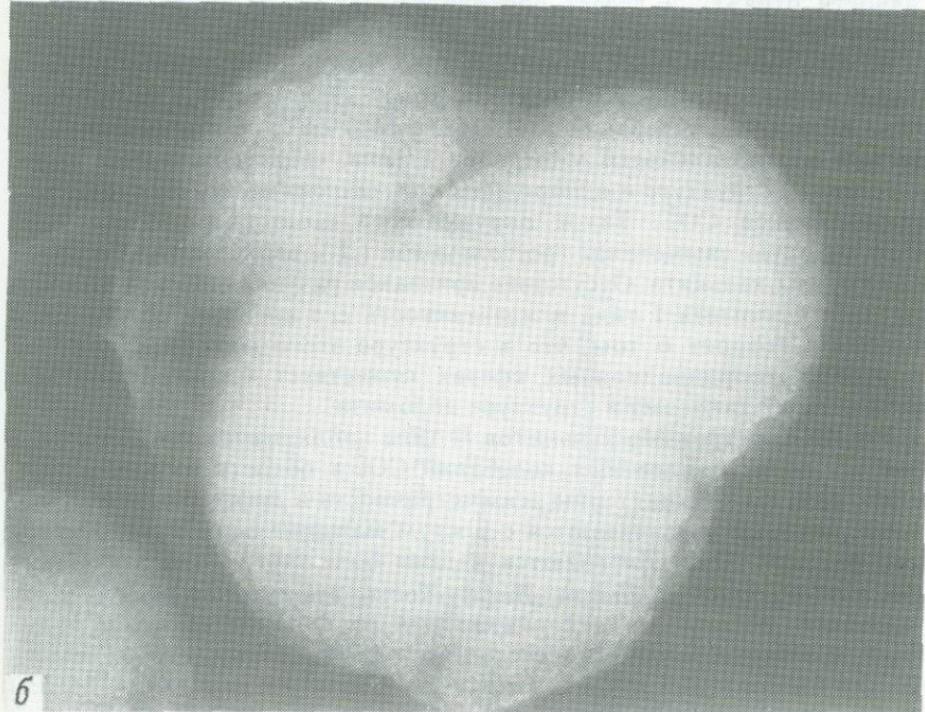
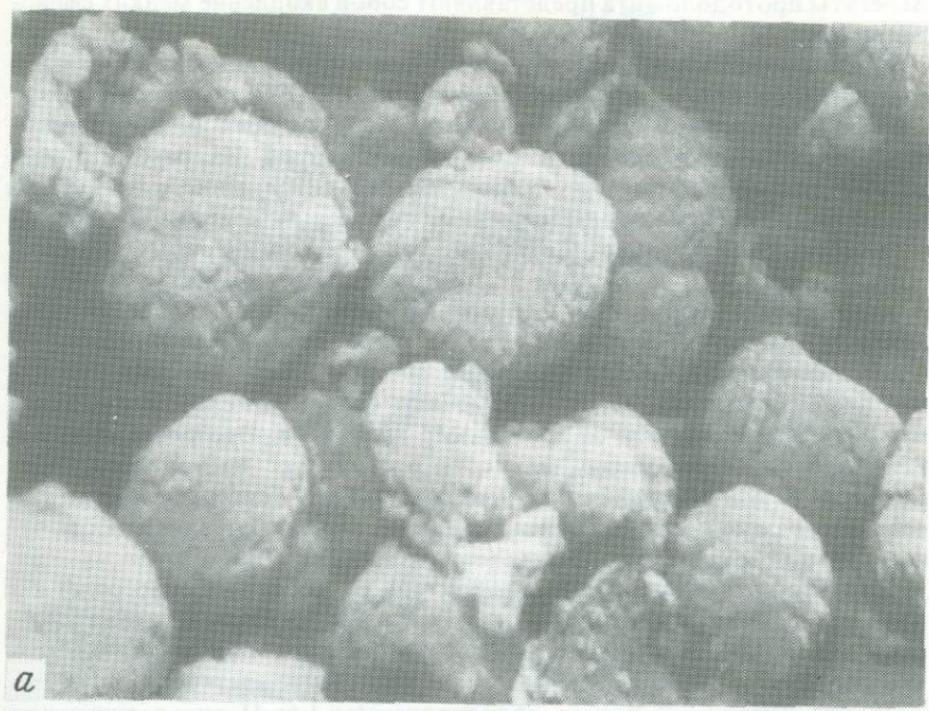


Рис. 32. Глобулы протодоломита из систем без ГК (а) и с ГК (б)
а — $\times 12000$, б — $\times 15000$

Агрегаты протодоломита представляют собой скопление мелких сферолитов (рис. 32).

Исследование Mg-кальцитов, в том числе и протодоломита, комплексом методов (рентгеновским, термическим, ИКС) выявило разную степень структурной упорядоченности этих минералов, обусловленную различиями в скорости их кристаллизации. Из рассматриваемых в данной работе двух типов Mg-кальцитов минералы I типа, полученные в системах с органическими примесями, кристаллизуются со скоростью, значительно более низкой, чем минералы II типа, образующиеся в морской воде с неорганическими примесями.

По рентгенографическим данным, изменение магнезиальности кальцитов I типа почти не отражается на ширине и интенсивности рентгеновских пиков (рис. 33). Основные рефлексы без заметных признаков диффузности закономерно изменяют свое положение на рентгенограммах в зависимости от состава Mg-кальцитов. Это позволяет считать, что с ростом магнезиальности в структуре не происходит заметного разупорядочения. Только отсутствие "суперрефлексов" на рентгенограмме протодоломита показывает его неупорядоченность относительно структуры доломита (см. рис. 33, в, г).

Для Mg-кальцитов II типа характерно, что повышение содержания магния в минералах вызывает увеличение диффузности рентгеновских пиков (рис. 34). Однако при нагревании протодоломита до 450° С эта диффузность почти исчезает, а увеличение резкости и интенсивности отражений делает протодоломиты I и II типов рентгенографически похожими (см. рис. 33, б, в).

Более отчетливо структурные различия между Mg-кальцитами обоих типов проявлены на ИК-спектрах (рис. 35). Четкий характер полосы валентных колебаний CO_3^{2-} 1425—1440 cm^{-1} , не изменяющейся с ростом магнезиальности минералов I типа, свидетельствует об упорядоченной структуре и однородном кристаллохимическом окружении треугольников CO_3^{2-} . Такое окружение, в свою очередь, обеспечивает высокую симметрию треугольников (D_3), свойственную минералам группы кальцита. Отсутствие признаков разупорядочения структуры протодоломита I типа и идентичность его спектров со спектром доломита говорят о том, что в структуре этого минерала в первой и второй координационных сферах существует ближний порядок, аналогичный таковому в структуре доломита.

На ИК-спектрах Mg-кальцитов II типа наблюдается смещение максимума полосы валентных колебаний CO_3^{2-} в область низких частот: 1390—1350 cm^{-1} . Характерны асимметричность и диффузность этой полосы, которые увеличиваются с ростом магнезиальности карбонатов (см. рис. 35). Они сохраняются и даже более четки при нагревании (до 450° С) протодоломита. Диффузность, выраженная расширением указанной полосы за счет осложнения ее дополнительными ступенями и максимумами, свидетельствует о различных длинах связей C—O в карбонатных группах структуры. Смещение максимума полосы поглощения в низкочастотную область может указывать на присутствие в структуре этих минералов, помимо обычных высокосимметричных групп CO_3^{2-} , треугольников с увеличенными расстояниями C—O [164],

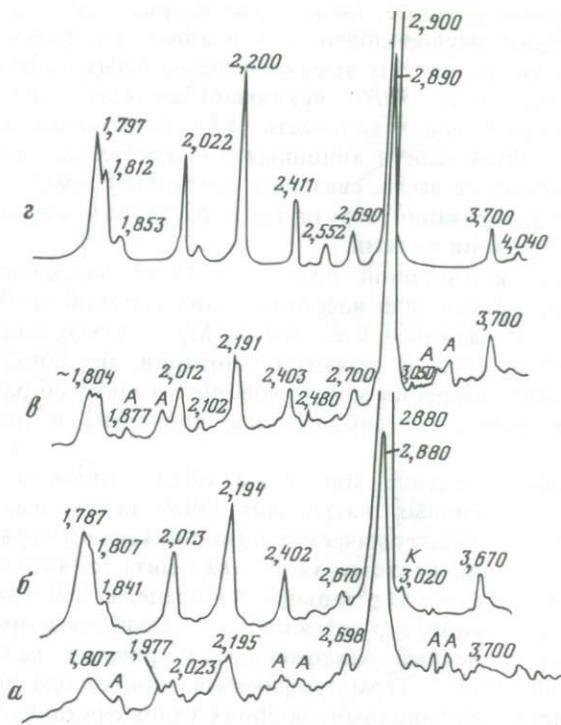


Рис. 33. Дифрактограммы природного доломита (γ) и синтетического протодоломита, полученного в системе без ГК (α , β) и с ГК (δ)

α — не прогретого, β — прогретого при 450°C , δ — не прогретое. А — арагонит, К — кальцит

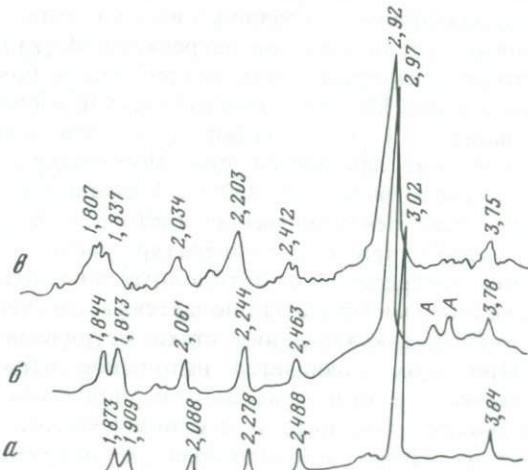


Рис. 34. Дифрактограммы Mg-кальцитов II типа с разным содержанием MgCO_3 :
 $\alpha = 5$, $\delta = 20$, $\beta = 40$ мол.%. А — арагонит

а следовательно, с более низкой симметрией вплоть до C_{2v} и C_s , которые создают неупорядоченность в анионных слоях. Сохранение неупорядоченной структуры высокомагнезиальных кальцитов II типа при их нагревании до 450°C исключает вхождение во время кристаллизации значительных количеств H_2O , которые могли бы влиять на структуру. Появление в анионных плоскостях низкосимметричных групп CO_3^{2-} , вероятнее всего, связано с частичным замещением CO_3^{2-} на HCO_3^- при формировании структуры в растворах, сильно обогащенных бикарбонатными ионами.

Присутствие в анионной плоскости HCO_3^- вызывает нарушение электронейтральности, для восстановления которой требуется снижение количества катионов Ca^{2+} и(или) Mg^{2+} . В результате в катионных плоскостях должны появиться позиции, не заполненные ими. По данным ИКС уверенно можно говорить только об разупорядоченности среди анионов. Наиболее она проявлена в протодоломите II типа.

Термическое поведение минералов обоих типов в целом мало различается. На кривых нагревания ДТА независимо от состава присутствуют два эндотермических пика. Максимум первого, соответствующего реакции разложения Mg-кальцита с выделением части CO_2 , ассоциирующего с Mg, варьирует в пределах 460—540°C (рис. 36, 37). Эти вариации коррелируются с магнезиальностью минералов. Второй пик, обусловленный разложением вторичного кальцита, имеет максимум 780—800°C. Термографические данные (см. рис. 37) показывают сходство протодоломитов обоих типов с остальными Mg-кальцитами. В то же время ДТА указанных протодоломитов резко отличается от ДТА обычного доломита. Положение на кривой нагревания протодоломита первого эндотермического пика указывает на иной, чем у доломита, характер разложения. По сравнению с доломитом разложение протодоломита начинается значительно раньше (800—820 и 510—540°C соответственно) и происходит в температурном интервале, характерном для разложения магнезита.

Характер кривых потери веса при нагревании Mg-кальцитов показывает, что потеря веса происходит постепенно и почти с самого начала прогрева (см. рис. 37). Рентгенографическое исследование прогретых Mg-кальцитов II типа установило, что удаление CO_3^{2-} , ассоциирующего с Mg, начинается при температуре ниже 450°C. Прогретый в дериваторе до 450°C Mg-кальцит, содержащий 10 мол.% $MgCO_3$, дает рентгенограмму чистого кальцита. Mg-кальцит с 30 мол.% $MgCO_3$ при этой температуре частично сохраняется. На рентгенограмме прогретого Ca-протодоломита по сравнению с рентгенограммой исходного минерала наблюдается увеличение резкости отражений и их смешение к значениям стехиометрического доломита (2,88 и др.). При этом появляется небольшое отражение (3,03), характерное для чистого кальцита. Данные, полученные по Ca-протодоломиту, позволяют говорить о неоднородном составе исходной пробы, в которую входит протодоломит с отношением Ca/Mg , равным 1, и Mg-кальциты, содержащие до 15 мол.% $MgCO_3$, или протодоломит с доменами Mg-кальцитов такого состава. Превраще-

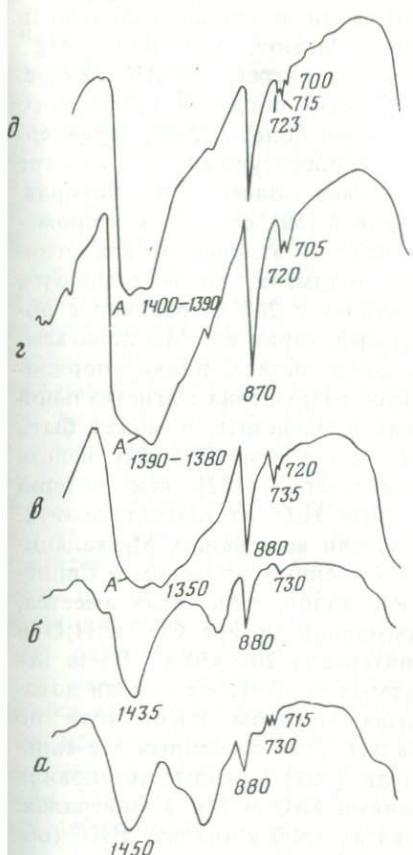


Рис. 35

Рис. 35. ИКС-спектры Mg-кальцитов I (*а, б*) и II типов (*в—д*) с разным содержанием $MgCO_3$: *а* — 50 мол. %, *б* — 30, *в* — 40, *г* — 20, *д* — 5 мол. %

Рис. 36. Кривые нагревания (ДТА) и потери веса (ТГ) Mg-кальцитов I (*б*) и II (*а*) типов одного состава (30 мол. % $MgCO_3$)

Рис. 37. Кривые нагревания (ДТА) и потери веса (ТГ) Mg-кальцитов II типа с содержанием (мол. %):

а—в — $MgCO_3$; *а* — 10, *б* — 30, *в* — 47, *г* — природного доломита

ние Mg-кальцитов в кальцит выражается в обособлении кальцитового рефлекса и соответственно в исчезновении относящихся к низкомагнезиальным кальцитам отражений (2,98), которые вносили свой вклад в отражения протодоломита, делая их широкими и асимметричными и повышая усредненные значения (2,92 и др.). Вероятно, что одновременно идет частичное преобразование протодоломита в кальцит.

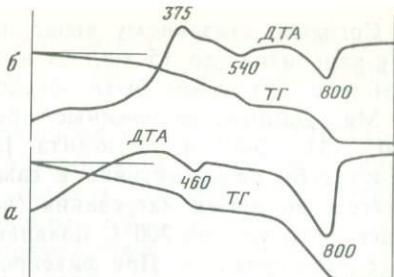


Рис. 36

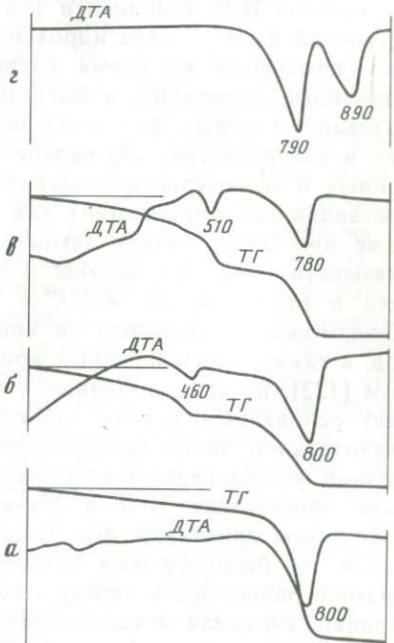


Рис. 37

Согласно сказанному выше пологий наклон кривых потери веса Mg-кальцитов (до 15 мол.%) в температурном интервале 20—450°С (см. рис. 37) может быть обусловлен потерей CO₂, ассоциирующего с Mg. Данные, полученные при нагревании природных доломита [50, 131, 204] и магнезита [50], показывают, что ионы Mg²⁺ ведут себя очень активно с самого начала нагрева. В ИК-спектре, снятом во время нагревания (через 30 мин) образцов природного магнезита, уж при 200°С появляются слабые полосы MgO, характерные для периклаза. При фиксированной температуре 400°С в спектре магнезита присутствует хорошо выраженная полоса MgO, которая, по мнению П.П. Смолина и Т.А. Зиборовой [50], относится к промежуточной фазе — аквагидроксилпериклазу. В отличие от аналогичных изменений во время нагревания доломита, когда создаются временные сегрегации, в магнезите начиная с 200°С реакции с образованием новых фаз носят необратимый характер. Мы полагаем, что в синтетических Mg-кальцитах разного состава, плохо упорядоченных и мелкокристаллических, процесс разрушения магнезиальной составляющей происходит так же, как в магнезите, и может быть даже при более низких температурах, чем в нем. Поэтому нельзя связывать, как это делают Гловер и Сиппел [122], всю потерю веса в интервале 20—415°С с удалением H₂O из протодоломита. Невозможность отделить на кривых потери веса наших Mg-кальцитов, а также на аналогичных кривых, полученных Гловером и Сиппелом [122], потери, связанные с CO₂ и с водой, если такая имеется, дает основание говорить только о суммарной потере CO₂ и H₂O в значительной части температурного интервала 20—450°С. Из-за неполной мономинеральности анализируемых проб мы не смогли доказать присутствие H₂O в Mg-кальцитах методом ИКС, хотя по некоторым признакам она предполагалась. Для биогенных Mg-кальцитов это было сделано Маккензи и др. [154], которые установили прямую зависимость между содержаниями H₂O и Mg в минералах. Однако, учитывая методику подготовки их проб к анализу ИКС (обработка в течение 3 сут H₂O₂, а затем высушивание образцов в течение ночи при 110°С), а также возможность образования новых фаз (может быть, водосодержащих) при относительно низких температурах, нельзя быть до конца уверенными в первичности установленной ими воды в Mg-кальците с содержанием 16 мол.% MgCO₃.

Данные термического анализа для минералов обоих типов показали различия в характере разложения Mg-кальцитов разного состава. Плавный характер разложения относительно низкомагнезиальных кальцитов (до 15 мол.% MgCO₃) в интервале 20—450°С может свидетельствовать о высокой подвижности Mg, обусловленной, возможно, его беспорядочным распределением в структуре кальцита. И наоборот, четко выраженный на кривой ДТА высокомагнезиальных кальцитов I эндотермический пик является показателем более упорядоченной структуры.

Таким образом, Mg-кальциты I типа образуют осадки, достаточно однородные по составу. Анионная упорядоченность, а также стехиометрический состав протодоломита I типа позволяют предпо-

лагать достаточную катионную упорядоченность в его структуре и, вероятно, в структуре во всем с ним сходных остальных Mg-кальцитов этого ряда.

Mg-кальциты II типа, кристаллизующиеся с более высокой скоростью, склонны образовывать более гетерогенные по составу осадки с большим диапазоном колебаний составов. Наблюдаемая в этих минералах разупорядоченность в анионных плоскостях (за счет замещения CO_3^{2-} на HCO_3^-) находится в прямой зависимости от содержания в них магния, но в отличие от данных Бишофа и др. [80] отчетливо не связана с катионным порядком. От минералов I типа Mg-кальциты II типа отличаются меньшей термической устойчивостью.

Проведенное исследование подтвердило, что протодоломит является конечным членом ряда Mg-кальцитов и его структуре свойственны те же особенности, что и остальным минералам соответствующего типа. Согласно рентгеновскому и ИКС анализам каждый из синтезированных нами Mg-кальцитов представляет собой единую фазу. И тот факт, что каждый из этих минералов, по данным термического анализа, оказывается смесью двух фаз: магнезита и кальцита, может указывать на существование в их структуре участков (доменов) состава CaCO_3 и MgCO_3 . Достаточная упорядоченность в катионных и анионных плоскостях Mg-кальцитов I типа дает основание считать, что домены представляют собой пакеты, каждый из которых состоит по крайней мере из двух одноименных слоев либо CaCO_3 , либо MgCO_3 , образующих единую слоистую структуру. В этой смешанослойной структуре пакеты из CaCO_3 и MgCO_3 могут чередоваться вдоль оси с с разной степенью порядка и частоты. Однако плавный характер кривой нагревания относительно низкомагнезиальных кальцитов предполагает беспорядочное размещение магния в структуре. Согласно данным Бишова и др. [80], по Mg-кальцитам с содержанием 3,9—15 мол.% MgCO_3 при этом должна наблюдаться анионная разупорядоченность, вызванная, вероятно, разворотами групп CO_3^{2-} в базальной плоскости. Поскольку такая разупорядоченность коррелируется с содержанием магния в минерале, то она должна увеличиваться с ростом магнезиальности. Но во всем исследуемом нами ряду Mg-кальцитов I типа такая зависимость не наблюдается. Поэтому мы полагаем, что в катионных слоях может создаваться разупорядоченность, обусловленная вхождением в них разноименных катионов в количестве не более 10—15 мол.%. Тогда структура Mg-кальцитов I типа представляет собой чередование с разной степенью порядка пакетов кальцита и магнезита, в пределах которых возможно изоморфное замещение примерно до 15 мол.%.

