

УДК 556.314

ГИДРОГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДАВСОНИТА

© 2004 г. С. Л. Шварцев

Представлено академиком А.Э. Конторовичем 25.08.2003 г.

Поступило 04.09.2003 г.

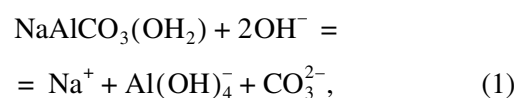
Формирование давсонитового оруденения – одна из актуальных современных научных проблем [1]. Давсонит – гидрогенный минерал, связанный с щелочными содовыми водами, но гидрогеохимические условия его формирования изучены слабо. Благодаря успехам, достигнутым в последние годы в исследовании системы вода–порода [2, 3], стало возможным решение этой проблемы с новых позиций. Так, установлено, что подземная вода любого состава непрерывно растворяет одни (первичные, эндогенные) минералы и также непрерывно формирует другие (вторичные, осадочные, включая рудные) в течение всего времени ее нахождения в горных породах [4]. Тем самым в системе вода–порода обеспечивается непрерывный процесс избирательного концентрирования одних элементов и рассеивания других. Сопровождающая это явление глубокая дифференциация химических элементов обеспечивает последовательное (этапное) образование целой гаммы вторичных минералов и конкретных геохимических типов воды. Рассмотрим место давсонита в этой системе.

Исследования проводили в пределах Березово-ярского давсонитового оруденения, расположенного в бассейне Томи. Давсонит здесь развит в песчаниках, алевролитах и аргиллитах угленосной балахонской серии (P₁–C₃) на глубинах от 20 до 300 м. Наиболее выдержанные горизонты представляют собой пластовые и линзовидные тела мощностью 2–35 м со средним содержанием давсонита 10–30%, в отдельных случаях 70–80% [1, 5, 6]. Давсонит замещает кислые плагиоклазы и глинистые минералы, т.е. является продуктом выветривания.

Развитые в балахонской серии подземные воды являются типичными содовыми с общей минерализацией от 0.4 до 7.2 г/л (чаще 1–3 г/л), щелочными или сильно щелочными (pH 7.3–9.2), по составу HCO₃-Na. Гидродинамический режим застойный несмотря на относительно высокую водопроницаемость горных пород, достигающую 300–500 м²/сут.

Это объясняется моноклиральным залеганием горных пород, затрудняющим формирование четко выраженной области разгрузки. Небольшая часть типовых анализов воды приведена в табл. 1. Всего была отобрана и проанализирована 71 проба подземных вод с глубин 41–288 м [7].

Равновесия подземных вод с давсонитом рассчитывалось по уравнению



константа которого* при 25°C

$$K = \frac{[\text{Na}^+][\text{Al}(\text{OH})_4^-][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = 10^{-0.91} \text{ или } 0.123. \quad (2)$$

Полученные результаты в суммированном виде показаны на рис. 1, из которого видно, что более 50% проб подземных вод находятся в термодинамическом равновесии с давсонитом. При прочих равных условиях насыщены давсонитом те воды, которые содержат более высокие концентрации Na⁺ и CO₃²⁻ и характеризуются более высокими значениями pH, т.е. содовые. Чем выше содержания соды в воде, тем выше вероятность ее равновесия с давсонитом. Рост же концентраций соды в растворе ведет к росту и общей его солёности. Отсюда косвенная связь давсонитообразования с солёностью подземных вод.

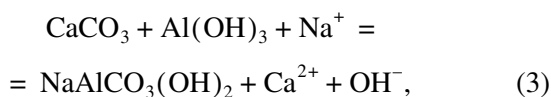
Анализ полученных данных показал, что по усредненным данным подземные воды, имеющие одновременно солёность >1.0 г/л, pH >8.0 и содержание Na > 10⁻² моль/л или >230 мг/л, равновесны с давсонитом. Но как же его образование соотносится с другими минералами, также формирующимися в этой системе?

Прежде всего отметим, что соотношение кальцита с давсонитом можно выразить через уравнения

* ΔG⁰ давсонита взято равным –426.87 ккал/моль [8].

