



УДК 546.01:546.083 (571.5)

DOI <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2019.28.76>

Методы определения минерального состава донных осадков оз. Байкал и расчета их термодинамических параметров как критерия палеоклиматических изменений

А. В. Ощепкова, В. А. Бычинский

*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск
Иркутский государственный университет, г. Иркутск*

К. В. Чудненко

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

С. А. Сасим

Иркутский государственный университет, г. Иркутск

Аннотация. Слюды и хлориты, являющиеся слоистыми алюмосиликатами, образуются в эндогенных условиях. При разрушении материнских горных пород они могут сноситься в водоем в неизменном виде вместе с грубообломочным материалом, состоящим преимущественно из кварца и полевых шпатов. Другие слоистые алюмосиликаты – продукты химического выветривания иллиты, монтмориллониты, каолинит – фиксируют в структуре физико-химические особенности гипергенных процессов. Взаимосвязь между кристаллохимической структурой и условиями образования позволяет использовать эти минералы как индикаторы палеоклимата. С этой целью разработан способ расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств глинистых минералов из валового химического состава осадков. Стехиометрические формулы рассчитываются с помощью модели твердых растворов, а термодинамические параметры минералов вычисляются по двойственным решениям, полученным методом минимизации свободной энергии. Решения тестовых задач сопоставлены с результатами определения термодинамических свойств методом расплавной калориметрии растворения. Высокая согласованность экспериментальных и расчетных данных позволила выполнить расчет стехиометрических формул и термодинамических свойств иллитов из осадков оз. Байкал. Изучены интервалы осадков, сформировавшихся в ледниковые и межледниковые климатические периоды. Выявлено, что иллиты теплых межледниковых периодов отличаются более высоким содержанием калия, натрия и кальция. Следовательно, кристаллохимические особенности слоистых алюмосиликатов, накопленных в донных отложениях, позволяют определить физико-химические условия процессов выветривания в водосборном бассейне в те или иные климатические эпохи. Впервые установлено, что иллитам, сформировавшимся в межледниковые эпохи, свойственны более низкие значения термодинамических потенциалов, так как эти минералы образовались в относительно более теплых и влажных климатических условиях. Подобный подход может быть успешно использован для осадочных разрезов любых континентальных водоемов, а также других типов осадочных разрезов.

Ключевые слова: палеоклимат, байкальские осадки, глинистые минералы, термодинамические потенциалы, стехиометрические формулы.

Для цитирования: Методы определения минерального состава донных осадков оз. Байкал и расчета их термодинамических параметров как критерия палеоклиматических изменений / А. В. Ощепкова, В. А. Бычинский, К. В. Чудненко, С. А. Сасим // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. 2019. Т. 28. С. 76–88. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2019.28.76>

Введение

Исследования ассоциаций глинистых минералов в осадочных летописях составляют важную часть комплексного подхода к реконструкциям прошлых изменений климата в водосборных бассейнах озер. Кроме того, термодинамические свойства глинистых минералов имеют важное значение для прогнозирования свойств глинистых пород, почв или искусственных материалов (инженерные барьеры, добавки и т. д.) в различных геолого-геохимических и технологических системах. В качестве исходных данных для определения численных значений термодинамических параметров минералов используют их состав и кристаллохимические свойства [Кристаллохимия глинистых минералов ... , 2008; Крылов, Штайн, Ермакова, 2013; Минеральный состав почв ... , 2017 и др.].

Метод рентгенофазового анализа (XRD) позволяет с высокой точностью идентифицировать минеральный состав осадочных отложений, в том числе и высокодисперсных слоистых силикатов [Солотчина, 2009]. Но в применении этого метода существуют значительные трудности. Дифракционные спектры таких образцов крайне невыразительны, имеют низкие интенсивности линий, высокий фон. Следует отметить, что данные XRD-анализа слабо согласуются с данными химического состава осадка, что связано в первую очередь с методом представления итоговой информации рентгенофазового анализа. Кроме того, большая протяженность исследуемых осадочных толщ делает длительным и высокзатратным детальный XRD-анализ каждого образца. Поэтому любые вычисления, основанные на результатах изучения минерального состава, обычно выполняются на ограниченном числе проб. Примерами подобных исследований являются работы [Thiry, 2000; Ghergari, Onac, 2001; Солотчина, 2009; Chaudhri, Mahavir, 2012].

Рассчитывать минеральный состав на основании данных химического анализа в короткие сроки и с малыми затратами позволяют математические методы анализа [Holmes, 1923; Ефремова, Стафеев, 1985; Розен, Аббясов, 2003]. Принципиально новым подходом к реконструкции минерального состава осадочных пород по химическому является физико-химическое моделирование процессов химического выветривания методами равновесной термодинамики.

В Институте геохимии СО РАН на базе программного комплекса (ПК) «Селектор» [Карпов, 1981; Чудненко, 2010] была создана универсальная физико-химическая модель, которая легла в основу нового подхода к изучению абиогенной части осадочных отложений. С помощью этого метода рассчитаны соотношения минералов-индикаторов климата в донных отложениях.

ях оз. Байкал, а также описаны ранее неизвестные стехиометрические формулы иллитов и смектитов [Химический состав осадков ... , 2014; Модели твердых растворов ... , 2015].