Аналогичный вывод можно распространить и на Mg-кальциты II типа, несмотря на большую дефектность, вызванную, как мы полагаем, вхождением в структуру аниона HCO_3^- . Если наблюдаемую во всех минералах этого типа анионную разупорядоченность связать с полным катионным беспорядком, то трудно объяснить причину устойчивости в растворах наиболее высокомагнезиальных кальцитов в течение длительного периода.

Таким образом, все сказанное выше подтверждает предложенную

Графом и др. [126] модель смешанослойной структуры протодоломита и дает основание для распространения этой модели на весь ряд Mg-кальцитов.

Условия образования. В результате многочисленных экспериментов, поставленных с целью получения доломита в низкотемпературных условиях, были синтезированы Mg-кальциты разного состава, в том числе и протодоломит. При этом разные исследователи наибольшее внимание уделяли изучению влияния на образование Ca-Mg-карбонатов отношения Mg/Ca и концентраций Mg в растворе [6, 16, 23, 33, 122 и др.]. Было установлено, что высокомагнезиальные кальциты образуются в широком диапазоне концентраций Mg и отношений Mg/Ca. Гловер и Сиппел [122] получили протодоломит из раствора с отношением Mg/Ca 72, а в ряде работ [6, 16, 23] его синтезировали при Mg/Ca 1. Из растворов с соленостью 88—143 г/л, содержащих почти все компоненты морской воды в хлоридной форме, при вариациях отношения Mg/Ca от нуля до десятков и сотен, Барон [72] синтезировал только один кальцит (при нормальной температуре и давлении). Н.Т. Мандрикова и др. [33], а также Охд и Китано [176] из аналогичных растворов, различающихся концентрацией и Mg и Mg/Ca получили целый ряд высокомагнезиальных кальцитов. Противоречивость этих данных связана с различиями химических параметров (солености, концентраций главных компонентов, значений карбонатной щелочности и pH) растворов. В целом все упомянутые работы показали положительную корреляцию между отношением Mg/Ca в растворе и содержанием магния в твердой фазе.

В последние годы получили распространение исследования Mg-кальцитов, образующих нарастания на поверхности кристаллов кальцита [76, 138, 165, 166, 171, 184]. По данным Маккоу и Морзе [171], образование Mg-кальцитов, содержащих до 21 мол.% $MgCO_3$, определяется также отношением концентраций Mg/Ca и не зависит от состояния насыщения или скорости осаждения.

Охт и Китано [176] в своих экспериментах установили зависимость состава Mg-кальциита не только от отношения Mg/Ca, но и от концентрации Ca и Mg в растворе (см. рис. 2). По результатам исследования они сделали вывод об образовании высокомагнезиальных кальцитов и особенно протодоломита из концентрированных растворов, которые могут создаваться при испарении морской воды. Они же показали положительное влияние высоких концентраций NaCl на образование этих минералов. Н.Т. Мандрикова и др. [33] для растворов, содержащих Ca 3, Mg 1,8 и CO_3^{2-} 7,05 г/л, определили концентрацию NaCl в 17,1 г/л, ниже которой осаждается Mg-кальцит, выше—протодоломит.

В ряде работ [39, 71] эксперименты проводились с сульфатными растворами Ca и Mg. Ю.П. Никольская и Г.И. Гордеева [39] в таких растворах после внесения $NaHCO_3$ при $T=25^\circ C$ независимо от соотношения исходных компонентов получили Mg-кальцит с содержанием до 27 мол. % $MgCO_3$. О.К. Янатьева и др. [61], изучая растворимость доломита, установили, что наличие $MgSO_4$ в растворе при любых давлениях CO_2 приводит к растворению доломита. Эти

авторы делают вывод, что в любом искусственном или природном растворе, содержащем $MgSO_4 > 0,2 - 0,25\%$, доломит образоваться не может. Этому противоречат данные Зеллера и др. [205], которые при стандартных температуре и давлении, но при высокой солености 694,6 г/л получили протодоломит, используя в качестве реагента $MgSO_4$; минерал не был синтезирован при замене реагента на $MgCl_2$. Хотя почти все из указанных выше экспериментов проводились при высоких концентрациях Na_2CO_3 или $NaHCO_3$, и многие авторы подчеркивали важность избыточного содержания этого компонента при карбонатообразовании [33, 39, 122 и др.], роль карбонатной щелочности ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$) в осаждении Ca—Mg-карбонатов в морской воде изучена явно недостаточно.

Охд и Китано [176] не обнаружили различий в осадках, выпавших из растворов при колебаниях концентраций $NaHCO_3$ от 100 до 300 ммоль/л. Однако Н.Т. Мандрикова с сотрудниками [33] в диапазоне концентраций CO_3^{2-} 0,88—7,05 г/л (14—110 ммоль/л) в растворе с соленостью 62 г/л установили предельное значение CO_3^{2-} 2,35 г/л (40 ммоль/л), выше которого образуется протодоломит, а ниже — Mg-кальциты с меньшим содержанием магния. При изучении влияния концентраций Na_2CO_3 на состав карбонатов, выпавших из концентрированной в 8 раз морской воды [178], также получены определенные концентрации Na_2CO_3 , способствующие осаждению карбонатов с разным содержанием магния. Так, Mg-кальциты выпадали при концентрации $Na_2CO_3 > 20$ ммоль/л, а для образования протодоломита оказались благоприятными концентрации 40—50 ммоль/л. Следует отметить, что образование протодоломита в приведенных экспериментах [33, 176, 178] происходило путем раскристаллизации гелей в указанных растворах.

Роль растворенного органического вещества в образовании карбонатов рассматривалась в работе Китано и Канамори [142] на примере аминокислот разного состава. В их экспериментах добавки аминокислот в растворы с концентрациями Ca и Mg, характерными для морской воды нормальной солености, способствовали образованию магнезиального кальцита с содержанием 15 мол.% $MgCO_3$. Облагородивших добавок мочевины и в хлоридные Ca—Mg-растворы указывалось в работах исследователей из Новосибирска [6, 16]. В интересном эксперименте Г.Н. Перозио и др. [42] добавка нефти в карбонатообразующий раствор способствовала образованию протодоломита. Уже эти немногочисленные исследования показали значительное влияние растворенного органического вещества на образование высокомагнезиальных кальцитов.

Таким образом, из анализа ранее проведенных экспериментальных работ следует, что благоприятные условия для осаждения высокомагнезиальных кальцитов, протодоломита создаются при сочетании высоких концентраций Mg (и Ca), высоких значений отношений Mg/Ca, повышенной солености, высокой карбонатной щелочности. Такие условия в природных средах более характерны для специфических обстановок, таких, как подземные воды, эвапоритовые бассейны.

В наших экспериментах было прослежено образование мине-

ралов ряда Mg-кальцитов в морской воде нормальной и удвоенной солености в зависимости от степени пересыщения раствора, создаваемой карбонатными ионами. При этом была прослежена роль органических и неорганических примесей в растворе. Mg-кальциты были обнаружены в осадках, выпавших из морской воды разной солености как без примесей, так и с примесями Pb (в минеральной форме), ГК и свинецгуминовых комплексов. Характерно отсутствие этих минералов в системах с медью (с цинком), находящейся в растворе в органической или неорганической форме. Общими для всех растворов, где шло образование Mg-кальцитов, являются высокая карбонатная щелочность и значения $\text{pH} \geq 8$.

В морской воде нормальной солености без примесей выпадение Mg-кальцитов с содержаниями MgCO_3 15—32 мол.% происходит в течение 1—2 сут с небольшим опережением арагонита, но после моногидрокальцита (в случае с максимальной карбонатной щелочностью). Если считать, что порядок осаждения минералов отражает относительную их растворимость, то Mg-кальциты указанных составов более растворимы, чем арагонит. Тем не менее они сохраняются в растворах в неизмененном виде (в отличие от моногидрокальцита) в течение всего времени опытов. Наиболее благоприятные условия для их осаждения создаются в растворах с максимальным значением карбонатной щелочности (114 ммоль/л).

Повышение солености оказывает положительное влияние на образование Mg-кальцитов. Более интенсивное осаждение Mg из этих растворов, чем из морской воды нормальной солености, приводит не только к увеличению количества осадка в диапазоне значений карбонатной щелочности 49—114 ммоль/л, но и к повышению магнезиальности минералов (табл. 24).

В морской воде нормальной и удвоенной солености с указанными выше примесями осаждался в основном протодоломит. Примесь PbSO_4 способствовала образованию протодоломита при карбонатной щелочности 114 ммоль/л и значениях pH 8,8—8,9, что, если использовать расчетные данные для чистой морской воды (см. табл. 7), соответствует общей концентрации ионов $\text{CO}_3^{2-} \approx 9$ ммоль/л. В морской воде удвоенной солености, несмотря на более низкое, чем при нормальной солености, исходное значение pH 8,4, минерал осаждается в большем количестве и в более широком диапазоне карбонатной щелочности: 49—114 ммоль/л.

В системах с ГК и свинецгуминовыми комплексами диапазон 49—114 ммоль/л характерен для образования протодоломита в морской воде как нормальной, так и удвоенной солености. Этим системам свойственна замедленность процесса осаждения. В отличие от почти мгновенного осаждения карбонатов кальция и магния из чистой морской воды в присутствии органических примесей процесс растягивался на несколько месяцев, что позволило зафиксировать физико-химические параметры растворов, из которых осаждался протодоломит. Он появился в осадке после периода относительного равновесия раствора с выпавшим ранее моногидрокальцитом (см. рис. 13), когда в растворе установились pH 8,8—9 и отношение Mg/Ca 12—16.

Таблица 24. Зависимость состава Mg-кальцита от концентрации CO_3^{2-} в морской воде

Соленость	Общая карбонат- ная щелочность, ммоль/л	рН (исх.)	CO_3^{2-}	CO_3^{2-}	MgCO_3 , в Mg-кальцитах, мол. %
			общ	своб	
Нормальная	49	8,1	0,65	0,07	15
		8,4	1,29	0,14	20
	114	8,2	1,91	0,23	23
		8,4	3,00	0,36	32
Удвоенная	49	8,1	0,65	0,03	20
		8,4	1,29	0,07	25
	114	8,2	1,91	0,12	25
		8,4	3,00	0,19	35

Полученные данные достаточно четко выявляют роль карбонатной щелочности и значений рН, ответственных за концентрацию в растворах ионов CO_3^{2-} , а также роль указанных примесей в процессе вхождения магния в карбонат кальция. Карбонатные ионы при постоянном содержании Ca^{2+} и Mg^{2+} определяют степень пересыщения морской воды и соответственно влияют на скорость кристаллизации. Влияние пересыщения раствора на осаждение карбонатов кальция и магния хорошо прослеживается при его последовательном возрастании в морской воде как нормальной, так и удвоенной солености. Это выражается в существовании критического пересыщения (карбонатная щелочность 49 ммоль/л), ниже которого выпадает только арагонит, а выше — Ca—Mg-карбонаты. Магнезиальность последних также зависит от степени пересыщения (см. табл. 24). Однако, по расчетным данным (см. табл. 10), при одинаковых исходных концентрациях HCO_3^- и значениях рН степень пересыщения морской воды удвоенной солености практически такая же, как и раствора нормальной солености. Иными словами, более высокая магнезиальность карбонатов, выпавших из морской воды удвоенной солености, не связана с увеличением пересыщения и соответственно не определяется кинетикой процесса осаждения. Кроме того, в связи с более интенсивным комплексообразованием при избытке солей в растворе резко снижается роль CO_3^{2-} свобод. Следовательно, в этом случае повышенные содержания магния в карбонатах не должны быть связаны с концентрацией CO_3^{2-} свобод. Поскольку в данном случае нарушается прямая зависимость магнезиальности кальцита от концентрации ионов CO_3^{2-} свобод, но совершенно отчетливо наблюдается влияние общей концентрации CO_3^{2-} на вхождение магния в твердую фазу, мы полагаем, что в этом процессе может быть важной роль концентраций карбонатных комплексов (ионных пар) магния, составляющих значительную долю от общей концентрации CO_3^{2-} .

Если образование карбоната кальция происходит при взаимодействии свободных ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , то трудность дегидратации

Mg^{2+} [152] отрицает механизм вхождения магния (гидратированного) в структуру кальцита в форме ионов. Липман [152] считает, что последние, сорбируясь в виде $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ на активных местах решетки при кристаллизации кальцита, блокируют поверхность роста. Появление в растворе избытка $MgCO_3^0$, $MgHCO_3^+$ снижает роль свободных гидратированных Mg^{2+} . Указанные комплексы должны создавать конкуренцию $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ в адсорбционном слое на поверхности зародышей кальцита. При этом $MgCO_3^0$ и $MgHCO_3^+$ могут не только их вытеснять с растущей поверхности, но и участвовать в создании структуры Mg-кальцитов. Бабчан [69], синтезировавший доломит (протодоломит) при $T=30\div40^\circ C$, придавал большое значение в его образовании неионизированным растворенным соединениям $CaCO_3^0$ и $MgCO_3^0$, что поддерживает наш вывод о возможности вхождения магния в решетку кальцита в виде комплексов. Указанием на их участие может также служить присутствие HCO_3^- (по данным ИКС) в Mg-кальцитах разного состава.

Влияние органических примесей на образование высокомагнезиальных кальцитов обусловлено несколькими причинами. Оно может быть связано с кинетическими задержками при адсорбционных процессах на поверхности кристаллизующихся карбонатов. Связывание кальция в комплекс с ГК должно способствовать перераспределению в растворе равновесных форм Ca и Mg в направлении увеличения роли комплексов $MgCO_3^0$ и $MgHCO_3^+$. Вероятно, при этом возрастает отношение Mg^{2+}/Ca^{2+} , которое достигает максимальных значений после осаждения моногидрокальцита. Присутствие растворенного органического вещества может также создавать дополнительный источник ионов CO_3^{2-} за счет обменных реакций между ГК и морской водой. Образование в системах с органическими примесями более упорядоченных Mg-кальцитов, чем те, которые выпадают из чистой морской воды, скорее всего, связано с замедлением скорости кристаллизации минералов при адсорбции на них органических комплексов.

Совершенно неясна роль Pb (в минеральной форме) в образовании протодоломита. Возможно, вхождению магния в минерал способствуют кинетические задержки, создаваемые присутствующими в момент осаждения карбонатными комплексами свинца. Одно из объяснений может состоять в том, что задержка осаждения Ca приводит к установлению равновесного pH 8,8—8,9, гораздо более высокого, чем pH, при котором шло осаждение Mg-кальцитов в морской воде без примесей.

Увеличение в растворе исходного отношения Mg/Ca от 5 до 8 практически не отражается на составе Mg-кальцитов. Тем не менее роль отношения Mg/Ca в момент осаждения карбонатов нельзя исключать, о чем свидетельствуют данные по условиям образования протодоломита в присутствии примесей. Тот факт, что осаждению Mg-кальцитов из морской воды с примесью $PbSO_4$ или без каких-либо примесей не всегда предшествует выпадение моногидрокальцита, должен указывать на роль концентраций карбонатных ионов в осаждении магния. Тогда образование Mg-кальцитов с содержанием до 35 мол.% $MgCO_3$ может быть обусловлено только высокой концентрацией

ионов CO_3^{2-} общ., а для осаждения более высокомагнезиальных кальцитов при этом требуется повышенное отношение $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (до 12—16). Последнее не противоречит нашим представлениям об участии MgCO_3^0 (MgHCO_3^+) в формировании структуры магнийсодержащих карбонатов. Если высокая энергия дегидратации Mg^{2+} препятствует образованию этих минералов при концентрации Mg, характерной для морской воды нормальной солености, то по этой же причине более высокие концентрации Mg, например в рассолах, должны в еще большей степени задерживать этот процесс. К тому же высокая скорость кристаллизации из пересыщенных растворов не может способствовать быстрой дегидратации Mg^{2+} . Поэтому роль высокого отношения Mg/Ca можно рассматривать как увеличение возможности для образования в твердой фазе слоев MgCO_3 за счет вхождения MgCO_3^0 (MgHCO_3^+). В экспериментах Маккоу, Морз [170, 171] и других исследователей медленная скорость роста Mg-кальцитов на кристаллах чистого кальцита, возможно, способствует дегидратации Mg^{2+} , находящегося в адсорбционном слое. Однако образование таких Mg-кальцитов и зависимость их состава от отношения Mg/Ca в растворе не исключают при этом роли MgCO_3^0 , поскольку с ростом концентрации Mg в растворе увеличивается концентрация MgCO_3^0 .

Влияние фактора SO_4^{2-} мы специально не изучали. Но уже эксперименты с морской водой нормальной солености (с PbSO_4) показали возможность образования в условиях высокой карбонатной щелочности минералов доломитового состава при концентрации SO_4^{2-} , характерной для морской воды. Эта концентрация составляет $\sim 8\%$, а в форме MgSO_4 — 1,6—2,2% от общей солености раствора (с учетом данных табл. 7). По данным О.К. Янатьевой [61], при концентрации SO_4^{2-} выше 0,25% доломит растворяется. Вероятно, результаты экспериментов по растворению минералов нельзя целиком переносить на процессы их образования, так как в последних случаях действует много других факторов (например, степень пересыщения), которые вносят значительные поправки.

Таким образом, в наших экспериментах независимо от солености морской воды (нормальная или удвоенная), от исходного отношения Mg/Ca в ней (5; 8), а также от присутствия указанных примесей осаждение Mg-кальцитов (10—50 мол. % MgCO_3) происходит в диапазоне карбонатной щелочности 49—114 ммоль/л. Перечисленные факторы вызывают только небольшие изменения в содержании магния в этих минералах. В осаждении Mg-кальцитов разного состава определяющей оказывается концентрация CO_3^{2-} общ., в частности карбонатных (бикарбонатных) комплексов (ионных пар) магния.

Роль концентрации CO_3^{2-} общ. в осаждении высокомагнезиальных кальцитов остается важной и в концентрированной морской воде, и в других минерализованных растворах [33] с разным отношением Mg/Ca. Судя по количеству вносимого в эти растворы реагента Na_2CO_3 , для образования Mg-кальцитов требуются еще более высокие концентрации CO_3^{2-} общ., чем в морской воде нормальной солености. Это, вероятно, обусловлено интенсивным комплексообразованием и резким снижением концентрации ионов CO_3^{2-} свобод., необхо-

димых в создании нужной степени пересыщения раствора для начала осаждения.

Обсуждение результатов экспериментов. Наши экспериментальные данные по условиям образования Mg-кальцитов показывают, что для их осаждения из морской воды требуются более высокие концентрации карбонатных ионов, чем для осаждения арагонита. Это подтверждается редкостью выпадения этих минералов непосредственно из морской воды. Почти единственный такой случай представляет лагуна Куронг и прилегающие к ней озера [66, 83, 190], где нуклеация арагонита и Mg-кальцита обусловлена поступлением бикарбонатных ионов с подземными водами [83]. При этом в некоторых озерах осаждается даже протодоломит, первичная природа которого доказана изотопным анализом [88]. Обычно Mg-кальциты наблюдаются как цемент в пустотах (камерах) разного происхождения. Закрытые или полузакрытые пространства наиболее благоприятны для отложения Mg-кальцитов [67, 68, 137, 161]. Специфичность такой микрообстановки заключается в уменьшении SO_4^{2-} за счет сульфатредукции, а также в поступлении в раствор продуктов разложения органического вещества (H_2S , NH_3 , CO_2 , растворенного органического вещества). Мы считаем, что положительное влияние этих процессов на образование Mg-кальцитов с содержанием до 20 мол.% MgCO_3 состоит в основном в создании дополнительного источника карбонатных ионов. Несмотря на возможный некоторый спад значений pH в поровых водах, буферная система морской воды не допускает снижения pH ниже 7 [75]. Однако часто, наоборот, pH поровых вод даже поднимается до 9—10 [109, 117]. Согласно нашим данным, а также работ [141, 142], осаждению Mg-кальцитов благоприятствует присутствие растворенных ГК, которые могут создавать кинетические задержки для осаждения арагонита.

При заполнении поровых пространств не характерно продолжение роста Mg-кальцитов, слагающих стенки пустот [68]. Минеральный состав стенок, которые служат субстратом для зарождения Mg-кальцитов из поровых растворов, вряд ли будет определять состав выпадающей фазы. Факты нарастаний Mg-кальцитов на арагоните и наоборот указывают при этом на влияние химического состава порового раствора. Все сказанное, а также характерная мелкозернистость Mg-кальцитов и высокая скорость заполнения поровых пространств [117] позволяют предполагать, что растворы в них имеют высокое пересыщение по арагониту. Тогда образование Mg-кальцитов в указанных микрообстановках происходит скорее согласно нашей модели, чем модели Моккоу и Морз [171]. По последней, оно осуществляется в совершенно других кинетических условиях путем дорастаний уже готовой решетки кальцита. По нашим данным, образование зародышей с кальцитовой структурой возможно только при высоких пересыщениях раствора по арагониту (кальциту).