Таблица 1. Химический состав подземных вод Березовоярского участка, мг/л

№ скв.	Возраст пород	Глубина отбора, м	pH	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂	Сумма солей
622	P ₁ gr	150	8.8	1690	120	31	4.2	3.0	1.2	742	2.0	10.7	2605
	»	190	9.0	3472	216	105	2.1	3.0	2.4	1529	4.3	13.3	5349
626	P ₁ i	41	9.0	645	42	1.5	0.4	3.0	0.6	279	0.7	10.7	986
	P ₁ gr	88	8.9	702	48	2.5	12	2.0	0.9	305	0.8	11.2	1086
628	C ₃ al	80	8.1	1153	—	15	2.0	16	11	403	1.1	8.0	1610
	»	138	8.6	1336	72	16	2.5	5.0	6.1	550	1.1	5.6	1997
643	C ₃ al	190	9.0	2648	72	1167	13	8.0	1.2	1812	4.4	8.9	5756
652	C ₃ al	108	8.9	2197	192	104	5.3	1.0	4.3	1031	2.9	5.7	3547
	»	190	8.7	3637	138	1170	4.1	3.0	3.0	2217	6.2	5.9	7185
	»	288	9.2	2709	156	511	7.8	8.0	12	1440	3.5	19.7	4872
654	»	108	8.5	1477	102	108	0.4	7.0	0.2	694	1.9	12.0	2405
	»	150	8.9	3179	48	873	2.1	6.0	1.8	1789	5.2	19.3	5933



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Na}^+]} = 10^{-8.71} \quad (4)$$

и изобразить графически (рис. 2). Нетрудно видеть, что давсонит относительно кальцита устойчив в более щелочной среде и с более высоким значением отношения активностей $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$. Следовательно, исследованные воды способны формировать как давсонит, так и кальцит, но для формирования первого необходимы более высокие содержания в растворе натрия и более щелочная среда.

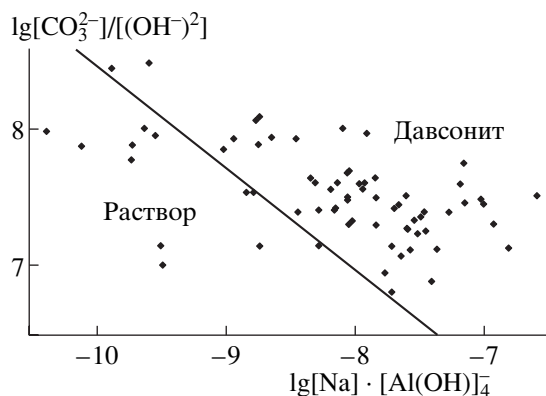
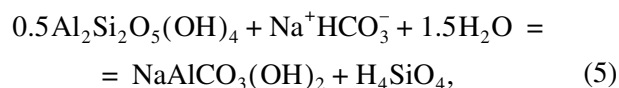


Рис. 1. Равновесие изученных подземных вод с давсонитом.

Соотношение давсонита с каолинитом контролируется реакцией



$$K = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{[\text{Na}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]} = 10^{-0.41}, \quad (6)$$

из константы которой видно, что рост произведения $[\text{Na}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]$ сдвигает равновесие в пользу давсонита.

Общая картина соотношения давсонита с основными натриевыми алюмосиликатами показана на рис. 3, анализ которого позволяет заключить следующее. Давсонит формируется в тех же условиях, что и другие продукты выветривания:

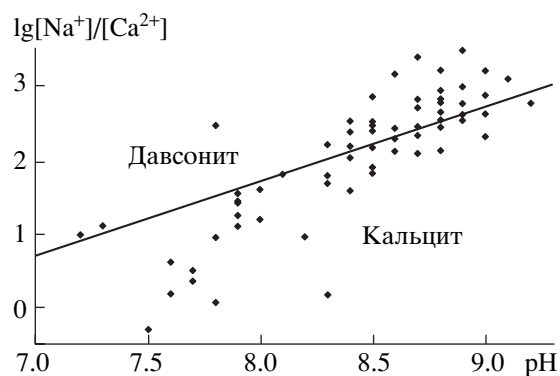


Рис. 2. Соотношение полей устойчивости давсонита и кальцита с нанесением данных по составу подземных вод.