Особенности применения метода термодинамического моделирования на программном комплексе «Селектор»

Программный комплекс «Селектор» представляет собой современное программное средство термодинамического моделирования природных процессов, реализующее алгоритм минимизации свободной энергии методом выпуклого программирования [Карпов, 1981; Чудненко, 2010].

Проверка точности предлагаемого способа расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств выполнена путем решения тестовых задач и сопоставления результатов моделирования с данными аналитического определения химического состава и энтальпии смектитов (монтмориллонитов и бейделлитов), представленных в работах [Wolery, Jove-Colon, 2004; Термохимическое изучение природного ... , 2013]. В этих исследованиях методом расплавной калориметрии растворения определены энтальпии образования из элементов монтмориллонитов (5 образцов), нонtronита (1 образец) и бедделита (1 образец). Из работ Л. П. Огородовой с соавторами (2013) использовано 3 пробы, из работы Wolery T. J., Jove-Colon C. F. (2004) – 4 пробы минерала, для них расчеты выполнялись по формуле, а не по химическому составу.

При подготовке данных для моделирования учитывается, что химический состав мономинеральной фракции существенно отличается от состава, записанного в виде стехиометрической формулы минерала, не включающей вероятные изоморфные примеси. Также в химическом составе присутствуют элементы-примеси, входящие в аморфные фазы или кристаллическую структуру других минералов. Поэтому из общего химического состава удаляются марганец, барий, стронций, фосфор (в оксидной форме), не входящие в состав формулы минералов, и полученный состав пересчитывается на 100 % (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав (мас. %) монтмориллонитов по [Термохимическое изучение природного ... , 2013], подготовленный для моделирования

Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Σ
Образец I Таганское	52,67	19,73	0,42	3,86	0,74	1,83	0,03	20,71	100,00
Образец II Асканское	54,02	18,18	2,70	2,97	0,65	2,34	1,00	18,13	100,00
Образец III Камчатка	50,25	18,11	1,78	7,11	1,94	0,02	0,40	20,39	100,00

Затем производится подбор вероятных минеральных фаз. В расчетах включено 262 зависимых компонента, из них 39 – атмосферные газы [Reid, Praisnitz, Sherwood, 1977] и 223 твердые фазы; использованы модели твердых растворов иллитов, монтмориллонитов, хлоритов и полевых шпатов, термодинамические свойства которых взяты из работ [Helgeson, 1985; Berman, 1988; Yokokava, 1988; Ransom, Helgeson, 1993; Wolery, Jove-Colon, 2004; Thermodynamic properties of illite ... , 2012; Термохимическое изучение природного ... , 2013].

Стехиометрическая формула глинистых минералов определяется с помощью идеальной модели твердого раствора, а термодинамические свойства рассчитываются по двойственным решениям, полученным методом минимизации свободной энергии Гиббса.

Примеры расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств К- и Са-монтмориллонитов, бейделлита и К-бейделлита по химическому составу и стехиометрической формуле приведены в табл. 2. Отличия результатов термодинамических расчетов от аналитических определений связаны с исключением из матрицы составов элементов-примесей, что привело к изменению соотношения Si/Al и, как следствие, количества равновесных минералов в твердом растворе. Тем не менее общий химический состав глинистой монофракции позволил достаточно точно оценить стехиометрическую формулу минерала и его термодинамические свойства [Wolery, Jove-Colon, 2004; Термохимическое изучение природного ... , 2013]. Отклонения расчетных величин термодинамических параметров (табл. 2) не превышают 3–5 % от экспериментальных. Это позволяет использовать данный метод для детального изучения минерального состава глинистых осадков. Следует учитывать, что в тестовых задачах возраст, глубина залегания проб и геологические условия не принимались во внимание, поскольку оценивалась только согласованность экспериментальных и расчетных данных.

Таблица 2

Сравнение исходных (экспериментальных) и расчетных данных монтмориллонитов и бейделлитов ($T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ бар}$)

Данные	Формула	$\Delta G_{f298,15}$ (кДж/моль)	$\Delta H_{f298,15}$ (кДж/моль)	S° (Дж/моль К)
Таганский монтмориллонит				
Исходные*	$\text{Na}_{0,30}\text{Ca}_{0,10}\text{Mg}_{0,40}\text{Al}_{1,70}\text{Si}_{3,90}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5677,60	
Расчетные (1)	$\text{Na}_{0,30}\text{Ca}_{0,10}\text{Mg}_{0,40}\text{Al}_{1,70}\text{Si}_{3,90}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5672,14	
Расчетные (2)	$\text{Na}_{0,28}\text{Ca}_{0,06}\text{Mg}_{0,45}\text{Al}_{1,80}\text{Si}_{3,80}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5748,43	
Асканский монтмориллонит				
Исходные*	$\text{Na}_{0,40}\text{K}_{0,10}\text{Ca}_{0,10}\text{Mg}_{0,30}\text{Al}_{1,60}\text{Fe}_{0,10}\text{Si}_{3,90}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5614,30	
Расчетные (1)	$\text{Na}_{0,40}\text{K}_{0,10}\text{Ca}_{0,10}\text{Mg}_{0,30}\text{Al}_{1,60}\text{Fe}_{0,10}\text{Si}_{3,90}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5431,97	
Расчетные (2)	$\text{Na}_{0,46}\text{K}_{0,13}\text{Ca}_{0,07}\text{Mg}_{0,45}\text{Al}_{2,16}\text{Fe}_{0,20}\text{Si}_{3,30}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5612,34	
Камчатский монтмориллонит				
Исходные*	$\text{K}_{0,10}\text{Ca}_{0,20}\text{Mg}_{0,80}\text{Al}_{1,60}\text{Fe}_{0,10}\text{Si}_{3,70}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5719,00	
Расчетные (1)	$\text{K}_{0,10}\text{Ca}_{0,20}\text{Mg}_{0,80}\text{Al}_{1,60}\text{Fe}_{0,10}\text{Si}_{3,70}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5237,88	
Расчетные (2)	$\text{K}_{0,04}\text{Ca}_{0,17}\text{Mg}_{0,86}\text{Al}_{1,70}\text{Fe}_{0,10}\text{Si}_{3,70}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5717,05	