Работами многих исследователей [86, 87, 162, 192 и др.] в настоящее время установлена прямая связь содержания магния в биогенных кальцитах со скоростью кальцификации некоторых морских организмов, которая, в свою очередь, определяется концентрацией раство-

ренного углерода в морской воде. Все это позволяет предполагать роль пересыщения в образовании биогенных карбонатов. В этом случае большое значение приобретает как растворенное органическое вещество, так и твердое, играющее роль матрицы для осаждающихся минералов. Но, как следует из наших экспериментов, эти факторы действуют также на фоне высоких концентраций CO_3^{2-} . Очень редкие находки Mg-кальцитов доломитового состава среди биогенных карбонатов могут указывать на то, что требуемые для осаждения протодоломита предельные концентрации CO_3^{2-} не достигаются.

Конкретные концентрации CO_3^{2-} , которые, согласно нашим и другим экспериментальным исследованиям [33, 178], вызывают образование Mg-кальцитов того или другого состава, конечно, нельзя прямо переносить на природные условия. Это связано с большими различиями в необходимой для осаждения карбонатов степени пересыщения природной морской воды и экспериментальных растворов [121], а также концентраций магния в них [171]. Тем не менее наши эксперименты подтверждают роль кинетического фактора в процессе формирования кальцитовой структуры и вхождения в нее магния в количестве 10—50 мол.% MgCO_3 . В морской воде и в поровых водах, где концентрации Mg мало изменяются, основным фактором, определяющим образование магнезиальных кальцитов, оказывается концентрация карбонатных ионов.

По вопросу происхождения природного доломита (протодоломита) до сих пор не существует единого мнения. Большинство исследователей считают его продуктом замещения ранее выпавших карбонатов кальция. Но если процесс замещения (объем на объем) происходит согласно реакции $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [152] или $(2-x)\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} + x\text{CO}_3^{2-} = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + (1-x)\text{Ca}^{2+}$ [169] ($x=0,11$ или 0,25 для доломитизации арагонита или кальциита соответственно), то для образования доломита также требуются дополнительные концентрации CO_3^{2-} .

Появление в современных карбонатных осадках минералов со степенью упорядоченности, приближающейся к доломитовой, обусловлено генетической связью их с метастабильными высокомагнезиальными кальцитами [36, 39, 84, 85]. По данным Г. Мюллера с сотрудниками [36, 172], изучавших озерные отложения, доломит обнаруживается только в тех осадках, где присутствуют высокомагнезиальные кальциты. Там, где первичный карбонат представлен арагонитом, даже при отношении концентраций $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ в растворе, равном 180, доломит отсутствует. Предположение Н.М. Страхова [53] о роли гидрокарбонатов магния (гидромагнезит, несквегонит) в диагенетическом образовании протодоломита в осадках оз. Балхаш не подтверждается, так как эти минералы нигде не обнаружены, а высокомагнезиальные кальциты распространены широко [56]. Согласно предложенной модели структуры Mg-кальцитов, преобразование их в доломит должно сопровождаться полной перестройкой структуры. Последняя заключается в перемещении катионов, слагающих целую плоскость, на более стабильные позиции, которые соответствуют правильному чередованию катионных плоскостей в структуре. Этот процесс преобразования

возможен только путем растворения — переотложения и в том случае, если в растворяемом Mg-кальците имеются участки с упорядоченной доломитовой структурой. При растворении эти ядра будут сохраняться и служить зародышами для нарастания новых слоев. Образование стехиометрического или кальциевого доломита можно представить себе как результат следующих одна за другой многочисленных стадий растворения слоев со структурой Mg-кальцитов, чередующихся со стадиями отложения новых слоев, часть из которых продолжает рост доломитовой структуры. Причем отложение новых слоев происходит из растворов, близких по физико-химическим параметрам к тем растворам, из которых шло первичное образование высокомагнезиальных кальцитов. В ходе этого процесса в результате колебаний состава раствора домены (слои) CaCO_3 могут оказаться включенными в доломит.

Возможно, справедлив и другой вариант [179], который предполагает, что на зародышах с признаками пространственной группы $R\bar{3}$ рост доломита происходит путем медленного наращивания непрерывных тонких слоев. Процесс упорядочения осуществляется только в поверхностном слое за счет диффузии Ca^{+2} и Mg^{2+} на стабильные позиции. Но в этом случае по сравнению с первичным зародышем изменяется кинетика процесса, что, в свою очередь, отражает иной состав раствора, чем тот, из которого осаждался первичный Mg-кальцит. Следует отметить, что первый вариант не исключает диффузионных процессов в поверхностном слое.

Доломитизация арагонитовых осадков, вероятно, будет сопровождаться полным растворением арагонита и выпадением протодоломита или Mg-кальцитов с более низким содержанием магния, которые указанным способом будут переходить в настоящий доломит. Как показывают экспериментальные работы, осаждение Mg-кальцитов, в том числе и протодоломита, происходит быстро, почти мгновенно. О том же говорят данные изотопных анализов осадков озер в окрестностях лагуны Куронг [88] и оз. Дип Спрингс [179] (до 1 мм/год). Поэтому скорости накопления осадков доломитового состава и карбонатов кальция могут быть соизмеримы. Длительным (1000 лет [85, 179]) оказывается процесс преобразования высокомагнезиальных кальцитов в настоящий доломит.

Все известные обстановки доломитообразования приурочены к самым прибрежным зонам, где велико влияние разных факторов, слабо проявленных в морской воде. В обычных морских донных осадках доломитизация не обнаруживается. Предложенная гипотеза [63] о возможности превращения относительно низкомагнезиальных кальцитов (10 мол.% MgCO_3) в доломит и кальцит при захоронении осадков в морской воде в результате создающегося при этом повышенного давления нигде не находит подтверждения. Этот вариант может реализоваться только в условиях метаморфизма при погружении на большие глубины от поверхности. Как показано многими исследователями [96, 124], при захоронении Mg-кальцитов чаще происходит полное освобождение от магния, т.е. превращение в кальцит. Отсутствие в современных мелководных морских осадках заметных

скоплений как первичного, так и диагенетического доломита можно связать с недостаточной для его образования концентрацией карбонатных ионов. Образование доломита возможно в редких случаях в захороненных обогащенных органическим веществом осадках, не теряющих связь с морской водой. При этом важны скорость захоронения осадка и характер разложения органического вещества [139, 180].

Анализ экспериментальных данных позволяет считать, что образование морских Mg-кальцитов в особых локальных обстановках (поровые воды, морские организмы) обусловлено тем, что в них создаются условия для обогащения растворов (морской воды) карбонатными ионами и растворенным органическим веществом.

Моногидрокальцит

Моногидрокальцит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ очень редко встречается в природе. Впервые он был обнаружен и описан Д.Г. Сапожниковым [46] в прибрежной зоне оз. Иссык-Куль. Позднее Тейлор [199] описал моногидрокальцит, найденный в новообразованиях зоны пляжа оз. Фелмонгери в Южной Австралии. Состав вод указанных озер совершенно различный. Первое относится к числу пресноводных, второе — к засоленным. Отношение Mg/Ca в них соответственно составляет 3,5 и >10 . Для оз. Фелмонгери есть данные о значении pH, которое составляет $>8,6$. В обоих озерах отмечается ассоциация моногидрокальцита с синезелеными водорослями. Учитывая данные изотопного анализа, Тейлор [199] утверждал, что моногидрокальцит из оз. Фелмонгери не является продуктом жизнедеятельности водорослей, а выпадает из воды озера. Тесная пространственная связь водорослей с моногидрокальцитом объясняется благоприятными условиями образования минерала, которые создаются за счет увеличения pH и концентрации CO_2 в процессе жизнедеятельности водорослей. На наличие связи между моногидрокальцитом и синезелеными водорослями в соленых озерах Кокчетавского района указывается также в работе Л.Е. Штеренберга и др. [58]. Ассоциация минерала с водорослями отмечалась на стенах известковых пещер [90, 111], на основании чего Броугтон [90] считал его генезис чисто биохимическим. Отдельные находки моногидрокальцита были сделаны в организмах морской свинки [191] и тигровой акулы [95].

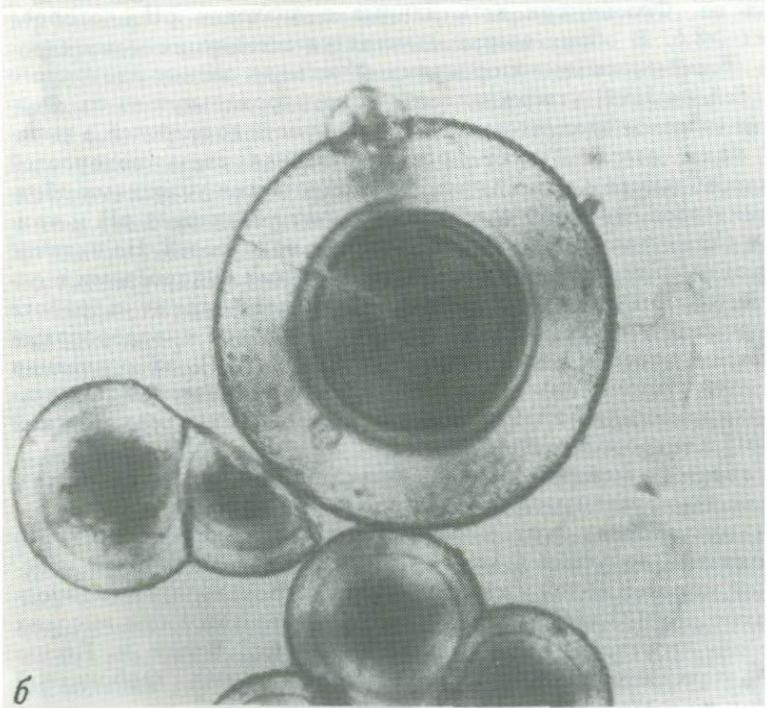
Таким образом, между формированием моногидрокальцита и жизнедеятельностью организмов определено существует связь.

В морских условиях этот минерал до сих пор не находили. Но его многократно получали в ходе экспериментов с природной и искусственной морской водой. Осаждение моногидрокальцита из природных морских вод [73, 140] показало, что он образуется при высоких пересыщении раствором по карбонату кальция. Барон и Песню [73] при этом предположили влияние не только карбонатной щелочности, но и Mg в растворе.

Для образования минерала благоприятными явились концентрированные растворы морской воды, содержащей синезеленые водоросли.



а



б

Рис. 38. Кристалл (а) и сферолиты (б) моногидрокальцита. $\times 500$

Таблица 25. Химический состав моногидрокальцита (в мас. %)

Морфологи- ческие разности	CaO	MgO	CuO	CO ₂	H ₂ O	Нераствори- мый остаток	Сумма
Сферолиты	41,5	2,2	4,6	33,2	16,3	2,0	97,8
Кристаллы	47,5	—	0,5	35,8	16,0	—	99,8
Сферолиты [133]	42,86	1,05	0,56	35,05	15,01	5,25	98,93
(примеси)							

Фергусон и др. [110] наблюдали выпадение из таких растворов окрашенных в коричневый цвет сферолитов моногидрокальцита.

В опытах Малона и Това [156] моногидрокальцит осаждался в растворах отфильтрованной морской воды, где шло бактериальное разложение органического вещества в частично анаэробных условиях. Авторы связали появление минерала с изменением химических условий в растворах (за счет реализации CO₂ и CH₄ при разложении органического вещества), а также значений pH. Интересно, что сферолиты моногидрокальцита были также коричневого цвета.

Таким образом, указанные экспериментальные работы подтверждают влияние биогенных процессов на образование моногидрокальцита.

Все исследователи отмечают неустойчивость минерала. Машнер [157] установила, что моногидрокальцит быстро переходит в кальцит в зоне "брьзг", а в воде замещается арагонитом. По данным Хул и Турнбула [133], присутствие в растворах Mg или полифосфатов задерживает переход моногидрокальцита в более стабильные формы (арагонит, кальцит). В то же время на воздухе в сухом виде минерал может сохраняться до 10 лет [46] и, вероятно, более.

Основным недостатком проведенных исследований является их фрагментарность. По этой причине не могли быть установлены физико-химические параметры, ограничивающие область образования моногидрокальцита в морской воде. Этот вопрос был исследован и в значительной степени решен в наших экспериментах [38].

Минералогическое описание. В экспериментах получены две морфологические разности моногидрокальцита: кристаллы и сферолиты. Первые, размером 0,1 мм, похожи на уплощенную тригональную дипирамиду (рис. 38, а). Для выращивания кристаллов такого размера Липман [151] специально использовал растворы с цианатом калия. Вторые в основном имеют правильную круглую форму, реже эллипсоидальную (рис. 38, б) и достигают в диаметре 0,4 мм. Форма сферолитов является обычной для моногидрокальцитов, образующихся в природных условиях.

Синтезированные нами моногидрокальциты по химическим, оптическим и структурным свойствам (табл. 25, 26) идентичны друг другу и тем, которые описываются в литературе [46, 133]. Они оптически одноосны, отрицательны, $Ng = 1,591 \pm 0,002$; $Np = 1,540 \pm 0,002$. Данные химических анализов (см. табл. 25) при пересчете дают формулу CaO · 0,95CO₂ · 1,04H₂O, т.е. близкую к той, которая приводится в литературе: CaCO₃ · H₂O.

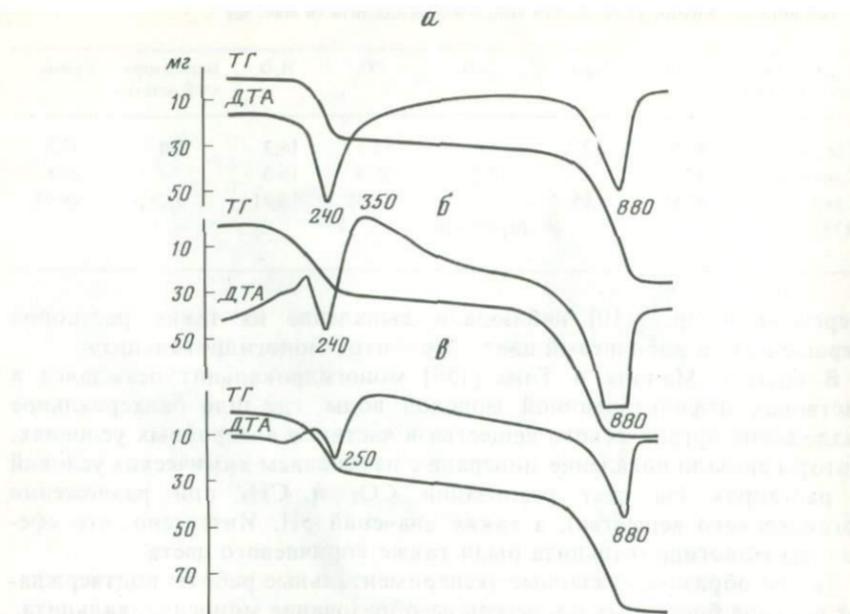


Рис. 39. Кривые нагревания (ДТА) и потери веса (ТГ) кристаллов (а) и сферолитов моногидрокальцита, содержащих 4,6% CuO (б) и ГК (в)

На термограммах моногидрокальцита (рис. 39) фиксируются два эндотермических пика с максимумами при температурах 240—250°C (превращение в кальцит) и 870—880°C (разложение кальцита). Вхождение в сферолиты моногидрокальцита примеси меди или ГК вызывает на термограмме появление экзотермического пика в области температур 300—500°C за счет окисления меди (см. рис. 39, б) или окисления органического вещества (см. рис. 39, в). Термический анализ сферолитов и кристаллов моногидрокальцита, образованного в системе морская вода— CuSO_4 , показал присутствие в сферолитах небольшого количества воды, удалаемой при 100—140°, которой нет в кристаллах. По данным химического анализа (см. табл. 25), сферолиты по сравнению с кристаллами обогащены медью и H_2O , причем 4,6 мас. % CuO соответствует 1,5 мас. % H_2O , избыточной относительно формулы моногидрокальцита. Это позволяет считать, что медь в сферолитах присутствует в форме гидроксида (гидрокарбоната?).

Данные ИКС моногидрокальцита, полученные в наших опытах, подтверждают вывод Кохаси и Мак-Каули [147] о наличии в структуре этого минерала групп HCO_3^- и OH^- . В последнее время некоторые авторы [16] считают, что водородные связи в спектре этого минерала относятся к молекулярной воде. Приведенные ИК-спектры (рис. 40) свидетельствуют о наличии в моногидрокальците только адсорбционной воды, удаление которой при $T=125^\circ \text{C}$ делает спектр минерала более четким. На отсутствие молекулярной воды в этом карбонате указывает выпадение из спектра полосы деформационных

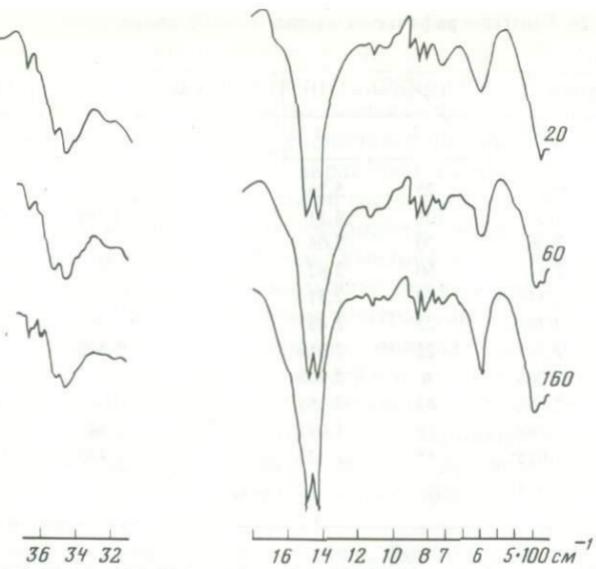


Рис. 40. ИК-спектры моногидрокальцита, прогретого при разных температурах ($^{\circ}\text{C}$)

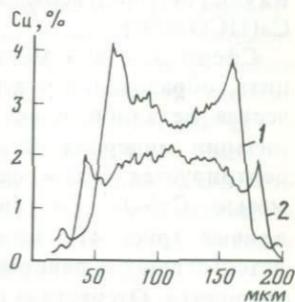


Рис. 41. Концентрационные кривые распределения Cu по сечению сферолита моногидрокальцита, полученного в системе с CuSO_4 (1) и с медьгуминовыми комплексами (2)

колебаний H_2O 1640 cm^{-1} . Поэтому интенсивные полосы валентных колебаний водородсодержащих групп 3240 , 3330 и 585 cm^{-1} могут относиться только к группам OH^- . Смещение частот гидроксильных групп (3240 , 3380 cm^{-1}) в сторону меньших значений может указывать на сильные водородные связи гидроксила со структурой минерала. А исчезновение из спектра прогретого при 180°C моногидрокальцита (в начальный момент разложения минерала) вместе гидроксильных и карбонатной (1715 cm^{-1}) полос позволяет говорить о существовании водородной связи в форме HCO_3^- . О наличии бикарбонатного иона в структуре моногидрокальцита свидетельствует также сильное расщепление полосы валентных колебаний CO_3 на три интенсивных максимума: 1400 , 1500 и 1715 cm^{-1} , которое указывает на низкую симметрию треугольников CO_3^{2-} , обычно свойственную бикарбонатам. Их симметрия увеличивается при прогревании минерала до 180°C , что выражается в снижении интенсивности полос деформационных и валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$ (700 , 765 и 1500 cm^{-1}) и в исчезновении полосы 1715 cm^{-1} .

Таблица 26. Рентгенографические данные моногидрокальцита

Сферолиты		Сферолиты [133]		Сферолиты		Сферолиты [133]	
I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d
3	5,25	35	5,26	—	—	10	1,8185
9	4,31	100	4,31	4	1,770	12	1,7730
10	3,06	70	3,06	—	—	14	1,7624
5	2,817	50	2,82	—	—	2	1,7596
1	2,510	4	2,51	—	—	2	1,7125
2	2,488	25	2,487	—	—	2	1,6024
4	2,367	25	2,366	1	1,595	6	1,5935
1	2,265	6	2,268	—	—	4	1,5620
6	2,156	45	2,159	—	—	4	1,5233
1	1,989	18	1,993	1	1,447	4	1,4495
8	1,925	65	1,928	2	1,435	10	1,4367
1	1,844	—	—	—	—	2	1,4120

Соответствие наших данных с расчетными данными Кохаси и Мак-Каули [147] подтверждает правильность формулы моногидрокальцита: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)(\text{OH})$.