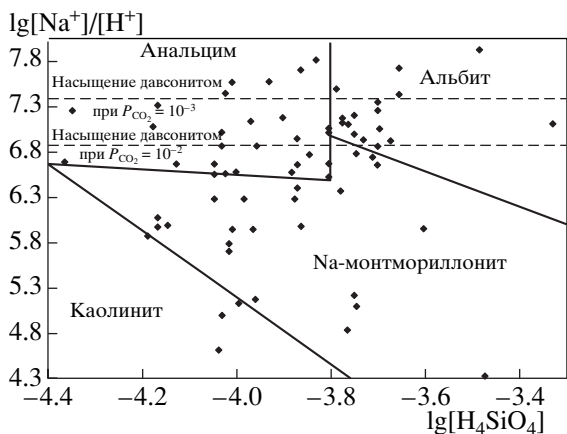


Рис. 3. Система $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CO}_2\text{-SiO}_2$ при 25°C с нанесением данных по составу подземных вод Березовоярского участка.

каолинит, монтмориллонит, гидрослюда, хлорит, кальцит, а также низкотемпературные анальцит, микроклин, альбит и др. (на рисунке по понятным причинам показаны не все минералы). Однако давсонит занимает более узкое по сравнению с другими минералами поле, которое располагается на границе устойчивости нескольких из них. Например, каолинит и Na-монтмориллонит могут формироваться при соотношениях $[\text{Na}^+]/[\text{H}^+]$ в широких пределах (от 0 до 7), тогда как для образования давсонита это соотношение должно быть в пределах от 6 до 8. При более низких значениях

формируются каолинит или Na-монтмориллонит, при более высоких – анальцит или альбит.

Установленный нами ранее неравновесно-равновесный характер системы вода–порода [2, 9] обеспечивает геологически длительное их взаимодействие и приводит к избирательному концентрированию во времени в растворе подвижных химических элементов. В данном случае речь идет о Na^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- , содержания которых должны превысить равновесные с давсонитом. Для этого необходимо определенное время взаимодействия, так как при его недостатке равновесие не наступит по той простой причине, что вода вследствие активного водообмена покидает горные породы раньше, чем происходит накопление рассматриваемых элементов в достаточном для равновесия с давсонитом количестве (рис. 4).

На Березовоярском участке Кузбасса сложились условия, благоприятные для образования давсонита. Моноклиальное залегание горных пород, чередование проницаемых и плохо проницаемых их разностей, включая пласты угля, равнинный рельеф, наличие сверху горизонта хорошо проницаемых отложений обеспечили условия, при которых атмосферные осадки достаточно быстро проникают в рыхлые четвертичные образования и залегают ниже критической глубины испарения, что исключает развитие процессов континентального засоления. В то же время часть воды, проникающая в подстилающие палеозойские породы, оказывается в зоне замедленного водообмена, кото-