Окончание табл. 2

Данные	Формула	$\Delta G_{298,15}$ (кДж/моль)	$\Delta H_{298,15}$ (кДж/моль)	S° (Дж/моль К)
К-монтмориллонит				
Исходные **	$K_{0,33}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$	-5326,95		259,86
Расчетные (1)	$K_{0,33}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$	-5336,30		257,98
Са-монтмориллонит				
Исходные **	$Ca_{0,17}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$	-5323,33		250,39
Расчетные (1)	$Ca_{0,17}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$	-5323,35		223,27
Нонтронит				
Исходные **	$Ca_{0,17}Fe_2Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-4517,93		282,63
Расчетные (1)	$Ca_{0,17}Fe_2Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-4517,83		282,62
К-бейделлит				
Исходные **	$K_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-5362,96		253,58
Расчетные (1)	$K_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-5381,79		251,84

* – [Термохимическое изучение природного ... , 2013]; ** – [Wolery, Jove-Colon, 2004]. Расчетные данные (1) вычислены по стехиометрической формуле. Расчетные данные (2) вычислены по общему химическому составу, приведенному к 100 %.

Определение стехиометрических формул и термодинамических свойств глинистых минералов байкальских осадков

Возможности разработанного подхода рассмотрены на примере донных осадков оз. Байкал (скв. BDP-98), формирование которых происходило в плейстоцене (табл. 3) [The new BDP-98 ... , 2001; Химический состав осадков ... , 2014]. Выбраны пробы из верхнего 100-метрового интервала керна, соответствующего интервалу 2,5–0,01 млн лет. В этот период в регионе наблюдались неоднократная смена условий природной среды и чередование теплых межледниковий с ледниковыми периодами. Эти климатические эпизоды были выделены ранее с помощью биогенных индикаторов – зерен пыльцы, створок диатомовых водорослей [Безрукова, Летунова, 2001; Biogenic Silica record ... , 2001; Climate and vegetation changes ... , 2007].

Таблица 3

Химический состав проб донных отложений оз. Байкал
[The new BDP-98 ... , 2001; Химический состав осадков ... , 2014], (вес. %)

Глубина отбора пробы, м	SiO ₂ терр.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ.	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Теплый климат								
21,8	55,31	18,34	7,67	2,60	2,30	2,30	2,82	8,66
42,9	61,76	13,48	6,35	2,08	1,84	1,26	2,05	11,18
77,5	55,31	18,64	7,77	2,44	2,14	2,00	2,72	8,98
Холодный климат								
26,8	54,64	18,90	9,08	3,20	2,16	2,65	3,50	5,87
54,2	54,90	19,15	9,01	2,98	2,07	2,64	3,41	5,83
75,0	55,69	18,14	9,39	2,95	2,14	2,62	3,29	5,77

В результате моделирования определены основные минеральные фазы донных отложений: кварц, полевые шпаты, мусковит, иллиты, монтмориллонит, прежде обнаруженные рентгенофазовым анализом [Солотчина, 2009, Глинистые минералы донных ... , 2000]. В данной работе рассмотрим кристаллохимические формулы и термодинамические свойства иллитов (табл. 4) – минералов, представляющих наибольший интерес в палеоклиматических исследованиях. Они образуются в почвах при химическом выветривании, и их состав и структура чувствительны наиболее к изменениям окружающей среды [Simulation of XRD patterns ... , 2002].

Таблица 4

Стехиометрические формулы и термодинамические свойства иллитов донных отложений оз. Байкал (скв. BDP-98) теплых и холодных эпох

Глубина, м	Сводная формула	$\Delta G_{298.15}$ (кДж/моль)	$\Delta H_{298.15}$ (кДж/моль)	S° (Дж/моль·К)
Теплый климат				
21,8	$K_{0.67}Na_{0.01}Ca_{0.11}Fe_{0.39}Mg_{0.27}Al_{1.92}Si_{3.42}O_{10}(OH)_2$	-5382,57	-5757,34	291,98
42,9	$K_{0.63}Na_{0.02}Ca_{0.15}Fe_{0.34}Mg_{0.35}Al_{1.90}Si_{3.42}O_{10}(OH)_2$	-5382,55	-5760,24	281,34
77,5	$K_{0.69}Na_{0.01}Ca_{0.09}Fe_{0.42}Mg_{0.22}Al_{1.96}Si_{3.43}O_{10}(OH)_2$	-5382,46	-5756,15	296,03
Холодный климат				
26,8	$K_{0.51}Na_{0.01}Fe_{0.83}Mg_{0.04}Al_{1.70}Si_{3.45}O_{10}(OH)_2$	-5111,29	-5483,17	284,87
54,2	$K_{0.51}Na_{0.01}Fe_{0.80}Mg_{0.05}Al_{1.76}Si_{3.44}O_{10}(OH)_2$	-5133,60	-5506,14	283,23
75,0	$K_{0.74}Fe_{0.65}Al_{1.96}Si_{3.44}O_{10}(OH)_2$	-5308,83	-5678,68	306,85