Сферолиты и в меньшей степени монокристаллы моногидрокальцита, образованного в разных системах, содержат повышенные количества металлов, присутствующих в морской воде во время кристаллизации минерала. В наибольших количествах (4,6 мас. % CuO) концентрируется медь в сферолитах моногидрокальцита из системы с примесью CuSO_4 . Голубая окраска сферолитов и концентрационные кривые (рис. 41), полученные по их центральным сечениям, свидетельствуют о равномерном характере распределения меди в объеме сферолита. Отсутствие смещений рентгенографических пиков в порошковых граммах минерала (табл. 26), а также большая разница ионных радиусов Са и Си исключают изоморфную форму вхождения меди в моногидрокальцит. Однако данные химического анализа голубых сферолитов (см. табл. 25) и то, что в осадке вместе с ними существует рентгеноаморфная фаза $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ярко-голубого цвета позволяют сделать вывод о вхождении меди в моногидрокальцит в форме гидроксидного соединения. Этот вывод согласуется с данными о формах нахождения меди в щелочных растворах. В сферолитах моногидрокальцита из систем с медьюминовыми комплексами примеси представлены ГК и аналогичными указанным выше гидроксидными формами меди. Это видно по окраске сферолитов, которая изменяется от голубой до коричневой в направлении от центра. Присутствие в минерале примеси ГК снижает общее содержание меди в сферолитах (см. рис. 41,2).

Изучение формы вхождения в сферолиты ГК показало, что они не являются случайно захваченными во время кристаллизации минерала. При медленном травлении 0,1 н. HCl из сферолитов выделены тонкие (0,2 мкм) гуматные мембранны, полностью или частич-

но обволакивающие поверхность сферолита (рис. 42). На электронно-микроскопических снимках центральных сечений сферолитов эти мембранны соответствуют узким концентрическим зонам в периферических участках сечений. На этих же снимках видно, что мембранны не только прерывают рост радиально расположенных кристаллов, но и являются поверхностью, на которой нарастают кристаллы нового карбонатного слоя (рис. 43). На прерывистость роста может указывать, и то, что медленное растворение сферолита (выделение пузырьков CO_2) происходит только до достижения гуматной мембранны. Нарушение целостности мембранны сразу же вызывает появление пузырьков, свидетельствующих о начале растворения центральных зон сферолита.

Подобные мембранны неоднократно описывались в литературе [105, 110, 194, 195, 196]. Они установлены в синтетических карбонатных ооидах разного состава, образованных в присутствии ГК.

Все сказанное о моногидрокальците, синтезированном нами в различных условиях, расширяет представление об этом минерале и позволяет считать его хорошим концентратором металлов и органического вещества.

Условия образования. Анализ систем, рассмотренных в гл. III, позволил установить влияние на образование минерала таких факторов, как карбонатная щелочность, pH, соленость, наличие органических и неорганических примесей в морской воде. Моногидрокальцит преобладает в осадках, выпавших из растворов, которые в любой форме содержат медь, а также примесь ГК; в меньшей степени он наблюдается в морской воде с органическими комплексами цинка и свинца и редко отмечается в морской воде без примесей (см. рис. 26).

В морской воде как нормальной, так и удвоенной солености почти мгновенное (несколько часов) образование моногидрокальциита происходит только при максимальной карбонатной щелочности (114 ммоль/л), которая вызывает пересыщение раствора по арагониту более чем в 100 раз (см. табл. 9). Осаждение в этих условиях более метастабильного, чем арагонит, моногидрокальциита, согласно правилу Оствальда является закономерным явлением. Введение в морскую воду органических и неорганических форм металлов (Cu, Pb, Zn) заметно меняет кинетику осаждения моногидрокальциита (см. рис. 24), создает благоприятные условия для кристаллизации минерала. Различное влияние этих примесей связано с различной способностью Cu, Pb, Zn к комплексообразованию, а также с видом преобладающих комплексов.

Наиболее благоприятные условия для осаждения моногидрокальциита создаются в морской воде, содержащей медь. Анализ растворов, содержащих медь в неорганической форме (см. гл. III), показал, что практически вся медь в них находится в виде карбонатных и гидроксидных комплексов, соотношения между которыми изменяются в зависимости от pH раствора. Благодаря устойчивости этих комплексов [91, 115, 193], намного превышающей устойчивость аналогичных комплексов свинца и цинка [108, 206], в щелочных растворах длительное время сохраняются высокие концентрации меди, тормозящие скорость осаждения карбоната кальция. Можно

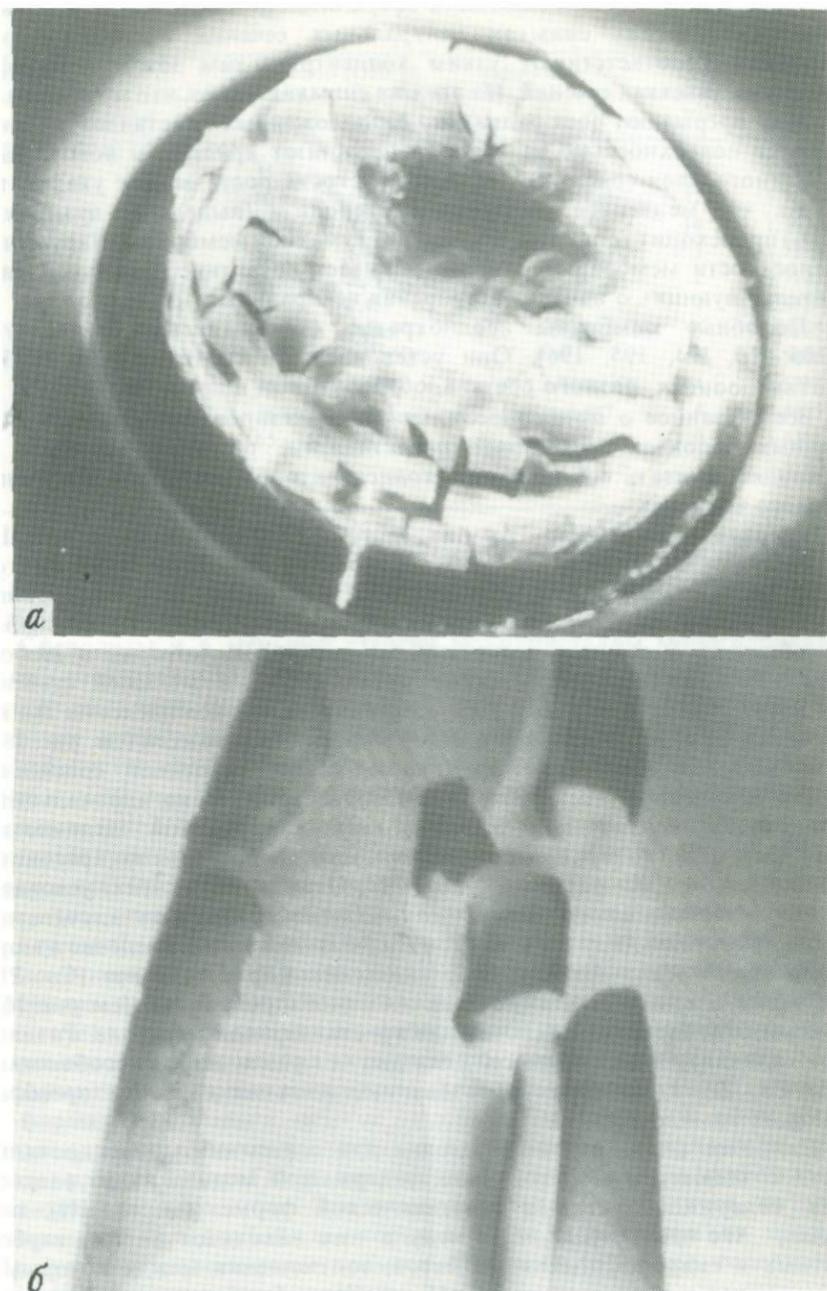


Рис. 42. Гуматные мембранны (в виде светлых опадающих лепестков) в сферолите из гидрокальцита, проправленного 0,1 н. HCl в течение 3 мин. РЭМ
а - $\times 400$, б - $\times 4000$



Рис. 43. Прерывистый рост кристаллов в сферолите моногидрокальцита, содержащего гуматные мембранны. $\times 2500$. РЭМ

было бы предположить, что задержка начала осаждения моногидрокальцита и его медленное выпадение связаны со снижением степени пересыщения раствора по CaCO_3 за счет расхода части ионов CO_3^{2-} на образование карбонатных комплексов меди. Но приблизительный расчет равновесных форм меди в растворе с карбонатной щелочностью 49 ммоль/л показал лишь незначительное снижение концентрации свободных ионов CO_3^{2-} , которое не могло заметно повлиять на высокую степень пересыщения раствора по CaCO_3 и соответственно на скорость осаждения моногидрокальцита. Поэтому замедление скорости осаждения минерала в растворах с карбонатной щелочностью ≥ 49 ммоль/л мы объясняем только адсорбией комплексов меди на поверхности зародышей карбоната.

Обогащение медью всего объема сферолитов моногидрокальцита (см. рис. 41) может также служить хорошим подтверждением химического взаимодействия комплексов меди с растущей поверхностью карбоната, приводящего к процессу соосаждения. Исходя из кристаллохимических представлений [7, 20], это можно объяснить сходством структурных элементов комплексов меди и минерала. Значительное обогащение медью (4,6 мас.%) сферолитов по сравнению с монокристаллами (0,5 мас.% CuO_2 образующимися в менее щелочных условиях, позволяет предполагать участие в сорбционных процессах гидрокомплексов меди (гидрокарбонатных, гидроксидных). Образование моногидрокальцита в данной системе в более широком диапазоне

условий (карбонатная щелочность 13,8—114 ммоль/л), чем в морской воде без примесей или с примесями PbSO_4 , ZnSO_4 (см. рис. 26), также обусловлено сорбционными процессами. С одной стороны, это может быть вызвано сильным ингибирующим действием медных комплексов на скорость кристаллизации арагонита. С другой стороны, учитывая влияние примесей в маточном растворе на скорость поверхности дегидратации кристаллизующейся фазы [19, 20], мы не исключаем, что комплексы меди могут играть такую роль, препятствуя дегидратации Ca^{2+} и тем самым способствуя формированию структуры моногидрокальцита.

Присутствие в растворе неорганических комплексов свинца и цинка не изменяет диапазон условий образования моногидрокальцита по сравнению с системой без примесей (см. рис. 26). Влияние этих примесей отражается только на скорости осаждения минерала, которая в начальный момент образования моногидрокальцита несколько замедляется. Характер распределения свинца и цинка, обогащающих узкие периферические зоны сферолитов (рис. 44,а), указывает на слабые сорбционные связи между их комплексами (в виде которых они сорбируются) и поверхностью кристаллов моногидрокальцита.

В формировании минерала особенно велика роль органических примесей. Влияние ГК прежде всего отражается на кинетике осаждения моногидрокальцита. Его появление в осадке происходит также только при высокой карбонатной щелочности ≥ 49 ммоль/л, т.е. при максимальных пересыщении растворов по арагониту. Но в отличие от систем морской воды без примесей или с примесями неорганических форм металлов процесс осаждения минерала здесь чрезвычайно замедлен (см. рис. 24). А в растворах с карбонатной щелочностью < 49 ммоль/л отсутствует осаждение как арагонита, так и моногидрокальцита. Выпадение в осадок интенсивно окрашенных в коричневый цвет сферолитов моногидрокальцита отражает влияние сорбционных процессов на кинетику его осаждения.

Наибольший диапазон условий образования этого минерала (растворы с карбонатной щелочностью 4,4—114 ммоль/л) создается при внесении в морскую воду медьюгуминовых комплексов (см. рис. 26). В этом случае проявляется действие как гуминовых, так и неорганических комплексов меди. Роль последних повышается с ростом карбонатной щелочности раствора. Вхождение в минерал тех и других комплексов (судя по окраске сферолитов и кристаллов) способствует его образованию практически во всем диапазоне условий.

Влияние свинецгуминовых комплексов на осаждение моногидрокальцита аналогично влиянию чистых ГК. Обогащение свинцом и цинком только узких периферических зон сферолитов (см. рис. 44,б) при густо-коричневой окраске всего их объема может указывать на участие в сорбционных процессах в основном чистых ГК, находящихся в растворе одновременно со свинец-цинкгуминовыми комплексами. Другое возможное объяснение может заключаться в отделении (в процессе сорбции) металлов от ГК и оттеснении их в периферическую зону в результате кристаллизационного давления [25]. Поведение

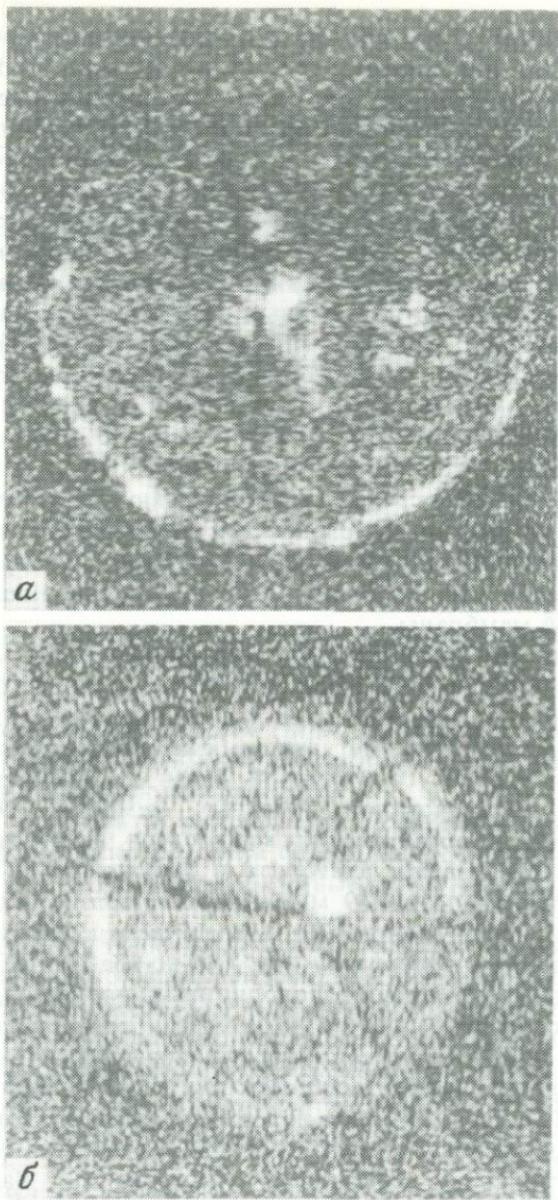


Рис. 44. Обогащение цинком периферических зон сферолита моногидрокальцита из морской воды без ГК (а) и с ГК (б). $\times 400$

цинкгуминовых комплексов при кристаллизации моногидрокальцита похоже на поведение свинецгуминовых комплексов, но в их присутствии в растворе возрастает скорость осаждения минерала и увеличивается диапазон условий его образования (растворы с карбонатной щелочностью 9,6—114 ммоль/л) (см. рис. 26).

Ряд авторов [110, 196], изучающих образование карбонатных

оидов в присутствии ГК, считают, что взаимодействие ГК с поверхностью растущих карбонатов носит хемосорбционный характер. Это объясняется [43, 76, 136] структурным сходством карбоксильных групп COOH^- органических кислот с группой CO_3^{2-} в карбонатах. Бернер [76] считает, что сорбционным процессам способствует не только присутствие в органических кислотах карбоксильных групп, но и стереохимическое расположение их в молекуле, которое определяет прочность хемосорбционной связи с карбонатом. Вероятно, в зависимости от этой прочности, а также от скорости осаждения карбоната органическое вещество в разных количествах оказывается включенным в растущий минерал, образуя или отдельные включения, или непрерывный слой — мембранны. Согласно исследованию Фергусона с сотрудниками [136], изучавшими строение и состав гуматных мембран, нарастание на них нового карбонатного слоя также является хемосорбционным процессом. По их данным, на гидрофобном слое ГК, непосредственно покрывающем поверхность карбонатного слоя, не создаются условия для зародышеобразования. Кристаллизация карбонатов нового слоя возможна на отрицательно заряженной поверхности гидрофильного слоя, составляющего внешнюю часть гуматной мембранны.

Образование сплошной гуматной мембранны создает максимальную задержку для роста сферолитов. Изменение скорости осаждения моногидрокальцита в морской воде (в аналогичных условиях) в зависимости от состава металлогуминовых комплексов можно объяснить различием в силе их сорбционной связи с минералом и разной способностью к образованию гуматных мембран. Однако общим для ГК и металлоорганических комплексов является то, что они тормозят кристаллизацию арагонита в морской воде, особенно при карбонатной щелочности <49 ммоль/л. Отсутствие осаждения в системе с ГК и свинецгуминовыми комплексами в растворах с карбонатной щелочностью <49 ммоль/л не только арагонита, но и моногидрокальцита, помимо влияния сорбционных процессов, может быть обусловлено снижением пересыщения раствора за счет образования кальцийгуминовых комплексов. Известные из литературы [105, 110, 196] факты образования синтетических арагонитовых оидов в растворах с примесью ГК указывают на то, что существуют какие-то определенные условия, когда все-таки арагонит выпадает. Вероятно, это связано со степенью пересыщения раствора по CaCO_3 , которая допускает осаждение того или другого карбоната.

Таким образом, мы полагаем, что осаждению моногидрокальцита в условиях, обычных для арагонита, способствует адсорбция на поверхности зародыша карбоната указанных выше органических и неорганических комплексов металлов, которые являются большими ингибиторами для арагонита, чем для моногидрокальцита.

Образование моногидрокальцита во всех системах контролируется исходными значениями pH . В слабощелочных растворах, содержащих примесь CuSO_4 , зафиксирована величина pH , при которой начинается осаждение моногидрокальцита. Установлено, что образование минерала происходит при значениях $\text{pH} \geq 8,1$, а ниже этой величины моногид-

Таблица 27. Зависимость устойчивости моногидрокальцита от значений рН в морской воде с примесью CuSO_4

Время выдержки опыта, сут	Общая карбонатная щелочность, ммоль/л							
	4,4		13,8		18,4		49	
	pH	минерал	pH	минерал	pH	минерал	pH	минерал
0	7,28		7,37		7,60		7,75	
5	7,77		7,92		7,96		7,84	
6	7,85		7,98		8,02		7,95	
7	7,92		8,10		8,12		8,06	
10	7,92	A	8,18	M	8,20	M	8,10	
11	7,94	A	8,24	M	8,22	M	8,12	M
14	7,84	A	8,16	M	8,06	M	8,06	M
18	7,85	A	8,03	M,A	8,04	M,A	8,05	M
27	7,85	A	8,00	M,A	8,04	M,A	8,10	M
31	7,80	A	8,00	M,A	8,04	M,A	8,12	M
35	7,85	A	7,82	A	8,06	M,A	8,25	M
50	7,85	A	7,80	A	8,04	M,A	8,22	M
60	7,90	A	7,94	A	7,98	A	8,32	M
360	7,94	A	8,00	A	8,03	A	8,58	M

рокальцит замещается арагонитом (табл. 27). Верхний предел значений pH остался не установленным, но минерал в неизменном виде присутствовал в растворах, имеющих pH до 9.

Полученные результаты согласуются с данными других исследований [73, 105], согласно которым образование минерала происходит при значениях $\text{pH} > 8,1$ в растворах с высокой степенью пересыщения по карбонату.

Как показали наши эксперименты, устойчивость моногидрокальцита определяется не только значением pH, но и концентрацией в растворе Mg и составом примесей. За исключением систем с CuSO_4 и с медьгуминовыми комплексами, где сохраняются высокие концентрации Mg в сильнощелочных растворах остальных систем, уменьшение концентрации Mg за счет выпадения гирокарбонатов магния делает моногидрокальцит неустойчивым даже при значениях $\text{pH} > 8,1$ (табл. 28). В опытах (см. табл. 28), где отсутствует влияние концентрации Mg (карбонатная щелочность 49 ммоль/л), можно видеть, что моногидрокальцит в течение 360 сут устойчив в растворах с органическими примесями и через 10—60 сут переходит в арагонит в системах с неорганическими комплексами свинца и цинка. Здесь исключение составляет моногидрокальцит, образующийся в системах с CuSO_4 , где его устойчивость может быть связана с формой входления меди в минерал и с высокими равновесными концентрациями Cu в растворе.

По степени положительного влияния на образование и устойчивость моногидрокальцита указанные примеси располагаются в следующем порядке: медьгуминовые комплексы, цинкгуминовые, ГК и свинецгуминовые комплексы, медь, цинк, свинец.

Таблица 28. Устойчивость моногидрокальцита в зависимости от концентрации Mg в растворе

Система	Общая карбонатная щелочность, ммоль/л			
	49	114		
	равновесная концентрация магния, г/л	минерал	равновесная концентрация магния, г/л	минерал
Морская вода нормальной солености				
CuSO ₄	1,29	M	1,00	M
ZnSO ₄	1,29	M-A	0,33	M-A
PbSO ₄	1,29	M-A	0,33	M-A
Комpleксы				
медьгуминовые	1,09	M	0,47	M
цинкгуминовые	1,09	M	0,22	M-A
свинецгуминовые	1,29	M	0,29	M-A
ГК	1,29	M	0,65	M-A
Морская вода удвоенной солености				
CuSO ₄	2,05	M	1,05	M
ZnSO ₄	0,85	M-A	0,29	M-A
PbSO ₄	2,07	M-A	0,84	M-A
Комплексы				
медьгуминовые	1,05	M	—	—
цинкгуминовые	2,58	M	—	—
свинецгуминовые	1,42	A	—	—

Примечание. M-A — замещение моногидрокальцита арагонитом.

Повышение солености морской воды, несмотря на удвоенную концентрацию Mg, мало влияет на формирование минерала.