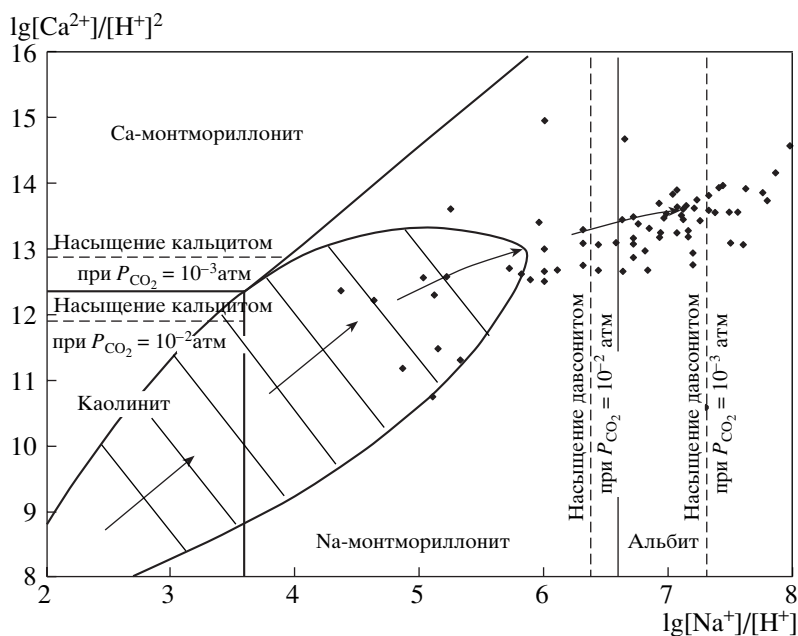


Рис. 4. Система $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-CO}_2\text{-SiO}_2$ при 25°C и $\lg[\text{H}_4\text{SiO}_4] = -3.6$ с нанесением данных по составу подземных вод Березовоярского участка. Заштрихованное поле – расположение наиболее распространенных вод зоны гипергенеза [9]. Стрелкой показано направление эволюции состава подземных вод зоны гипергенеза.

рый обеспечивает ее длительное взаимодействие с алюмосиликатными породами. Последние, растворяясь, последовательно (по мере достижения произведения растворимости) приводят к образованию глин (каолинит, гидрослюда, монтмориллонит и др.) и карбонатов (кальцит, сидерит), что обедняет раствор Al, Si, Ca, Mg, K, Fe. В противоположность этому Na в течение всего этого времени продолжает в растворе концентрироваться, поскольку формирующимися минеральными фазами он связывается в небольших количествах. Рост Na сопровождается ростом pH раствора, так как при этом образуется гидроксильная группа OH⁻, которая с CO₂ формирует ион HCO₃⁻ [9].

Рост Na, pH и HCO₃⁻ (CO₃²⁻) в конце концов приводит к достижению равновесия с давсонитом и его выпадению из водного раствора. С момента достижения равновесия водный раствор становится давсонитформирующим. И этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока вода взаимодействует с алюмосиликатными горными породами независимо от их состава, которые служат неограниченным источником Na и Al. Источником OH⁻ и CO₃²⁻ выступают CO₂ (окисление органического вещества) и вода.

Следовательно, давсонит, как и кальцит или другие вторичные минералы, является продуктом эволюционного развития системы вода–порода и формируется на строго определенном этапе развития этой системы, который совпадает с началом содообразовательного процесса [9]. Содообразование и связанное с этим повышение pH сре-

ды приближают начало садки давсонита, но не определяют природу самого явления. Наоборот, сода и содовый минерал давсонит – продукты единого процесса и отражают две стороны одного и того же явления – выветривания горных пород с образованием соды на строго определенном этапе развития системы вода–порода, определяемом временем взаимодействия воды с горными породами. Наступление этого этапа возможно только после начала садки кальцита, с которым давсонит и образует парагенетические связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 00–05–64328 и 02–05–81014) и Минпромнауки РФ (проект НШ–1566.2003.05).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Природная сода и давсонитопроявления в СССР / Под ред. И.С. Делицина. М.: Наука, 1985. 190 с.
2. Шварцев С.Л. // Геология и геофизика. 1991. № 12. С. 16–50.
3. Water–Rock–Interaction. Proc. X Intern. Symp. / Ed. R. Cidu. Lisse: A.A. Balkema, 2001. 1607 p.
4. Шварцев С.Л. // Геология руд. месторождений. 1994. № 3. С. 261–270.
5. Бгатов В.И., Ван А.В. // Сов. геология. 1974. № 11. С. 132–136.
6. Туркин В.А., Выродова М.Н. // Сов. геология. 1977. № 6. С. 75–88.
7. Аникин А.И., Людвиг В.М., Шварцев С.Л. // Обской вестн. 2001. № 1. С. 65–69.
8. Robie R.A., Hemingway B.S. // U.S. Geol. Surv. Bull. 1955. № 2131. P. 238.
9. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 367 с.