Установлено, что иллиты, образовавшиеся в межледниковую эпоху, отличаются более высокими содержаниями калия, натрия, кальция и магния и более низкими содержаниями железа, кремния в сравнении с иллитами ледниковых эпох (см. табл. 4). Иллит образуется в результате частичного гидролиза мусковита [Дриц, Косовская, 1990], и, соответственно, чем интенсивнее протекал этот процесс, тем больше обменных катионов K, Na, Ca и Mg могли войти в структуру минерала. Полученные результаты также подтверждаются высоким содержанием в осадках холодных периодов полевых шпатов, что свидетельствует о более низкой интенсивности процессов химического выветривания в ледниковые периоды. Таким образом, расчетные стехиометрические формулы и термодинамические свойства иллитов для проб, отобранных с горизонтов межледниковых (21,8; 42,9; 77,8 м) и ледниковых (26,8; 54,2; 75,0 м) эпох, хорошо согласуются с данными диатомового и палинологического анализа.

Различие между иллитами межледниковых и ледниковых эпох отмечается и в значениях стандартных термодинамических потенциалов (см. табл. 4). Для теплых эпизодов характерны более низкие значения термодинамических потенциалов, свидетельствующие о том, что они формировались в равновесных условиях химического выветривания горных пород. В ледниковые периоды процесс выветривания обрывался сносом малоизмененных, неравновесных минералов в водосборный бассейн.

Мусковит, хлорит и кварц, присутствующие в породах бассейна сноса, меньше подвержены изменению в процессах выветривания, поэтому их хи-

мический состав и термодинамические свойства в рамках предложенных моделей неизменны и не рассматриваются в представленной работе.

Выводы

Исследования минеральных ассоциаций в осадочных летописях составляют важную часть комплексного подхода к реконструкциям прошлых изменений климата в водосборных бассейнах озер. Дополнить и уточнить последовательность и масштабы изменений природной среды позволяет изучение особенностей состава и термодинамических свойств глинистых минералов.

Установлено, что химические составы мономинеральных фракций не идеальны. Поэтому термодинамические свойства удобнее рассчитывать на основе заранее известной стехиометрической формулы минерала. Однако, если точная формула не определена, то следует действовать методом последовательных приближений, подбирая список минералов твердого раствора, соответствующий химическому составу.

Ранее был смоделирован минеральный состав для всего осадочного разреза скважины ВДР-98 [Модели твердых растворов ... , 2015], но без расчета термодинамических свойств. Определение стехиометрических формул и термодинамических свойств смешаннослойных алюмосиликатов методами минимизации свободной энергии дает результаты, сопоставимые с результатами, полученными применением других методов, например метода расплавной калориметрии растворения или расчета величины стандартных энтальпий образования [Wolery, Jove-Colon, 2004; Термохимическое изучение природного ... , 2013]. Преимущество метода – экспрессность, так как для расчета минералогии и термодинамических параметров глин достаточно данных химического состава изучаемых образцов и качественного минерального состава. Кроме того, методика учитывает особенности стехиометрии глинистых минералов и дает оценочные значения их термодинамических свойств. Следовательно, в конечном итоге она может быть использована для определения физико-химических условий образования глинистых минералов и уточнения эмпирически полученных геотермометров.

В статье впервые показано, что термодинамические параметры глинистых минералов, формирующихся в коре выветривания, позволяют с более высокой точностью выявлять изменения климата. Иллиты, образовавшиеся в почвах в теплое межледниковье, содержат в расчетном составе большее количество примесей К, Са и Mg, а также характеризуются более низкими значениями термодинамических величин (энергии Гиббса, энтропии, энтальпии). Таким образом, расчет количественных термодинамических параметров минералов из разных горизонтов позволит сравнивать условия их образования.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 19-05-00172) и в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.130.3.2. (0350-2016-0033).

Список литературы

Безрукова Е. В., Летунова П. П. Высокоразрешающая запись палеоклиматов Восточной Сибири для раннего и среднего плейстоцена по материалам палинологического исследования байкальских осадков (глубоководная скв. BDP-96-1) // Геология и геофизика. 2001. Т. 42, № 1–2. С. 98–108.

Глинистые минералы донных осадков озера Байкал как индикатор палеоклимата / М. И. Кузьмин, Э. П. Солотчина, А. Н. Василевский, А. Н. Столповская, Е. Б. Карабанов, В. Ф. Гелетий, В. А. Бычинский, Г. Н. Аношин, с. Г. Шульженко // Геология и геофизика. 2000. Т. 41, № 10. С. 1347–1359.

Дриц В. А., Коссовская А. Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М. : Наука, 1990. 214 с.