Таким образом, в чистой морской воде моногидрокальцит образуется только при максимальном пересыщении раствора по арагониту ($\text{HCO}_3^-(\text{исх.})$ 114 ммоль/л) при $\text{pH} \geq 8,1$, но присутствие неорганических (медь) и особенно металлогуминовых комплексов резко расширяет диапазон его образования в морской воде ($\text{HCO}_3^-(\text{исх.})$ 4,4–114 ммоль/л).

Обсуждение результатов экспериментов. Данные по природным средам (табл. 29) указывают на большое разнообразие обстановок, где образуется моногидрокальцит. Осаждение минерала наблюдается как в пресных озерных [46], так и в сильно минерализованных водах [199]. Состав морской воды по концентрациям катионов и анионов (кроме Ca) попадает в интервал составов, указанных в табл. 29. Наши экспериментальные исследования, а также данные, полученные другими авторами [104], подтверждают возможность образования моногидрокальцита в морских условиях. В искусственной морской воде, как и в природных озерных средах,

Таблица 29. Химический состав воды озер, высаживающей моногидрокальцит (в мг/л) [58]

Химический элемент	оз. Иссык-Куль		оз. Феллмонгери [199]		оз. Майбалык [58]	оз. Текке-коль [58]
	поверхность	глубина 600 м	февраль	ноябрь		
Na ⁺	1155	1273,0	5380	5650	9485	129
K ⁺	—	—	410	238	465	30
Ca ²⁺	142,8	142,15	80	94	53,4	27
Mg ²⁺	301,4	303,1	1660	940	3210	98
HCO ₃ ²⁻ + CO ₃ ²⁻	328,4	326,4	680	564	890	568
Cl ⁻	1563	1563	13 700	10 000	—	—
SO ₄ ²⁻	1755	1816	2140	1600	5360	70
pH	—	—	8,8	8,6	8,9	9,1
Mg/Ca (вес.)	2,1	2,1	20,8	10	60,5	3,6

отчетливо видна связь между органическим веществом и появлением в осадке минерала. В растворах с ГК или их комплексов с металлами диапазон условий его образования резко увеличивается от сильно пересыщенных по арагониту вод до пересыщений, свойственных обычной морской воде. Все сказанное дает основание предполагать, что образование моногидрокальцита возможно в природной морской воде. Благоприятные условия для осаждения этого минерала могут создаваться в придонных областях в местах накопления органического вещества. В опытах Девиса и др. [104] прямое осаждение моногидрокальцита происходило из природной морской воды, содержащей водоросли. Подходящим местом могут быть поровые пространства в карбонатных осадках или осадках другого состава, где создаются высокие pH и повышенные концентрации растворенного органического вещества. Пока что моногидрокальцит был обнаружен в современных "бичроках" как цемент пляжных озерных отложений [46]. Большинство исследователей связывают образование минерала в "бичроках" с синезелеными водорослями. Но при этом полностью игнорируется роль растворенного органического вещества, образующегося в процессе жизнедеятельности и гниения водорослей, которое, по данным наших экспериментов, является важным кинетическим фактором при осаждении карбонатов. Сферолитовая форма агрегатов, а также изотопные данные, полученные Тейлором [199] для подобных образований, подразумевают их осаждение из растворов, которые несомненно должны были содержать растворенное органическое вещество.

Отсутствие находок моногидрокальцита в современных морских средах может быть связано с необыкновенной неустойчивостью минерала. Его эфемерное существование в растворах морской воды подтверждается нашими экспериментами. Главной причиной его неустойчивости могут быть колебания значений pH и, возможно, снижение

концентрации Mg в растворах. В связи с этим моногидрокальцит в морских осадках может быть предшественником наблюдаемых в настоящее время арагонита, кальцита.

Высокая растворимость моногидрокальцита по сравнению с арагонитом может играть определенную роль в природных средах, регулируя концентрацию кальция в растворах, в частности при формировании доломита.

Образование моногидрокальцита (по экспериментам) в широком диапазоне условий в присутствии органического вещества позволяет предполагать достаточно большой масштаб его осаждения в природной морской воде, особенно в качестве цементирующего карбоната кальция.

Гидрокарбонаты магния

Изучению гидрокарбонатов магния (особенно гидромагнезита), образующихся в зонах выветривания ультраосновных пород, посвящено много работ [14, 15, 17, 18, 48, 49, 62, 92, 134, 167, 183 и др.]. Однако больший интерес представляют встречающиеся в ряде озер [65, 127] минералы осадочного генезиса, которые часто оказываются предшественниками магнезита. Об условиях их образования слабое представление дают отдельные экспериментальные работы [22]. В наших экспериментах в широком диапазоне условий, свойственных прибрежной морской обстановке, были получены наиболее метастабильные гидрокарбонаты магния: несквегонит и гидратированный гидромагнезит. Эти минералы характеризуют самый начальный этап минералообразования и редко наблюдаются в природных условиях.

Минералогическое описание. Несквегонит, образующийся в наших экспериментах, представлен длиннопризматическими кристаллами, достигающими в длину 1–2 мм (рис. 45). С уменьшением размеров (до 0,05 мм) кристаллы приобретают игольчатый облик. Независимо от условий образования минерал прозрачный, бесцветный. Несквегонит наблюдается как в виде отдельных кристаллов, так и в виде радиально-лучистых агрегатов. По рентгеновским (табл. 30) и термическим (рис. 46) характеристикам синтетический минерал идентичен природному. В экспериментальных растворах он редко существует с гидромагнезитом. Обычно несквегонит нацело им замещается. Наблюдение за характером замещения показало, что намного более мелкие радиально-волокнистые агрегаты гидромагнезита постепенно заполняют весь объем кристалла несквегонита (рис. 47). При этом в спокойных условиях в растворе (без перемешивания) сохраняется облик кристаллов несквегонита, хотя под микроскопом они выглядят совершенно непрозрачными. Характерно то, что кристаллизация гидромагнезита в первую очередь происходит на кристаллах несквегонита, а затем уже идет кристаллизация гидромагнезита из раствора.

Гидратированный гидромагнезит присутствует в осадке в форме округлых агрегатов белого цвета, размером до 0,05 мм. Органические примеси окрашивают агрегаты в коричневый цвет, а примесь меди в неорганической форме в морской воде вызывает образование агрегатов голубого цвета. Независимо от цвета при большом увели-

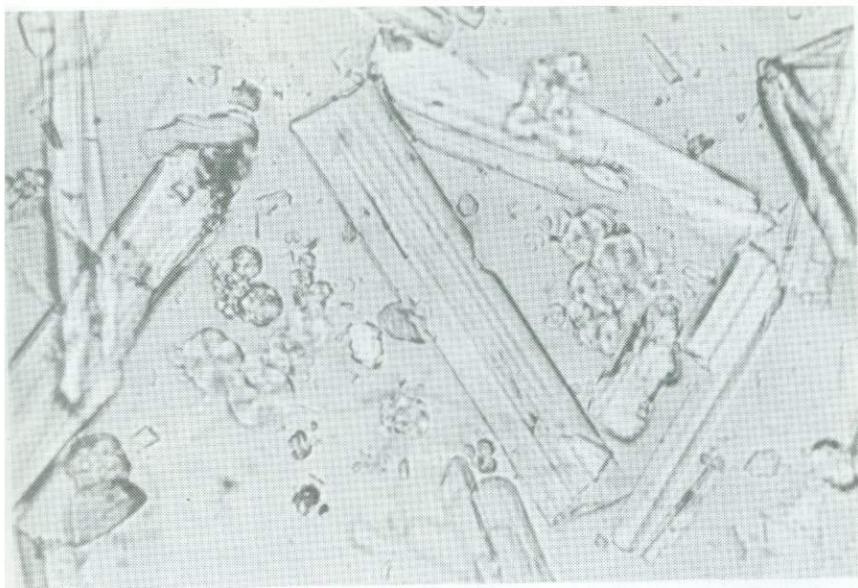


Рис. 45. Кристаллы несквегонита. $\times 250$

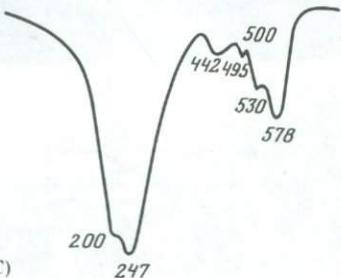
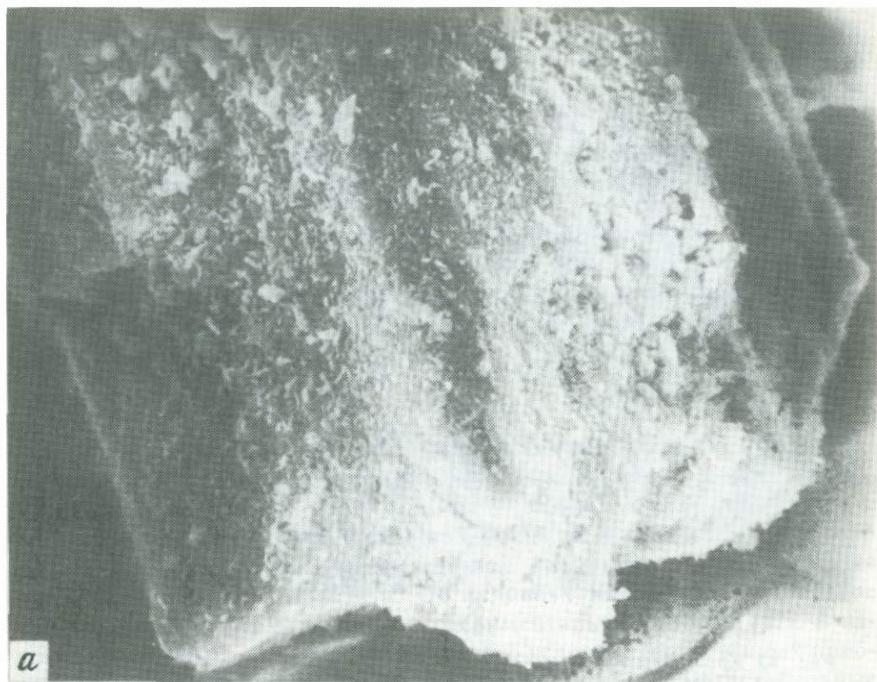


Рис. 46. Кривая нагревания несквегонита ($^{\circ}\text{C}$)

чении они состоят из радиально или беспорядочно расположенных тонких пластинок (рис. 48). Показатели преломления нашего синтетического минерала — гидратированного гидромагнезита (ГГМ) ниже, чем у обычного гидромагнезита: $N_p=1,515\pm 0,002$; $N_m=1,520\pm 0,002$; $N_g=1,522\pm 0,002$. Минерал, прогретый при 100°C , уже имеет показатели преломления такие же, как и гидромагнезит: $N_p=1,528\pm 0,002$; $N_m=1,536\pm 0,002$; $N_g=1,542\pm 0,001$. По данным химического анализа (табл. 31) формулу данного минерала можно представить как $[5\text{MgO} \cdot 3,9\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$. Избыточная по отношению к составу гидромагнезита вода составляет 6,4 мас.%. Она удаляется при 140°C , и независимо от длительности прогревания (40 мин — 4 ч) вес оставшегося образца не изменяется.

По данным термического анализа, в ГГМ, помимо той воды, которая свойственна обычному гидромагнезиту, присутствует дополнительная вода двух типов (рис. 49). Она фиксируется на кривой ДТА ГГМ по двум эндотермическим пикам с температурными мак-



a



б

Рис. 47. Кристалл несквегонита, частично замещенный ГГМ (*а*), и псевдоморфозы ГГМ по несквегониту (*б*). РЭМ

а — $\times 510$, *б* — $\times 100$

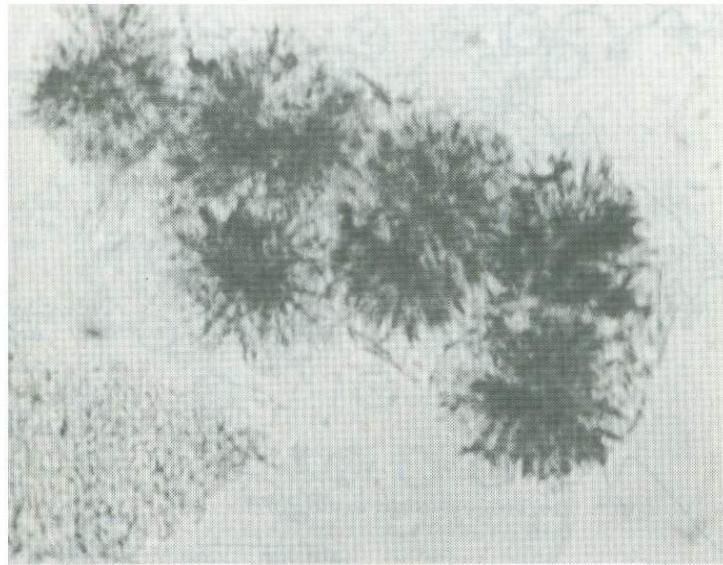


Рис. 48. Агрегаты ГГМ. $\times 500$

таблица 30. Рентгенографические данные синтетического несквегонита

I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d
1	6,54	8	3,058	2	2,014
	4,93	4	2,788	5	1,929
	4,318	4	2,637	1	1,841
	4,152	6	2,515	2	1,804
1	3,866	1	2,344	1	1,718
	3,618	3	2,171	1	1,652
	3,255				

таблица 31. Химический состав гидратированного гидромагнезита

вещ	Мас.%	Мол.%	Мол. количество	Коэффициент
	6,4	11,20	0,355	1,77
	18,4	32,2	1,022	5,05
	34,4	24,68	0,782	3,87
	40,4	31,87	1,010	5,00
1	99,6	100,00		

мечание. H_2O^- — вода, удаляемая при $140^\circ C$ (избыточная); H_2O^+ — вода, удаляемая при

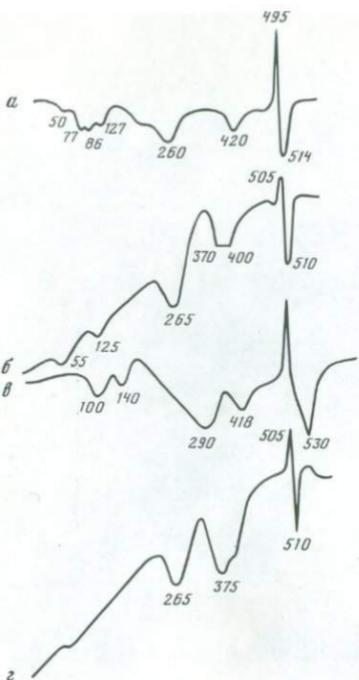
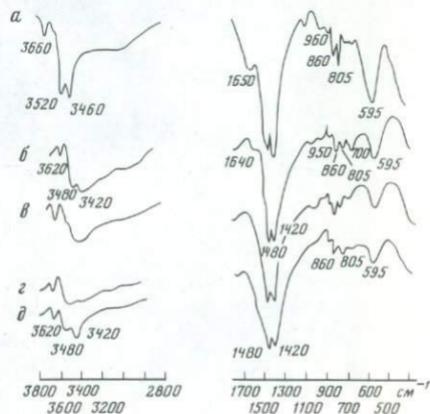


Рис. 49. Кривые нагревания дипингита (а) [93], (б) [183], ГГМ (в) и гидромагнезита (с) [183] ($^{\circ}\text{C}$)

Рис. 50. ИК-спектры гидромагнезита (а), ГГМ (б), ГГМ-100 (в), ГГМ-140 (г) и часть спектра ГГМ-140 после охлаждения минерал (д)



сimumами 100 и 140°C . Количество воды, удаляемой в первую стадию, в 1,6—1,8 раз больше количества воды, теряемой минералом во вторую стадию. Указанная вода не является кристалло-гидратной, так как последняя в количестве, свойственном обычному гидромагнезиту, начинает удаляться только при температуре выше 250°C [62]. Характер ДТА исследуемого минерала в области температур, больших 250°C , совершенно идентичен ДТА гидромагнезита (см. рис. 49).

На ИК-спектре ГГМ (рис. 50) наблюдаются полосы деформационных ($595, 805, 950 \text{ см}^{-1}$) и валентных ($1630, 3420, 3480, 3620 \text{ см}^{-1}$) колебаний водородсодержащих групп и соответствующие полосы ($700, 860$ и $1420, 1480 \text{ см}^{-1}$) карбонатных групп. ИК-спектр ГГМ отличается от спектра гидромагнезита только большей интенсивностью в общем слабых полос поглощения: 700 и 950 см^{-1} (см. рис. 50, а, б). Проведение съемки спектров ГГМ при фиксированной (100 и 140°C) температуре (см. рис. 50, в, г) позволило уточнить различия между этими минералами. Нагревание до 100°C приводит только к уменьшению интенсивности полос поглощения валентных ($3420, 3480 \text{ см}^{-1}$) и деформационных (1630 см^{-1}) колебаний H_2O в спектре ГГМ. А прогревание ГГМ до 140°C вызывает почти полное исчезновение полос поглощения 700 ($\text{C}-\text{O}$) и 950 ($\text{Mg}-\text{OH}$) см^{-1} , что делает спектр прогретой фазы (ГГМ-140) идентичным спектру гидромагнезита. Возникающая во время нагревания диффузность полос (вызванная термальным поведением ионов) снималась после охлаждения минерала (см. рис. 50, д). Указанные изменения в спектре прогре-

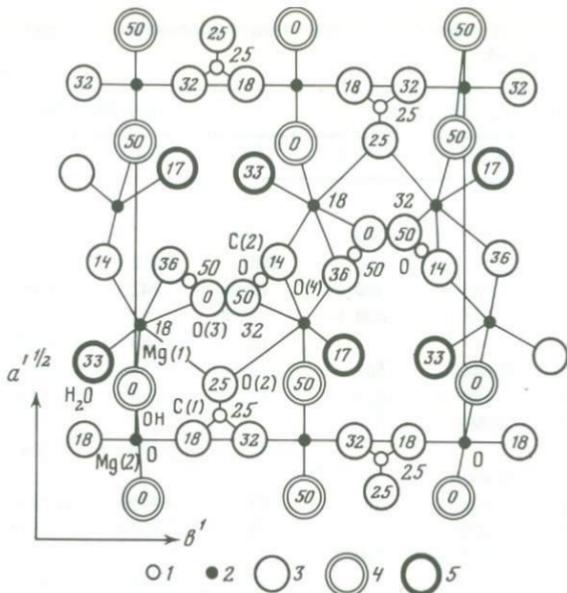


Рис. 51. Структура гидромагнезита [64]
1 — C; 2 — Mg; 3 — O; 4 — OH; 5 — H₂O

того ГГМ отражают слабое влияние избыточной воды на связи С—О в треугольниках CO_3^{2-} (700 см^{-1}) и на связи Mg—ОН (950 см^{-1}).

Таким образом, данные ИКС свидетельствуют о присутствии в структуре ГГМ избыточной молекулярной воды, которая легко удаляется при нагревании до 140°C , не приводя к заметной структурной перестройке исходного минерала. На основании этого можно говорить о сходстве структур гидромагнезита и исследуемого минерала. Согласно данным Акао и др. [64], описавших структуру гидромагнезита, ее можно представить как псевдослоистую со слоями, простирающимися параллельно плоскости (100). Особенность этой структуры — наличие крупных полостей размером $4,6 \times 4,6 \times 4,1 \text{ \AA}$ (рис. 51). Характерная черта дифрактограммы ГГМ — наличие серии отражений с $d(100) = 3,15 \text{ нм}$, которые при нагревании минерала изменяют свои позиции, уменьшаясь до $d(100) = 2,94 \text{ нм}$ в ГГМ-100 (табл. 32). Фаза ГГМ-140 имеет дифрактограмму гидромагнезита. С повышением температуры нагревания ГГМ также уменьшаются интенсивности первых двух малоугловых рефлексов. Индицирование дифрактограммы позволило установить параметры моноклинных ячеек ГГМ и полученных при его нагревании фаз (см. табл. 32). При этом выявилась отчетливая зависимость параметра a этих фаз от содержания избыточной воды.

Исследованный нами ГГМ по всем признакам аналогичен природному [183] и синтетическому [93] дипингиту. В последнее десятилетие в литературе появился ряд работ с описанием новых минералов,

Таблица 32. Рентгенографические данные гидратированных разновидностей гидромагнезита (в нм)

Иосикавант [197]				Гиоргиозит [116]			
<i>I</i>	<i>d_{зк}</i>	<i>d_{расч}</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d_{зк}</i>	<i>d_{расч}</i>	<i>hkl</i>
62	3,32						
33	1,636	1,625	200	100	1,179	1,170	200
55	1,082	1,083	300	16	1,042	1,015	210
12	0,814	0,813	400			1,020	020
				18	0,680	0,680	030
55	0,645	0,648	501	13	0,653	0,653	130
100	0,5887	0,589	011	18	0,586	0,585	400
10	0,5602	0,568	601				
				22	0,537	0,528	031
10	0,4587	0,4600	311				
29	0,4448	0,4437	801	45	0,4430	0,443	430
38	0,4206	0,4192	501	9	0,4207	0,4192	002
10	0,4123	0,4135	710				
				16	0,3955	0,3945	202
7	0,3919	0,3919	021				
12	0,3660	0,3667	102	10	0,3693	0,3690	302
17	0,3523	0,3550	621	16	0,3509	0,3500	531
7	0,3350	0,3356	910	78	0,3381	0,3400	060
				84	0,3278	0,3300	710
29	0,3200	0,3190	711				
				13	0,3015	0,3001	730
<i>a</i> =3,57; <i>b</i> =0,909;				<i>a</i> =2,34; <i>b</i> =2,04;			
<i>c</i> =0,851; $\beta=114,6^\circ$				<i>c</i> =0,838; $\beta=90,2^\circ$			

отличающихся по составу от обычного гидромагнезита присутствием дополнительных молекул воды (табл. 33). Помимо дипингита $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ [93, 183], к ним относятся гиоргиозит, отличающийся от дипингита по рентгенографическим данным [116], иосикавант $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 8H_2O$ [197] и протогидромагнезит [103], похожий на дипингит, но имеющий необычный химический состав: $5MgO \cdot 4,7CO_2 \cdot 12H_2O$. Все эти минералы во многом сходны между собой и с обычным гидромагнезитом. Основанием для выделения их как новых минералов послужили рентгенографические различия, которые указанные авторы не попытались проанализировать.

Дипингит [93, 183]				ГГМ			
<i>I</i>	<i>d_{зк}</i>	<i>d_{расч}</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d_{зк}</i>	<i>d_{расч}</i>	<i>hkl</i>
40	3,10	3,15	100	4	3,15	3,15	100
30	1,52	1,57	200	8	1,572	1,577	200
100	1,06	1,05	300	10	1,040	1,052	300
10	0,789	0,787	400	4	0,783	0,780	210
10	0,737						
60	0,634	0,631	500	6	0,632	0,631	500
90	0,586	0,581	011	8	0,580	0,581	011
5	0,552						
				1	0,521	0,522	301
20	0,445	0,445	120	4	0,443	0,444	120
30	0,420	0,418	302	3	0,418	0,418	302
10	0,410	0,409	501	1	0,407	0,409	501
10	0,390	0,390	420	1	0,390	0,390	420
10	0,368	0,368	511	1	0,370	0,372	511
10	0,349	0,347	10.0.1	1	0,347	0,347	10.0.1
10	0,333						
				4	0,316	0,3157	912
				4	0,3068	0,3060	322
				6	0,2912	0,2920	921
				7	0,2840	0,2837	412
				3	0,2763	0,2763	920
				1	0,2607	0,2601	630
				5	0,2515	0,2515	713
<i>a</i> =3,47; <i>b</i> =0,898;				<i>a</i> =3,47; <i>b</i> =0,898;			
<i>c</i> =0,838; $\beta=114,6^\circ$				<i>c</i> =0,838; $\beta=114,6^\circ$			

В связи с полученными нами данными по ГГМ представляло интерес сопоставление между собой и гидромагнезитом всех указанных выше гидратированных разновидностей гидромагнезита. Эти минералы (дипингит, гиоргиозит, протогидромагнезит, иосикавант), содержащие по сравнению с составом гидромагнезита избыточную воду в количестве 1—4 молекул (см. табл. 33), после ее удаления все превращаются в гидромагнезит. Они имеют практически одинаковые ИК-спектры. На их термограммах в низкотемпературной области всегда присутствует несколько эндотермических пиков, но сравнение последних представляет трудную задачу. Как можно видеть на рис. 49, термограммы, полученные разными авторами только

Таблица 32 (окончание)

Протогидромагнезит [103]				ГГМ-100	
<i>I</i>	$d_{зк}$	$d_{расч}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{зк}$
4	1,45	1,48	200	2	2,94
6	1,01	0,990	300	10	1,473
5	0,62	0,611	211	4	0,982
10	0,57	0,573	410	9	0,615
				1	0,579
					0,498
				4	0,441
				6	0,418
5	0,410	0,410	711	4	0,407
5	0,380	0,381	002	1	0,390
1	0,345	0,343	810	2	0,381
				2	0,345
				1	0,3209
				2	0,3050
				7	0,2903
				2	0,2817
				1	0,2599

$a=3,27; b=0,900;$
 $c=0,838; \beta=114,6^\circ$

$a=3,24; b=0,896;$
 $c=0,838; \beta=114,6^\circ$

для одного минерала (дипингита), очень не похожи одна на другую (вероятно, по причинам, не связанным с веществом).

Основные различия между гидромагнезитом и гидратированными минералами хорошо видны при анализе их порошковых (см. табл. 32). Нами были проиндексированы взятые из литературы рентгенограммы всех указанных минералов, что позволило сопоставить параметры их элементарных ячеек. По рентгенографическим характеристикам (см. табл. 32) гидратированные гидромагнезиты можно разделить на две группы: 1) дипингит, ГГМ, ГГМ-100, иосикаваит и 2) гиоргиозит. Дифрактограммы первой группы минералов в отношении рефлексов *hkl* очень похожи на дифрактограмму обычного гидромагнезита, отличаясь от последнего наличием дополнительных рефлексов в малоугловой области. Если индексы рефлексов с $d=3,32 \div 2,94$ нм принять

ГГМ-100			Гидромагнезит [173]			ГГМ-140		
$d_{расч}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{зк}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{зк}$		
2,94	100							
1,472	200							
0,982	300	40	0,918	200	10	0,919		
0,611	211	10	0,644	210	2	0,632		
0,580	011	100	0,579	111	10	0,579		
0,500	311							
0,442	311	5	0,458	400	2	0,457		
0,419	302	20	0,447	020	3	0,443		
0,4076	320,711		0,421	002	7	0,417		
0,3900	602							
0,3808	002	10	0,381	012	2	0,381		
0,3460	802	10	0,350	212				
		30	0,331	321				
0,3201	721	5	0,321	420				
		5	0,315	511	4	0,3147		
0,3050	422	5	0,309	600,022	4	0,3089		
0,2902	022	90	0,290	222,610	9	0,2892		
0,2811	231							
		5	0,278	131,003				
0,2597	903	30	0,269	521				
		30	0,250	430,602	7	0,2481		
		5	0,243	612,711	1	0,2417		

$a=1,843; b=0,894; c=0,842$
(псевдоорторомбическая)

за 100, то дифрактограмма этих минералов хорошо индицируется в параметрах моноклинных ячеек, приведенных в табл. 32. Отмечается четкая зависимость значений с $d(100)$, а следовательно, и параметров решетки от содержания воды в минерале: изменяется главным образом параметр a (от 3,57 нм в иосикавайте до 3,24 нм в ГГМ-100), параметры b и c практически не изменяются.

Данные рентгеновских (см. табл. 32) и химических (см. табл. 33) анализов минералов первой группы дают основание предполагать, что их структура представляет смешанослойное образование, в котором пакеты, содержащие избыточную воду, упорядоченно чередуются с пакетами гидромагнезитового типа, содержащими безводные полости. Один из возможных вариантов строения водной составляющей структуры этих минералов можно представить как чередование вдоль

Таблица 33. Химические анализы гидратированных разновидностей гидромагнезита

Минерал	MgO	CO ₂	H ₂ O	Формула	Литературный источник
	моль. %				
Гидромагнезит	35,28	27,88	36,84	[5MgO·4CO ₂ ·5H ₂ O]·0,2H ₂ O	[173]
Дипингит	31,5	27,1	41,3	[5MgO·4,3CO ₂ ·5H ₂ O]·1,6H ₂ O	[183]
Гиоргиозит	31,67	25,36	42,97	[5MgO·4CO ₂ ·5H ₂ O]·1,7H ₂ O	[116]
ГГМ	31,87	24,68	43,45	[5MgO·4CO ₂ ·5H ₂ O]·1,8H ₂ O	Данные авторов
Иосикавант	28,38	22,54	49,08	[5MgO·4CO ₂ ·5H ₂ O]·4,0H ₂ O	[197]
Протогидромагнезит	23,03	21,76	55,22	5MgO·4,7CO ₂ ·12H ₂ O	[103]

оси *a* слоев (параллельных плоскости (100)), полностью или частично состоящих из молекул воды (межслоевое вещество) с магний-карбонатными слоями. Толщина водного слоя вдоль оси *a* будет определять соответствующий минимальный период повторяемости пакета (MgCO₃—слой—межслой) и, следовательно, параметр *a* минерала. При потере избыточной воды восстанавливается структура гидромагнезита. Все наши предположения требуют дальнейшей проверки на моделях структуры.

Рассмотренные минералы первой группы по степени убывания избыточной воды образуют ряд: иосикавант—дипингит—ГГМ—ГГМ-100 — и представляют собой в разной степени гидратированные разновидности гидромагнезита.

Следует особо отметить протогидромагнезит. Из табл. 32 видно, что этот минерал по рентгенографическим данным похож на исследованную нами синтетическую фазу ГГМ-100, которая при дальнейшем нагревании переходит в гидромагнезит. Поэтому в установленном нами ряду он должен располагаться перед ГГМ-100. Однако здесь выступает несоответствие с данными [103], по которым химическая формула протогидромагнезита содержит семь молекул избыточной воды (см. табл. 33). В работе авторов [103] вызывает сомнение химический состав минерала, поскольку и для синтетического гидромагнезита указанные авторы дают необычный состав — 5MgO·4,7CO₂·6,3H₂O, в то время как по термографическим данным наблюдается полное соответствие этого минерала гидромагнезиту.

Гиоргиозит по рентгенографическим характеристикам значительно отличается от минералов первой группы как по значениям *d*(100), так и по распределению интенсивностей, особенно в малоугловой области (см. табл. 32, столбец 2). Индицирование рентгенограммы этого минерала в параметрах моноклинной ячейки оказалось безуспешным. Однако обращает на себя внимание то обстоятельство, что межплоскостное расстояние *d*=1,179 нм сильного рефлекса (111)-гиоргиозита в 2 раза больше (*d*(111)=0,579 нм) гидромагнезита. Поэтому, если в структуре гидромагнезита за ось *a* принять направление [111], за ось *b* — [110] и за ось *c* — [001] и при этом удвоить параметр *a*, то порошковая гиоргиозита хорошо индицируется в параметрах элементарной ячейки: *a*=2,34; *b*=2,04; *c*=0,838 нм;

$\beta=90,2^\circ$. Отсюда следует, что в структуре гиоргиозита вода, избыточная по сравнению с химической формулой обычного гидромагнезита, поочередно занимает имеющиеся в структуре полости, обусловливая период повторяемости в два пакета вдоль направления [111] гидромагнезита. Причем сами полости располагаются вдоль [110], а чередование пакетов осуществляется вдоль [111] обычного гидромагнезита (см. рис. 51). Отсутствие рефлекса с $d=2,35$ нм на рентгенограммах синтетического и природного гиоргиозита (см. табл. 32), вероятно, в результате начала съемки не в самой малоугловой области не позволило авторам [116] провести индицирование этого минерала. Надо отметить, что полученная румынскими исследователями [134] дифрактограмма гидратированного после прокаливания (380°C) гидромагнезита, содержащая рефлекс 2,35 нм, похожа на рентгенограмму гиоргиозита, что подтверждает справедливость предложенной для него модели структуры и правильность расчета параметров его элементарной ячейки.

В связи с разным представлением о структуре гиоргиозита, с одной стороны, и дипингита, протогидромагнезита?, иссикаванта — с другой, можно предположить, что другие гидратированные разновидности гидромагнезита, еще не обнаруженные, будут обладать характерными особенностями структур как первого, так и второго типа.

При кристаллизации гидромагнезита из минерализованных растворов "межслоевая" вода, по-видимому, захватывается гидрофильными катионами магния в процессе роста кристаллов. Ее количество в межслоях структуры, а следовательно, и тип элементарной ячейки минерала определяются главным образом кинетикой осаждения.

Условия образования. В наших экспериментах четко были определены физико-химические параметры морской воды, при которых начинается осаждение магния в форме гидрокарбонатов магния. Во всех системах эти минералы выпадали только при карбонатной щелочности ≥ 49 ммоль/л и только после того, как из раствора удалялся почти весь Ca. Осаждение гидрокарбонатов отмечалось из щелочных растворов со значениями pH не ниже 8,7 для морской воды нормальной солености и 8,5 при удвоенной солености. Отсутствие осаждения этих минералов в растворах с карбонатной щелочностью 18,4 ммоль/л, из которых выпадает весь Ca и pH достигает значения 8,7, указывает на недостаточную концентрацию ионов CO_3^{2-} (возможно, не достигается произведения растворимости ни одного из гидрокарбонатов магния).

По нашим данным, осаждение гидратированного гидромагнезита и несквегонита происходит в разных условиях. Первый выпадает из растворов с карбонатной щелочностью 49 ммоль/л, а несквегонит — только при 114 ммоль/л, т.е. из более пересыщенных растворов по карбонатам. Только после снижения степени пересыщения (за счет выпадения несквегонита) из растворов с максимальной исходной карбонатной щелочностью начинает осаждаться гидратированный гидромагнезит. Последний замещает несквегонит, ставший неустойчивым в этих условиях.

Влияние примесей в морской воде на процесс образования гидрокарбонатов магния выражено слабее, чем на карбонаты кальция, что в основном связано с резким уменьшением концентраций примесей в растворах к началу осаждения минералов магния. Отчетливое влияние на скорость осаждения магния и минеральную форму оказывают примеси меди в органической и неорганической формах, долго сохраняющие достаточно высокие концентрации в растворе. Они замедляют осаждение магния и способствуют образованию и устойчивому существованию несквегонита. Присутствие в осадке единичных глобулей гидромагнезита, обычно окрашенных в голубой цвет, позволяет предполагать, что кинетические задержки для его роста создаются при взаимодействии растворенных комплексов меди с расщепленной поверхностью кристаллов.

Органические примеси влияют на скорость осаждения гидрокарбонатов магния в меньшей степени, чем на осаждение карбонатов кальция. Более заметно они замедляют процесс замещения несквегонита гидратированным гидромагнезитом, что, в свою очередь, можно приписать замедлению скорости кристаллизации последнего из-за этих примесей. На это может указывать и вхождение ГК в его агрегаты.

Повышенная соленость морской воды влияет только на количество осадка. Но в целом осаждающаяся масса гидрокарбонатов магния пропорциональна тому количеству осадка, которое выпадает из морской воды нормальной солености.

Наши опыты показали, что во всех системах гидратированный гидромагнезит оказывается устойчивой фазой. Устойчивость несквегонита сохраняется только в присутствии в растворе примеси меди (в органической или неорганической форме). Снижение концентрации растворенной меди ниже определенного уровня (через 3 года с момента постановки опыта) приводит к полному замещению несквегонита гидратированным гидромагнезитом.

Опыты с бикарбонатными растворами магния [93, 103] показали, что переходу несквегонита в гидромагнезит способствует повышенная температура (50—60°C). Однако из поставленных нами дополнительно аналогичных опытов и из экспериментов [103] следует, что этот переход в значительной степени затруднен для несквегонита, находящегося в маточном растворе и в сухом виде, и легко совершается при помещении несквегонита в разбавленный маточный раствор или в дистиллированную воду. Это согласуется с фактом неустойчивости несквегонита в морской воде, в которой после его выпадения снижается концентрация магния и карбонатных ионов. Таким образом, все указанные выше данные по поведению несквегонита в растворах свидетельствуют о влиянии на его устойчивость химического состава раствора (концентрации Mg^{2+} , CO_3^{2-} , примесей).

Образование вместо гидромагнезита его гидратированных разновидностей также определяется температурой и составом (и соответственно кинетикой) раствора. Мы полагаем, что из водных минерализованных растворов при нормальной температуре вследствие гидрофильных особенностей магния всегда будут выпадать гидратирован-

ные разновидности гидромагнезита. Согласно приведенной выше модели структуры этих минералов для удаления избыточной воды и восстановления структуры гидромагнезита требуется дополнительная энергия, которая создается повышением температуры. Поэтому образование гидромагнезита в опытах [103] можно связать только с температурными условиями.

Хотя данные по растворимости магнезита самые разные, но если использовать полученное по термохимическим расчетам значение $\text{Pr}=10^{-8.1}$ [149, 152], то наши экспериментальные растворы с карбонатной щелочностью 4,9—114 ммоль/л оказываются пересыщенными по магнезиту. Отсутствие осаждения магнезита в этих растворах связано с трудностью зародышеобразования при комнатной температуре. Максимально высокие концентрации ионов CO_3^{2-} в наших опытах не создают условия для дегидратации Mg^{2+} . Мы полагаем, что формирование неустойчивой структуры несквегонита вместо решетки магнезита может быть вызвано существованием в растворе цепочек, состоящих из MgCO_3^0 . При снижении концентрации MgCO_3^0 возрастает роль комплексов MgOH^+ , которые, взаимодействия с первыми, формируют структуру гидромагнезита. Образование зародышей магнезита требует реакций с дегидратированным Mg^{2+} , который может появиться в результате повышения температуры, увеличения давления CO_2 или в сильно минерализованных растворах [149].

Согласно сказанному образование гидромагнезита и несквегонита в растворах, оставшихся после выпадения из морской воды карбонатов кальция, вероятно, контролируется концентрацией комплексов MgCO_3^0 и MgOH^+ , которые, в свою очередь, связаны с концентрацией CO_3^{2-} (общ.) и значениями рН растворов.

Условия образования гидромагнезита по экспериментальным данным почти полностью воспроизводят обстановку осаждения минерала из озер, потерявших связь с лагуной Куронг [65]. На основании этого можно более точно трактовать физико-химические параметры растворов, необходимые для его образования. К сожалению, нигде не приводятся рентгенографические данные гидромагнезита из указанных озер. По нашим представлениям, это должна быть гидратированная разновидность гидромагнезита. Совместное нахождение в осадках озер арагонита и гидромагнезита в соответствии с экспериментами связано с их последовательным выпадением (сначала арагонита, потом гидромагнезита), что обуславливает низкую концентрацию Ca в растворе. Сходство состава воды "гидромагнезитового" озера с разбавленной морской водой позволяет определенно говорить, что образование гидромагнезита в ней связано с высокой исходной концентрацией ионов HCO_3^- и значениями рН 9. Из экспериментов следует, что концентрации Mg в морской воде могут быть источником для осаждения гидромагнезита в отшнурованных от моря водоемах при условии высокой карбонатной щелочности в растворах и предварительного осаждения от них основной массы Ca [13].

Остается неясным генезис осадочного магнезита, встречающегося в несоленосных отложениях [65, 127]. Отсутствие в них как самого гидромагнезита, так и признаков замещения его магнезитом может

указывать на первичный генезис магнезита. Этому предположению противоречат данные о сходстве физико-химических параметров воды озер, накапливающих гидромагнезит и магнезит [83]. Согласно нашим экспериментам, более высокое значение pH(10) в воде озера с магнезитовым осадком, создающее соответственно и более высокую, чем в воде озера с осадком из гидромагнезита (pH 9), концентрацию карбонатных ионов, также не дает основание говорить о первичном осаждении магнезита. Вероятно, увеличение концентрации CO_3^{2-} оказывается благоприятным для замещения гидромагнезита магнезитом.

Таким образом, возможность образования гидромагнезита в условиях, близких к морским, можно рассматривать как потенциальную возможность накопления имеющего промышленное значение магнезита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная серия экспериментов по карбонатообразованию в морской воде нормальной и удвоенной солености позволила установить диапазон условий, в которых могут осаждаться как обычные карбонаты — арагонит, Mg-кальциты разного состава, так и необычные — моногидрокальцит, гидрокарбонаты магния. В морской воде, где концентрация катионов не подвергается заметным изменениям, кинетика осаждения карбонатов кальция и магнийсодержащих, а также формы их выпадения определяются концентрацией карбонатных ионов, находящейся в прямой зависимости от значений pH и общей карбонатной щелочности ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$). Результаты экспериментов следующие.

1. В морской воде нормальной (или удвоенной) солености осаждение карбонатов происходит в диапазоне концентраций ионов ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$): арагонит (pH 6,9—9) — 4,4—114 ммоль/л; моногидрокальцит (pH 8,1), Mg-кальциты (pH 8,4) и гидрокарбонаты магния (pH 8,5—8,7) — ≥ 49 ммоль/л.

Вхождение магния в твердую фазу является функцией концентраций (активностей) CO_3^{2-} _{своб.}, MgCO_3^0 (MgHCO_3^+).

2. Металлы Cu, Pb, Zn в неорганической и органических формах, а также ГК задерживают процесс осаждения карбонатов кальция и магния. Механизм ингибиции связан с образованием в растворе кальцийгуминовых, карбонатных и гидроксидных комплексов (ионных пар) металлов и с их участием в адсорбционных процессах на поверхности зародышей карбонатов. В результате ингибиции процессов осаждения арагонита (ГК, медьгуминовые комплексы, Cu и Zn в неорганической форме) и гидромагнезита (Cu в органической и неорганической формах) создаются условия для образования и устойчивого существования в морской воде метастабильных моногидрокальцита и несквегонита. Присутствие в растворе ГК и Pb в органической и неорганической формах создает благоприятные условия для осаждения протодоломита.

3. Осажденные из морской воды карбонаты обладают следующими минералогическими и кристаллохимическими особенностями, отражающими их условия образования.