Ефремова С. В., Стафеев К. Г. Петрохимические методы исследования горных пород: Справочное пособие. М. : Недра, 1985. 511 с.

Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск : Наука, 1981. 247 с.

Кристаллохимия глинистых минералов Охотского моря как индикатор палеоклимата // Н. А. Пальчик, Э. П. Солотчина, Е. Л. Гольдберг, В. Н. Столповская, с. А. Горбаренко // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53, № 6. С. 938–946.

Крылов А. А., Штайн Р., Ермакова Л. А. Глинистые минералы как индикаторы условий позднечетвертичного осадконакопления в районе поднятия Менделеева, Амеразийский бассейн Северного Ледовитого океана // Литология и полезные ископаемые. 2013. № 6. С. 507–521. <https://doi.org/10.7868/S0024497X13060062>.

Минеральный состав почв и донных осадков заливов архипелага Новая Земля / В. В. Крупская, А. Ю. Мирошников, О. В. Доржиева, С. В. Закусин, И. Н. Семенов, А. А. Усачева // Океанология. 2017. Т. 57, № 1. С. 238–245. <https://doi.org/10.7868/S0030157417010075>.

Модели твердых растворов для расчета минерального состава донных осадков озера Байкал: новый подход к палеоклиматическим реконструкциям / А. В. Ощепкова, М. И. Кузьмин, В. А. Бычинский, Э. П. Солотчина, К. В. Чудненко // Докл. Акад. наук. 2015. Т. 461, № 4. С. 447–450. <https://doi.org/10.7868/S0869565215100229>.

Розен О. М., Аббясов А. А. Количественный минеральный состав осадочных пород: расчет по петрохимическим данным, анализ достоверности результатов (компьютерная программа MINLITH) // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 3. С. 299–312.

Солотчина Э. П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор. Новосибирск : Гео, 2009. 234 с.

Термохимическое изучение природного монтмориллонита / Л. П. Огорова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова, М. Ф. Вигасина, В. В. Крупская // Геохимия. 2013. № 6. С. 541–551. <https://doi.org/10.7868/S0016752513040055>.

Химический состав осадков глубоководных байкальских скважин как основа реконструкции изменений палеоклимата и окружающей среды // М. И. Кузьмин, В. А. Бычинский, Е. В. Кербер, А. В. Ощепкова, А. В. Горегляд, Е. В. Иванов // Геология и геофизика. 2014. Т. 55, № 1. С. 3–22.

Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск : Гео, 2010. 287 с.

Berman R. G. Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ // Journal of Petrology. 1988. Vol. 29. P. 445–552. <https://doi.org/10.1093/petrology/29.2.445>.

Biogenic Silica record of the Lake Baikal response to climatic forcing during the Brunhes / А. А. Prokopenko, Е. В. Karabanov, D. F. Williams, M. I. Kuzmin, N. J. Shackleton, S. J. Crowhurst, J. A. Peck, A. N. Gvozdkov, J. W. King // Quaternary Research. 2001. Vol. 55. P. 123–132.

Chaudhri A. R., Mahavir S. Clay Minerals as Climate Change Indicators – A Case Study // American Journal of Climate Change. 2012. Vol. 1. P. 231–239. <https://doi.org/10.4236/ajcc.2012.14020>.

Climate and vegetation changes around Lake Baikal during the last 350,000 years / K. Shichi, K. Kawamuro, H. Takahara, Y. Hase, T. Maki, N. Miyoshi // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2007. N 248. P. 357–375.

Ghergari L., Onac B. P. Late Quaternary Palaeoclimate Reconstruction Based on Clay Minerals Assemblage from Preluca Tiganului (Gutai Mountains, Romania) // Studia UBB Geologia. 2001. Vol. 46 (1). P. 15–28.

Helgeson H. C. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high pressures and temperatures // American Journal of Science. 1985. Vol. 285(9). P. 845–855.

Holmes A. Petrographic methods and calculations. London Murby and Co., 1923. 255 p.

Ransom B., Helgeson H. G. Compositional end members and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions // Clays and Clay minerals. 1993. Vol. 41, N 5. P. 537–550.

Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K. The properties of gases and liquids. N. Y. : McGraw-Hill Book Company, 1977. 629 p.

Simulation of XRD patterns as an optimal technique for studying glacial and interglacial clay mineral associations in bottom sediments of Lake Baikal / E. P. Solotchina, A. A. Prokopenko, A. N. Vasilevsky, V. M. Gavshin, M. I. Kuzmin, D. F. Williams // Clay minerals. 2002. Vol. 37. P. 105–119.

The new BDP-98 600-m drill core from Lake Baikal: a key late Cenozoic sedimentary section in continental Asia / V. Antipin, T. Afonina, O. Badalov, E. Bezrukova, A. Bukharov, V. Bychinsky, A.A. Dmitriev, R. Dorofeeva, A. Duchkov, O. Esipko, T. Fileva, V. Gelety, V. Golubev, A. Goreglyad, I. Gorokhov, A. Gvozdkov, Y. Hase, N. Ioshida, E. Ivanov, I. Kalashnikova, G. Kalmychkov, E. Karabanov, S. Kashik, T. Kawai, E. Kerber, B. Khakhaev, O. Khlystov, G. Khursevich, M. Khuzin, J. King, K. Konstantinov, V. Kochukov. M. Krainov, V. Kravchinsky, N. Kudryashov, L. Kukhar, M. Kuzmin, K. Nakamura, Sh. Nomura, E. Oksenoid, J. Peck, L. Pevzner, A. Prokopenko, V. Romashov, H. Sakai, I. Sandimirov, A. Sapozhnikov, K. Seminsky, N. Soshina, A. Tanaka, L. Tkachenko, M. Ushakovskaya, D. Williams // Quaternary International. 2001. Vol. 80/81. P. 19-36.

Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation / H. Gailhanou, P. Blanc, J. Rogez, G. Mikaelian, H. Kawaji, J. Olives, M. Amouric, R. Denoyel, S. Bourrelly, V. Montouillout, P. Vieillard, C. I. Fialips, N. Michau, E.C. Gaucher // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012. N 89. P. 279–301.

Thiry M. Paleoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin // Earth-Science Reviews. 2000. N 49. P. 201–221.

Wolery T. J., Jove-Colon C.F. Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral–water interactions in dilute systems // Office of Scientific & Technical Information Technical Reports. 2004. 212 p.

Yokokawa H. Tables of Thermodynamic Functions for Inorganic Compounds // J. National Chemical Laboratory for Industry. 1988. Vol. 83. P. 27–121.

Methods for Determining the Mineral Composition of Baikal Bottom Sediments and Calculating Their Thermodynamic Properties as a Criterion for Paleoclimatic Changes

A. V. Oshchepkova, V. A. Bychinsky

*Irkutsk State University, Irkutsk
Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk*

K. V. Chudnenko

Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk

S. A. Sasim

Irkutsk State University, Irkutsk

Abstract. A detailed study of crystal-chemical properties of clay minerals is constrained by difficulties related to their complex structure and large number of isomorphic impurities. One way to solve this problem is physical-chemical modeling. This paper presents the results of a study of the most common representatives of clay minerals – montmorillonites and illites. We used data of using melt-calorimetry method as a test to verify the accuracy of the method we are developed. Our method allows us to calculate the mineral composition and the thermodynamic properties. It describes complex natural clay minerals with the use of solid-solution models and determine the thermodynamic properties of these minerals by dual decisions using the method of free energy minimization implemented in a universal program complex “Selector”. An example of the calculation of the formulas and thermodynamic properties of illites from Lake Baikal sediments is given. The intervals of precipitation formed in warm and cold climatic periods are studied. It has been found that illites of warm periods have a higher content of potassium, sodium, and calcium. The chemical features of the layered silicates accumulated in the bottom sediments make it possible to determine the prevailing weathering conditions in the catchment basin, since their composition significantly changes in warm and cold climatic episodes. The thermodynamic potentials of illites from warm periods are lower. Illites form in soils and are more stable during warm climatic periods. A similar approach can be successfully used for sedimentary rocks.

Keywords: thermodynamic potentials, stoichiometric formulas, clay minerals, Baikal sediments, paleoclimate.

For citation: Oshchepkova A.V., Bychinsky V.A., Chudnenko K.V., Sasim S.A. Methods for Determining the Mineral Composition of Baikal Bottom Sediments and Calculating Their Thermodynamic Properties as a Criterion for Paleoclimatic Changes. *The Bulletin of Irkutsk State University. Series Earth Sciences*, 2019, vol. 28, pp. 76-88. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2019.28.76> (in Russian)

References

Bezrukova E.V., Letunova P.P. Vysokorazreshayushchaya zapis' paleoklimatov Vostochnoi Sibiri dlya rannego i srednego pleistotsena po materialam palinologicheskogo issledovaniya baikal'skikh osadkov (glubokovodnaya skv. BDP-96-1) [High-resolution recording of paleoclimates of Eastern Siberia for the Early and Middle Pleistocene based on materials of the Baikal sediments palynological study (deep-water well BDP-96-1)]. *Geologiya i geofizika* [Russian Geology and Geophysics], 2001, vol. 42, no. 1-2, pp. 98-108. (in Russian)

Kuz'min M.I., Solotchina E.P., Vasilevskii A.N., Stolpovskaya A.N., Karabanov E.B., Geletii V.F., Bychinskii V.A., Anoshin G.N., Shul'zhenko S.G. Glinistye mineraly donnykh osadkov ozera Baikal kak indikator paleoklimata [Clay minerals of bottom sediments of Lake

Baikal as an indicator of paleoclimate]. *Geologiya i geofizika* [Russian Geology and Geophysics]. 2000, vol. 41, no. 10, pp. 1347-1359. (in Russian)

Drits V.A., Kossovskaya A.G. *Glinistye mineraly: smektity, smeshanosloinnye obrazovaniya* [Clay minerals: smectites, mixed-layer formations]. Moscow, Nauka Publ, 1990, 214 p. (in Russian)

Efremova S.V., Stafeev K.G. *Petrokhimicheskie metody issledovaniya gornyykh porod: Spravochnoe posobie* [Petrochemical Methods of Rock Formation: A Handbook]. Moscow, Nedra Publ., 1985, 511 p. (in Russian)

Karpov I.K. *Fiziko-khimicheskoe modelirovanie na EVM v geokhimii* [Physico-chemical modeling on a computer in geochemistry]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1981, 247 p. (in Russian)