а. Содержание магния в Mg-кальцитах, упорядоченность их структуры, а также степень однородности состава осадка находятся в прямой зависимости от скорости кристаллизации этих минералов, определяемой общей концентрацией карбонатных ионов и присутствием в морской воде примесей в форме органических или неорганических

соединений. Синтезированные Mg-кальциты с содержанием 10—50 мол.% $MgCO_3$ обладают смешанослойным строением, обусловленным чередованием с разной степенью порядка вдоль оси с пакетов $CaCO_3$ и $MgCO_3$, в пределах которых возможно изоморфное замещение до 15 мол.%. Магнезиальность карбонатов отражает общую концентрацию карбонатных ионов. Отсутствие кинетических задержек роста минералов (в морской воде без примесей) способствует структурной разупорядоченности в анионных плоскостях, выражающейся в снижении симметрии треугольников CO_3^{2-} (возможно, в связи с частичным замещением анионов CO_3^{2-} на HCO_3^-). В этих условиях высокая скорость кристаллизации приводит к образованию гетерогенного осадка, состоящего из Mg-кальцитов разного состава.

б. Вхождение в моногидрокальцит в значительных количествах ГК и меди указывает на сродство структурных элементов примеси и минерала, создающее возможность эпикаксических нарастаний ГК или гидроксидных соединений меди на поверхности кристаллов моногидрокальциита.

в. Арагонит и церуссит являются членами изоморфного ряда, в котором возможно замещение (до 15 мол.%) $CaCO_3$ на $PbCO_3$ в арагоните и $PbCO_3$ на $CaCO_3$ в церуссите. Степень изоморфизма определяется составом раствора и кинетикой осаждения минералов.

г. Гидратированный гидромагнезит (ГГМ) обладает смешанослойной структурой, в которой переслаиваются пакеты гидромагнезитового типа с пакетами, содержащими избыточную воду. В зависимости от условий кристаллизации содержание избыточной по сравнению с составом обычного гидромагнезита воды может колебаться в пределах 1—4 молекул в гидратированных разновидностях гидромагнезита, представляющих единый ряд протогидромагнезит — дипингит, ГГМ — иосикавит.

4. Моделированные условия карбонатообразования коррелируются с природными в обстановках от открытого шельфа до изолированных от моря лагун, а также отвечают условиям, создающимся в иловых и поровых водах.

В седimentологических реконструкциях возможно непосредственное использование установленных нами физико-химических параметров и механизмов седиментации карбонатов из морской воды, некоторых кристаллохимических их особенностей, оценок роли органических примесей и металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агапов А.И. Исследование комплексообразования Co^{2+} с органическими соединениями почвы // Агрохимия. 1966. № 9. С. 7—18.
2. Алекин О.А., Моричева Н.П. К вопросу о стабильности карбонатной системы в природных водах // Докл. АН СССР. 1957. Т. 117, № 6. С. 1030—1032.
3. Алекин О.А., Моричева Н.П. Влияние карбонатной системы в природных водах на содержание органических веществ // Докл. АН СССР. 1958. Т. 119, № 2. С. 322—325.
4. Атлас породообразующих организмов / Сост. В.П. Маслов. М.: Наука, 1973.
5. Бахман В.И., Крапивина С.С., Флоренский К.П. Анализ минеральных вод. 2-е изд. М.: 1960. 65 с.
6. Белобородова Г.В., Давыдов Ю.В., Казанский Ю.П. О возможности химического осаждения доломита из морских вод рифейской эры // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1972. № 4. С. 152—155.
7. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 274 с.
8. Бондаренко Г.П. Об устойчивости растворимых комплексных соединений меди с гуминовыми и фульвокислотами в различных средах // Геохимия. 1972. № 8. С. 1012—1022.
9. Бондаренко Г.П., Ермилов В.В., Нечипоренко Г.О. Роль гуминовых кислот в процессе накопления меди в морских осадках // Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Наука. 1981. Вып. 7, кн. 2. С. 89—100.
10. Бруевич С.В. Средний химический состав океанской воды по современным данным // Пробл. Арктики. 1945. № 4. С. 14—37.
11. Вольф К.Х., Чилингар Дж.В., Бицес Ф.У. Элементарный состав карбонатных органических остатков, минералов, осадков // Карбонатные породы. М.: Мир, 1971. С. 9—111.
12. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 367 с.
13. Генетические типы, закономерности размещения и прогноз месторождений брусила и магнезита. М.: Наука, 1984. 317 с.
14. Гинзбург И.И., Рукавишникова И.А. Минералы древней коры выветривания Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 457 с.
15. Голованов И.М. О гидромагнезите // Вопросы минералогии и геохимии. Ташкент: Фан, 1964. С. 257—270.
16. Григорьева Т.Н., Казанский Ю.П., Ковалева Л.Т. и др. Эволюция литогенеза в истории Земли. Новосибирск, 1981. С. 146—152.
17. Еремеев В.П. О гидромагнезиальных минералах в Актюбакском гипербазитовом массиве // Тр. ИГЕМ АН СССР. 1957. Вып. 10. С. 33—35.
18. Зиборова Т.А., Смолин П.П. О природе воды и стехиометрии гидромагнезита // Новое в минералогических исследованиях. М.: ВИМС, ВМО, 1976. С. 178—181.
19. Икорникова Н.Ю. Образование и рост кристаллов тригональных карбонатов // Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968. С. 65—81.
20. Икорникова Н.Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М.: Наука, 1975. 163 с.
21. Ильченко Г.А., Геворкьян С.В. Применение колебательной спектроскопии для диагностики некоторых минералов класса карбонатов // Минерал. журн. 1982. № 4. С. 85—89.
22. Казаков А.В., Тихомирова М.М., Плотникова В.И. Система карбонатных равновесий (доломит, магнезит) // Тр. ИГН АН СССР. 1957. Вып. 152. Геол. сер. № 64, С. 13—58.
23. Казанский Ю.П., Катаева В.Н., Мандрикова Н.Т. Результаты синтеза карбонатов из углекисло-хлоридных растворов и их геологическое значение // Геология и география. 1972. № 8. С. 123—126.
24. Калиненко В.О. Геохимическая дея-

- тельность бактериальной колонии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1952. N 1. С. 23—28.
25. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. 3-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1980. 357 с.
26. Кононова М.М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 58—62.
27. Константинов М.М. Происхождение стратиформных месторождений свинца и цинка. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 153 с.
28. Лапо А.В. Живое вещество и минералообразование // Зап. ВМО. 1985. Т. 114, N 1. С. 26—29.
29. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 217 с.
30. Лисицын А.П., Емельянов Е.М., Ельцина Г.Н. Геохимия осадков Атлантического океана. М.: Наука, 1974. 266 с.
31. Лисицын А.П. Процессы океанической седimentации. М.: Наука, 1978. 391 с.
32. Листова Л.П., Бондаренко Г.П. Осаждение и дифференциация меди, свинца и цинка в условиях зоны осадкообразования. М.: Недра, 1978. 99 с.
33. Мандрикова Н.Т., Перозио Г.Н., Федюнина В.И. Экспериментальные работы по синтезу протодоломита // Карбонатные породы Сибири. Новосибирск: Наука, 1974. С. 79—89.
34. Маслов В.П. Водоросли и карбонатообразование // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1961. N 12. С. 81—86.
35. Моричева Н.П., Манихин В.И., Цейс Н.П. О кристаллических формах карбоната кальция, выделяющегося из растворов гидрокарбоната кальция, содержащих некоторые органические кислоты // Гидрохимические материалы. Новочеркасск, 1968. С. 18—21. (Tr. Гидрохим. ин-та; Т. 11).
36. Мюллер Г., Ирион Г., Ферстнер У. Современное образование и диагенез неорганических Ca—Mg-карбонатов в озерных условиях: I Междунар. геохим. конгр., Москва 1971 г. М., 1973. Т. 4, кн. 1. С. 347—355.
37. Нечипоренко Г.О. Минерало-геохимические особенности морского карбонатообразования по экспериментальным данным: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1984. 18 с.
38. Нечипоренко Г.О., Бондаренко Г.П., Ермилов В.В. Влияние некоторых факторов на формирование и устойчивость моногидрокальцита в морской воде // Зап. ВМО. 1983. Т. 112, N 1. С. 94—103.
39. Никольская Ю.П., Гордеева Г.И. Физико-химические исследования условий формирования доломита в природе: I Междунар. геохим. конгр., Москва, 1971 г. М., 1973. Т. 4, кн. 1. С. 314—325.
40. Осипова А.И. Условия образования доломитов в Ферганском заливе палеогенного моря // Типы доломитовых пород и их генезис. М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 344—373.
41. Патрунов Д.К. Процессы и обстановки диагенеза карбонатных осадков // Постседиментационные изменения карбонатных пород и их значение для историко-геологических реконструкций. М.: Наука, 1980. С. 15—26.
42. Перозио Г.Н., Мандрикова Н.Т., Федюнина В.И. Осаждение протодоломитов, содержащих нефть // Моделирование и физико-химия литогенеза. Новосибирск: Наука, 1976. С. 42—51.
43. Раменская М.Е. Оструктурно-механических примесях в кристаллах исландского шпата // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280, N 4. С. 991—994.
44. Ронов А.Б., Ярошевский А.А. Химическое строение земной коры // Геохимия. 1967. N 11. С. 1340—1365.
45. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л.: Недра, 1975. 399 с.
46. Сапожников Д.Г., Цветков А.И. Выделение водного карбоната Ca на дне оз. Иссык-Куль // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124, N 2. С. 402—409.
47. Сендерс Дж.И., Фридман Дж.М. Происхождение и распространение известняков // Карбонатные породы. М.: Мир, 1970. Т. 1. С. 165—248.
48. Сердюченко Д.П. О гидромагнезите // Докл. АН СССР. 1949. Т. 68, N 3. С. 713—715.
49. Смолин П.П., Зиборова Т.А. Стехиометрия и конституционные соотношения водных карбонатов магния // Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М.: Наука, 1977. С. 217—312.
50. Смолин П.П., Зиборова Т.А. Конституционные состояния и роль групп OH_n в кальците, доломите и магнезите при температурах до 500° по данным инфракрасных спектров кристаллов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. N 6.
51. Страхов Н.М. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. М.: Изд-во АН СССР, 1951.

- 371 с. (Тр. ИГН АН СССР; Вып. 124. Геол. сер.).
52. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1960, Т. 2. 573 с.
53. Страхов Н.М. Зарубежные исследования современных доломитовых осадков в морских водоемах // Литология и полез. ископаемые. 1970. N 4. С. 3—28.
54. Химия океана. М.: Наука, 1979. Т. 1. 380 с.
55. Хсу К.Дж. Химизм доломитообразований // Карбонатные породы. М.: Мир, 1971. Т. 2. С. 123—140.
56. Черноусов С.Я. Закономерности гипсогенного осадконакопления в оз. Балхаш: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Одесса, 1982. 23 с.
57. Шишкова О.В. Типы вод, формирующихся в морских осадках в процессе диагенеза // Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 549—559.
58. Штернберг Л.Е., Александрова В.А., Божевольнова Н.А. и др. Моногидрокальцит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в осадках озер Майбалык и Тексыль (заповедник Боровое, Северный Казахстан) // Литология и полез. ископаемые. 1983. N 1. С. 89—100.
59. Штрунц Х. Минералогические таблицы. М., 1962. 315 с.
60. Эренбург Б.Г. Искусственные смешанные карбонаты ряда $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2, N 2. С. 178—182.
61. Янтьева О.К., Понизовский А.М., Кийко Л.Д., Орлова В.Т. Физико-химическое исследование системы при различных условиях: I Междунар. геохим. конгр., Москва, 1971 г. М., 1973. Т. 4, кн. 1. С. 305—313.
62. Яхонтова Л.К. О водных карбонатах Малкинского змеевикового массива на Кавказе // Зап. ВМО. 1952. N 1. С. 82—89.
63. Altoff P.L. Structural refinements of dolomite and magnesian calcite and implication for dolomite formation in the marine environment // Amer. Miner. 1977. Vol. 62, N 8. P. 772—783.
64. Akao M., Marimo F., Iwal S. The crustal structure of hydromagnesite // Acta crystallogr. B. 1974. Vol. 30, pt 2. P. 2670—2672.
65. Alderman A.R., Borch C.C. Occurrence of hydromagnesite in sediments in South Australia // Nature. 1960. Vol. 188, N 4754. P. 931.
66. Alderman A.R., Skinner H.C.W. Dolomite sedimentation in the south-east of South Australia // Amer. J. Sci. 1957. Vol. 255, N 8. P. 561—567.
67. Alexandersson E.T. Recent littoral and sublittoral high-Mg-calcite lithification in the Mediterranean // Sediment. 1969. Vol. 12, N 1/2. P. 47—61.
68. Alexandersson E.T. Intragrangular growth of marine aragonite and Mg-calcite: evidence of precipitation from supersaturated seawater // J. Sediment. Petrol. 1972. Vol. 42, N 2. P. 441—460.
69. Babčan J. Low-temperature non-biogenic synthesis of dolomite // 27-й МГК. Секция 10/11. Тез. докл. Москва, 1984 г. М.: Наука, 1984. Т. 5. С. 87.
70. Badiozamani K. Dorag dolomitization model — application to the middle ordovician of Wisconsin // J. Sediment. Petrol. 1973. Vol. 43, N 4. P. 965—984.
71. Baker P.A., Kastner M. Constraints on the formation of sedimentary dolomite // Science. 1981. Vol. 213, N 4504. P. 214—216.
72. Baron G.M. Sur la synthèse de la dolomite application au phénomène de dolomitization // Rev. Inst. Franç. Petr. Ann. Combust Liquides. 1960. Vol 15, N 3. P. 3—68.
73. Baron G.M., Pesneau M. Sur l'existence et un mode de préparation du monohydrate de carbonate de calcium // C. r. Acad. sci. 1956. Vol. 243, N 17. P. 1217—1219.
74. Bathurst K.G. Lithification of carbonatic sediments // Sci. Progr. 1980. Vol. 66, N 264. P. 451—471.
75. Ben-Yaakov S. pH-buffering of pore water of recent anoxic marine sediments // Limnol. and Oceanogr. 1973. Vol. 18, N 1. P. 86—93.
76. Berner R.A. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water // Geochim. et cosmochim. acta. 1975. Vol. 39, N 4. P. 489—504.
77. Berner R.A., Scott M.R., Thomlinson C. Carbonate alkalinity in the pore waters of anoxic marine sediments // Limnol. and Oceanogr. 1970. Vol. 15, N 4. P. 544—549.
78. Berner R.A., Westrich J.T., Gruber R. et al. Inhibition of aragonite precipitation from supersaturated seawater: a laboratory and field study // Amer. J. Sci. 1978. Vol. 278, N 6. P. 816—837.
79. Bischoff W.D., Bishop F.C., Mackenzie F.T. Biogenically produced magnesian calcites: ingomogenetics in chemical and physical properties: comparation and synthetic phases // Amer. Miner. 1983. Vol. 68. P. 1183—1188.
80. Bischoff W.D., Sharma S.K., Mackenzie F.T. Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman

- spectral study // Amer. Miner. 1985. Vol. 70, N 5/6. P. 581—589.
81. Blake D.F., Peacock D.R., Wilkinson B.H. The sequence and mechanism of low-temperature dolomite formation: calcian dolomites in a Pennsylvanian echinoderm // J. Sediment. Petrol. 1982. Vol. 52, N 1. P. 59—69.
82. Boggs S.G., Livermore D.G., Seitz M.G. Humic macromolecules in natural waters // JMS—Rev. Macromol. chem. phys. 1985. Vol. 25, N 4. P. 599—657.
83. Borch C.C. The distribution and preliminary geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia // Geochim. et cosmochim. acta. 1965. Vol. 29, N 7. P. 781—799.
84. Borch C.C., Lock D.E., Schwebel D. Ground-water formation of dolomite in the Coorong region of South Australia // Geology. 1975. Vol. 3. N 5. P. 283—285.
85. Borch C.C., Rubin M., Skinner B.J. Modern dolomite from South Australia // Amer. J. Sci. 1964. Vol. 262, N 9. P. 1116—1118.
86. Borowitzka M.A., Larkum A.W.D. Calcification in the green algae Halimeda. III. The sources of inorganic carbon for photosynthesis and calcification and a model of the mechanism of calcification // J. Exp. Bot. 1976. Vol. 27. P. 879—893.
87. Borowitzka M.A. Protosynthesis and calcification in the articulated coralline red algae Amphiroa anceps and A. foliacea // Mar. Biol. 1981. Vol. 62. P. 1—23.
88. Botz R.W., Borch C.C. Stable isotope study of carbonate sediments from the Coorong area, South Australia // Sediment. 1984. Vol. 31. P. 837—849.
89. Bradley W.H., Burst J.F., Graf D.L. Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite // Amer. Miner. 1953. Vol. 38. P. 207—217.
90. Broughton P.L. Monohydrocalcite in speleothems an alternative interpretation // Contrib. Miner. and Petrol. 1972. Vol. 36. N 2. P. 171—174.
91. Byrne R.H., Miller W.L. Copper (II) carbonate complexation in sea water // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Vol. 49, N 8. P. 1837—1844.
92. Caillere S. Contribution à l'étude de l'hydromagnésite et des quelques autres hydrocarbonates magnesiens l'hydrogibbertite, l'hydromadolite et la giorgiosite // Bull. Soc. franç. miner. et crystallogr. 1943. T. 66, N 1. P. 55—70.
93. Canterbury I.H., Tsambonakis G., Lambert B. Some observations on the properties of dypingite $Mg_3(CO_3)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$ and related minerals // Miner. Mag. 1984. Vol. 48, N 9. P. 437—442.
94. Carbonate cements. 1985. 379 p. (Soc. Econ. Paleontol. and Miner. Spec. Publ.; N 36).
95. Carelstrom D. A crystallographic study of vertebrate otoliths // Biol. Bull. Mar. Biol. Lab. 1963. Vol. 125, N 3. P. 441—463.
96. Chave K.E. A solid solution between calcite and dolomite // J. Geol. 1952. Vol. 60. P. 190—192.
97. Chave K.E. Aspects of the biogeochemistry of magnesium // J. Geol. 1954. Vol. 62. P. 266—283.
98. Chave K.E. Physics and chemistry of biominerization // Annu. Rev. Earth and Planet. Sci. 1984. Vol. 12. P. 293—305.
99. Cloud P.E. Environment of calcium carbonate deposition West of Andros Island Bahamas. Wash. (D.C.), 1962. 138 p. (Geol. Surv. Prof. Pap. Vol. 350).
100. Coleman N.T., McCeung A.C., Moore D.P. Formation constants for copper-peat complexes // Science. 1956. Vol. 123. P. 330—334.
101. Conrad E.M. Precipitation of metastable carbonate minerals at low temperature and pressure // Southeast Geol. 1968. Vol. 9, N 1. P. 5—20.
102. Dardenne M. Etude expérimentale de la distribution du zinc dans les carbonates de calcium // Bull. Bur. rech. géol. et minières. 1967. N 5. P. 80—115.
103. Davies P.J., Bubela B. The transformation of nesquehonite into hydromagnesite // Chem. Geol. 1973. Vol. 12. P. 289—300.
104. Davies P.J., Bubela B., Ferguson J. Simulation of carbonate diagenetic processes formation of dolomite, huntite and monohydrocalcite by the reactions between nesquehonite and brine // Chem. Geol. 1977. Vol. 19. P. 184—214.
105. Davies P.J., Bubela B., Ferguson J. The formation of ooids // Sediment. 1978. Vol. 25, N 5. P. 703—730.
106. Davies P.J., Ferguson J. Dolomite and organic material // Nature. 1975. Vol. 255. P. 472—473.
107. Deelman J.C. Protodolomite re-examined // Neues Jb. Miner. Monatsh. 1979. H. 8. S. 337—356.
108. Dyrssen D., Wedborg M. Equilibrium calculation of the speciation of elements in seawater // Sea. 1974. Vol. 5. P. 181—195.
109. Epstein S.A., Friedman G.M. Processes controlling precipitation of carbonate cement and dissolution of silica of reef and near-reef settings // Sediment. Geol. 1982. Vol. 33, N 3. P. 157—171.
110. Ferguson J., Bubela B., Davies P.J.