Pal'chik N.A., Solotchina E.P., Gol'dberg E.L., Stolpovskaya V.N., Gorbarenko S.A. Kristallokhimiya glinistykh mineralov Okhotskogo morya kak indikator paleoklimata [Crystal chemistry of clay minerals of the Sea of Okhotsk as an indicator of paleoclimate]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Russ. Journal Inorganic Chemistry]. 2008, vol. 53, no. 6, pp. 938-946. (in Russian)

Krylov A.A., Shtain R., Ermakova L.A. Glinistye mineraly kak indikator uslovii pozdnechetvertichnogo osadkonakopleniya v raione podnyatiya Mendeleeva, Ameraziiskii bassein Severnogo Ledovitogo okeana [Clay minerals as indicators of the conditions of Late Quaternary sedimentation in the area of the Mendeleev Rise, Amerasian basin of the Arctic Ocean] *Litologiya i poleznye iskopaemye* [Lithology and Mineral Resources]. 2013, no. 6, pp. 507-521. (in Russian)

Krupskaya V.V., Miroshnikov A.Yu., Dorzhieva O.V., Zakusin S.V., Semenov I.N., Usacheva A.A. Mineral'nyi sostav pochv i donnykh osadkov zalivov arhipelaga Novaya Zemlya [Mineral composition of soils and bottom sediments of bays of the Novaya Zemlya archipelago]. *Okeanologiya* [Oceanology], 2017, vol. 57, no. 1, pp. 238-245. (in Russian)

Oshchepkova A.V., Kuz'min M.I., Bychinskii V.A., Solotchina E.P., Chudnenko K.V. Modeli tverdykh rastvorov dlya rascheta mineral'nogo sostava donnykh osadkov ozera Baikal: novyi podkhod k paleoklimaticheskim rekonstruktsiyam [Models of solid solutions for calculating the mineral composition of the bottom sediments of Lake Baikal: a new approach to paleoclimatic reconstructions]. *Doklady Akademii nauk* [Doklady Earth Sciences], 2015, vol. 461, no. 4, pp. 447-450. (in Russian)

Rozen O.M., Abbyasov A.A. Kolichestvennyi mineral'nyi sostav osadochnykh porod: raschet po petrokhimicheskim dannym, analiz dostovernosti rezul'tatov (komp'yuternaya programma MINLITH [Quantitative mineral composition of sedimentary rocks: calculation based on petrochemical data, analysis of the reliability of the results (computer program MINLITH)]. *Litologiya i poleznye iskopaemye* [Lithology and Mineral Resources], 2003, no. 3, pp. 299-312. (in Russian)

Solotchina E.P. *Strukturnyy tipomorfizm glinistykh mineralov osadochnykh razrezov i kor* [Structural typomorphism of clay minerals of sedimentary sections and cores]. Novosibirsk, Geo Publ, 2009, 234 p. (in Russian)

Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Mel'chakova L.V., Vigasina M.F., Krupskaya V.V. *Termokhimicheskoe izuchenie prirodnogo montmorillonita* [Thermochemical study of natural montmorillonite]. *Geokhimiya* [Geochemistry International], 2013, no. 6, pp. 541-551. (in Russian)

Kuz'min M.I., Bychinskii V.A., Kerber E.V., Oshchepkova A.V., Goreglyad A.V., Ivanov E.V. Khimicheskii sostav osadkov glubokovodnykh baikal'skikh skvazhin kak osnova rekonstruktsii izmenenii paleoklimata i okruzhayushchei sredy [Chemical composition of sediments of deep-water Baikal wells as the basis for reconstruction of changes in the paleoclimate and the environment]. *Geologiya i geofizika* [Russian Geology and Geophysics], 2014, vol. 55, no. 1, p. 3. (in Russian)

Chudnenko K.V. *Termodinamicheskoe modelirovanie v geokhimii: teoriya, algoritmy, programmnoe obespechenie, prilozheniya* [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk, Geo Publ., 2010, 287 p. (in Russian)

Berman R.G. Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. *Journal of Petrology*, 1988, vol. 29, pp. 445-552.

Prokopenko A.A., Karabanov E.B., Williams D.F., Kuzmin M.I., Shackleton N.J., Crowhurst S.J., Peck J.A., Gvozdkov A.N., King J.W. Biogenic Silica record of the Lake Baikal response to climatic forcing during the Brunhes. *Quaternary Research*, 2001, vol. 55, pp. 123-132.

Chaudhri A.R., Mahavir S. Clay Minerals as Climate Change Indicators – A Case Study. *American Journal of Climate Change*, 2012, vol. 1, pp. 231-239.

Shichi K., Kawamuro K., Takahara H., Hase Y., Maki T., N. Miyoshi. Climate and vegetation changes around Lake Baikal during the last 350,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, no. 248, pp. 357-375.

Ghergari L., Onac B.P. Late Quaternary Palaeoclimate Reconstruction Based on Clay Minerals Assemblage from Preluca Tiganului (Gutai Mountains, Romania). *Studia UBB Geologia*, 2001, vol. 46 (1), pp. 15-28.

Helgeson H.C. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high pressures and temperatures. *American Journal of Science*, 1985, vol. 285 (9), pp. 845-855.

Holmes A. Petrographic methods and calculations. *London Murby and Co.*, 1923, 255 p.

Ransom B., Helgeson H.G. Compositional end members and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions. *Clays and Clay minerals*, 1993, vol. 41, no. 5, pp. 537-550.

Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. N. Y., McGraw-Hill Book Company, 1977, 629 p.

Solotchina E.P., Prokopenko A.A., Vasilevsky A.N., Gavshin V.M., Kuzmin M.I., Williams D.F. Simulation of XRD patterns as an optimal technique for studying glacial and interglacial clay mineral associations in bottom sediments of Lake Baikal. *Clay minerals*, 2002, vol. 37, pp. 105-119.

Antipin V., Afonina T., Badalov O., Bezrukova E., Bukharov A., Bychinsky V., Dmitriev A.A., Dorofeeva R., Duchkov A., Esipko O., Fileva T., Gelety V., Golubev V., Goreglyad A., Gorokhov I., Gvozdkov A., Hase Y., Ioshida N., Ivanov E., Kalashnikova I., Kalmychov G., Karabanov E., Kashik S., Kawai T., Kerber E., Khakhaev B., Khlystov O., Khursevich G., Khuzin M., King J., Konstantinov K., Kochukov V., Krainov M., Kravchinsky V., Kudryashov N., Kukhar L., Kuzmin M., Nakamura K., Nomura Sh., Oksenoid E., Peck J., Pevzner L., Prokopenko A., Romashov V., Sakai H., Sandimirov I., Sapozhnikov A., Seminsky K., Soshina N., Tanaka A., Tkachenko L., Ushakovskaya M., Williams D. The new BDP-98 600-m drill core from Lake Baikal: a key late Cenozoic sedimentary section in continental Asia. *Quaternary International*, 2001, vol. 80/81, pp. 19-36.

Gailhanou H., Blanc P., Rogez J., Mikaelian G., Kawaji H., Olives J., Amouric M., Denoyel R., Bourrelly S., Montouillout V., Vieillard P., Fialips C.I., Michau N., Gaucher E.C. Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, no. 89, pp. 279-301.

Thiry M. Paleoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth-Science Reviews*, 2000, no. 49, pp. 201-221.

Wolery T.J., Jove-Colon C.F. Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral–water interactions in dilute systems. *Office of Scientific & Technical Information Technical Reports*, 2004, 212 p.

Yokokawa H. Tables of Thermodynamic Functions for Inorganic Compounds. *J. National Chemical Laboratory for Industry*, 1988, vol. 83. pp. 27-121.

Ощепкова Анастасия Владимировна

младший научный сотрудник
Институт геохимии им.
А. П. Виноградова СО РАН
664033, Россия, г. Иркутск,
ул. Фаворского, 1а
старший преподаватель
Иркутский государственный университет
664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
тел.: 8 (3952) 42-70-79
e-mail: oshepkova-anasta@mail.ru

Бычинский Валерий Алексеевич

кандидат геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник
Институт геохимии им.
А. П. Виноградова СО РАН
Россия, 664033, г. Иркутск,
ул. Фаворского, 1а
доцент
Иркутский государственный университет
Россия, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
тел.: 8(3952)42-70-79
e-mail: val@igc.irk.ru

Чудненко Константин Вадимович

доктор геолого-минералогических наук,
заведующий, лаборатория геохимии
окружающей среды и физико-химического
моделирования
Институт геохимии
им. А. П. Виноградова СО РАН
664033, Россия, г. Иркутск,
ул. Фаворского, 1а
тел.: 8(3952)42-70-79
e-mail: chud@igc.irk.ru

Сасим Сергей Александрович

кандидат геолого-минералогических наук,
доцент, заведующий
кафедра полезных ископаемых
Иркутский государственный университет
664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
тел.: 8(3952)24-32-80
e-mail: sasimserg@mail.ru

Oshchepkova Anastasia Vladimirovna

Junior Researcher
Institute of Geochemistry SB RAS
1a, Favorsky st., Irkutsk, 664033
Russian Federation
Senior Lecturer
Irkutsk State University
1, K. Marx st., Irkutsk, 664003
Russian Federation
tel.: 8 (3952) 42-70-79
e-mail: oshepkova-anasta@mail.ru

Bychinsky Valerii Alexeevich

Candidate of Sciences (Geology
and Mineralogy), Senior Researcher
Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS
1a, Favorsky st., Irkutsk, 664033
Russian Federation
Associate Professor
Irkutsk State University
1, K. Marx st., Irkutsk, 664003,
Russian Federation
tel.: 8(3952)42-70-79
e-mail: val@igc.irk.ru

Chudnenko Konstantin Vadimovich

Doctor of Sciences (Geology and
Mineralogy), Head, Laboratory
of Environmental Geochemistry and
Physico-Chemical Modeling
Institute of Geochemistry SB RAS
1a, Favorsky st., Irkutsk, 664033, Russian
Federation
tel.: 8(3952)42-70-79
e-mail: chud@igc.irk.ru

Sasim Sergey Alexandrovich

Candidate of Sciences (Geology and
Mineralogy), Associate Professor, Head,
Department of Mineral Resources
Irkutsk State University
1, K. Marx st., Irkutsk, 664003,
Russian Federation
tel.: 8(3952)24-32-80
e-mail: sasimserg@mail.ru

Дата поступления: 15.04.2019

Received: April, 15, 2019