- Synthesis and possible mechanism of formation of radial carbonate ooids // *Chem. Geol.* 1978. Vol. 22, N 4. P. 285—308.
111. *Fischbeck R., Muller G.* Monohydrocalcite, hydromagnesite, nesquehonite, dolomite, aragonite and calcite in speleothems of the Frankische Schweiz, Western Germany // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1971. Vol. 33, N 2. P. 87—92.
 112. *Flaig W., Beutelspacher H.* Research of the humic acid // *Isotopes and radii at soil organic matter studies*. Vienna, 1968. P. 13—16.
 113. *Folk R.L.* The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity // *J. Sediment. Petrol.* 1974. Vol. 44, N 1. P. 40—53.
 114. *Folk R.L., Land L.S.* Mg/Ca ratio and salinity two controls over crystallization of dolomite // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1975. Vol. 59. P. 60—68.
 115. *Fouillac C., Crjaud A.* Carbonate and becarbonate trace metal complexes. Critical reevaluation of stability constants // *Geochim. J.* 1984. Vol. 18, N 6. P. 297—303.
 116. *Friedal B.* Synthetischer Giorgiosit // *Neues Jb. Miner. Monatsh.* 1975. H. 5. S. 196—208.
 117. *Friedman G.M., Amiel A.J.* Submarine cementation in reef: example from the Red Sea // *J. Sediment. Petrol.* 1974. Vol. 44, N 3. P. 816—825.
 118. *Gaines A.M.* Protodolomite synthesis at 100°C and atmospheric pressure // *Science*. 1974. Vol. 183. P. 518—519.
 119. *Garrels R., Wollast R.* Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase, example: the magnesian-calcites. Discussion // *Amer. J. Sci.* 1978. Vol. 278, N 10. P. 1469—1474.
 120. *Gebelein C.D., Hoffman P.* Algae origin of dolomite laminations in stromatolitic limestone // *J. Sediment. Petrol.* 1973. Vol. 43, N 3. P. 603—613.
 121. *Given R.K., Wilkinson B.H.* Kinetic control of morphology composition and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates — reply // *J. Sediment. Petrol.* 1985. Vol. 55, N 6. P. 921—925.
 122. *Glover E.D., Sippel R.F.* Synthesis of magnesian calcites // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1967. Vol. 31, N 4. P. 603—613.
 123. *Goldsmith J.R., Graf D.L.* Relation between lattice constants and composition of the Ca—Mg carbonates // *Amer. Miner.* 1958. Vol. 43, N 1/2. P. 84—101.
 124. *Gomberg D.N., Bonatti E.* High-magnesian calcite: leaching of magnesium in the deep-sea // *Science*. 1979. Vol. 168. P. 1451—1453.
 125. *Goni J., Pierrot R., Passaqui B.* Le probleme du plumb dans certaines aragonites plumbiferes // *Bull. Soc. franq. miner. et crystallogr.* 1965. T. 88, N 2. P. 273—280.
 126. *Graf D.L., Blyth C.R., Stemmler R.S.* One-dimensional disorder in carbonates // *Ill. State Geol. Surv. Circ.* 1967. Vol. 408. P. 111—128.
 127. *Graf D.L., Eardley A.J., Shimp N.F.* A preliminary report of magnesium carbonata formation in glacial lake Bonneville // *J. Geol.* 1961. Vol. 69, N 2. P. 219—223.
 128. *Graf D.L., Goldsmith J.R.* Some hydrothermal synthesis of dolomite and protodolomite // *J. Geol.* 1956. Vol. 64. P. 173—186.
 129. *Groot K.* The chemistry of submarine cement formation at Dohat Hussain in the Persian Gulf // *Sediment.* 1969. Vol. 12, N 1/2. P. 63—68.
 130. *Hainze J.* Untersuchungen an Tar-nowitziten // *Chem. Erde*. 1962. Bd. 22. S. 224—244.
 131. *Haul R.A.W., Heystek H.* Differential thermal analysis of the dolomite decomposition // *Amer. Miner.* 1952. Vol. 37. P. 166—180.
 132. *Hein J.R., O'Neill J.R., Jones M.G.* Origin at autogenic carbonates in sediment from the deep Bering Sea // *Sediment.* 1979. Vol. 26, N 5. P. 681—705.
 133. *Hull H., Turnbull A.G.* A thermochemical study of monohydrocalcite // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1973. Vol. 37, N 3. P. 685—694.
 134. *Ianovici V., Neacsu G., Manea A., Gata G.* Hydromagnesite from Romania and its thermal decomposition // *Rev. roum. geol. geophys. et geogr. geol.* 1982. T. 26. P. 11—25.
 135. *Illing L.V.* Penecontemporary dolomite in the Persian Gulf // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1964. Vol. 48, N 4. P. 532—533.
 136. *Jackson T.A., Bishoff J.L.* The influence of amino acids on the recrystallization of aragonite to calcite // *J. Geol.* 1971. Vol. 79, N 4. P. 493—497.
 137. *Jorgensen N.O.* Recent high magnesian calcite/aragonite cementation of beach and submarine sediments from Denmark // *J. Sediment. Petrol.* 1976. Vol. 46, N 4. P. 940—951.
 138. *Katz A.* The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25—90°C and one atmosphera // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1973. Vol. 37, N 6. P. 1563—1586.

139. Kelts K., McKenzie G.A. Diagenetic dolomite formation in Quaternary anoxic diatomaceous muds of Deep Sea Drilling Project, Leg 64, Gulf of California // *Init. Rep. DSDP*. 1982. Vol. 64. P. 553—569.
140. Kinsman D.J.J., Holland H.D. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C: The co-precipitation of cations with CaCO_3 // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1969. Vol. 33, N 1. P. 7—17.
141. Kitano J., Hood D.W. The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1965. Vol. 29. P. 29—41.
142. Kitano Y., Kanamori N. Synthesis of magnesian calcite at low temperatures and pressures // *Geochem. J.* 1966. Vol. 1, N 1. P. 1—10.
143. Kitano Y., Okumura M., Idogaki M. Abnormal behaviors of copper (II) and zinc ions in parent solution at the early stage of calcite formation // *Geochem. J.* 1980. Vol. 14, N 4. P. 167—175.
144. Kitano Y., Tokuyama A., Arakaki T. Magnesian calcite synthesis from calcium bicarbonate solution containing magnesium and barium ions // *Geochem. J.* 1979. Vol. 13, N 4. P. 181—185.
145. Kobluk D.R., Risk M.J. Calcification of exposed filaments of endolithic algae, micrite envelope formation and sediment production // *J. Sediment. Petrol.* 1977. Vol. 47, N 2. P. 517—528.
146. Kolesar P.T. Magnesium in calcite from a coralline algae // *J. Sediment. Petrol.* 1978. Vol. 48, N 3. P. 815—820.
147. Kohatsu J., McCanley J.W. Evidence of carbonate order-disorder in $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Amer. Miner.* 1973. Vol. 58. P. 1102.
148. Lalor C. Studies of bacterial precipitation of carbonates in seawater // *J. Sediment. Petrol.* 1957. Vol. 27. P. 190—195.
149. Langmuir D. Stability of carbonates in the system $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ // *J. Geol.* 1965. Vol. 73, N 5. P. 730—754.
150. Ling O.P., Ramon B. Coagulation of humic colloids by metal ions // *Soil Sci.* 1968. Vol. 106, N 3. P. 220—234.
151. Lippmann F. Darstellung und kristallographische Daten von $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Naturwissenschaften*. 1959. Bd. 46. S. 533.
152. Lippmann F. Sedimentary carbonate minerals. N.Y.: Springer, 1973. 219 p.
153. Macintire L.G. Distribution of submarine cement in a modern Caribbean fringing reef, Galeta Point, Panama // *J. Sediment. Petrol.* 1977. Vol. 47, N 2. P. 503—516.
154. Mackenzie F.T., Bischoff W.D., Bishop F.C. et al. Magnesian calcites: low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior // *Rev. miner.* 1983. Vol. 11. P. 97—144.
155. Macqueen R.W., Ghent E.D., Davies G.R. Magnesium distribution in living and fossil specimen of the echinoid *Peronella lesueuri* Agassiz, Shark Bay, Western Australia // *J. Sediment. Petrol.* 1974. Vol. 44, N 1. P. 60—69.
156. Malone P.G., Towe K.M. Microbial carbonate and phosphate precipitates from seawater cultures // *Mar. Geol.* 1970. Vol. 9, N 5. P. 301—309.
157. Marshner H. Hydrocalcite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in carbonate scales // *Science*. 1969. Vol. 165. P. 1119—1121.
158. Milliman J.D. Submarine lithification of carbonate sediments // *Science*. 1966. Vol. 153, N 3739. P. 994—997.
159. Milliman J.D. Marine carbonates. N.Y.: Springer, 1974. Pt 1. 375 p.
160. Milliman J.D., Gastner M., Muller J. Utilization of magnesium in coralline algae // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1971. Vol. 82, N 3. P. 573—579.
161. Milliman J.D., Muller J. Precipitation and lithification of magnesian calcite in the deep-sea sediments of the eastern Mediterranean sea // *Sediment.* 1973. Vol. 20, N 1. P. 29—45.
162. Moberly R. Composition of magnesian calcites of algae and pelecypods by electron microprobe analysis // *Sediment.* 1968. Vol. 11, N 1/2. P. 61—82.
163. Moberly I.R. Microprobe study of diagenesis in calcareous algae // *Sediment.* 1970. Vol. 14, N 1/2. P. 113—123.
164. Moenke H. Mineralspectren II. B.: Akad. Verl., 1966.
165. Moller P. Determination of the composition of surface layers of calcite in solutions containing Mg^{2+} // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1973. Vol. 35, N 2. P. 395—401.
166. Moller P., Kubanek F. Role of magnesium in nucleation processes of calcite, aragonite and dolomite // *Neues Jb. Miner. Abh.* 1976. Bd. 126, N 2. S. 199—221.
167. Morandi N. La dissociazione termica dell'idromagnesite e della nesquehonite // *Miner. petrogr. acta*. 1969. T. 15. P. 93—108.
168. Morrow D.W. Diagenesis. Dolomite. Pt 1: The chemistry of dolomitization and dolomite precipitation // *Geosci. Canada*. 1982. Vol. 9, N 1. P. 5—13.
169. Morrow D.W. Diagenesis. Dolomite. Pt 2: Dolomitization models and ancient dolostones // *Geosci. Canada*. 1982. Vol. 9, N 2. P. 95—107.
170. Morse J.W. The kinetics of calcium

- carbonate dissolution and precipitation // Rev. Miner. 1983. Vol. 11. P. 227—264.
171. Muccio A., Morse J.W. The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition // Geochim. et cosmochim. acta. 1983. Vol. 47, N 2. P. 217—233.
172. Muller G., Irion G., Forstner U. Formation and diagenesis of inorganic Ca—Mg carbonates in the lacustrine environment // Naturwissenschaften. 1972. Bd. 59, N 4. S. 158—164.
173. Murdoch J. Unit cell of hydromagnesite // Amer. Miner. 1954. Vol. 39, N 1/2. P. 22—26.
174. Nissenbaum A., Presley B.J., Kaplan I.R. Early diagenesis in a reducing fiord, Saanich Inlet, British Columbia. I // Geochim. et cosmochim. acta. 1972. Vol. 36, N 9. P. 1007—1027.
175. O'Daniel H. Ein neues Tarnowitzit-vorkommen von Tsumeb—Otavi und die Frage der wechselseitigen isomorphen Vertretung von Ca und Pb // Ztschr. Kristallogr. 1930. Bd. 74. H. 3/4. S. 333—347.
176. Ohde S., Kitano Y. Synthesis of protodolomite from aqueous solution at normal temperature and pressure // Geochim. J. 1978. Vol. 12, N 2. P. 115—119.
177. Ong L.H., Bisque R.E. Coagulation of humic colloids by metal ions // Soil Sci. 1968. Vol. 106, N 3. P. 1120—1135.
178. Oomori T., Kanemasu K., Taira T., Kitano Y. Synthetic studies of protodolomite from brine waters // Geochim. J. 1983. Vol. 17, N 3. P. 147—152.
179. Peterson M.N.A., Bien G.S., Werner R.A. Radiocarbon studies of recent dolomite from Deep Spring lake, California // J. Geophys. Res. 1963. Vol. 68, N 24. P. 6493—6505.
180. Pisciotti K.A., Mahoney J.J. Isotopic survey of diagenetic carbonates Deep Sea Drilling Project, Leg 63 // Init. Rep. DSDP. 1981. Vol. 63. P. 595—609.
181. Plummer L.N., Sundquist E.T. Total individual ion activity coefficients of calcium and carbonate in seawater at 25°C and 35‰ salinity and implications to the agreement between apparent and thermodynamic constants of calcite and aragonite // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. Vol. 46, N 2. P. 247—258.
182. Pytkowicz R.M. Calcium carbonate retention in supersaturated seawater // Amer. J. Sci. 1973. Vol. 273, N 6. P. 515—522.
183. Raade G. Dypingite, a new hydrous basic carbonate of magnesium from Norway // Amer. Miner. 1970. Vol. 55, N 9/10. P. 1457—1465.
184. Reddy M.M., Wang K.K. Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions. I. Inhibition by magnesium ion at pH 8.8 and 25°C // J. Cryst. Growth. 1980. Vol. 50. P. 470—480.
185. Shinn E.A. Submarine lithification on Holocene carbonate sediments in the Persian Gulf // Sediment. 1969. Vol. 12, N 1/2. P. 109—144.
186. Shinn E.A., Ginsburg R.N. Formation of recent dolomite in Florida and the Bahamas // Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1964. Vol. 48. P. 547—560.
187. Schlanger S.O. Subsurface geology of Eniwetok atoll // Geol. Surv. Prof. Pap. 1963. Vol. 260-BB. P. 991—1038.
188. Schroeder J.H., Dwonic E.J., Papike J.J. Primary protodolomite in Echinoid skeletons // Bull. Geol. Soc. Amer. 1969. Vol. 80, N 8. P. 1613—1616.
189. Siegl W. Über der Plumbocalcit von Tsumeb nebst Beiträgen zur Kenntnis des Tarnowitzites // Ztschr. Kristallogr. 1938. Bd. 99, H. 2. S. 95—121.
190. Skinner H.C.W. Precipitation of calcian dolomites and magnesian calcites in the southeast of South Australia // Amer. J. Sci. 1963. Vol. 261. P. 449—472.
191. Skinner H.C.W., Osbaldeston G.M., Wilner A.N. Monohydrocalcite in a Guinea-pig blagger stone, a novel occurrence // Amer. Miner. 1977. Vol. 62, N 3/4. P. 273—277.
192. Smith A.D., Roth A.A. Effect of carbon dioxide concentration on calcification in the red coralline algae *Bossiella orbigniana* // Mar. Biol. 1979. Vol. 52, N 3. P. 217—225.
193. Stiff M.J. Copper/becarbonate equilibria in solutions of beccarbonate ion at concentrations similar to those found in natural water // Water Res. 1971. Vol. 5. P. 171—176.
194. Suess E. Interaction of organic compounds with calcium carbonate. II. Organocarbonate association in recent sediments // Geochim. et cosmochim. acta. 1973. Vol. 37. P. 2435—2447.
195. Suess E. Calcium carbonate: Interaction with organic compounds // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 1968. N 121. P. 292—301.
196. Suess E., Futterer D. Aragonitic ooids: experimental precipitation from seawater in the presence of humic acid // Sediment. 1972. Vol. 19, N 1/2. P. 129—139.
197. Suzuki J., Ito M. A new magnesium carbonate hydrate mineral, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \times 8H_2O$ from Yoshikawa, Aichi prefecture, Japan // J. Jap. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol. 1973. Vol. 68. P. 353—361.

198. *Taylor J.C.M., Illing L.V.* Holocene intertidal calcium carbonate cementation Qatar, Persian Gulf // *Sediment.* 1969. Vol. 12, N 1/2. P. 69—104.
199. *Taylor G.* The occurrence of monohydrocalcite in two small lakes in the southeast of South Australia // *Amer. Miner.* 1975. Vol. 60, N 7/8. P. 690—697.
200. *Towe K.M., Malone Ph.G.* Precipitation of metastable carbonate phases from seawater // *Nature.* 1970. Vol. 226. P. 348—349.
201. *Weber J.N.* The incorporation of magnesium into the skeletal calcites of echinoderms // *Amer. J. Sci.* 1969. Vol. 267. P. 537—566.
202. *Wells A.J.* Recent dolomite in the Persian gulf // *Nature.* 1962. Vol. 194. P. 274—275.
203. *Wilbur K.M., Watabe N.* Influence of the organic matrix on crystal type in molluscs // *Nature.* 1960. Vol. 188. P. 334.
204. *Wilsdorf H.G.F., Haul R.A.W.* X-ray study of the thermal decomposition of dolomite // *Nature.* 1951. Vol. 167. P. 945—946.
205. *Zeller E.J., Saunders D.F., Siegel F.R.* Laboratory precipitation of dolomitic carbonate // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1959. Vol. 70, N 12, pt 2. P. 1704.
206. *Zirino A., Yamamoto S.* A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in sea-water // *Limnol. and Oceanogr.* 1972. Vol. 17, N 5. P. 661—667.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Состояние проблемы и актуальные вопросы экспериментального моделирования морского карбонатообразования	5
Обстановки современного мелководного карбонатообразования	5
Взаимодействие биогенного и хемогенного факторов при морском карбонатообразовании	9
Экспериментальное моделирование карбонатообразования	12
Глава II. Методика исследований	14
Глава III. Исследование особенностей поведения кальция и магния в морской воде	18
Морская вода нормальной и удвоенной солености	18
Морская вода, содержащая Cu, Pb, Zn в форме минеральных солей	31
Морская вода, содержащая гуминовые кислоты и металлогуминовые комплексы	45
Глава IV. Условия образования карбонатов и их минералогические и кристаллохимические особенности	60
Арагонит	61
Свинецсодержащий арагонит	65
Mg-кальциты	73
Моногидрокальцит	93
Гидрокарбонаты магния	108
Заключение	123
Литература	125

Научное издание

Нечипоренко Галина Олеговна
Бондаренко Галина Петровна

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
МОРСКИХ КАРБОНАТОВ
(по экспериментальным данным)**

Утверждено к печати
Институтом литосферы АН СССР

Редактор издательства
Н.М. Митяшова

Художник
С.А. Резников

Художественный редактор
Н.Н. Власик

Технический редактор
Н.М. Бурова

Корректор
З.Д. Алексеева

Набор выполнен в издательстве
на электронной фотонаборной системе

ИБ № 37408

Подписано к печати 04.12.87. Т — 18663
Формат 60 × 90¹/₁₆ Бумага офсетная № 1
Гарнитура Таймс. Печать офсетная
Усл. печ. л. 8,5. Усл. кр.-отт. 8,9
Уч.-изд. л. 9,5. Тираж 600 экз.
Тип. зак. 2103. Цена 1 р. 90 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука" 117864 ГСП-7
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"

готоятся к печати книги:

Архей Анабарского щита и проблемы ранней эволюции Земли. 20 л.

В монографии приведены обширные новые данные по геологии, геохимии, петрологии, акцессорной минералогии и радиогеохронологии, всесторонне характеризующие процессы формирования магматогенных и седиментогенных пород, а также глубинных тектонитов одного из наиболее древних на Земле плагиогнейсовых комплексов. На основе сопоставлений с другими регионами и результатами сравнительно планетологических исследований предложена модель формирования континентальной коры на завершающих этапах аккреции планеты за счет процессов магматизма, осадконакопления и метаморфизма.

Для геологов, геохимиков, петрологов, минералогов.

Лобковский Л.М. Геомеханика зон спрединга и субдукции океанической литосферы. 19 л.

Книга посвящена разработке комплексных геомеханических моделей процессов спрединга и субдукции, которым отводится ключевая роль в концепции тектоники литосферных плит. Впервые эти процессы исследованы достаточно полно и на строгом количественном уровне с позиций механики сплошной среды. В работе сформулирован ряд новых научных положений (сплошная структура астеносферы, горизонтальная и вертикальная фильтрации магмы, рассеянное наращивание коры, "клавишный" механизм сильных землетрясений, двухъярусная двухмасштабная схема плитовой тектоники).

Для геологов широкого профиля, геофизиков.

ЗАКАЗЫ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО ОДНОМУ
ИЗ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ АДРЕСОВ
МАГАЗИНОВ "КНИГА-ПОЧТОЙ" "АКАДЕМКНИГА":

Магазины "Книга-почтой": 252030 Киев, ул. Пирогова, 4; 197345 Ленинград, Петрозаводская, 7; 117192 Москва, Мичуринский пр-т, 12;
Магазины "Академкнига" с указанием отделов "Книга-почтой": 480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 /"Книга-почтой"/; 370005 Баку, ул. Коммунистическая, 51 /"Книга-почтой"/; 232600 Вильнюс, ул. Университето, 4; 690088 Владивосток, Океанский пр-т, 140 /"Книга-почтой"/; 320093 Днепропетровск, пр-т Гагарина, 24 /"Книга-почтой"/; 734001 Душанбе, пр-т Ленина, 95 /"Книга-почтой"/; 375002, ул. Туманяна, 31; 664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289 /"Книга-почтой"/; 420043 Казань, ул. Достоевского, 53 /"Книга-почтой"/; 252030 Киев, ул. Ленина, 42; 252142 Киев, пр-т Вернадского, 79; 252030 Киев, ул. Пирогова, 2; 277012 Кишинев, пр-т Ленина, 148 /"Книга-почтой"/; 343900 Краматорск, Донецкой обл., ул. Марата, 1 /"Книга-почтой"/; 660049 Красноярск, пр-т Мира, 84; 443002 Куйбышев, пр-т Ленина, 2 /"Книга-почтой"/; 191104 Ленинград, Литейный пр-т, 57; 199164 Ленинград, Таможенный пер., 2; 196034 Ленинград, В/0,9 линия, 16; 220012 Минск, Ленинский пр-т, 72 /"Книга-почтой"/; 103009 Москва, ул. Горького, 19-а; 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7; 630076 Новосибирск, Красный пр-т, 51; 630090 Новосибирск, Морской пр-т, 22 /"Книга-почтой"/; 142284 Протвино, Московской обл., ул. Победы, 8; 142292 Пущино, Московской обл., МР, "В", 1; 620161 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 /"Книга-почтой"/; 700000 Ташкент, ул. Ю. Фучика, 1; 700029 Ташкент, ул. Ленина, 73; 700070 Ташкент, ул. Ш.Руставели, 43; 700185 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 /"Книга-почтой"/; 634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18; 634050 Томск, Академический пр-т, 5; 450059 Уфа, ул. Р.Зорге, 10 /"Книга-почтой"/; 450025 Уфа, ул. Коммунистическая, 49; 720000 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42 /"Книга-почтой"/; 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 /"Книга-почтой"/

1 p. 90 κ.

4943